

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева

Сборник задач
по коллоидной химии

Утверждено Редакционным советом
университета в качестве учебного
пособия

Москва
2009

УДК 544.7(076.1)

ББК 24.6я7

С23

Авторы: Гаврилова Н. Н., Жилина О. В., Киенская К. И.,
Назаров В. В., Яровая О. В.

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор химического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

В. Н. Матвеевко

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
технологии химико-фармацевтических и косметических средств Рос-
сийского химико-технологического университета им. Д. И. Менде-
леева

Г. В. Авраменко

С23 Сборник задач по коллоидной химии: учеб. пособие / Н. Н. Гаври-
лова, О. В. Жилина, К. И. Киенская, В. В. Назаров, О. В. Яровая. –
М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. – 132 с.

ISBN 978-5-7237-0811-2

Пособие составлено в соответствии с программой курса «Поверхно-
стные явления и дисперсные системы» («Коллоидная химия») и охваты-
вает основные разделы этого курса. В каждом разделе представлены тео-
ретическое введение, примеры решения задач и задачи. В последней час-
ти пособия приведены индивидуальные задания (в двух частях), которые
включают расчётные задачи на использование основных соотношений из
всех разделов.

Предназначается для студентов, обучающихся на дистанционно-
заочном отделении РХТУ им. Д. И. Менделеева.

УДК 544.7(076.1)

ББК 24.6я7

ISBN 978-5-7237-0811-2

© Оформление. Российский химико-
технологический университет им. Д.И.
Менделеева, 2009

© Гаврилова Н. Н., Жилина О. В., Киен-
ская К. И., Назаров В. В., Яровая О. В.,
2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	5
Примеры решения задач	13
Задачи	18
2. АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ	32
Примеры решения задач	36
Задачи	45
3. КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. МЕТОДЫ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА.....	57
Примеры решения задач	60
Задачи	69
4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ.....	74
Примеры решения задач	78
Задачи	81
5. СВОЙСТВА ЛИОФИЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	88
Примеры решения задач	92
Задачи	94
6. АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	98
Примеры решения задач	100
Задачи	107
7. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	112
Примеры решения задач	118
Задачи	121
ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ.....	127
ЛИТЕРАТУРА.....	128
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	129

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие охватывает основные разделы коллоидной химии – науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Пособие состоит из семи глав, каждая из которых содержит краткое изложение теоретических основ соответствующего раздела коллоидной химии, примеры решения типовых задач и сами задачи. Кроме этого приведены варианты индивидуальных заданий в форме определённого набора задач.

Первая глава содержит задачи, касающиеся термодинамики поверхностных явлений (адгезия, смачивание, капиллярные явления др.). Во второй главе кратко описаны теории физической адсорбции газов и паров и приведены соответствующие задачи. Вопросы, касающиеся кинетических свойств дисперсных систем, а также методов дисперсионного анализа, базирующихся на этих свойствах, приведены в третьей главе. Соответственно, здесь представлены задачи, касающиеся методов определения размеров частиц дисперсных систем. Четвёртая глава целиком посвящена электрическим явлениям на поверхностях и направлена на ознакомление с теориями строения двойного электрического слоя и с электрокинетическими явлениями. Образование и свойства лиофильных дисперсных систем рассматриваются в пятой главе. Задачи, приведенные в этой главе, касаются в основном свойств растворов коллоидных ПАВ и полимеров как типичных представителей лиофильных систем. В шестой главе представлены задачи, направленные на ознакомление с основными свойствами лиофобных дисперсных систем (агрегативная устойчивость, теория ДЛФО, кинетика коагуляции). Заключительная, седьмая глава знакомит с элементами реологии и структурно-механическими свойствами дисперсных систем.

В заключительной части пособия приведены индивидуальные задания (в двух частях), которые включают расчётные задачи на использование основных соотношений из всех разделов.

1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Гл. II, с. 21-52, 78-97, 100-113 [1]

Важнейшей особенностью дисперсных систем является их гетерогенность. В свою очередь, гетерогенность объектов коллоидной химии означает наличие межфазной поверхности, а значит и поверхностной энергии.

Поверхностная энергия Гиббса G_s при постоянных температуре и давлении определяется произведением поверхностного натяжения σ на площадь межфазной поверхности s :

$$G_s = \sigma s . \quad (1.1)$$

Площадь межфазной поверхности зависит от формы и размеров (дисперсности) элементов дисперсной фазы:

$$s_{уд} = \frac{s}{V} = \frac{k}{d} = kD , \quad (1.2)$$

где $s_{уд}$ – удельная поверхность; V – объём дисперсной фазы; k – коэффициент формы частиц; d – диаметр частиц; $D = \frac{1}{d}$ – дисперсность.

Для сферических частиц уравнение (1.2) принимает вид:

$$s_{уд} = \frac{\pi d^2}{\frac{1}{6}\pi d^3} = \frac{6}{d} = \frac{3}{r} = 6D , \quad (1.3)$$

где $\pi = 3,14$, r – радиус частиц.

Кривизна поверхности H в данной точке определяется производной площади поверхности по объёму дисперсной фазы:

$$H = \frac{1}{2} \frac{ds}{dV} \quad (1.4)$$

или с помощью соотношения

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) , \quad (1.5)$$

где r_1 и r_2 – радиусы окружностей, получаемых при пересечении поверхности проходящими через нормаль к ней в данной точке двумя взаимно перпендикулярными плоскостями. Следует отметить, что кривизна поверхности может быть как положительной, так и отрицательной. Например, кривизна поверхности сферических частиц радиусом r равна

$$H = \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{r} = \frac{1}{r}, \quad \text{при этом} \quad \frac{ds}{dV} = \frac{2}{r}. \quad (1.6)$$

Поверхностные явления обусловлены тем, что состояние молекул, находящихся в поверхностном слое, иное по сравнению с молекулами, находящимися в объёме тела. Молекулы в объёме тела окружены такими же молекулами, поэтому их молекулярные силовые поля полностью скомпенсированы. Молекулы поверхностного слоя взаимодействуют как с молекулами одной фазы, так и с молекулами другой фазы. В результате равнодействующая молекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю и направлена внутрь той фазы, взаимодействие с которой больше. Таким образом, возникает поверхностное натяжение σ , стремящееся сократить поверхность. Поверхностное натяжение можно представить и как работу образования единицы поверхности.

Термодинамически поверхностное натяжение можно выразить как частную производную от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности при постоянстве давления, температуры и числа молей компонентов:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{p, T, n_j}. \quad (1.7)$$

Отсюда следует, что для индивидуального вещества поверхностное натяжение – это удельная энергия Гиббса, т.е. приходящаяся на единицу поверхности.

Внутренняя (полная) энергия поверхностного слоя U_s (рассчитанная на единицу площади) связана с поверхностным натяжением уравнением Гиббса–Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (1.8)$$

или

$$U_s = \sigma + q_s, \quad (1.9)$$

где q_s – теплота образования единицы поверхности; T – температура.

Стремление системы к уменьшению поверхностной энергии Гиббса выражается в самопроизвольном уменьшении межфазной поверхности (изменение кривизны (дисперсности) элементов дисперсной фазы, протекание коагуляции и т.д.) и уменьшении поверхностного натяжения (проявление процессов адсорбции, адгезии и смачивания, возникновение электрического потенциала и др.).

Изменение кривизны поверхности (дисперсности) вызывает изменение внутреннего давления в телах. Разность давлений Δp , например, внутри жидкого тела с кривизной поверхности и без неё, называется капиллярным (избыточным) давлением. Связь капиллярного давления с кривизной поверхности описывается уравнением Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \frac{ds}{dV}. \quad (1.10)$$

С учетом уравнений (1.5) и (1.6) для сферической поверхности уравнение (1.10) принимает вид:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r}, \quad (1.11)$$

а для цилиндрической поверхности:

$$\Delta p = \pm \frac{\sigma}{r}. \quad (1.12)$$

С капиллярным (избыточным) давлением связано специфическое поведение жидкости в капиллярах и пористых телах. При наличии искривлённого мениска жидкость в вертикальном капилляре либо поднимается, либо опускается, что определяется знаком кривизны мениска. В состоянии равновесия капиллярное давление равно гидростатическому давлению столба жидкости высотой h :

$$\Delta p = \sigma \frac{ds}{dV} = (\rho - \rho_0)gh, \quad (1.13)$$

где ρ – плотность жидкости; ρ_0 – плотность воздуха; g – ускорение свободного падения.

При наличии сферического мениска в цилиндрическом капилляре уравнения (1.13) трансформируется в уравнение Жюрена для высоты капиллярного поднятия жидкости:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{(\rho - \rho_0)gr_k}, \quad (1.14)$$

где r_k – радиус капилляра; θ – краевой угол (угол смачивания).

Для плоского капилляра, в котором образуется цилиндрический мениск (например, при погружении в жидкость двух плоскопараллельных пластин), уравнение (1.14) принимает вид:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{(\rho - \rho_0)gd}, \quad (1.15)$$

где d – расстояние между стенками капилляра (пластинами).

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

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{\sigma V_M}{RT} \frac{ds}{dV}, \quad (1.16)$$

где p – давление насыщенного пара над поверхностью, имеющей кривизну; p_s – давление насыщенного пара над плоской поверхностью; V_M – молярный объём вещества в конденсированном состоянии; R – универсальная газовая постоянная.

Как видно из уравнения (1.16), величина давления насыщенного пара над искривленной поверхностью зависит как от величины, так и от знака кривизны поверхности. При сферической кривизне поверхности (капля жидкости, сферический мениск в капилляре и др.) уравнение Кельвина принимает вид:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \pm \frac{2\sigma V_M}{RT r}. \quad (1.17)$$

Выбор знака в правой части уравнения (1.17) определяется знаком кривизны поверхности. Так, например, при наличии в поре (капилляре) вогнутого сферического мениска, кривизна которого отрицательна, давление пара над ним будет описываться уравнением Кельвина в форме:

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V_M \cos \theta}{RT r} \quad (1.18)$$

где r – радиус поры; θ – краевой угол, образующийся при смачивании жидкостью стенок поры. Соотношение (1.18) часто называют уравнением капиллярной конденсации.

Дисперсность (кривизна поверхности) также влияет на растворимость частиц:

$$\ln \frac{c}{c_s} = \pm \frac{2\sigma V_M}{RT r} \quad (1.19)$$

где c – растворимость частиц дисперсной фазы; c_s – растворимость крупных кристаллов; σ – межфазное натяжение.

Из уравнения (1.19) следует, что с уменьшением размеров частиц их растворимость растёт (при положительной кривизне поверхности).

Если жидкость или твёрдое тело имеют поверхность раздела с другой жидкостью или твёрдым телом, то между ними возникает межфазное взаимодействие - адгезия (прилипание). Работа адгезии W_a , характеризующая взаимодействие фаз (она отнесена к единице поверхности), определяется уравнением Дюпре:

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \quad (1.20)$$

где $\sigma_{2,1}$ – поверхностное натяжение твёрдого тела или жидкости 2 на границе с газом 1; $\sigma_{3,1}$ – поверхностное натяжение жидкости или твёрдого тела 3 на границе с газом 1; $\sigma_{2,3}$ – поверхностное (межфазное) натяжение на границе конденсированных фаз.

Из уравнения Дюпре (1.20) следует, что чем больше работа адгезии (взаимодействие между фазами), тем меньше межфазное натяжение $\sigma_{2,3}$.

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

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{2,1}} \quad (1.21)$$

Краевой угол θ образован касательной к межфазной поверхности, ограничивающей смачивающую жидкость, и имеет вершину на линии раздела трёх фаз (рис. 1.1).

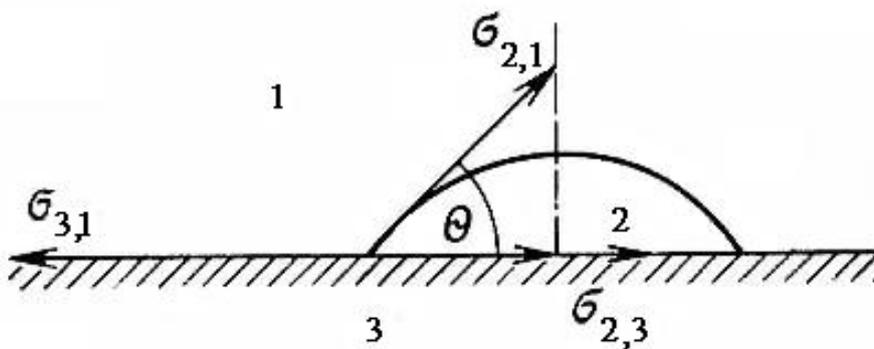


Рис. 1.1. Схематическое изображение капли и векторов сил

Комбинирование уравнений (1.20) и (1.21) приводит к уравнению Дюпре-Юнга, позволяющему по экспериментально определённом углу смачивания θ рассчитать работу адгезии:

$$W_a = \sigma_{2,1}(1 + \cos\theta). \quad (1.22)$$

Капля жидкости, нанесенная на поверхность, может находиться в равновесии в соответствии с законом Юнга или же может растекаться по поверхности. Растекание происходит в том случае, если работа адгезии W_a превышает работу когезии W_k растекающейся жидкости. Разницу между W_a и W_k называют коэффициентом растекания по Гаркинсу f :

$$f = W_a - W_k. \quad (1.23)$$

Если $f > 0$, то жидкость растекается, а если $f < 0$, то жидкость не растекается по поверхности.

Уменьшение поверхностного натяжения может также происходить в результате адсорбции – самопроизвольного перехода веществ в поверхностный слой.

Величину адсорбции обычно выражают двумя способами. Согласно первому, адсорбция определяется как количество вещества в поверхностном слое A , приходящееся на единицу поверхности или единицу массы адсорбента (абсолютная величина адсорбции):

$$A = \frac{c_s V_s}{S} = c_s h, \quad (1.24)$$

где c_s – концентрация компонента в поверхностном слое, имеющем объём V_s и толщину h .

По другому способу величину адсорбции Γ определяют как избыток компонента в поверхностном слое (на единицу площади поверхности) по сравнению с его количеством в равном объёме объёмной фазы (избыточная адсорбция):

$$\Gamma = \frac{(c_s - c_v)V_s}{s}, \quad (1.25)$$

где c_v – равновесная концентрация компонента в объеме; V_s – объём поверхностного слоя.

Уравнение (1.25) иллюстрирует физический смысл избыточной (Гиббсовской) адсорбции, но не позволяет рассчитать её величину из-за отсутствия данных о значениях c_s и V_s .

Для расчёта избыточной адсорбции используется другое соотношение, в котором не фигурируют характеристики поверхностного слоя:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_v)V}{s}, \quad (1.26)$$

где c_0 – исходная (до адсорбции) концентрация компонента в объёме.

Из сравнения уравнений (1.24) и (1.25) получаем связь между величинами адсорбции A и Γ :

$$\Gamma = A - c_v h, \quad (1.27)$$

Необходимо обратить внимание на то, что при экспериментальном определении величину адсорбции обычно рассчитывают по разности исходных и равновесных концентраций адсорбата (адсорбируемого компонента), т.е. определяют величину Γ по уравнению (1.26). При больших избытках, когда $c_s \gg c_v$, в уравнении (1.25) равновесной концентрацией в объёме c_0 можно пренебречь и тогда величины адсорбции A и Γ приблизительно равны.

Величины адсорбции компонентов раствора Γ_i и поверхностное натяжение σ связаны между собой фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.28)$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента.

При малых концентрациях c адсорбата в бинарном растворе соотношение (1.28) переходит в уравнение:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (1.29)$$

Частное выражение уравнения Гиббса (1.29) позволяет рассчитать изотерму избыточной адсорбции $\Gamma = f(c)$, если известна изотерма поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$.

В зависимости от знака производной $\frac{d\sigma}{dc}$, растворённые вещества делят на поверхностно-активные ($\frac{d\sigma}{dc} > 0$) и поверхностно-инактивные ($\frac{d\sigma}{dc} < 0$). Поверхностно-активные вещества (ПАВ) характеризуются поверхностной активностью g , которая является мерой способности вещества понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Эта величина численно равна производной $\frac{d\sigma}{dc}$, взятой с обратным знаком, при стремлении концентрации ПАВ к нулю:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}. \quad (1.30)$$

Поверхностная активность ПАВ графически определяется как тангенс угла наклона касательной, проведённой к изотерме поверхностного натяжения в точке её пересечения с осью ординат, взятый со знаком минус (рис. 1.2, пример 1.6).

Примеры решения задач

Пример 1.1. Рассчитайте энергию Гиббса межфазной поверхности и полную поверхностную энергию 1 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 65 мас. % и дисперсностью 5 мкм^{-1} при температуре 313 К. Плот-

ность бензола при этой температуре равна $0,858 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение $30,0 \text{ мДж/м}^2$, температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $-0,13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.

Решение:

Рассчитываем площадь поверхности капель бензола, используя уравнения (1.2) и (1.3):

$$s = 6DV = 6D \frac{m}{\rho} = 6 \cdot 5 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} \cdot \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 65 \%}{858 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 100 \%} = 22,73 \text{ м}^2,$$

где m – масса бензола; ρ – плотность бензола.

По уравнению (1.1) находим энергию Гиббса поверхности капель бензола:

$$G_s = 30 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \cdot 22,73 \text{ м}^2 = 0,682 \text{ Дж}$$

Полная поверхностная энергия U эмульсии определяется с использованием уравнения Гиббса–Гельмгольца (1.8):

$$\begin{aligned} U &= \left[\sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \right] s = \\ &= \left[30 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} - 313 \text{ К} \cdot (-0,13 \cdot 10^{-3}) \frac{\text{Дж}}{(\text{м}^2 \cdot \text{К})} \right] \cdot 22,73 \text{ м}^2 = \\ &= 1,61 \text{ Дж} \end{aligned}$$

Пример 1.2. Рассчитайте работу адгезии ртути к стеклу при 293 К , если угол смачивания равен 130° . Поверхностное натяжение ртути составляет 475 мДж/м^2 . Найдите коэффициент растекания ртути по поверхности стекла.

Решение:

Работа адгезии рассчитывается по уравнению Дюпре–Юнга (1.22):

$$\begin{aligned} W_a &= \sigma_{\text{ж-г}} (1 + \cos \theta) = 475 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} (1 + \cos 130^\circ) = \\ &= 475 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} \cdot (1 - 0,64) = 171 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}. \end{aligned}$$

Коэффициент растекания по Гаркинсу рассчитывают по соотношению (1.23):

$$f = W_a - W_k = W_a - 2\sigma_{ж-г} = 171 - 2 \cdot 475 = -779 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2},$$

где W_k – работа когезии смачивающей (растекающейся) жидкости.

Отрицательное значение коэффициента растекания означает отсутствие растекания жидкости.

Пример 1.3. Две вертикальные параллельные пластинки частично погружены в жидкость на расстоянии $d = 1$ мм друг от друга. Угол смачивания θ пластинок жидкостью составляет 30° . Поверхностное натяжение жидкости равно 65 мДж/м^2 , разность плотностей жидкости и воздуха составляет 1 г/см^3 . Рассчитайте избыточное давление в жидкости и высоту, на которую поднимется жидкость между пластинами.

Решение:

Капиллярное (избыточное) давление в жидкости между параллельными пластинками рассчитывается по уравнению Лапласа для цилиндрического вогнутого мениска жидкости (1.12):

$$\Delta p = -\frac{2\sigma \cos\theta}{d} = -\frac{2 \cdot 65 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \cdot 0,87}{1 \cdot 10^{-3} \text{ м}} = -113,1 \text{ Па}$$

Высота поднятия жидкости рассчитывается по уравнению Жюрена для цилиндрического мениска жидкости (1.15):

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\Delta \rho g d} = \frac{2 \cdot 65 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \cdot 0,87}{1 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 9,81 \frac{\text{м}}{\text{с}^2} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}} = 0,0115 \text{ м} = 1,15 \text{ см}.$$

Пример 1.4. Рассчитайте давление насыщенных паров над каплями воды с дисперсностью $0,1 \text{ нм}^{-1}$ при температуре 293 К . Давление насыщенных паров воды над плоской поверхностью при этой температуре со-

ставляет 2338 Па, плотность воды 0,998 г/см³, поверхностное натяжение воды 72,7 мДж/м².

Решение:

Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара над каплями жидкости выражается уравнением Кельвина для сферического мениска с учётом положительной кривизны (1.17):

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma V_M}{RT r} = \frac{2\sigma M 2D}{RT \rho} = \frac{2 \cdot 0,0727 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot 10^9 \text{ м}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 293 \text{ К} \cdot 998 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}} = 0,21$$

Отсюда $\frac{p}{p_s} = 1,23$ и $p = 1,23 \cdot 2338 = 2875$ Па.

Пример 1.5. Рассчитайте межфазное натяжение в системе CaF₂ – вода, зная, что растворимость частиц фторида кальция диаметром 0,3 мкм превышает растворимость крупных кристаллов (при 293 К) на 18 мас. %. Плотность фторида кальция примите равной 2,5 г/см³.

Решение:

Примем, что растворимость крупных кристаллов c_s равна 100 %, тогда растворимость частиц дисперсной фазы c равна 118 %, а $\frac{c}{c_s} = \frac{118 \%}{100 \%} = 1,18$.

Рассчитываем межфазное натяжение на границе твердое – жидкость, используя уравнению Кельвина для сферических частиц (1.19):

$$\sigma = \frac{RT r \ln \frac{c}{c_s}}{2V_M} = \frac{RT r \rho \ln \frac{c}{c_s}}{2M} = \frac{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 293 \text{ К} \cdot 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot 2500 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot \ln 1,18}{2 \cdot 78 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} = 0,968 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

Пример 1.6. Постройте изотерму межфазного натяжения и определите величину гиббсовской адсорбции при концентрации ПАВ 0,01 моль/л в водной фазе, используя значения межфазных натяжений $\sigma_{ж-ж}$ растворов неонола АФ в системе гептан–вода при 20 °С:

$c_{\text{ПАВ}} \cdot 10^2,$ МОЛЬ/Л	0,50	1,00	1,50	2,00	2,57	3,02	3,50
$\sigma_{ж-ж},$ МДЖ/М ²	49,20	47,96	47,09	46,48	46,04	45,67	45,37

Межфазное натяжение на границе гептан–вода 51 мДж/м². Определите поверхностную активность этого ПАВ.

Решение:

Для расчёта гиббсовской адсорбции строим изотерму межфазного натяжения $\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$ (рис. 1.2):

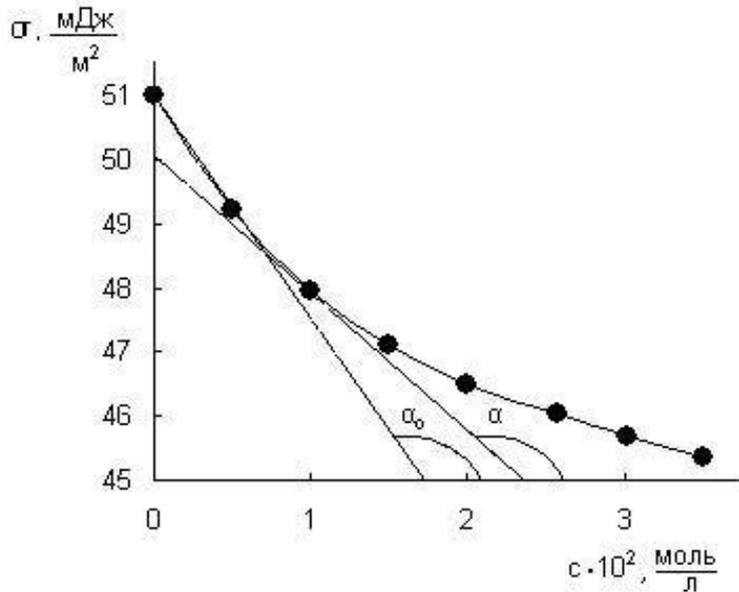


Рис. 1.2. Изотерма межфазного натяжения для растворов неонола АФ в системе гептан–вода при 20 °С

Гиббсовская адсорбция рассчитывается по уравнению (1.29). Для расчёта адсорбции при концентрации 0,01 моль/л необходимо провести касательную к изотерме поверхностного натяжения и определить производную $\frac{d\sigma}{dc}$ как тангенс угла наклона касательной:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{(50-45) \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}}{(2,4-0) \cdot 10 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^3}} = -0,21 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{МОЛЬ}}$$

Таким образом, гиббсовская адсорбция при концентрации 0,01 моль/л равна:

$$\Gamma = -\frac{10 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^3}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{(\text{МОЛЬ} \cdot \text{К})} \cdot 293 \text{ К}} \cdot (-0,21 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{МОЛЬ}}) = 0,86 \cdot 10^{-6} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^2}$$

Поверхностная активность ПАВ определяется по уравнению (1.30). Аналогично предыдущему расчёту, проводим касательную к изотерме межфазного натяжения в точке её пересечения с осью ординат и рассчитываем поверхностную активность.

$$g = \frac{(51-45) \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}}{(1,71-0) \cdot 10 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^3}} = 0,35 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{МОЛЬ}}$$

Задачи

1. Эмульсии приготовлены диспергированием органических жидкостей массой m в воде при 20 °С (σ – межфазное натяжение; ρ и r – плотность и радиус капель органической жидкости соответственно). Рассчитайте энергию Гиббса поверхности капель одной из эмульсий, приведённых в нижеследующей таблице:

№	Жидкость	σ , мДж/м ²	ρ , г/см ³	m , г	r , мкм
1	Анилин	5,8	1,02	20	10
2	Гексан	50,8	0,66	50	50
3	Гептан	51,2	0,68	10	40
4	Октан	51,7	0,70	5	25
5	Толуол	36,2	0,87	100	70

2. Эмульсии приготовлены диспергированием органической жидкости в воде при 20 °С. Диспергированная жидкость, масса эмульсии m , концентрация дисперсной фазы ω , плотность жидкости ρ , а также межфазное натяжение σ на границе вода–другая жидкость приведены в таблице. Величины дисперсности капель 0,02, 0,05, 0,10, 0,25, 0,5 и 1 мкм⁻¹. Рассчитайте и постройте график изменения энергии Гиббса поверхности капель одной из эмульсий в зависимости от радиуса капель.

№	Жидкость	σ , мДж/м ²	ρ , г/см ³	m , г	ω , мас. %
1	Анилин	5,8	1,02	20	150
2	Гексан	50,8	0,66	50	70
3	Гептан	51,2	0,68	10	40
4	Октан	51,7	0,70	5	50
5	Толуол	36,2	0,87	100	100

3. В результате коалесценции дисперсность капель 70 мас. % эмульсии бензола в воде уменьшилась с 40 мкм⁻¹ до 10 мкм⁻¹. Рассчитайте, на сколько при этом изменилась энергия Гиббса межфазной поверхности и полная поверхностная энергия 10 г эмульсии при 20 °С. Межфазное натяжение равно 32 мДж/м², плотность бензола 0,86 г/см³, температурный коэффициент межфазного натяжения –0,13 мДж/(м²·К).

4. Рассчитайте и постройте графики изменения энергии Гиббса межфазной поверхности и полной поверхностной энергии тумана воды в зависимости от радиуса капель (10, 20, 50, 100, 150, 200 нм) при 20 °С. Поверхностное натяжение воды при 20 °С равно 72,75 мДж/м², температурный ко-

коэффициент поверхностного натяжения – 0,16 мДж/(м²·К). Плотность воды при различных температурах приведена в приложении 3. Масса воды и температура, при которой необходимо рассчитать энергию Гиббса и полную поверхностную энергию, приведены в таблице.

Вариант	1	2	3	4	5
Температура, °С	10	15	25	30	35
Масса воды, г	100	75	50	25	10

5. Рассчитайте равновесное давление паров p над каплями с дисперсностью D одной из жидкостей при температуре T_1 , при которой в таблице приведены давление насыщенных паров над плоской поверхностью p_s и плотность жидкости. Поверхностное натяжение жидкостей σ указано при температуре T_2 .

№	Жидкость	D , мкм ⁻¹	T_1 , К	p_s , Па	ρ , кг/м ³	$-\frac{d\sigma}{dT}$, мДж/(м ² ·К)	T_2 , К	σ , мДж/м ²
1	Анилин	35	323	473	1022	0,09	303	42,2
2	Бензол	25	313	24365	880	0,12	283	30,2
3	Вода	10	323	12742	988	0,16	298	71,96
4	Гексан	45	303	24249	660	0,09	283	19,5
5	Гептан	22	303	2023	680	0,10	323	17,4
6	Метанол	40	283	425	792	0,09	313	20,9
7	Муравьиная кислота	50	333	2670	1210	0,08	293	37,6
8	Октан	30	293	1402	702	0,08	323	18,8
9	Толуол	15	323	2170,4	870	0,08	293	28,5
10	Уксусная кислота	20	283	857,5	1050	0,10	293	27,8
11	Хлорбензол	25	323	8262	1106	0,12	283	34,8
12	Хлороформ	20	313	47030	1499	0,12	323	23,4
13	Этанол	15	337	53366	790	0,08	298	22,0

6. Рассчитайте полную поверхностную энергию U_s одной из жидкостей, используя зависимость поверхностного натяжения от температуры. Расчёт проведите для температуры, указанной во втором столбце таблицы.

№	$t, ^\circ\text{C}$	Жидкость	Поверхностное натяжение σ , мДж/м ²				
			10 ⁰ С	20 ⁰ С	30 ⁰ С	40 ⁰ С	50 ⁰ С
1	18	Метанол	23,5	22,6	21,8	20,9	20,1
2	44	Этанол	23,1	22,4	21,6	20,7	19,9
3	34	Пропанол-1	24,5	2,37	22,9	22,2	21,4
4	47	Пропанол-2	22,1	21,3	20,5	19,7	19,0
5	22	Бутанол-1	25,4	24,6	23,8	23,0	22,1
6	12	Пентанол-1	26,7	25,8	24,9	24,0	23,2
7	12	Пентанол-2	25,0	24,0	23,0	22,0	21,0
8	18	Гексанол-1	27,0	26,2	25,4	24,6	23,8
9	26	Гексан	19,5	18,4	17,4	16,3	15,3
10	57	Гептан	21,3	20,3	19,3	18,3	17,4
11	58	Октан	22,7	21,8	20,8	19,8	18,8
12	13	Бензол	30,2	28,9	27,5	26,1	24,9
13	27	Толуол	29,7	28,5	27,3	26,1	25,0
14	38	Хлорбензол	34,8	33,6	32,4	31,2	30,0
15	39	Бромбензол	37,0	35,8	34,7	33,5	32,3
16	23	Нитробензол	45,2	44,0	42,7	41,5	40,2
17	56	Анилин	44,4	43,3	42,2	41,2	40,1
18	9	Ацетон	25,0	24,0	22,9	21,8	20,7
19	15	Хлороформ	28,5	27,3	26,0	24,47	23,4
20	20	Четыреххлористый углерод	28,1	27,0	25,8	24,6	23,4
21	36	Муравьиная кислота	38,8	37,6	36,5	35,5	34,4
22	19	Уксусная кислота	28,8	27,8	26,8	25,8	24,8
23	28	Этиленгликоль	49,3	48,4	47,5	46,7	45,8
24	78	Вода	74,22	72,75	71,15	69,55	67,90

7. Оцените размер частиц диоксида церия CeO_2 , зная, что их растворимость в воде на 5 мас. % больше растворимости крупных кристаллов. Межфазное натяжение при 298 К примите равным 730 мДж/м², плотность CeO_2 7,13 г/см³.

8. Рассчитайте межфазное натяжение в системе CeO_2 –вода, зная, что растворимость частиц CeO_2 диаметром 0,1 мкм (при 298 К) превышает растворимость крупных кристаллов на 7 мас. %. Плотность CeO_2 примите равной 7,13 г/см³.

9. Оцените размер частиц оксида меди CuO , зная, что их растворимость в воде на 8 мас. % больше растворимости крупных кристаллов. Межфазное натяжение при 298 К примите равным 840 мДж/м², плотность CuO 6,32 г/см³.

10. Рассчитайте межфазное натяжение в системе CuO – вода, зная, что растворимость частиц CuO диаметром 0,1 мкм (при 298 К) превышает растворимость крупных кристаллов на 10 мас. %. Плотность CuO примите равной 6,32 г/см³.

11. Оцените размер частиц оксида цинка ZnO , зная, что их растворимость на мас. 7 % больше растворимости крупных кристаллов. Межфазное натяжение при 298 К примите равным 960 мДж/м², плотность ZnO 5,60 г/см³.

12. Рассчитайте межфазное натяжение в системе ZnO – вода, зная, что растворимость частиц ZnO диаметром 0,7 мкм (при 298 К) превышает растворимость крупных кристаллов на 3,26 мас. %. Плотность ZnO примите равной 5,60 г/см³.

13. Рассчитайте поверхностное натяжение жидкости, определяемое методом капиллярного поднятия. В таблице указаны высота поднятия жидкости h в капилляре диаметром d при температуре 25 °С и её плотность ρ . Угол смачивания θ примите равным 0°.

№	Жидкость	h , мм	d , мм	ρ , кг/м ³
1	Анилин	26,3	0,65	1022
2	Бензол	23,8	0,55	880
3	Вода	36,3	0,8	988
4	Гексан	22,2	0,50	660
5	Гептан	17,0	0,7	680
6	Метанол	28,6	0,40	792
7	Муравьиная кислота	16,6	0,75	1210
8	Октан	25,3	0,50	702
9	Толуол	33,3	0,30	870
10	Уксусная кислота	24,0	0,45	1050
11	Хлорбензол	25,2	0,40	1106
12	Хлороформ	18,0	0,50	1499
13	Этанол	18,9	0,60	790

14. Рассчитайте, на какую высоту поднимется жидкость в вертикальном цилиндрическом капилляре диаметром d . Угол смачивания θ примите равным 0^0 . Поверхностное натяжение жидкости σ и её плотность ρ указаны в таблице.

№	Жидкость	σ , мДж/м ²	d , мм	ρ , кг/м ³
1	Анилин	42,8	0,4	1022
2	Бензол	28,2	0,4	880
3	Вода	72,0	0,7	988
4	Гексан	18,0	0,6	660
5	Гептан	19,8	0,5	680
6	Метанол	22,2	0,6	792
7	Муравьиная кислота	37,0	0,7	1210
8	Октан	21,3	0,8	702
9	Толуол	28,3	0,3	870
10	Уксусная кислота	27,3	0,5	1050
11	Хлорбензол	33,0	0,6	1106
12	Хлороформ	26,6	0,4	1499

15. Рассчитайте, на какую высоту поднимется жидкость между двумя параллельными пластинами, если расстояние между ними равно d .

Поверхностное натяжение жидкости σ и её плотность ρ указаны в таблице. Угол смачивания θ примите равным 0° .

№	Жидкость	σ , мДж/м ²	d , мм	ρ , кг/м ³
1	Анилин	42,8	0,4	1022
2	Бензол	28,2	0,4	880
3	Вода	72,0	0,7	988
4	Гексан	18,0	0,6	660
5	Гептан	19,8	0,5	680
6	Метанол	22,2	0,6	792
7	Муравьиная кислота	37,0	0,7	1210
8	Октан	21,3	0,8	702
9	Толуол	28,3	0,3	870
10	Уксусная кислота	27,3	0,5	1050
11	Хлорбензол	33,0	0,6	1106
12	Хлороформ	26,6	0,4	1499

16. Между двумя параллельными пластинами находится слой жидкости толщиной d . Рассчитайте давление, сжимающее пластины, и силу, которую необходимо приложить, чтобы разъединить пластины по нормали к их поверхности. Угол смачивания θ примите равным 0° . Поверхностное натяжение жидкости и размеры пластин указаны в таблице.

№	Жидкость	σ , мДж/м ²	d , мкм	Размеры пластин, мм	
				Ширина	Длина
1	Анилин	42,8	0,4	15	20
2	Бензол	28,2	0,4	10	20
3	Вода	72,0	0,7	15	25
4	Гексан	18,0	0,6	15	15
5	Гептан	19,8	0,5	5	20
6	Метанол	22,2	0,6	10	25
7	Муравьиная кислота	37,0	0,7	15	30
8	Октан	21,3	0,8	20	30
9	Толуол	28,3	0,3	25	40
10	Уксусная кислота	27,3	0,5	20	20
11	Хлорбензол	33,0	0,6	10	10
12	Хлороформ	26,6	0,4	15	15

17. Капля жидкости массой m введена между двумя горизонтальными параллельными стеклянными пластинами, находящимися на расстоянии d друг от друга. Рассчитайте давление, сжимающее пластины, и силу, которую необходимо приложить, чтобы разъединить пластины по нормали к их поверхности. Угол смачивания θ примите равным 0° . Поверхностное натяжение σ и плотность ρ жидкостей указаны в таблице.

№	Жидкость	m , г	d , мкм	σ , мДж/м ²	ρ , кг/м ³
1	Анилин	0,1	100	42,8	1022
2	Бензол	0,2	150	28,2	880
3	Вода	0,3	200	72,0	988
4	Гексан	0,4	200	18,0	660
5	Гептан	0,4	140	19,8	680
6	Метанол	0,3	100	22,2	792
7	Муравьиная кислота	0,25	200	37,0	1210
8	Октан	0,2	250	21,3	702
9	Толуол	0,15	300	28,3	870
10	Уксусная кислота	0,1	250	27,3	1050
11	Хлорбензол	0,1	150	33,0	1106
12	Хлороформ	0,2	120	26,6	1499

18. Рассчитайте избыточное давление в монодисперсных каплях жидкости с удельной поверхностью $s_{уд}$ при температуре T_1 , если известно поверхностное натяжение этой жидкости σ при температуре T_2 и температурный коэффициент $\frac{d\sigma}{dT}$ (см. таблицу).

№	Жидкость	$s_{уд}, м^{-1}$	$T_1, К$	$-\frac{d\sigma}{dT},$ мДж/(м ² ·К)	$T_2, К$	$\sigma,$ мДж/м ²
1	Анилин	$2 \cdot 10^6$	313	0,09	298	72,0
2	Бензол	$2,5 \cdot 10^5$	313	0,12	293	22,4
3	Вода	$3 \cdot 10^5$	298	0,16	323	17,4
4	Гексан	$3 \cdot 10^6$	303	0,09	293	28,9
5	Гептан	$5 \cdot 10^5$	323	0,10	283	28,5
6	Метанол	10^5	298	0,09	313	25,8
7	Муравьиная кислота	$4 \cdot 10^6$	313	0,08	298	36,0
8	Октан	$3,5 \cdot 10^5$	313	0,08	293	21,8
9	Толуол	$4 \cdot 10^5$	298	0,08	323	25,0
10	Уксусная кислота	$5 \cdot 10^6$	303	0,10	293	27,8
11	Хлорбензол	$5 \cdot 10^5$	323	0,12	283	33,6
12	Хлороформ	10^5	298	0,12	313	24,7

19. Рассчитайте избыточное давление в монодисперсных каплях жидкости с дисперсностью D при температуре T_1 , если известно поверхностное натяжение этой жидкости σ при температуре T_2 и температурный коэффициент $\frac{d\sigma}{dT}$ (см. таблицу).

№	Жидкость	$D, м^{-1}$	$T_1, К$	$-\frac{d\sigma}{dT},$ мДж/(м ² ·К)	$T_2, К$	$\sigma,$ мДж/м ²
1	Анилин	$2 \cdot 10^6$	293	0,09	303	21,8
2	Бензол	$2 \cdot 10^5$	323	0,12	283	21,3
3	Вода	$3 \cdot 10^6$	323	0,16	303	27,5
4	Гексан	$4 \cdot 10^5$	303	0,09	293	27,3
5	Гептан	$3 \cdot 10^7$	298	0,10	323	24,8
6	Метанол	$5 \cdot 10^6$	293	0,09	303	21,8
7	Муравьиная кислота	$2 \cdot 10^5$	323	0,08	283	38,8
8	Октан	$3 \cdot 10^6$	323	0,08	303	20,8
9	Толуол	$4 \cdot 10^5$	303	0,08	293	28,5
10	Уксусная кислота	$3 \cdot 10^7$	298	0,10	323	24,8
11	Хлорбензол	$3 \cdot 10^6$	298	0,12	308	31,6
12	Хлороформ	$4 \cdot 10^5$	293	0,12	288	27,9

20. Определите, возможно ли растекание жидкости 1 по поверхности жидкости 2, используя значения поверхностных натяжений жидкости 1 σ_{1-air} , жидкости 2 σ_{2-air} и межфазного натяжения σ_{1-2} (см. таблицу). Объясните полученный результат.

№	Жидкость 1	Жидкость 2	σ_{1-air} , мДж/м ²	σ_{2-air} , мДж/м ²	σ_{1-2} , мДж/м ²
1	Вода	Бензол	72,0	29,5	33,6
2	Бензол	Вода	29,5	72,0	33,6
3	Толуол	Вода	27,9	72,0	35,7
4	Вода	Толуол	72,0	27,9	35,7
5	Гептан	Вода	20,8	72,0	50,8
6	Вода	Гептан	72,0	20,8	50,8

21. В таблице приведены поверхностные натяжения жидкости 1 σ_{1-air} , жидкости 2 σ_{2-air} и коэффициент растекания f_{12} жидкости 1 по поверхности жидкости 2. Используя эти данные, рассчитайте межфазное натяжение σ_{1-2} .

№	Жидкость 1	Жидкость 2	σ_{1-air} , мДж/м ²	σ_{2-air} , мДж/м ²	f_{12} , мДж/м ²
1	Вода	Бензол	72,0	29,5	-76.1
2	Бензол	Вода	29,5	72,0	8.9
3	Толуол	Вода	27,9	72,0	8.4
4	Вода	Толуол	72,0	27,9	-79.8
5	Гептан	Вода	20,8	72,0	0.4
6	Вода	Гептан	72,0	20,8	-102

22. По нижеприведенным экспериментальным данным о поверхностном натяжении водных растворов додецилсульфата натрия ($t=20$ °С) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции. Определите поверхностную активность данного ПАВ.

c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²
0,005	72,2	0,5	64,7	5	41,0
0,01	72,2	1	59,6	6	38,9
0,05	71,8	2	52,9	7	38,8
0,1	71,2	3	48,2	10	38,8

23. По нижеприведенным экспериментальным данным о поверхностном натяжении водных растворов ПАВ (2-гексадецилсульфат натрия, $t=20$ °C) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции. Определите поверхностную активность данного ПАВ.

c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²
0,001	71,8	0,15	44,6	2,0	37,0
0,005	69,9	0,25	40,5	3,0	36,9
0,01	65,0	0,3	39,0	5,0	37,1
0,05	57,7	0,5	37,1	-	-
0,1	49,5	1,0	37,4	-	-

24. По нижеприведенным экспериментальным данным о поверхностном натяжении водных растворов ПАВ (3-гексадецилсульфат натрия, $t=20$ °C) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции. Определите поверхностную активность данного ПАВ.

c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²
0,005	70,7	0,15	47,7	1	37,8
0,01	67,7	0,25	43,4	2	38,0
0,05	58,8	0,3	41,8	3	38,1
0,1	51,0	0,5	38,2	5	38,2

25. По нижеприведенным экспериментальным данным о поверхностном натяжении водных растворов ПАВ (5-гексадецилсульфат натрия, $t=20$ °C) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции. Определите поверхностную активность данного ПАВ.

c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²
0,001	71,6	0,1	53,8	3,0	35,8
0,005	69,7	0,5	41,8	5,0	35,6
0,01	67,1	1,0	36,0	-	-
0,05	58,3	2,0	35,8	-	-

26. По нижеприведенным экспериментальным данным о поверхностном натяжении водных растворов ПАВ (7-гексадецилсульфат натрия, $t=20$ °С) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции. Определите поверхностную активность данного ПАВ.

c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²
0,001	71,6	0,15	48,9	2,0	31,3
0,005	68,1	0,3	44,0	3,0	31,3
0,01	64,2	0,5	40,4	5,0	31,1
0,05	54,8	1,0	35,7	-	-
0,1	51,9	1,5	31,5	-	-

27. По нижеприведенным экспериментальным данным о поверхностном натяжении водных растворов ПАВ (8-гексадецилсульфат натрия, $t=20$ °С) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции. Определите поверхностную активность данного ПАВ.

c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²
0,001	72,2	0,15	49,9	3,0	29,8
0,005	67,4	0,3	45,1	4,0	29,6
0,01	64,1	0,5	41,4	5,0	29,2
0,05	55,6	1,0	36,7	-	-
0,1	53,0	2,0	31,2	-	-

28. По нижеприведенным экспериментальным данным о межфазном натяжении на границе бензол–вода бензольных растворов ПАВ (бензофенон, $t=20$ °С) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции.

$x \cdot 10^1$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^1$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^1$	σ , мДж/м ²
0	33,8	0,211	30,4	0,810	26,9
0,040	32,6	0,427	28,6	1,0	26,1
0,085	31,9	0,655	27,4	-	-

x – мольная доля ПАВ в бензоле.

29. По нижеприведенным экспериментальным данным о межфазном натяжении на границе бензол–вода бензольных растворов ПАВ (ацетофенон, $t=20$ °С) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции.

$x \cdot 10^1$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^1$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^1$	σ , мДж/м ²
0	34,2	0,288	28,0	1,048	23,4
0,106	30,8	0,514	26,2	1,031	22,5
0,191	29,5	0,855	24,3	-	-

x – мольная доля ПАВ в бензоле.

30. По нижеприведенным экспериментальным данным о межфазном натяжении на границе бензол–вода бензольных растворов ПАВ (1-фенил-1,3-бутандион, $t=20$ °С) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции.

$x \cdot 10^1$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^1$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^1$	σ , мДж/м ²
0	34,0	0,086	32,9	0,630	27,8
0,018	33,8	0,196	31,6	0,800	26,9
0,039	33,6	0,471	29,1	-	-

x – мольная доля ПАВ в бензоле.

31. По нижеприведенным экспериментальным данным о межфазном натяжении на границе петролейный эфир–вода водных растворов ПАВ (гексадецилпиридиний бромид, $t=20$ °С) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции.

$c \cdot 10^4$, моль/л	σ , мДж/м ²	$c \cdot 10^4$, моль/л	σ , мДж/м ²	$c \cdot 10^4$, моль/л	σ , мДж/м ²
0,01	20,44	0,5	20,43	10,0	3,84
0,05	20,76	1,0	17,60	-	-
0,10	20,76	5,0	8,70	-	-

32. По нижеприведенным экспериментальным данным о межфазном натяжении на границе бензол–вода бензольных растворов ПАВ (октанол, $t=25$ °С), рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции.

$x \cdot 10^2$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^2$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^2$	σ , мДж/м ²
0,662	28,8	6,062	18,5	10,06	16,6
1,206	25,7	7,083	18,0	12,60	16,0
2,479	21,9	8,093	17,5	16,00	15,3
3,729	20,2	10,05	16,6	20,08	14,5
5,055	19,2	-	-	-	-

x – мольная доля ПАВ в бензоле.

33. По ниже приведенным экспериментальным данным о межфазном натяжении на границе бензол–вода бензольных растворов ПАВ (деканол, $t=25$ °С) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции.

$x \cdot 10^2$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^2$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^2$	σ , мДж/м ²
0,5012	29,8	4,015	20,9	13,08	17,2
1,105	27,2	5,020	19,9	16,04	16,4
2,015	24,4	7,537	19,1	19,92	15,5
3,025	22,3	9,693	18,1		

x – мольная доля ПАВ в бензоле.

34. По нижеприведенным экспериментальным данным о межфазном натяжении на границе бензол–вода бензольных растворов ПАВ (додеканол, $t=25$ °С) рассчитайте и постройте изотерму гиббсовской адсорбции.

$x \cdot 10^2$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^2$	σ , мДж/м ²	$x \cdot 10^2$	σ , мДж/м ²
0,5011	30,6	4,103	21,5	10,04	18,8
1,005	27,7	4,782	20,8	12,01	18,2
2,006	24,6	6,976	19,7	16,38	17,3
3,009	22,9	8,689	19,4	19,99	16,7

x – мольная доля ПАВ в бензоле.

2. АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Гл. III, с. 128-145, 153-171 [1]

Зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации адсорбата в объёме раствора ($A = f(c)$ или $\Gamma = f(c)$ при адсорбции из растворов) или от равновесного давления ($A = f(p)$ или $\Gamma = f(p)$, в случае адсорбции газов и паров), измеренная при постоянной температуре, называется *изотермой адсорбции*. Эта зависимость является основной в исследованиях адсорбции, она же необходима и для практических расчетов адсорбционной аппаратуры. В связи с этим одной из основных задач любой теории адсорбции является получение уравнения, которое бы описывало изотерму адсорбции.

Помимо термодинамического уравнения Гиббса (1.29) для описания изотерм адсорбции предложены и другие уравнения. В частности, при адсорбции из разбавленных растворов или при низких давлениях газов и паров выполняется уравнение Генри:

$$A = K_{\Gamma}c \quad \text{или} \quad A = K_{\Gamma}p, \quad (2.1)$$

где K_{Γ} – константа Генри; c – концентрация адсорбата; p – давление паров адсорбата.

Для локализованной мономолекулярной адсорбции на энергетически однородной поверхности используется уравнение Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad \text{или} \quad A = A_{\infty} \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}, \quad (2.2)$$

где K – константа адсорбционного равновесия; A_∞ – ёмкость адсорбционного мономолекулярного слоя.

В случае полимолекулярной адсорбции паров применимо уравнение, полученное в рамках теории БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера):

$$A = \frac{A_\infty C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_s}\right]}, \quad (2.3)$$

где C – константа, характеризующая энергию взаимодействия сконденсированного адсорбата с поверхностью адсорбента; p_s – давление насыщенного пара над чистым жидким адсорбатом (в отсутствие адсорбента).

Для расчётов констант, входящих в уравнения (2.2) и (2.3), их представляют в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K} \cdot \frac{1}{c}, \quad (2.4)$$

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} \cdot \frac{p}{p_s}. \quad (2.5)$$

По величине ёмкости монослоя A_∞ рассчитывают значение удельной поверхности адсорбента:

$$s_{\text{уд}} = A_\infty N_A s_0, \quad (2.6)$$

где N_A – постоянная (число) Авогадро, 1/моль; s_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в насыщенном мономолекулярном слое, м².

Механизмы адсорбции газов и паров на пористых адсорбентах существенно отличаются от адсорбции на плоской поверхности. Для описания адсорбции в мезопорах, размеры которых составляют 2–200 нм, используется уравнение капиллярной конденсации Кельвина (1.18). Оно позволяет по экспериментальным данным рассчитать радиусы пор r и построить кри-

вые распределения объёма пор V_{Π} по радиусам (или диаметрам): интегральную кривую $V_{\Pi} = f(r)$ и дифференциальную кривую $\frac{dV_{\Pi}}{dr} = f(r)$.

Радиус пор рассчитывают, используя уравнение (1.18) в форме:

$$r = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln\left(\frac{p_s}{p}\right)}, \quad (2.7)$$

где V_M – молярный объём жидкого адсорбата, $\frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$.

Для расчёта объёма пор V_{Π} используют величину адсорбции, которая соответствует выбранному значению давления паров адсорбата p над адсорбентом:

$$V_{\Pi} = A \cdot V_M. \quad (2.8)$$

Если адсорбент содержит микропоры, то размеры пор и молекул адсорбата становятся соизмеримыми и тогда используется теория объемного заполнения микропор. Уравнение изотермы адсорбции, даваемое этой теорией, в общем виде может быть записано следующим образом:

$$\ln A = \ln A_0 - \left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^n$$

или

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^n T^n}{\beta^n E_0^n} \left[\ln\left(\frac{p_s}{p}\right) \right]^n, \quad (2.9)$$

где A_0 – величина адсорбции при полном заполнении микропор адсорбента (максимальная адсорбция); ε – адсорбционный потенциал; β – коэффициент аффинности, характеризующий природу адсорбата; E – характеристическая энергия адсорбции данного адсорбата; E_0 – характеристическая энергия адсорбции стандартного адсорбата; n – показатель степени, выражаемый целыми числами от 1 до 6.

Адсорбционный потенциал ε представляет собой дифференциальную работу адсорбции:

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{p_s}{p}\right). \quad (2.10)$$

Он может быть рассчитан по изотерме адсорбции как функция адсорбционного объёма V , который представляет собой объём адсорбата, находящегося в микропорах при данном давлении паров адсорбата:

$$V_{\Pi} = A \cdot V_M \quad (2.11)$$

где V_M – молярный объём жидкого адсорбата.

Таким образом, по изотерме адсорбции можно рассчитать и построить зависимость $\varepsilon = f(V)$, которая называется характеристической кривой адсорбента. Характеристическая кривая обладает свойствами температурной инвариантности и аффинности. Температурная инвариантность означает независимость адсорбционного потенциала от температуры при данном значении адсорбционного объёма, что может быть записано как

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V = 0. \quad (2.12)$$

Температурная инвариантность характеристической кривой позволяет рассчитать изотерму адсорбции для искомой температуры, если известна изотерма адсорбции при какой-то другой температуре.

Свойство аффинности заключается в том, что для одного и того же адсорбента, но двух разных адсорбатов при всех значениях адсорбционных объёмов адсорбционные потенциалы находятся в постоянном соотношении, равном коэффициенту аффинности β :

$$\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)_V = \beta \quad (2.13)$$

где ε_0 – адсорбционный потенциал для стандартного адсорбата.

Из аффинности характеристических кривых следует, что имея характеристическую кривую для стандартного адсорбата и коэффициент аффинности для исследуемого адсорбата, можно рассчитать изотерму адсорбции для исследуемого адсорбата на этом адсорбенте.

Для многих микропористых адсорбентов (например, для большинства активных углей) значение показателя n в уравнении (2.9) равно 2 и тогда уравнение (2.9) переходит в уравнение Дубинина–Радускевича:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^2 T^2}{\beta^2 E_0^2} \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2$$

или

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{BT^2}{\beta^2} \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2, \quad (2.14)$$

где $B = \frac{R^2}{E_0^2}$.

Следует отметить, что обработка изотермы адсорбции в координатах уравнения (2.14) $\ln A - \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2$ позволяет определить предельное значение адсорбции в микропорах A_0 , а по уравнению (2.11) общий объём микропор.

Примеры решения задач

Пример 2.1. Рассчитайте константу Генри по изотерме адсорбции уксусной кислоты на твёрдом адсорбенте при 298 К по данным:

$c, \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$	1	2	3	5
$A, \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$	0,04	0,07	0,12	0,19

Решение:

Для расчёта константы Генри строят изотерму адсорбции в координатах $A=f(c)$.

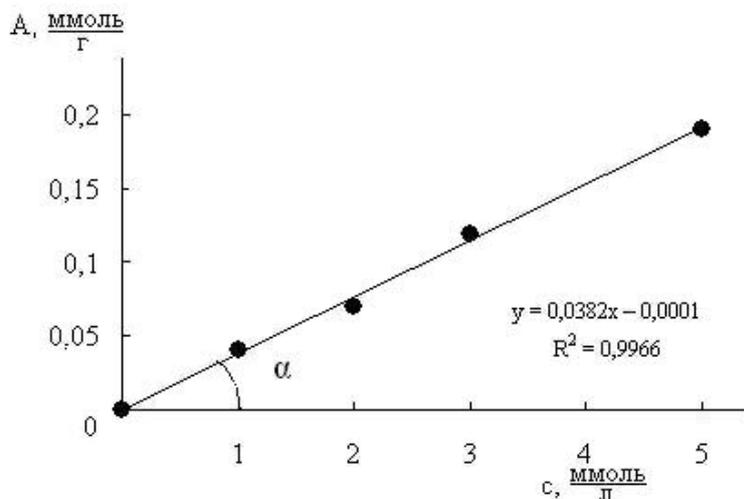


Рис. 2.1. Изотерма адсорбции

В соответствии с уравнением Генри (2.1) из графика (рис. 2.1) находят тангенс угла наклона прямой, который равен константе Генри:

$$\operatorname{tg}\alpha = K_{\Gamma} = 0,038 \frac{\text{л}}{\text{г}}$$

Пример 2.2. Определите константы уравнения Ленгмюра, используя данные об адсорбции изоамилового спирта на активированном угле:

$c, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05
$A, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	0,65	1,00	1,5	1,9	2,4

Решение:

Для определения констант следует использовать уравнение Ленгмюра в линейной форме (2.4).

Вначале рассчитывают значения $\frac{1}{A}$ и $\frac{1}{c}$ для построения зависимости $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{c}\right)$.

Результаты расчёта представлены в таблице:

$\frac{1}{c}, \frac{\text{л}}{\text{МОЛЬ}}$	0,2	0,1	0,05	0,03	0,02
$\frac{1}{A}, \frac{\text{кг}}{\text{МОЛЬ}}$	1,54	1,0	0,67	0,53	0,42

Далее строят график в линейных координатах уравнения Ленгмюра (рис. 2.2).

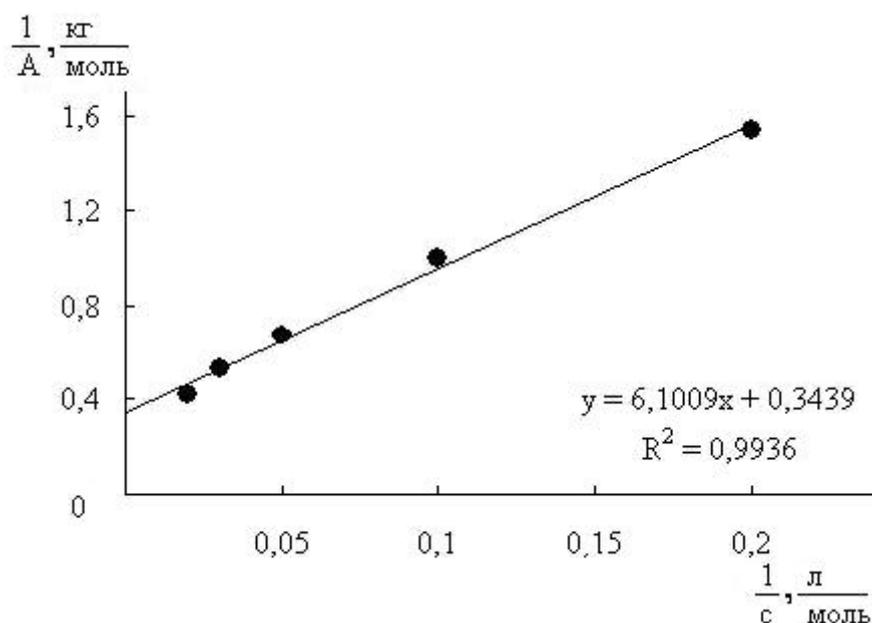


Рис. 2.2. Изотерма адсорбции изоамилового спирта в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Из графика находят отрезок a , отсекаемый на оси ординат, и тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha$. В соответствии с линейной формой уравнения Ленгмюра (2.4), находим:

$$a = \frac{1}{A_{\infty}} = 0,3439 \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}, \quad A_{\infty} = \frac{1}{a} = \frac{1}{0,3439} = 2,91 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$$

$$\text{tg}\alpha = \frac{1}{KA_{\infty}} = 6,1 \frac{\text{КГ}}{\text{Л}}; \quad K = \frac{1}{A_{\infty} \text{tg}\alpha} = \frac{1}{2,91 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \cdot 6,1 \frac{\text{КГ}}{\text{Л}}} = 0,056 \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}}$$

Пример 2.3. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность силикагеля по данным об адсорбции азота. Площадь, занимаемую молекулой азота в плотном монослое s_0 , примите равной $0,16 \text{ нм}^2$.

$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30
$A, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	0,558	0,837	0,945	1,116	1,251

Решение:

В соответствии с линейной формой уравнения БЭТ (2.5) рассчиты-

вают значения $\frac{\frac{p}{p_s}}{A \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}$. Результаты расчётов представлены в таблице.

$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30
$\frac{\frac{p}{p_s}}{A \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}, \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$	0,018	0,063	0,117	0,224	0,342

По этим данным строят график в координатах линейной формы уравнения БЭТ (рис. 2.3).

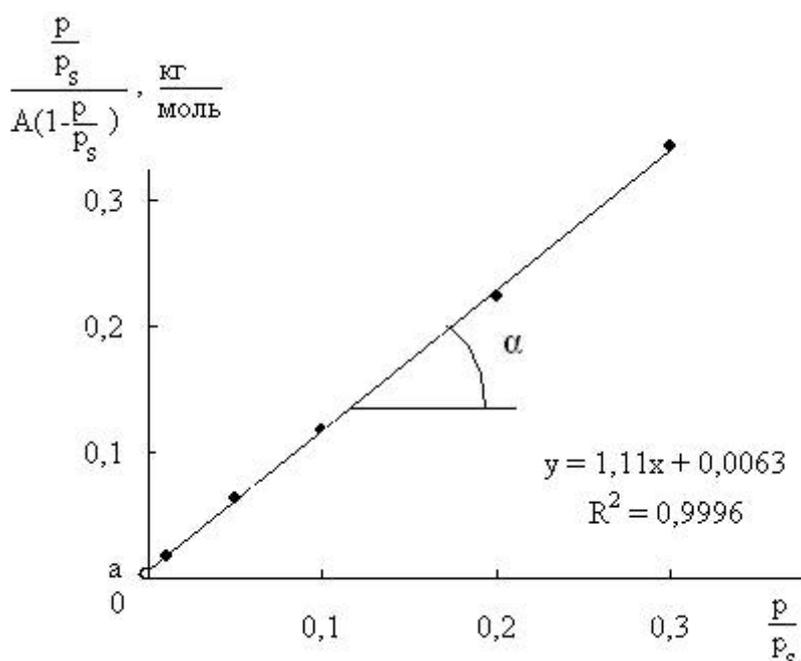


Рис. 2.3. Изотерма адсорбции азота в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Из графика находят отрезок a , отсекаемый на оси ординат, и тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg}\alpha$:

$$a = \frac{1}{A_{\infty}C} = 0,0063 \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}; \quad \operatorname{tg}\alpha = \frac{C-1}{A_{\infty}C} = 1,11 \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$$

Отсюда $A_{\infty} = 0,895 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$; $C = 177,19$. Удельную поверхность адсорбента рассчитывают по уравнению (2.6):

$$s_{\text{уд}} = A_{\infty} N_{A_0} s_0 = 0,895 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{МОЛЬ}} \cdot 16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 8,62 \cdot 10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{КГ}}.$$

Пример 2.4. Используя нижеприведенные данные о капиллярной конденсации азота в мезопорах адсорбента Al_2O_3 при 77 К, постройте изотермы адсорбции и десорбции, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор по радиусам.

$\frac{p}{p_s}$	0,4	0,6	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0
Адсорбция, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	2,63	2,90	3,64	4,02	4,53	5,16	6,47
Десорбция, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	2,63	3,28	4,46	4,89	5,36	5,87	6,47

Молярный объём азота примите равным $34,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, поверхностное натяжение $\sigma = 8,72 \text{ мДж}/\text{м}^2$.

Решение:

Для расчёта интегральной кривой распределения пор по размерам используют кривую десорбции. Радиус пор рассчитывают по уравнению Кельвина (2.7).

Например, при $\frac{p}{p_s} = 0,4$:

$$r = \frac{2 \cdot 8,72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \cdot 34,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{МОЛЬ}}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \cdot 77 \text{ К} \cdot \left(\ln \frac{1}{0,4} \right)} = 1,03 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1,03 \text{ нм}$$

Объём пор адсорбента $V_{\text{П}}$, приходящийся на единицу массы адсорбента и заполненный при данном равновесном давлении адсорбата, находят из соотношения (2.8):

$$V_{\text{П}} = A \cdot V_{\text{М}} = 2,63 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \cdot 34,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{МОЛЬ}} = 9,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{КГ}}$$

Результаты расчётов приведены в таблице:

$\frac{p}{p_s}$	0,4	0,4	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0
$\ln \left(\frac{p}{p_s} \right)$	0,916	0,511	0,223	0,162	0,105	0,051	0
r , нм	1,03	1,84	4,32	5,82	8,98	18,48	-

$V_{\Pi} \cdot 10^5, \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$	9,1	11,35	15,43	16,92	18,55	20,31	22,38
$\frac{V_{\Pi}}{V_{\text{макс}}}, \%$	4,0	50,7	68,9	75,6	82,9	90,8	100

По полученным данным строят интегральную кривую распределения объема пор по радиусам (см. рис. 3.4.):

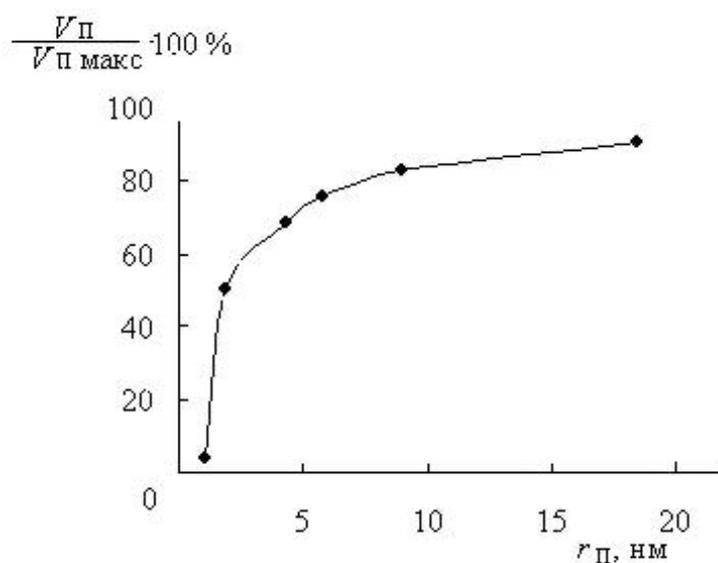


Рис. 2.4. Интегральная кривая распределения объема пор по радиусам

Пример 2.5. Используя данные об адсорбции азота на активированном угле, определите объем микропор адсорбента. Молярный объем жидкого азота примите равным $34,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$:

$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,05	0,088	0,15	0,20
$A, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	1,87	2,18	2,227	2,30	2,37

Решение:

Для расчета объема микропор используют уравнение Дубинина–Радускевича (2.14).

Рассчитывают значения $\ln A$ и $\left(\ln \frac{p}{p_s}\right)^2$:

$\left(\ln \frac{p}{p_s}\right)^2$	21,2	8,97	5,88	3,59	2,59
$\ln A$	0,625	0,779	0,801	0,839	0,863

Затем строят зависимость $\ln A$ от $\left(\ln \frac{p}{p_s}\right)^2$ (см. рис. 2.5.).

По отрезку, отсекаемому на оси ординат, находят $\ln A_0 = 0,8855$, откуда $A_0 = 2,42$ моль/кг. Объём микропор $V_0 = A_0 V_M = 2,42 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \cdot 34,6 \cdot 10^{-6}$

$$\frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ}} = 8,38 \cdot 10^{-5} \frac{\text{М}^3}{\text{КГ}}.$$

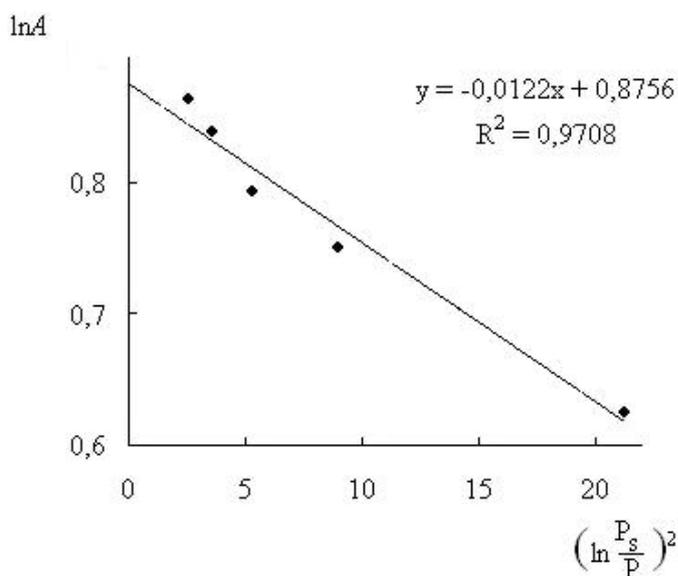


Рис. 2.5. Изотерма адсорбции азота в координатах уравнения

Дубинина–Радушкевича

Пример 2.6. Рассчитайте и постройте характеристическую кривую, используя данные об изотерме адсорбции бензола на углеродном адсорбенте при 323 К.

p , Па	0,042	0,30	1,87	14,7	49,5	102,9	272,5	721,4
A , $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	0,41	0,68	1,36	2,38	3,26	3,80	4,61	5,09

Давление насыщенного пара бензола при этой температуре равно 35480 Па, плотность жидкого бензола 0,846 г/см³.

Решение:

Характеристическая кривая представляет собой зависимость адсорбционного потенциала ε от адсорбционного объёма (от объёма адсорбированного вещества V). Адсорбционный потенциал рассчитывается по уравнению (2.10). Адсорбционный объём определяется из соотношения (2.11).

В качестве примера, приведём расчёт для давления 0,042 Па:

$$\varepsilon = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \cdot 323 \text{ К} \cdot \ln \left(\frac{35480 \text{ Па}}{0,042 \text{ Па}} \right) = 36630 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}} = 3,66 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$V = V_M \cdot A_0 = 0,41 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \cdot \frac{88 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}}{0,846 \frac{\text{Г}}{\text{СМ}^3}} = 42,65 \frac{\text{СМ}^3}{\text{КГ}} = 42,65 \cdot 10^{-6} \frac{\text{М}^3}{\text{КГ}}$$

Результаты расчёта приведены в нижеследующей таблице, а характеристическая кривая $\varepsilon=f(V)$ на рис. 2.6.

$\varepsilon \cdot 10^{-3}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$	36,6	31,4	26,5	20,9	17,7	15,7	13,1	10,5
$V \cdot 10^6$, $\frac{\text{М}^3}{\text{КГ}}$	42,7	70,7	141,5	247,6	339,1	395,3	479,5	529,5

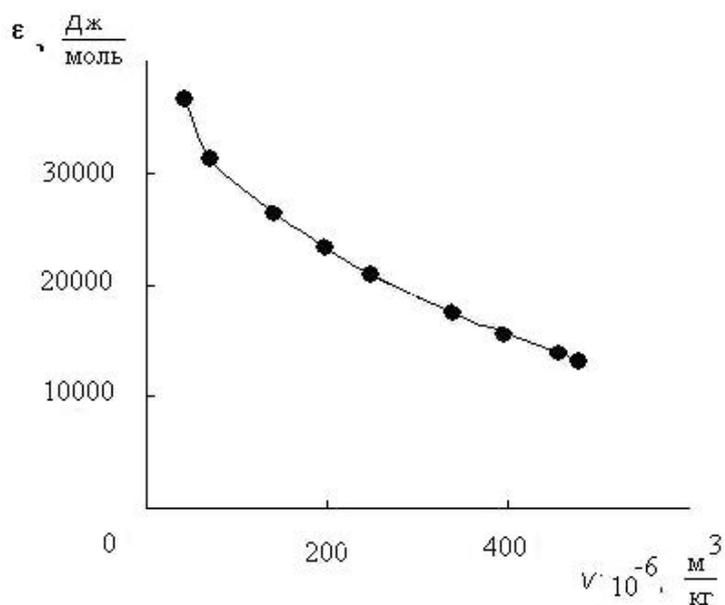


Рис. 2.6. Характеристическая кривая адсорбции бензола на углеродном адсорбенте

Задачи

1. Постройте изотерму адсорбции, рассчитайте константу Генри и стандартную энергию Гиббса адсорбции спиртов из водных растворов на бентонитовой глине при 20 °С.

1	$c, \text{ ммоль/л}$	10	20	30	40	50
	$A \cdot 10^6, \text{ моль/м}^2$	4,1	8,8	13,2	17,2	20
2	$c, \text{ ммоль/л}$	10	20	30	40	50
	$A \cdot 10^6, \text{ моль/м}^2$	2,4	3,6	5,1	6,6	7,3
3	$c, \text{ ммоль/л}$	10	20	30	40	50
	$A \cdot 10^6, \text{ моль/м}^2$	1,3	2,5	3,1	3,8	5,2
4	$c, \text{ ммоль/л}$	10	20	30	40	50
	$A \cdot 10^6, \text{ моль/м}^2$	0,4	1,1	1,7	2,3	2,9

2. Постройте изотерму адсорбции, рассчитайте константу Генри и стандартную энергию Гиббса адсорбции молочной кислоты из водных растворов на углеродных адсорбентах при различных температурах.

1	Активный	10 °С	c , ммоль/л	0,05	0,10	0,17	0,20	0,25
			A , ммоль/г	0,05	0,09	0,15	0,20	0,23
2	уголь	30 °С	c , ммоль/л	0,05	0,10	0,17	0,20	0,25
			A , ммоль/г	0,04	0,07	0,13	0,17	0,20
3	Сажа	10 °С	c , ммоль/л	0,03	0,10	0,15	0,20	0,30
			A , ммоль/г	0,03	0,06	0,10	0,13	0,19
4		30 °С	c , ммоль/л	0,05	0,07	0,13	0,17	0,30
			A , ммоль/г	0,03	0,05	0,07	0,11	0,17

3. Ниже приведены данные об адсорбции красителя (метиленового голубого) из водных растворов на макропористом адсорбенте. Пользуясь уравнением Ленгмюра, определите предельную ёмкость мономолекулярного слоя.

c , ммоль/л	0,01	0,05	0,22	0,50	0,64	1,00
A , ммоль/г	0,12	0,15	0,20	0,22	0,23	0,25

4. Рассчитайте константы уравнения Ленгмюра и удельную поверхность активного угля, используя данные об адсорбции красителя ($s_0 = 0,6 \text{ нм}^2$).

c , ммоль/л	0,02	0,06	0,20	0,40	0,50	0,60
A , ммоль/г	0,07	0,10	0,15	0,17	0,19	0,20

5. В нижеследующей таблице приведены данные об адсорбции молочной кислоты из водных растворов на углеродном адсорбенте при различных температурах. Используя уравнение Ленгмюра, определите ёмкость мономолекулярного слоя.

1	10 °С	c , ммоль/л	0,10	0,21	0,33	0,45	0,55	0,68
		A , ммоль/г	0,10	0,22	0,27	0,28	0,29	0,30
2	20 °С	c , ммоль/л	0,10	0,21	0,33	0,45	0,55	0,68
		A , ммоль/г	0,09	0,21	0,26	0,27	0,28	0,28
3	30 °С	c , ммоль/л	0,10	0,21	0,33	0,45	0,55	0,68
		A , ммоль/г	0,09	0,18	0,23	0,25	0,20	0,26

4	50 °С	c , ммоль/л	0,10	0,21	0,33	0,45	0,55	0,68
		A , ммоль/г	0,08	0,14	0,16	0,16	0,16	0,16
5	60 °С	c , ммоль/л	0,10	0,21	0,33	0,45	0,55	0,68
		A , ммоль/г	0,06	0,11	0,14	0,15	0,15	0,15

6. В таблице приведены данные об адсорбции карбоновых кислот из водных растворов на макропористом адсорбенте. Используя уравнение Ленгмюра, определите удельную поверхность адсорбента. Площади, приходящиеся на одну молекулу миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот в плотном монослое, соответственно равны 0,22, 0,20 и 0,19 нм².

1	Миристиновая кислота	c , ммоль/л	0,18	0,30	0,43	0,60	0,78	0,90	1,12
		$A \cdot 10^3$, моль/г	0,10	0,18	0,20	0,21	0,22	0,22	0,22
2	Пальмитиновая кислота	c , ммоль/л	0,18	0,30	0,46	0,60	0,78	0,90	1,12
		$A \cdot 10^3$, моль/г	0,04	0,08	0,10	0,11	0,12	0,13	0,13
3	Стеариновая кислота	c , ммоль/л	0,12	0,21	0,32	0,45	0,55	0,68	-
		$A \cdot 10^3$, моль/г	0,22	0,30	0,34	0,36	0,37	0,38	-

7. Удельная поверхность силикагеля равна 410 м²/г. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в монослое, по данным об адсорбции бензола при 273 К, принимая, что изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра.

p , Па	1,05	1,31	1,76	2,52	6,7
A , моль/кг	0,013	0,017	0,022	0,033	0,076

8. По данным об адсорбции паров воды на макропористом адсорбенте определите предельную ёмкость мономолекулярного слоя. Для расчетов используйте уравнение Ленгмюра.

p , Па	2,04	3,68	6,72	10,70	12,00	16,00
A , моль/кг	4,4	6,3	9,2	11,7	13,2	14,9

9. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность силикагеля по данным об адсорбции азота при 77 К. Площадь, занимаемая молекулой азота в монослое, составляет $0,16 \text{ нм}^2$.

1	$\frac{p}{p_s}$	0,02	0,06	0,14	0,20	0,28	0,32	0,36
	A , ммоль/г	1,2	2,0	4,0	5,0	5,8	6,1	6,4
2	$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,02	0,06	0,12	0,21	0,27	0,32
	A , ммоль/г	1,2	2,1	2,5	2,6	3,0	3,2	3,8
3	$\frac{p}{p_s}$	0,02	0,06	0,12	0,18	0,24	0,28	0,33
	A , ммоль/г	1,3	1,8	2,0	2,2	2,5	2,8	2,9
4	$\frac{p}{p_s}$	0,07	0,15	0,21	0,25	0,28	0,35	-
	A , ммоль/г	1,1	1,2	1,5	1,6	1,8	2,0	-
5	$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,01	0,08	0,15	0,20	0,24	0,28
	A , ммоль/г	0,4	0,5	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2

10. По данным об адсорбции азота при 77 К, используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность CeO_2 . Площадь, занимаемая молекулой азота в монослое, составляет $0,16 \text{ нм}^2$.

$\frac{p}{p_s}$	0,03	0,10	0,15	0,20	0,27	0,32	0,36
A , ммоль/г	1,5	1,8	1,9	2,1	2,4	2,5	2,6

11. Используя уравнение БЭТ, по данным об адсорбции азота при 77 К на оксиде алюминия рассчитайте удельную поверхность адсорбента. Во втором варианте задачи объём адсорбированного азота приведён к нормальным условиям. Площадь, занимаемая молекулой азота в монослое, составляет $0,16 \text{ нм}^2$.

1	$\frac{p}{p_s}$	0,025	0,09	0,16	0,21	0,25
	$A, \text{ ммоль/г}$	1,5	1,8	1,9	2,1	2,4
2	$\frac{p}{p_s}$	0,06	0,12	0,19	0,24	0,30
	$A, \text{ см}^3/\text{г}$	0,458	0,652	0,832	1,010	1,190

12. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность катализатора $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ по данным об адсорбции азота при 77 К. Во втором варианте задачи объём адсорбированного азота приведён к нормальным условиям. Площадь, занимаемая молекулой азота в монослое, составляет $0,16 \text{ нм}^2$.

1	$\frac{p}{p_s}$	0,021	0,084	0,148	0,210	0,273
	$A, \text{ ммоль/г}$	0,0326	0,482	0,061	0,073	0,085
2	$\frac{p}{p_s}$	0,053	0,116	0,178	0,241	0,303
	$A, \text{ см}^3/\text{г}$	0,929	1,223	1,492	1,773	2,051

13. По данным об адсорбции паров бензола на адсорбенте определите константы уравнения БЭТ и рассчитайте удельную поверхность адсорбента. Объём паров адсорбированного бензола приведён к нормальным условиям. Площадь, занимаемая молекулой азота в монослое, составляет $0,16 \text{ нм}^2$.

1	$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,06	0,12	0,20	0,25	-
	$A, \text{см}^3/\text{Г}$	42	48	50	54	61	-
2	$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,08	0,10	0,17	0,25	0,30
	$A, \text{м}^3/\text{КГ}$	0,030	0,052	0,063	0,082	0,100	1,180

14. Постройте изотермы адсорбции и десорбции, используя экспериментальные данные о капиллярной конденсации азота на Al_2O_3 при 77 К.

Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор по размерам. При 77 К молярный объем азота $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, поверхностное натяжение $\sigma = 8,72 \text{ мДж}/\text{м}^2$.

$\frac{p}{p_s}$	Адсорбция, моль/г	Десорбция, моль/г
0,18	0,037	0,037
0,39	0,069	0,081
0,47	0,087	0,104
0,52	0,102	0,132
0,62	0,131	0,177
0,70	0,159	0,195
0,83	0,217	0,273
0,96	0,276	0,408
0,99	0,292	0,292

15. Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объема пор мезопористого адсорбента по размерам, используя данные о капиллярной конденсации азота при 77 К. При этой температуре молярный объем жидкого азота $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, поверхностное натяжение $\sigma = 8,72 \text{ мДж}/\text{м}^2$, $p_s = 103,7 \text{ кПа}$. Объем паров адсорбированного азота приведен к нормальным условиям.

p , кПа	Адсорбция, $\text{см}^3/\text{г}$	Десорбция, $\text{см}^3/\text{г}$
2,8	0,342	0,342
18,6	0,832	0,832
39,9	1,551	1,890
48,2	1,965	2,320
54,0	2,276	2,950
64,2	2,928	3,980
72,6	3,562	4,300
86,1	4,871	6,110
99,6	6,190	9,151
102,2	6,535	6,535

16. Постройте изотермы адсорбции и десорбции, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам, используя экспериментальные данные об адсорбции азота на кварце при 77 К.

$\frac{p}{p_s}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8
Адсорбция, ммоль/г	1,5	1,6	1,7	2,0	2,1	2,3	2,5	3,2	4,8	5,3
Десорбция, ммоль/г	1,5	1,6	1,7	2,0	2,1	5,2	5,2	5,2	5,3	5,3

При 77 К молярный объём азота $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, поверхностное натяжение $\sigma = 8,72 \text{ мДж}/\text{м}^2$.

17. Постройте изотермы адсорбции и десорбции, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам, используя экспериментальные данные об адсорбции азота на катализаторе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ при 77 К. Объём адсорбированного азота приведён к нормальным условиям.

$\frac{p}{p_s}$	0,3	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65
Адсорбция, $\text{см}^3/\text{г}$	65	70	71	73	75	78	80
Десорбция, $\text{см}^3/\text{г}$	65	70	75	77	80	80	80

При 77 К молярный объём жидкого азота $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, поверхностное натяжение $\sigma = 8,72 \text{ мДж/м}^2$.

18. Постройте изотермы адсорбции и десорбции, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам, используя экспериментальные данные об адсорбции азота на SiO_2 при 77 К:

$\frac{p}{p_s}$	0,2	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,7
Адсорбция, ммоль/г	3,8	4,1	4,2	4,3	4,9	5,3	5,8	5,9	6,2
Десорбция, ммоль/г	3,8	4,1	4,3	4,5	5,1	5,8	6,1	6,2	6,2

При 77 К молярный объём азота $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, поверхностное натяжение $\sigma = 8,72 \text{ мДж/м}^2$.

19. Постройте изотермы адсорбции и десорбции, рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам, используя экспериментальные данные об адсорбции азота на CeO_2 при 77 К. Объём адсорбированного азота приведён к нормальным условиям.

$\frac{p}{p_s}$	0,4	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85
Адсорбция, $\text{см}^3/\text{г}$	70	72	75	80	85	90	100	105	110
Десорбция, $\text{см}^3/\text{г}$	70	75	90	110	110	110	110	110	110

При 77 К молярный объём жидкого азота $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, поверхностное натяжение $\sigma = 8,72 \text{ мДж/м}^2$.

20. Используя данные, приведённые в таблице, постройте изотермы адсорбции и десорбции азота на катализаторе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 77 К.

p , кПа	20,7	31,1	41,4	51,8	62,2	72,6	82,9	93,3	103,7
Адсорбция, моль/кг	0,079	0,092	0,115	0,144	0,180	0,220	0,265	0,310	0,341
Десорбция, моль/кг	0,079	0,097	0,122	0,170	0,220	0,264	0,293	0,322	0,341

Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам. При 77 К молярный объём азота $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, поверхностное натяжение $\sigma = 8,72 \text{ мДж/м}^2$, $p_s=103,7 \text{ кПа}$.

21. Используя данные, приведённые в таблице, постройте изотермы адсорбции и десорбции азота на силикагеле при 77 К.

1	$\frac{p}{p_s}$	0,2	0,3	0,4	0,42	0,45	0,5	0,55	0,6
	Адсорбция, ммоль/г	5,0	6,0	7,0	7,5	7,6	7,8	8,0	9,2
	Десорбция, ммоль/г	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	9,2	9,2	9,2
2	$\frac{p}{p_s}$	0,4	0,42	0,46	0,5	0,55	0,6	0,7	0,8
	Адсорбция, ммоль/г	2,3	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,2	4,5
	Десорбция, ммоль/г	2,3	2,9	3,1	3,3	4,0	4,2	4,4	4,5
3	$\frac{p}{p_s}$	0,5	0,6	0,62	0,66	0,7	0,75	0,8	-
	Адсорбция, ммоль/г	2,5	2,7	2,8	3,0	3,3	4,2	4,3	-
	Десорбция, ммоль/г	2,5	2,8	3,3	3,8	4,2	4,3	4,3	-
4	$\frac{p}{p_s}$	0,7	0,8	0,82	0,84	0,86	0,9	1,0	-
	Адсорбция, ммоль/г	1,5	2,0	2,1	2,2	2,6	3,4	5,0	-
	Десорбция, ммоль/г	1,5	2,1	2,2	3,0	4,0	5,0	5,0	-

Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объёма пор по размерам. Молярный объём азота примите равным $V_M = 34,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, поверхностное натяжение $\sigma = 8,72 \text{ мДж/м}^2$.

22. Используя уравнение Дубинина–Радушкевича, определите объём микропор адсорбента по данным адсорбции метанола (298 К).

$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20
A, моль/кг	1,87	2,12	2,21	2,23	2,29

Молярный объём метанола примите равным $40,6 \text{ см}^3/\text{моль}$.

23. Постройте изотерму адсорбции и определите объём микропор цеолита по уравнению Дубинина–Радушкевича, используя экспериментальные данные об адсорбции бензола на цеолите при 298 К.

$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20
A, моль/кг					
1	1,46	2,18	2,29	2,48	2,51
2	1,65	9,48	15,6	20,0	22,2
3	1,64	6,67	9,90	16,4	18,7
4	1,66	4,48	5,75	6,35	6,69
5	1,67	3,16	3,67	4,06	4,26
6	1,62	2,14	2,22	2,34	2,58

Молярный объём бензола примите равным $88,8 \text{ см}^3/\text{моль}$.

24. Постройте изотерму адсорбции и определите объём микропор углеродного адсорбента по уравнению Дубинина–Радушкевича, используя экспериментальные данные об адсорбции гексана.

$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20
A, моль/кг					
1	1,22	1,97	2,19	2,29	2,34
2	1,23	1,79	1,90	1,97	2,05
3	1,21	1,55	1,63	1,68	1,72
4	1,24	1,38	1,44	1,46	1,49
5	1,20	1,29	1,30	1,32	1,34

Плотность гексана примите равной $0,631 \text{ г/см}^3$.

25. По данным адсорбции бензола на углеродном адсорбенте при 293 К, рассчитайте и постройте характеристические кривые для бензола и гексана, а также изотерму адсорбции гексана.

p , Па	0,2	1,5	4,2	10,1	27,3	45,7	90,2	301,3
A , моль/кг	1,2	2,3	2,9	3,4	4,3	4,7	5,1	5,7

Коэффициент аффинности для гексана равен 1,46 (стандартный адсорбат – бензол). Давления насыщенных паров бензола и гексана при 293 К соответственно равны 10,47 и 20,13 кПа, плотности жидких бензола и гексана 0,879 и 0,660 г/см³.

26. По данным адсорбции бензола на углеродном адсорбенте при 293 К рассчитайте и постройте характеристические кривые для бензола и хлороформа, а также изотерму адсорбции хлороформа.

p , Па	0,2	1,5	4,2	10,1	27,3	45,7	90,2	301,3
A , моль/кг	1,2	2,3	2,9	3,4	4,3	4,7	5,1	5,7

Коэффициент аффинности для хлороформа примите равным 0,87 (стандартный адсорбат – бензол). Давления насыщенных паров бензола и хлороформа при 293 К соответственно равны 10,47 и 23,99 кПа, плотности жидких бензола и хлороформа 0,879 и 1,480 г/см³.

27. Рассчитайте и постройте характеристическую кривую для бензола, а также изотерму адсорбции бензола при 50 °С, используя изотерму адсорбции бензола на саже, измеренную при 20 °С (см. таблицу).

p , Па	0,2	1,5	4,2	10,1	27,3	45,7	90,2	301,3
A , моль/кг	1,2	2,3	2,9	3,4	4,3	4,7	5,1	5,7

Давление насыщенного пара бензола при 20 и 50 °С соответственно равно 10470 и 35480 Па, а плотность бензола равна 0,879 и 0,846 г/см³.

28. Рассчитайте и постройте изотерму адсорбции бензола при температуре 293 К, используя изотерму адсорбции, измеренную при 323 К (см. таблицу). Для температуры 323 К рассчитайте и постройте характеристическую кривую и изотерму адсорбции гексана, принимая что коэффициент аффинности для гексана равен 1,46 (стандартный адсорбат - бензол).

p , Па	0,00016	0,0027	0,039	0,83	4,76	14,0	57,5	273,3
A , моль/кг	0,28	0,46	0,92	1,61	2,21	2,57	3,12	3,47

Давление насыщенного пара гексана при 293 и 323 К соответственно равно 20,13 и 70,75 кПа, а плотность гексана равна 0,660 и 0,631 г/см³. Давление насыщенного пара бензола при 293 и 323 К составляет 10470 и 35480 Па, соответственно, а плотность бензола 0,879 и 0,846 г/см³.

29. Используя изотермы адсорбции бензола на углеродном адсорбенте, измеренные при двух разных температурах, рассчитайте и постройте характеристические кривые. Обладает ли характеристическая кривая температурной инвариантностью?

T = 293 К								
p , Па	0,2	1,5	4,2	10,1	27,3	45,7	90,2	301,3
A , моль/кг	1,2	2,3	2,9	3,4	4,3	4,7	5,1	5,7
T=323 К								
p , Па	0,2	1,5	2,1	4,9	19,8	56,3	85,1	-
A , моль/кг	0,9	1,1	1,4	1,8	2,5	3,5	3,8	-

Давление насыщенного пара бензола при 293 и 323 К соответственно равно 10470 и 35480 Па, плотность бензола равна 0,879 и 0,846 г/см³.

3. КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. МЕТОДЫ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА

Гл. IV, с. 220-255 [1]

Оседание частицы под действием силы тяжести (седиментация) с постоянной скоростью u описывается следующим уравнением:

$$u = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{B}, \quad (3.1)$$

где V – объём частицы, м³; ρ – плотность частицы, кг/м³; ρ_0 – плотность дисперсионной среды кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с²; B – коэффициент трения, кг/с.

Для сферических частиц радиуса r , в соответствии с законом Стокса, коэффициент трения равен:

$$B = 6\pi\eta r, \quad (3.2)$$

где η – вязкость дисперсионной среды, Па·с.

С учётом закона Стокса уравнение (3.1) принимает следующий вид:

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (3.3)$$

Из уравнения (3.3) следует, что, если известна (измерена) скорость седиментации частицы, то можно рассчитать ее радиус:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (3.4)$$

Закономерности седиментации, описываемые соотношениями (3.2) – (3.4), справедливы при следующих условиях:

- частицы дисперсной фазы имеют сферическую форму;
- частицы осаждаются независимо друг от друга (система, например, суспензия должна быть разбавленной);
- режим обтекания частиц дисперсионной средой должен быть ламинарным (справедливо для частиц с радиусом менее 100 мкм);

– трение является внутренним для дисперсионной среды (т.е. определяется сопротивлением при смещении слоев жидкости относительно друг друга).

Реальные системы редко содержат частицы правильной формы, в частности, сферические. Это означает, что расчёт по уравнению (3.4) дает так называемый радиус эквивалентной сферы, т. е. радиус сферической частицы, которая оседает с той же скоростью, что и реальная частица неправильной формы той же массы.

Для систем с размерами частиц менее 1 мкм определение размеров по уравнению (3.4) становится затруднительным из-за малой скорости их оседания. Для частиц, размеры которых не превышают десятые доли микрометра, характерным становится тепловое (броуновское) движение. Такие частицы полностью не оседают и уравнение (3.4) становится не применимым.

Благодаря участию частиц в тепловом движении, для золь (ультрамикрогетерогенные системы) становятся применимыми законы диффузии и другие законы молекулярно-кинетической теории.

Тепловое движение частиц в таких системах (в частности, в золях) подчиняется закону Эйнштейна–Смолуховского:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}, \quad (3.5)$$

где $\bar{\Delta}$ – среднеквадратичный сдвиг по выбранному направлению (по одной из осей координат), м; D – коэффициент диффузии частиц, м²/с; τ – время, с.

Коэффициент диффузии частиц может быть рассчитан по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{B}, \quad (3.6)$$

где k_B – константа Больцмана, Дж/К; T – температура, К.

С учётом закона Стокса (3.2) для сферических частиц уравнения (3.5) и (3.6) принимают следующий вид:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{k_B T}{3\pi\eta r}} \tau, \quad (3.7)$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}. \quad (3.8)$$

Для лиозолей может быть использовано уравнение Вант–Гоффа для осмотического давления π :

$$\pi = \nu k_B T = \frac{\nu}{N_A} RT, \quad (3.9)$$

где ν – частичная концентрация (число частиц в единице объёма дисперсной системы), м^{-3} ; N_A – число Авогадро, моль^{-1} .

В дисперсных системах, содержащих частицы, которые одновременно участвуют в процессе седиментации и в тепловом (броуновском) движении, может возникнуть седиментационно-диффузионное равновесие. В этом случае седиментационный поток становится равным диффузионному потоку частиц. При этом распределение концентрации частиц по высоте h описывается гипсометрическим законом Лапласа:

$$v_h = v_0 \exp\left[-\frac{Vg(\rho - \rho_0)}{k_B T} h\right] \quad (3.10)$$

или

$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{k_B T}, \quad (3.11)$$

где v_h – частичная концентрация на высоте h , м^{-3} ; v_0 – частичная концентрация на высоте $h = 0$, м^{-3} ; V – объём одной частицы, м^3 .

Как видно из уравнения (3.3) седиментационная устойчивость частиц в данной дисперсионной среде в основном определяется их размерами и плотностью, а также вязкостью дисперсионной среды.

Если же частицы, оседая, начинают участвовать в тепловом движении, то их седиментационную устойчивость можно охарактеризовать количественно высотой h_e , на которой $\frac{v_0}{v_h} = e$, а $\ln \frac{v_0}{v_h} = 1$. Величину h_e называют гипсометрической и, как следует из уравнения (3.11), она равна

$$h_e = \frac{k_B T}{Vg(\rho - \rho_0)}. \quad (3.13)$$

Из соотношения (3.13) следует, что седиментационная устойчивость, характеризуемая величиной h_e , не зависит от вязкости дисперсионной среды, но становится зависимой от температуры, как и интенсивность броуновского движения.

Примеры решения задач

Пример 3.1. Определите среднеквадратичный сдвиг для частиц гидрозоля за время 10 с, если радиус частиц равен 0,01 мкм, температура 293 К, вязкость дисперсионной среды 10^{-3} Па·с.

Решение:

Среднеквадратичный сдвиг частицы за промежуток времени τ определяется по закону Эйнштейна–Смолуховского (3.5):

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}$$

Коэффициент диффузии D рассчитывается по уравнению Эйнштейна для сферических частиц (3.8):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 293 \text{ К}}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot 0,01 \cdot 10^{-6} \text{ м}} = 2,15 \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

Тогда среднеквадратичный сдвиг равен:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2 \cdot 2,15 \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^2}{\text{с}} \cdot 10 \text{ с}} = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 20,7 \text{ мкм}$$

Пример 3.2. Осмотическое давление монодисперсного гидрозоля золота с концентрацией 1 г/л равно 1,87 Па. Рассчитайте коэффициент диффузии и удельную поверхность (в м^{-1} и $\frac{\text{М}^2}{\text{Г}}$) частиц гидрозоля при 293 К, если плотность частиц золота составляет $19,3 \text{ г/см}^3$, а вязкость дисперсионной среды равна $1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Решение:

Осмотическое давление золь рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа (3.9):

$$\pi = \nu k_{\text{Б}} T = \frac{c}{m} k_{\text{Б}} T,$$

где c – массовая концентрация частиц, $\frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}$; m – масса одной частицы, кг.

Найдём массу одной частицы:

$$m = \frac{ck_{\text{Б}}T}{\pi} = \frac{1 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 293 \text{ К}}{1,87 \text{ Па}} = 2,16 \cdot 10^{-21} \text{ кг}.$$

Найдём объём одной частицы:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2,16 \cdot 10^{-21} \text{ кг}}{19300 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}} = 1,12 \cdot 10^{-25} \text{ М}^3.$$

Найдём радиус частицы гидрозоля золота:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,12 \cdot 10^{-25} \text{ М}^3}{4 \cdot 3,14}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3 \text{ нм}.$$

Рассчитаем коэффициент диффузии частиц гидрозоля золота:

$$D = \frac{k_{\text{Б}}T}{6\pi\eta r} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 293 \text{ К}}{6 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с} \cdot 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 7,154 \cdot 10^{-11} \frac{\text{М}^2}{\text{с}}.$$

Рассчитаем удельную поверхность $s_{\text{уд}}$ частиц гидрозоля золота (в м^{-1}) по уравнению (1.3):

$$s_{\text{уд}} = \frac{6}{d} = \frac{6}{6 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 10^9 \text{ м}^{-1}.$$

Рассчитаем удельную поверхность $s'_{\text{уд}}$ частиц гидрозоля золота (в $\text{м}^2/\text{г}$):

$$s'_{\text{уд}} = \frac{6}{d\rho} = \frac{6}{6 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot 19300 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}} = 0,52 \cdot 10^5 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}} = 52 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}.$$

Пример 3.3. Найдите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления седиментационно-диффузионного равновесия при 293 К на высоте 15 см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность частиц гидрозоля примите равной $19,3 \text{ г/см}^3$, плотность дисперсионной среды $1,0 \text{ г/см}^3$.

Решение:

Распределение частиц по высоте при установлении седиментационно-диффузионного равновесия описывается гипсометрическим законом (3.11). Для сферических частиц имеем:

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = -\frac{Vg(\rho - \rho_0)h}{k_{\text{Б}}T} = -\frac{4\pi r^3 g(\rho - \rho_0)h}{3k_{\text{Б}}T}$$

Согласно условию задачи $v_h = \frac{v_0}{e}$ и $\ln\left(\frac{v_0}{v_h}\right) = 1$. Далее используем

гипсометрический закон для расчета радиуса частиц:

$$\begin{aligned} r &= \sqrt[3]{\frac{3k_{\text{Б}}T}{4\pi gh(\rho - \rho_0)}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 293 \text{ К}}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \frac{\text{м}}{\text{с}^2} \cdot 0,15 \text{ м} \cdot (19300 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} - 1000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3)}}} = \\ &= 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3,3 \text{ нм} \end{aligned}$$

Пример 3.4. Постройте кривую седиментации и, используя метод касательных, рассчитайте и построьте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц суспензии по размерам. Для расчёта необходимы данные о плотности ρ_0 и вязкости η дисперсионной среды, плотности

частиц ρ , высоте оседания h и данные о кинетике седиментации – зависимость массы осевших частиц от времени $m=f(\tau)$ (кривая седиментации).

Алгоритм решения:

Строим кривую седиментации $m=f(\tau)$; её типичный вид представлен на рис. 3.1.

Максимальную массу осевших частиц обозначим m_{max} (рис. 3.1). Время, за которое достигается m_{max} , обозначим τ_{max} . Разделим весь временной интервал от $\tau=0$ до $\tau=\tau_{max}$ на 10-20 участков (τ_i).

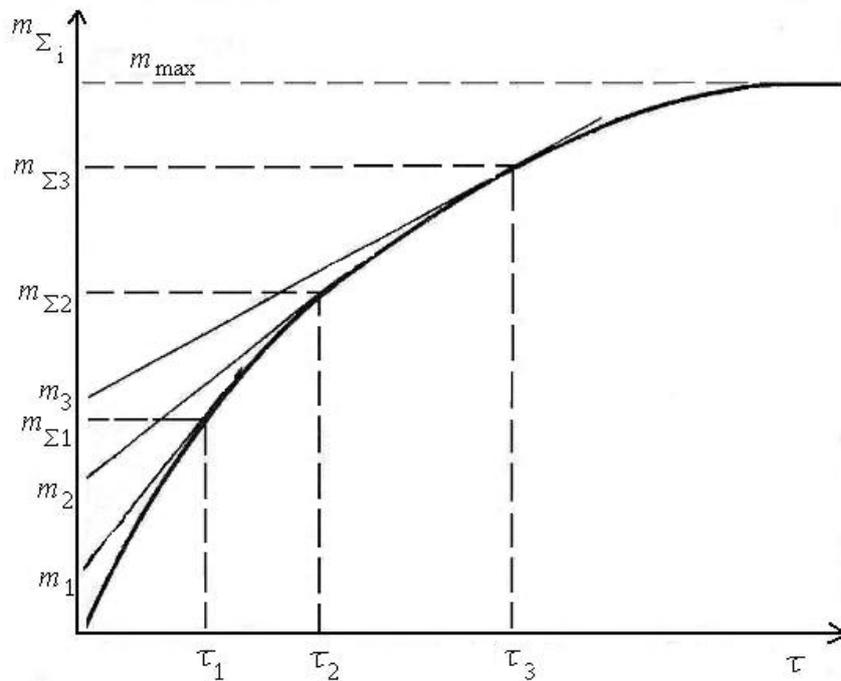


Рис. 3.1. Кривая седиментации для полидисперсной системы

Для каждого времени τ_i по уравнению (3.9) рассчитываем диаметр частиц d_i , которые за это время полностью осели из суспензии при высоте ее столба, равной h :

$$d_i = \sqrt{\frac{18\eta u}{g(\rho - \rho_0)}} = \sqrt{\frac{18\eta h}{g(\rho - \rho_0)\tau_i}} \quad (3.14)$$

Для упрощения расчётов все постоянные величины удобнее объединить и обозначить как некую константу K :

$$K = \frac{18\eta}{g(\rho - \rho_0)} \quad (3.15)$$

С учётом этого уравнение (3.4) принимает вид:

$$d_i = \sqrt{K \frac{h}{\tau_i}} \quad (3.16)$$

В выбранных точках кривой седиментации, соответствующих τ_i , проведём касательные и определим значения m_i , которые соответствуют отрезкам, отсекаемым на оси ординат этими касательными (рис. 3.1). Величина m_i – это масса частиц, диаметры которых равны и больше d_i . Для каждого m_i рассчитываем значение Q_i – процентное содержание фракции частиц с диаметрами, равными и большими d_i :

$$Q_i = \frac{m_i}{m_{\max}} \cdot 100 \% \quad (3.17)$$

Полученные значения Q_i и d_i используем для построения интегральной кривой распределения частиц по размерам $Q=f(d)$. Её типичный вид представлен на рис. 3.2.

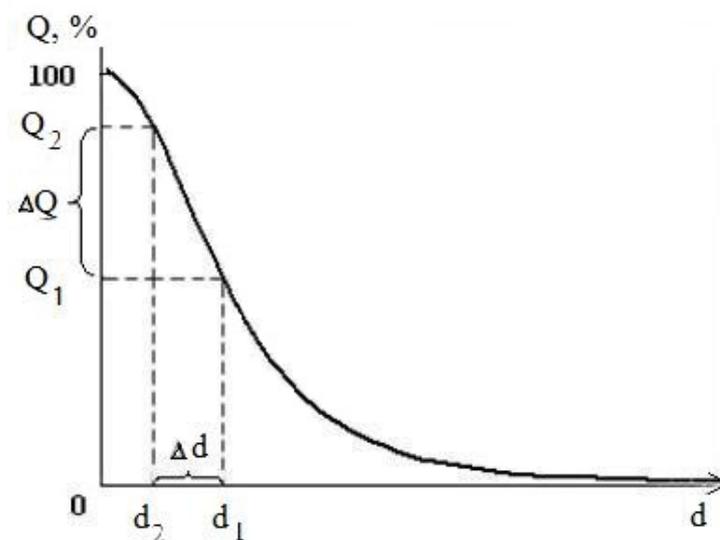


Рис. 3.2. Интегральная кривая распределения частиц по размерам

Интегральная кривая позволяет определить процентное содержание частиц в различных фракциях: например, для фракции, содержащей частицы размерами от d_1 до d_2 , оно равно $\Delta Q_1 = Q_2 - Q_1$.

Для построения дифференциальной кривой распределения частиц по размерам $F=f(d)$ необходимо продифференцировать зависимость $Q=f(d)$. Для этого делим интервал от d_{min} до d_{max} на 10-20 участков. Определив для каждого участка соответствующее приращение ΔQ_i , рассчитываем значение F_i :

$$F_i = \left| \frac{\Delta Q_i}{\Delta d_i} \right| \quad (3.18)$$

При построении зависимости $F=f(d)$ значения F_i относят к среднему для каждого интервала диаметру. Типичный вид дифференциальной кривой распределения частиц по размерам приведен на рис. 3.3.

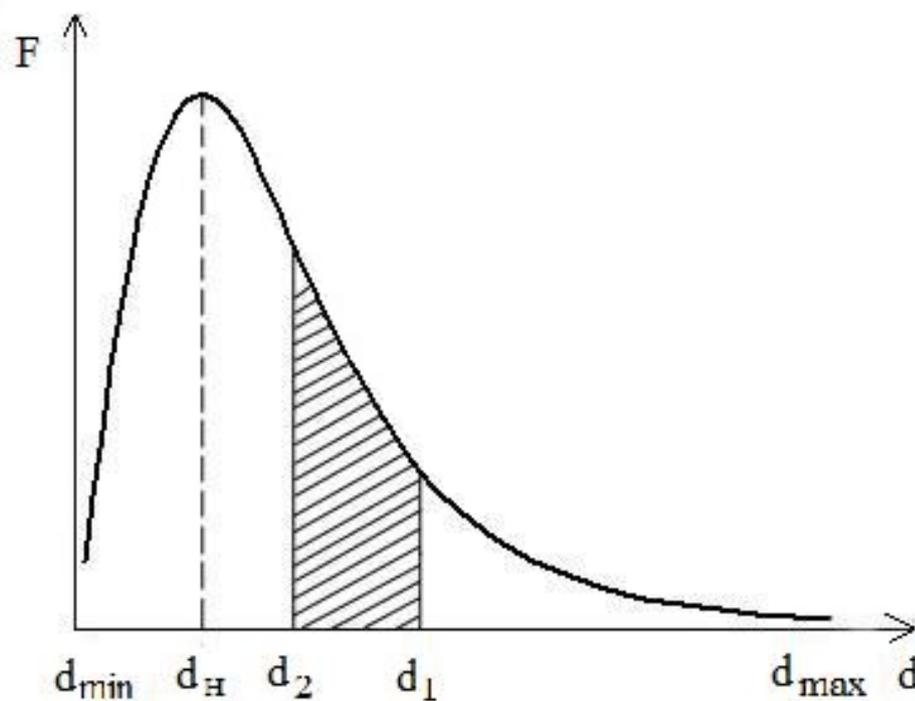


Рис. 3.3. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам

Пример 3.5. Постройте кривую седиментации и, используя аналитический метод Н. Н. Цюрупы, рассчитайте и построьте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц суспензии по размерам. Для расчёта необходимы данные о плотности ρ_0 и вязкости η дисперсионной среды, плотности частиц ρ , высоте оседания h и данные о кинетике седиментации – зависимость массы осевших частиц от времени $m=f(\tau)$ (кривая седиментации).

Алгоритм решения:

Строим кривую седиментации $m=f(\tau)$; её типичный вид представлен на рис. 3.1. В соответствии с методом Цюрупы кривая седиментации описывается уравнением:

$$Q_{\Sigma} = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0} = Q_m \alpha \quad (3.19)$$

где $Q_{\Sigma} = \frac{m_{\Sigma}}{m_{\max}} \cdot 100 \%$; Q_m и τ_0 – константы уравнения.

Для определения констант Q_m и τ_0 уравнение (3.19) записывают в линейной форме:

$$\frac{\tau}{Q_{\Sigma}} = \frac{\tau_0}{Q_m} + \frac{\tau}{Q_m} \quad (3.20)$$

и представляют кривую седиментации в координатах этого уравнения, т. е.

строят прямую в координатах $\frac{\tau}{Q_{\Sigma}} - \tau$.

Тангенс угла наклона прямой к абсциссе равен $\frac{1}{Q_m}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{\tau_0}{Q_m}$, откуда находим значения Q_m и τ_0 .

Зная время τ_0 , рассчитываем соответствующую ему величину d_0 по уравнению (3.16):

$$d_0 = \sqrt{K \frac{h}{\tau_0}} \quad (3.21)$$

Далее, используя значения Q_m и d_0 , рассчитываем величины минимального, максимального и наиболее вероятного диаметров частиц:

$$d_{\min} = d_0(0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{1/2} \quad (3.22)$$

$$d_{\max} = 3d_0 \quad (3.23)$$

$$d_H = \frac{d_0}{2,24} \quad (3.24)$$

Для построения интегральной ($Q=f(d)$) и дифференциальной ($F=f(d)$) кривых распределения частиц по размерам делим весь интервал от d_{\min} до d_{\max} на 10-20 участков (d_i). И далее для каждого значения d_i рассчитываем Q_i и F_i . Расчёт Q_i и F_i может быть проведен двумя способами.

По первому способу расчёт Q_i и F_i проводится по следующим уравнениям, которые описывают интегральную и дифференциальную кривые распределения:

$$Q_i = Q_m \left(\frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_0} \right)^2 = Q_m \left(\frac{d_0^2}{d_0^2 + d_i^2} \right) \quad (3.25)$$

$$F_i = 8Q_m \frac{d_i d_0^4}{(d_0^2 + d_i^2)^3} \quad (3.26)$$

По полученным значениям Q_i и F_i строят соответствующие кривые распределения частиц по размерам (рис. 3.2 и 3.3).

Во втором способе расчёта кривых распределения используются параметры α_i и ε_i , величины которых зависят от d_i и d_0 :

$$\alpha_i = \frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_0} = \frac{d_0^2}{d_0^2 + d_i^2} \quad (3.27)$$

$$\varepsilon_i = \sqrt{\alpha_i(1-\alpha_i)} \cdot \alpha_i^2 \quad (3.28)$$

При использовании параметров α_i и ε_i уравнения, описывающие интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц, принимают следующий вид:

$$Q_i = Q_m \left(\frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_0} \right)^2 = Q_m \left(\frac{d_0^2}{d_0^2 + d_i^2} \right) = Q_m \alpha_i^2 \quad (3.29)$$

$$F_i = \frac{dQ_i}{dd} = 8Q_m \frac{d_i d_0^4}{(d_0^2 + d_i^2)^3} = \frac{8Q_m}{d_0} \sqrt{\alpha_i(1-\alpha_i)} \cdot \alpha_i^2 = \frac{8Q_m}{d_0} \varepsilon_i \quad (3.30)$$

Значения параметров α_i^2 и ε_i в зависимости от величины $\frac{d_i}{d_0}$ приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Параметры α_i^2 и ε_i для разных значений $\frac{d_i}{d_0}$.

d_i/d_0	α_i^2	ε_i	d_i/d_0	α_i^2	ε_i	d_i/d_0	α_i^2	ε_i
0,1	0,980	0,097	0,6	0,541	0,239	1,4	0,114	0,054
0,2	0,925	0,177	0,7	0,451	0,209	1,6	0,079	0,036
0,3	0,842	0,232	0,8	0,372	0,182	1,8	0,056	0,023
0,4	0,743	0,255	0,9	0,305	0,155	2,0	0,040	0,016
0,45	0,692	0,260	1,0	0,250	0,125	2,5	0,019	0,007
0,5	0,640	0,256	1,2	0,168	0,083	3,0	0,010	0,003

Для расчёта интегральной и дифференциальной кривых распределения в табл. 3.1 выбирают все значения $\frac{d_i}{d_0}$, которые находятся в интервале от $\frac{d_{\min}}{d_0}$ до $\frac{d_{\max}}{d_0}$. Затем величины α_i^2 и ε_i , которые в табл. 3.1 соответствуют выбранным значениям $\frac{d_i}{d_0}$, подставляют в уравнения (3.29) и (3.30) соответственно и тем самым рассчитывают интегральную и дифференциаль-

ную кривые распределения частиц по размерам. По полученным данным строят соответствующие кривые (рис. 3.2 и 3.3).

Задачи

1. Методом динамического светорассеяния найдены коэффициенты диффузии D частиц монодисперсных золь (см. таблицу). Измерения проведены при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, вязкость дисперсионной среды составляла $1,02\text{ мПа}\cdot\text{с}$. Найдите радиус частиц при условии, что частицы имеют сферическую форму.

Вариант	1	2	3	4	5
Состав частиц	CeO_2	ZrO_2	$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	Ag	SiO_2
$D, \text{ м}^2/\text{с}$	$6,0\cdot 10^{-12}$	$8,4\cdot 10^{-12}$	$2,6\cdot 10^{-11}$	$4,2\cdot 10^{-11}$	$1,8\cdot 10^{-11}$

2. Используя нижеприведённые данные о радиусе частиц r и их среднеквадратичном сдвиге $\bar{\Delta}$ за время τ при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, рассчитайте вязкость дисперсионной среды.

Вариант	1	2	3	4	5
Состав частиц	CuO	ZnO	Al_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3
$r, \text{ мкм}$	0,21	0,18	0,25	0,28	0,19
$\bar{\Delta}, \text{ мкм}$	3,1	4,9	3,4	5,3	4,2
$\tau, \text{ с}$	15	10	18	15	8

3. Используя нижеприведённые данные о среднеквадратичном сдвиге $\bar{\Delta}$ сферических частиц разной природы за время τ в воде при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, рассчитайте удельную поверхность частиц. Вязкость воды примите равной $0,89\text{ мПа}\cdot\text{с}$. Данные для расчета приведены в таблице.

Вариант	1	2	3	4	5
Состав частиц	LaOOH	YOOH	AlOOH	CuO	ZnO
$\bar{\Delta}, \text{ мкм}$	0,19	0,27	0,24	0,26	0,21
$\tau, \text{ с}$	1	3	5	8	10

4. Рассчитайте, за какое время осядут все частицы суспензии в цилиндрическом сосуде. Осаждение проведено при 20°C , плотность дисперсионной среды $0,998 \text{ г/см}^3$, вязкость $1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Данные для расчёта приведены в таблице:

Вариант	1	2	3	4	5
Состав частиц	ZnO	CuO	YOOH	LaOOH	AlOOH
$s_{\text{вд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$1,56 \cdot 10^2$	$2,02 \cdot 10^2$	$1,36 \cdot 10^2$	$8,66 \cdot 10^2$	$8,14 \cdot 10^2$
Плотность частиц, г/см^3	5,66	6,45	4,59	5,41	3,07
Высота сосуда, см	20	40	50	80	30

5. Известно, что частицы диаметром d оседают в цилиндрическом сосуде высотой h за время τ . Осаждение проведено в водной среде при 25°C , плотность дисперсионной среды $0,997 \text{ г/см}^3$, вязкость $0,89 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Рассчитайте плотность частиц, используя данные таблицы:

Вариант	1	2	3	4	5
Высота цилиндра h , см	0,2	0,3	0,5	0,7	0,1
d , мкм	40	50	60	30	20
τ , с	140	73	47	371	98

6. Рассчитайте высоту, на которой после установления седиментационно-диффузионного равновесия концентрация частиц гидрозоля меняется в e раз. Состав, диаметр и плотность частиц приведены в таблице. Плотность дисперсионной среды примите равной $0,997 \text{ г/см}^3$ при температуре 25°C .

Вариант	Состав частиц	Размер частиц, нм	Плотность частиц, г/см^3
1	CeO ₂	35	7,13
2	ZnO	65	5,66
3	Y ₂ O ₃	20	4,84
4	Al ₂ O ₃	25	4,00
5	ZrO ₂	15	5,50

7. Рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц изменится в v_0/v_h раз. Плотность дисперсионной среды примите равной $0,997 \text{ г/см}^3$, температуру $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Состав, размер и плотность частиц приведены в таблице.

Вариант	Состав частиц	Размер частиц, мкм	v_0/v_h	Плотность частиц, г/см^3
1	CuO	0,4	4	6,40
2	ZnO	0,2	2	5,66
3	Y ₂ O ₃	0,5	3	4,84
4	Al ₂ O ₃	0,3	9	4,00
5	SiO ₂	0,1	5	2,65

8. Рассчитайте осмотическое давление гидрозоля, используя данные, приведенные в таблице. Плотность дисперсионной среды примите равной $0,998 \text{ г/см}^3$ при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Вариант	Состав частиц	Концентрация частиц, мас. %	Радиус частиц, нм	Плотность частиц, г/см^3
1	YOOH	8	10	3,2
2	SiO ₂	5	20	2,2
3	CeO ₂	3	50	5,6
4	ZrO ₂	10	25	5,5

9. По нижеприведённым данным постройте кривую седиментации и, используя метод касательных, рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам для водных суспензий оксида алюминия различной дисперсности. Плотность воды при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ примите равной $0,998 \text{ г/см}^3$, вязкость $0,89 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, плотность оксида алюминия 4 г/см^3 , высоту оседания $0,15 \text{ м}$.

Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3		Вариант 4	
Время, с	Масса, мг	Время, с	Масса, мг	Время, с	Масса, мг	Время, с	Масса, мг
89	80	28	8	1080	17	555	38
115	97	35	11	1394	25	785	56
135	113	60	19	1860	31	1035	69
182	149	85	22	2160	38	1485	96
225	172	109	29	2790	45	1935	115
260	183	145	37	3180	50	2580	136
321	197	166	41	3840	57	2955	149
373	203	211	55	4500	62	3555	161
432	212	247	63	5010	68	4515	178
496	217	299	70	5880	73	5355	191
512	218	349	77	6600	79	6015	200
567	221	417	86	7740	84	7875	216
789	228	640	101	8600	88	8535	220
946	231	873	104	9480	91	9375	223
1000	232	1320	105	11160	92	12135	224
1205	232	1500	105	12900	92	14000	224

10. По нижеприведённым данным постройте кривую седиментации и, используя аналитический метод Цюрупы, рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам для водных суспензий металлической платины различной дисперсности. Плотность воды при 20 °С примите равной 0,998 г/см³, вязкость 1 мПа·с, плотность платины 15,6 г/см³, высоту оседания 0,3 м.

Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3		Вариант 4	
Время, с	Масса, мг	Время, с	Масса, мг	Время, с	Масса, мг	Время, с	Масса, мг
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
17	28	18	35	50	113	15	38
40	44	29	48	65	125	45	55
63	60	45	60	75	129	59	65
80	64	72	72	90	135	105	73
114	72	83	73	100	139	135	77
140	75	120	88	130	143	150	82
170	77	160	94	148	148	225	85

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
225	81	194	97	208	154	385	95
260	82	222	100	240	158	495	97
310	85	292	104	375	163	621	101
363	87	385	106	481	167	915	107
560	94	790	117	660	171	1075	109
1265	98	1230	121	836	174	1415	112
2713	101	1540	122	1170	176	2035	116
3122	101	2100	122	1650	177	2500	116

11. По нижеприведённым данным постройте кривую седиментации и рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам для водных суспензий оксида лантана различной дисперсности. Плотность воды при 25 °С примите равной 0,997 г/см³, вязкость воды 0,89 мПа·с, плотность оксида лантана 6,51 г/см³, высоту осаждения 0,1 м.

Вариант 1 Метод касательных		Вариант 2 Метод Цюрупы		Вариант 3 Метод касательных		Вариант 4 Метод Цюрупы	
Время, с	Масса, мг	Время, с	Масса, мг	Время, с	Масса, мг	Время, с	Масса, мг
10	21	55	15	62	16	15	10
43	49	75	24	82	24	34	30
64	60	142	32	150	32	86	34
76	64	215	35	230	36	120	38
110	66	285	42	300	42	218	47
134	70	605	53	500	49	312	53
150	74	1001	54	750	52	429	59
220	77	1730	60	1500	60	567	63
285	79	2555	68	3000	64	764	67
420	81	3335	72	4000	67	832	68
764	89	3875	74	5523	70	1065	70
915	90	12335	78	10123	71	2136	71
1184	91	15815	82	12354	73	3152	72
1800	92	22475	83	25633	78	4010	73
2970	92	31235	84	35256	79	4500	73

4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ

Гл. II, с. 56-78; Гл. IV, с. 256-271 [1]

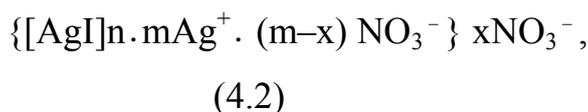
При контакте двух фаз, одна из которых является жидкой, на межфазной границе формируется двойной электрический слой (ДЭС). Можно выделить три механизма образования ДЭС:

1. Диссоциация поверхностных функциональных групп (переход зарядов из одной фазы в другую).
2. Преимущественная адсорбция ионов одного знака заряда из объёма одной из фаз на межфазной поверхности.
3. Ориентирование полярных молекул на межфазной границе.

Образование ДЭС по второму механизму можно представить следующим образом. При сливании двух растворов, например, нитрата серебра и иодида калия протекает реакция ионного обмена, что ведёт к образованию частиц иодида серебра:

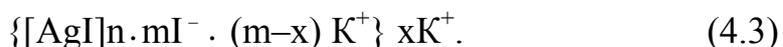


При избыточном количестве в растворе нитрата серебра на поверхности AgI адсорбируются ионы серебра Ag^+ и формируется ДЭС, формулу которого можно представить как:



где n – число молекул в кристалле AgI (или, в общем случае, в агрегате); m – число потенциалопределяющих ионов; x – число противоионов в диффузном слое; $(m-x)$ – число противоионов в слое Гельмгольца (в адсорбционном слое). Формулы типа (4.2) ещё называют формулами мицелл.

При избытке в растворе иодида калия на поверхности AgI будут адсорбироваться ионы I^- :



Образование ДЭС по второму механизму часто подчиняется правилу Фаянса–Панета: на поверхности частицы адсорбируются ионы, уже входящие в состав кристаллической решётки.

Схематически строение ДЭС представлено на рис 4.1.

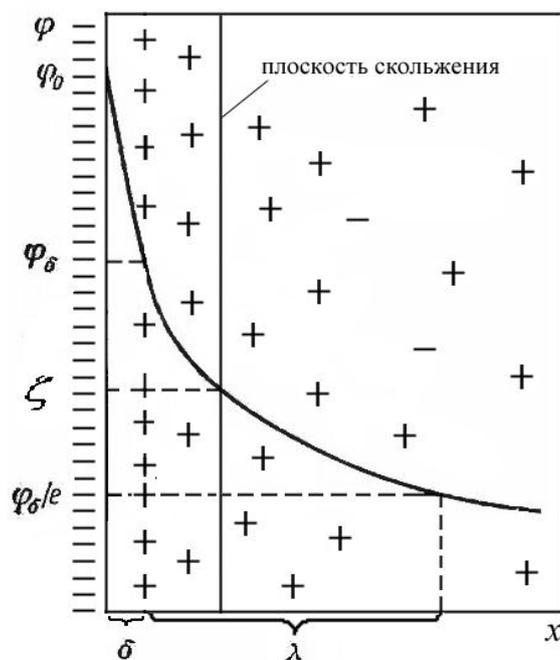


Рис. 4.1. Схема строения двойного электрического слоя: δ – толщина слоя Гельмгольца, λ – толщина диффузного слоя Гуи, φ_0 – потенциал поверхности, φ_δ – потенциал диффузного слоя, ζ – электрокинетический потенциал.

На этой схеме одна из фаз на своей поверхности имеет избыточный отрицательный заряд, другая фаза заряжена положительно. Ионы, создающие заряд (и потенциал) на поверхности, называются потенциалопределяющими. Заряд этого слоя компенсируется противоположно заряженными ионами – ионами, принадлежащими второй фазе. Слой противоположно заряженных ионов состоит из двух частей. Одна часть противоположно заряженных ионов (слой Гельмгольца) удерживается у поверхности за счёт электростатического и адсорбционного взаимодействий. Другая часть противоположно заряженных ионов участвует в тепловом движении молекул дисперсионной среды и вследствие этого имеет размытое строение. Этот слой противоположно заряженных ионов называется диффузным слоем (слоем Гуи).

Слой потенциалопределяющих ионов вместе с противоионами слоя Гельмгольца образует плоский электрический конденсатор, в пределах которого потенциал меняется линейно. Потенциал φ_δ , соответствующий границе между слоем Гельмгольца и диффузным слоем, называют потенциалом диффузного слоя. Строение диффузного слоя описывает теория Гуи–Чепмена. Из этой теории следует, что в пределах диффузного слоя потенциал φ меняется экспоненциально. При малом значении потенциала (по абсолютной величине) эта зависимость выражается уравнением Гуи–Чепмена:

$$\varphi = \varphi_\delta e^{-\kappa x} \quad (4.4)$$

где φ_δ – потенциал диффузного слоя, В; x – расстояние от начала диффузной части ДЭС, м; κ – величина, обратная толщине диффузного слоя, м^{-1} .

За толщину диффузного слоя принимается расстояние $\lambda = \frac{1}{\kappa}$, на котором потенциал φ_δ уменьшается в e раз ($e \approx 2,7$).

В соответствии с теорией Гуи–Чепмена толщина диффузного слоя рассчитывается по соотношению:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{2F^2 I}} \quad (4.5)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; $F = 96500$ Кл/моль – постоянная Фарадея; $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ – ионная сила дисперсионной среды (c_i – концентрация i -го иона в моль/м³; z_i – заряд i -го иона).

Как видно из уравнения (4.5), на толщину диффузного слоя влияют температура, диэлектрическая проницаемость среды и ионная сила дисперсионной среды.

По теории Гуи–Чепмена может быть рассчитана и объёмная плотность заряда диффузного слоя ρ :

$$\rho = -\kappa^2 \varphi = -\frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} \varphi \quad (4.6)$$

Одной из важнейших особенностей дисперсных систем, частицы которых имеют ДЭС, является то, что в них могут наблюдаться электрокинетические явления. Различают четыре основных типа электрокинетических явлений.

1. Электрофорез – движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием электрического поля.

2. Электроосмос – движение дисперсионной среды в пористом теле под действием электрического поля.

3. Потенциал седиментации – возникновение разности потенциалов по высоте столба суспензии, содержащей оседающие частицы.

4. Потенциал течения (протекания) – возникновение разности потенциалов по толщине мембраны при протекании дисперсионной среды через поры мембраны за счёт перепада давления.

Движение фаз друг относительно друга приводит к разрыву ДЭС по плоскости скольжения (рис. 4.1). Потенциал ζ , соответствующий плоскости скольжения, называется электрокинетическим или дзета-потенциалом. В соответствии с уравнением Гуи–Чепмена, величина электрокинетического потенциала определяется потенциалом диффузного слоя φ_δ и его толщиной λ .

$$\zeta = \varphi_{x=l} = \varphi_\delta e^{-x/\lambda}, \quad (4.7)$$

где l – расстояние от слоя Гельмгольца до плоскости скольжения, м.

Таким образом, на величину ζ -потенциала влияют те же факторы, что и на толщину диффузной части ДЭС λ .

Для определения электрокинетического потенциала по экспериментальным данным электрофореза, вначале рассчитывают величину электрофоретической подвижности $u_{эф}$:

$$u_{\text{эф}} = \frac{a}{\tau E} = \frac{aL}{\tau V} \quad (4.8)$$

где a – расстояние, на которое сместились частицы дисперсной фазы за время τ , м; E – напряженность электрического поля, $\frac{\text{В}}{\text{м}}$; L – расстояние между электродами, м; V – приложенная разность потенциалов, В.

ζ -потенциал рассчитывают по уравнению Гельмгольца–Смолуховского для электрофореза:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot u_{\text{эф}} = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \frac{aL}{V\tau}, \quad (4.9)$$

где η – вязкость дисперсионной среды, Па·с; V – приложенная разность потенциалов, В; τ – время, с.

При проведении электроосмоса, рассчитывают электроосмотическую подвижность $u_{\text{ос}}$:

$$u_{\text{ос}} = \frac{\kappa V}{I}, \quad (4.10)$$

где κ – удельная электропроводность раствора, $\frac{\text{См}}{\text{м}}$; v – объёмная скорость переноса жидкости через мембрану, $\frac{\text{м}^3}{\text{с}}$; I – сила тока, А.

ζ -потенциал рассчитывают по уравнению Гельмгольца–Смолуховского для электроосмоса:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot u_{\text{ос}} = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \frac{\kappa V}{I} \quad (4.11)$$

Примеры решения задач

Пример 4.1. Рассчитайте толщину диффузного ионного слоя на поверхности частиц оксида цинка, находящихся в водном растворе нитрата натрия с концентрацией 30 мг/л. Относительная диэлектрическая проницаемость раствора при 298 К равна 78,2.

Решение:

Толщина диффузного ионного слоя рассчитывается по уравнению (4.5).

Для электролита NaNO_3 ионная сила равна:

$$I = \frac{1}{2}(c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2) = c$$

Рассчитаем концентрацию NaNO_3 в $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$:

$$c = \frac{30 \frac{\text{Г}}{\text{М}^3}}{85 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}} = 0,353 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}.$$

Следовательно, $I = c = 0,353 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$. Рассчитываем толщину λ :

$$\lambda = \sqrt{\frac{79,2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{М}} \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{(\text{МОЛЬ} \cdot \text{К})} \cdot 298 \text{ К}}{2 \cdot (96500 \frac{\text{Кл}}{\text{МОЛЬ}})^2 \cdot 0,353 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}}} = 1,625 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 16,25 \text{ нм}.$$

Пример 4.2. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц гидрозоля Fe_2O_3 по данным электрофореза: частицы за 50 мин сместились на 15 мм к катоду, разность потенциалов 100 В, расстояние между электродами 40 см. Диэлектрическая проницаемость среды 80, вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Решение:

По данным электрофореза электрокинетический потенциал рассчитывается по уравнению (4.9):

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} u_{\text{эф}} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{М}}} \cdot \frac{0,015 \text{ м} \cdot 0,40 \text{ м}}{3000 \text{ с} \cdot 100 \text{ В}} = 0,0279 \text{ В} = 27,9 \text{ мВ}.$$

Пример 4.3. Рассчитайте электрокинетический потенциал поверхности Al_2O_3 по данным электроосмоса: сила тока $3 \cdot 10^{-3}$ А, объёмная скорость переноса раствора хлорида калия 0,035 мл/с, удельная электропроводность

раствора $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ СМ} \cdot \text{м}^{-1}$, вязкость $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, относительная диэлектрическая проницаемость 80.

Решение:

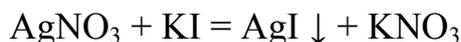
По данным электроосмоса электрокинетический потенциал рассчитывается по формуле (4.11):

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} u_{\text{эф}} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}} \cdot \frac{1,4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{СМ}}{\text{м}} \cdot 0,035 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{с}}}{3 \cdot 10^{-3} \text{ А}} = 0,228 \text{ В} = 228 \text{ мВ}$$

Пример 4.4. Золь AgI получен при добавлении 10 мл водного раствора иодида калия с концентрацией 0,04 моль/л к 7 мл водного раствора нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/л. Используя правило Фаянса–Панета, определите знак заряда образующихся частиц и предложите формулу образующегося ДЭС.

Решение:

При смешении растворов протекает реакция:



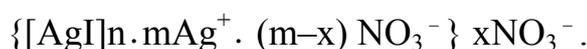
Количество нитрата серебра в исходном растворе равно:

$$v = c \cdot V = 0,04 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0,0004 \text{ моль};$$

Количество иодида калия в исходном растворе равно:

$$v = c \cdot V = 0,05 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 7 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0,00035 \text{ моль}.$$

Следовательно, нитрат серебра находится в избытке и, в соответствии с правилом Фаянса–Панета, потенциалопределяющими ионами будут являться ионы серебра, поверхность будет заряжена положительно, а формула образующегося ДЭС может иметь следующий вид:



Пример 4.5. Используя теорию Гуи–Чепмена для слабозаряженных поверхностей, оцените значение потенциала φ и объёмной плотности заряда ρ на расстоянии 10 нм от поверхности частицы. Дисперсионной средой является водный раствор NaCl с концентрацией $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, температура 293 К, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80, потенциал диффузного слоя 0,025 В.

Решение:

Потенциал φ на расстоянии x рассчитывается по уравнению Гуи–Чепмена (4.4).

Ионная сила для электролита NaCl равна:

$$I = \frac{1}{2} (c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2) = c = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/м}^3$$

По уравнению (4.5) рассчитываем толщину диффузного слоя λ :

$$\lambda = \sqrt{\frac{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}} \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})} \cdot 293 \text{ К}}{2 \cdot (96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}})^2 \cdot 0,04 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}}} = 4,81 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 48,1 \text{ нм}$$

Тогда величина κ равна:

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{4,81 \cdot 10^{-8} \text{ м}} = 2,08 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$

Следовательно,

$$\varphi = 0,025 \text{ В} \cdot e^{-2,08 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 0,0203 \text{ В}$$

Величину объёмной плотности заряда находим по уравнению (4.6):

$$\rho = -\kappa^2 \varphi = - (2,08 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1})^2 \cdot 0,0203 \text{ В} = -8,79 \cdot 10^{12} \frac{\text{В}}{\text{М}^2} = -8,79 \cdot 10^{12} \frac{\text{Кл}}{\text{М}^3}$$

Задачи

1. Рассчитайте электрофоретическую скорость передвижения частиц золя оксида меди (II) по следующим данным: ζ -потенциал частиц +36

мВ, расстояние между электродами 0,4 м, внешняя разность потенциала 110 В, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80.

2. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц золя оксида меди (II) по данным электрофореза: приложенная разность потенциалов 130 В, расстояние между электродами 35 см, смещение границы золя к катоду составило 32 мм за 50 мин. При температуре опыта, равной 286 К, вязкость дисперсионной (водной) среды $1,20 \cdot 10^{-3}$ Па·с и относительная диэлектрическая проницаемость 82,7.

3. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц гидрозоля CeO_2 в зависимости от pH дисперсионной среды по данным электрофореза при следующих условиях: напряжение 100 В, расстояние между электродами 25 см, вязкость дисперсионной (водной) среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 78,2, температура 298 К. Время проведения опыта 20 мин.

pH	2,3	4,2	6,5	8,2	10,0
Смещение границы к катоду, мм	6	4	-1	-5	-7

Постройте полученную зависимость $\zeta = f(\text{pH})$. Объясните полученные результаты.

4. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц гидрозоля $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (мольное соотношение Ce:Zr = 4:1) в зависимости от pH дисперсионной среды по данным электрофореза при следующих условиях: напряжение 120 В, расстояние между электродами 38 см, вязкость дисперсионной (водной) среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 78,2, температура 298 К. Время проведения опыта 25 мин.

pH	1,28	1,72	1,98	2,72	3,08
Смещение границы к катоду, мм	7	8	10,5	9	6

Постройте полученную зависимость $\zeta = f(\text{pH})$. Объясните полученные результаты.

5. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц гидрозоля $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (мольное соотношение $\text{Ce}:\text{Zr} = 1:4$) в зависимости от pH дисперсионной среды по данным электрофореза при следующих условиях: напряжение 130 В, расстояние между электродами 47 см, вязкость дисперсионной (водной) среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 78,2, температура 298 К. Время проведения опыта 60 мин.

pH	0,45	1,00	1,25	1,55	1,8
Смещение границы к катоду, мм	9	14	18	22	19

Постройте полученную зависимость $\zeta = f(\text{pH})$. Объясните полученные результаты.

6. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц SiO_2 , модифицированных Ag, в зависимости от pH дисперсионной среды по данным электрофореза при следующих условиях: напряжение 110 В, расстояние между электродами 30 см, вязкость дисперсионной (водной) среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 78,2, температура 298 К. Время проведения опыта 35 мин.

pH	5,5	7,5	9	10,5	11
Смещение границы к катоду, мм	14	15	-30	-35	-28

Постройте полученную зависимость $\zeta = f(\text{pH})$. Объясните полученные результаты.

7. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц гидрозоля SiO_2 в зависимости от pH дисперсионной среды по данным электрофореза при следующих условиях: напряжение 125 В, расстояние между электродами 45 см, вязкость дисперсионной (водной) среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относи-

тельная диэлектрическая проницаемость 78,2, температура 298 К. Время проведения опыта 30 мин.

pH	0,5	1,5	3,5	6	7,5
Смещение границы к катоду, мм	4	2	-10	-18	-25

Постройте полученную зависимость $\zeta = f(\text{pH})$. Объясните полученные результаты.

8. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц гидрозоля бемита AlOOH в зависимости от pH дисперсионной среды по данным электрофореза при следующих условиях: напряжение 120 В, расстояние между электродами 40 см, вязкость дисперсионной (водной) среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 78,2, температура 298 К. Время проведения опыта 40 мин.

pH	4	7	8	10	12
Смещение границы к катоду, мм	2	1,5	2,5	-1,5	-3,5

Постройте полученную зависимость $\zeta = f(\text{pH})$. Объясните полученные результаты.

9. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц гидрозоля Al_2O_3 в присутствии нитрата, сульфата и хлорида натрия в зависимости от pH дисперсионной среды по данным электрофореза при следующих условиях: напряжение 100 В, расстояние между электродами 50 см, вязкость дисперсионной (водной) среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 78,2, температура 298 К. Время проведения опыта 20 мин.

pH	2	4	6	9	11
Смещение границы к катоду (+) и аноду (-), мм:					
NaNO_3	+7	+14	+50	+28	-12
Na_2SO_4	-20	-25	-32	-39	-47
NaCl	+16	+20	+60	-14	-20

Постройте полученные зависимости $\zeta = f(\text{pH})$ для каждого электролита. Объясните полученные результаты.

10. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц гидрозоля бемита AlOOH в присутствии сульфата натрия с концентрацией 1 ммоль/л в зависимости от pH дисперсионной среды по данным электрофореза при следующих условиях: напряжение 100 В, расстояние между электродами 50 см, вязкость дисперсионной (водной) среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 78,2, температура 298 К. Время проведения опыта 20 мин.

pH	4	6	8	10	11
Смещение границы к катоду, мм	2,5	3,5	2	-4	-7

Постройте полученную зависимость $\zeta = f(\text{pH})$. Объясните полученные результаты.

11. Рассчитайте скорость движения частиц гидрозоля при электрофорезе. Значение электрокинетического потенциала частиц ζ и напряженность электрического поля E приведены в таблице. Диэлектрическую проницаемость среды примите равной 80, вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Вариант	Состав частиц	ζ , В	E , В/м
1	YOOH	25	250
2	AlOOH	22	350
3	CeO_2	40	300
4	$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	42	200

12. Частицы аэросила SiO_2 в водной среде при pH 6,2 имеют электрокинетический потенциал равный $-34,7 \cdot 10^{-3}$ В. На какое расстояние и к какому электроду сместятся частицы при электрофорезе за 30 мин, если

напряжение составляет 110 В, расстояние между электродами 25 см, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

13. Рассчитайте электрокинетический потенциал поверхности частиц по данным электроосмоса. Объёмная скорость переноса раствора через мембрану v , сила тока I и удельная электропроводность раствора κ даны в таблице. Вязкость раствора примите равной 10^{-3} Па·с, диэлектрическую проницаемость 80, температуру 20 °С.

Вариант	Материал мембраны	v , мл/с	$I \cdot 10^3$, А	$\kappa \cdot 10^2$, См/м
1	Al ₂ O ₃	0,02	2	1,2
2	CeO ₂	0,01	1,5	1,4
3	CeO ₂ -ZrO ₂	0,015	1,8	1,6
4	CuO	0,04	4	1,2

14. Рассчитайте скорость электроосмоса раствора хлорида натрия через корундовую диафрагму, если известно, что её электрокинетический потенциал равен 35 мВ, вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, диэлектрическая проницаемость среды 80, электропроводность раствора $2 \cdot 10^{-2}$ См/м, сила тока $2 \cdot 10^{-2}$ А.

15. Рассчитайте скорость электроосмоса раствора хлорида калия через корундовую диафрагму с нанесённым слоем оксида меди, если известно, что электрокинетический потенциал равен 37 мВ, вязкость раствора $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, диэлектрическая проницаемость 80 электропроводность раствора $2 \cdot 10^{-2}$ См/м, сила тока $4 \cdot 10^{-2}$ А.

16. Рассчитайте толщину диффузного ионного слоя λ у поверхности твёрдой пластинки, помещенной в водные растворы индифферентного электролита (хлорида натрия) с концентрацией: а) $1 \cdot 10^{-5}$; б) $1 \cdot 10^{-3}$; в) $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Относительную диэлектрическую проницаемость растворов при

293 К примите равной 80. Постройте график зависимости $\frac{\varphi}{\varphi_{\delta}}$ от расстояния, которое изменяется от λ до 5λ .

17. Рассчитайте толщину диффузного слоя λ на поверхности частиц УООН при 300 К в водном растворе, 1 л которого содержит 0,05 г хлорида натрия и 0,02 г сульфата натрия (индифферентные электролиты). Относительная диэлектрическая проницаемость раствора равна 76,5. Во сколько раз изменится λ , если раствор разбавить чистой водой в 2 раза?

18. Используя теорию Гуи–Чепмена для слабозаряженных поверхностей, оцените значение потенциала φ и объёмной плотности заряда ρ на расстоянии 15 нм от поверхности пластинки. Дисперсионной средой является водный раствор NaCl с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, температура 293 К, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80, потенциал поверхности $\varphi_0 \approx \varphi_{\delta} = 0,02$ В. Определите, во сколько раз изменятся φ и ρ , если расстояние увеличить в три раза.

19. Рассчитайте объёмную плотность заряда на границе диффузного слоя ρ_{δ} дисперсной фазы по следующим данным: потенциал диффузного слоя равен 0,03 В, дисперсионной средой является водный раствор KCl с концентрацией $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1, температура 293 К.

20. При смешении двух водных растворов электролитов образуется золь или суспензия. Объёмы растворов равны V_1 и V_2 , а концентрации растворенных веществ c_1 и c_2 соответственно. Используя правило Фаянса–Панета, определите знак заряда образующихся частиц и предложите формулу образующегося на частицах ДЭС. Данные для расчета приведены в таблице.

Вариант	Раствор 1			Раствор 2		
	Вещество	c_1	V_1 , мл	Вещество	c_2	V_2 , мл
1	BaCl ₂	0,1 моль/л	50	Na ₂ SO ₄	14,2 г/л	20
2	BaCl ₂	10,4 г/л	100	Na ₂ SO ₄	0,1 моль/л	100
3	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,01 моль/л	120	Na ₃ PO ₄	16,4 г/л	10
4	Al ₂ (SO ₄) ₃	17,1 г/л	30	Na ₃ PO ₄	0,05 моль/л	40
5	AgNO ₃	1,7 г/л	40	K ₂ S	0,02 моль/л	30
6	AgNO ₃	0,03 моль/л	200	K ₂ S	88,0 г/л	20
7	AgNO ₃	3,4 г/л	5	KBr	0,02 моль/л	50
8	AgNO ₃	0,02 моль/л	35	KBr	0,595 г/л	120
9	CuSO ₄	16 г/л	80	NaOH	0,4 моль/л	30
10	CuSO ₄	0,2 моль/л	60	NaOH	40 г/л	40
11	K ₂ CO ₃	27,6 г/л	30	BaCl ₂	0,04 моль/л	200
12	K ₂ CO ₃	0,3 моль/л	20	BaCl ₂	20,8 г/л	40
13	BaCl ₂	0,02 моль/л	100	Na ₃ PO ₄	1,64 г/л	200
14	BaCl ₂	10,4 г/л	10	Na ₃ PO ₄	0,16 моль/л	5
15	AlCl ₃	0,1 моль/л	40	K ₂ CO ₃	13,8 г/л	35
16	AlCl ₃	0,05 моль/л	30	K ₂ CO ₃	1,725 г/л	80
17	La(NO ₃) ₃	16,25 г/л	20	NaOH	0,1 моль/л	60
18	La(NO ₃) ₃	0,1 моль/л	50	NaOH	4 г/л	30

5. СВОЙСТВА ЛИОФИЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Гл. VI, с. 333-351 [1]

По агрегативной устойчивости все дисперсные системы делятся на термодинамически устойчивые – лиофильные, и термодинамически неустойчивые – лиофобные. Термодинамическая устойчивость лиофильных дисперсных систем обусловлена низким межфазным натяжением и, следовательно, малой поверхностной энергией. Эти системы образуются самопроизвольно.

Для лиофобных дисперсных систем характерна высокая поверхностная энергия, обусловленная слабым взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

П. А. Ребиндером и Е. Д. Щукиным был предложен критерий, называемый *критерием лиофильности*, позволяющий разграничивать лиофильные и лиофобные дисперсные системы:

$$\sigma_{кр} = \gamma \frac{k_B T}{a^2} \quad (5.1)$$

где $\sigma_{кр}$ – критическое межфазное натяжение (максимальное межфазное натяжение для лиофильной системы), мДж/м²; γ – безразмерный коэффициент; k_B – константа Больцмана, Дж/К; T – температура, К; a – определяющий размер частиц дисперсной фазы, м.

К лиофильным относятся дисперсные системы, для которых межфазное натяжение σ меньше, чем критическое межфазное натяжение $\sigma_{кр}$. Значения $\sigma_{кр}$ находятся в пределах от 10^{-4} до 1 мДж/м². Из критерия лиофильности Ребиндера–Щукина следует, что лиофильными могут быть только ультрамикроретерогенные системы.

Свойства лиофильных дисперсных систем могут проявлять растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ), некоторые золи, микроэмульсии, растворы полимеров и высокомолекулярных соединений.

Возможность перехода истинных растворов ПАВ в состояние дисперсной системы обусловлено дифильностью строения их молекул, т.е. наличием у них полярной и неполярной частей. Благодаря этому молекулы ПАВ способны ассоциировать в растворе, образуя частицы дисперсной фазы – мицеллы. Мицеллы возникают в растворе ПАВ при превышении определенной концентрации – критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Мицеллы, образующиеся при концентрации ПАВ, равной ККМ, как правило, имеют сферическую форму (рис. 5.1).

Размеры мицелл, а также число молекул ПАВ в составе одной мицеллы m (число ассоциации или агрегации) определяются природой ПАВ и природой (полярностью) растворителя.

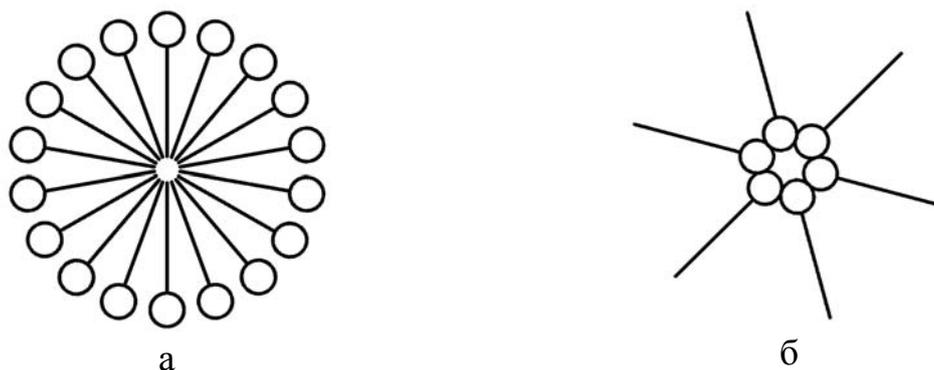


Рис. 5.1. Схематическое изображение мицеллы ПАВ в полярной (а) и неполярной (б) среде

Водорастворимые ПАВ делятся на неионогенные и ионогенные. К неионогенным ПАВ относятся вещества, которые не диссоциируют на ионы. Типичными примерами таких ПАВ являются оксиэтилированные спирты с общей формулой $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, а также оксиэтилированные алкилфенолы $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (n – число оксиэтиловых групп в молекуле ПАВ, R – углеводородный радикал).

Ионогенные ПАВ можно разделить на анионные, катионные и амфолитные (амфотерные). Анионные ПАВ диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона. К ним относятся соли карбоновых кислот RCOOMe , алкилсульфаты RSO_4Me , алкилсульфонаты RSO_3Me , алкиларилсульфонаты RArSO_4Me . Катионные ПАВ диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона. К катионным ПАВ относятся соли первичных, вторичных, третичных и четвертичных аммонийных оснований $[\text{RN}(\text{R}')_3]\text{Cl}$. Амфотерные ПАВ содержат одновременно основную группу (например, аминогруппу) и кислотную группу (например, карбоксильную группу) и в зависимости от условий могут образовывать как поверхностно-активные анионы, так и поверхностно-активные катионы.

При образовании мицелл в растворах ПАВ происходит резкое изменение их физико-химических свойств. На кривой зависимости свойство – концентрация ПАВ появляется излом (рис. 5.2), позволяющий определить величину ККМ.

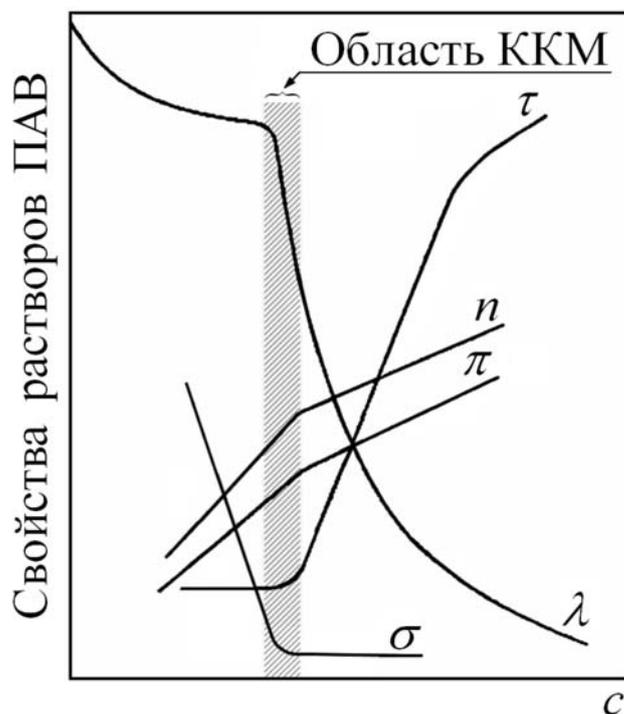


Рис. 5.2. Зависимость мутности τ , эквивалентной электропроводности λ , поверхностного натяжения σ , показателя преломления n , осмотического давления π раствора ионогенного ПАВ в воде от его концентрации

При концентрациях ниже ККМ ПАВ в растворах находится в молекулярном состоянии. При достижении ККМ устанавливается максимально возможная концентрация ПАВ в молекулярном состоянии, остальная часть ПАВ переходит в мицеллы. При дальнейшем росте концентрации ПАВ число мицелл растёт, число ассоциации m не изменяется, а увеличивается численная концентрация мицелл.

Примеры решения задач

Пример 5.1. По изотерме поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия, полученной при температуре 20 °С, определите значение ККМ и площадь s_0 , приходящуюся на одну молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела раствор–воздух.

c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²	c , ммоль/л	σ , мДж/м ²
0,005	72,2	0,5	64,7	6	41,0
0,01	72,0	1	59,6	7,5	38,9
0,05	71,8	2	52,9	8,5	38,8
0,1	71,2	3	48,2	10	38,8

Решение:

Для определения значения ККМ и s_0 строим график зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации $\sigma=f(\ln c)$. Концентрацию ПАВ в растворе выражаем в моль/м³ (рис. 5.3).

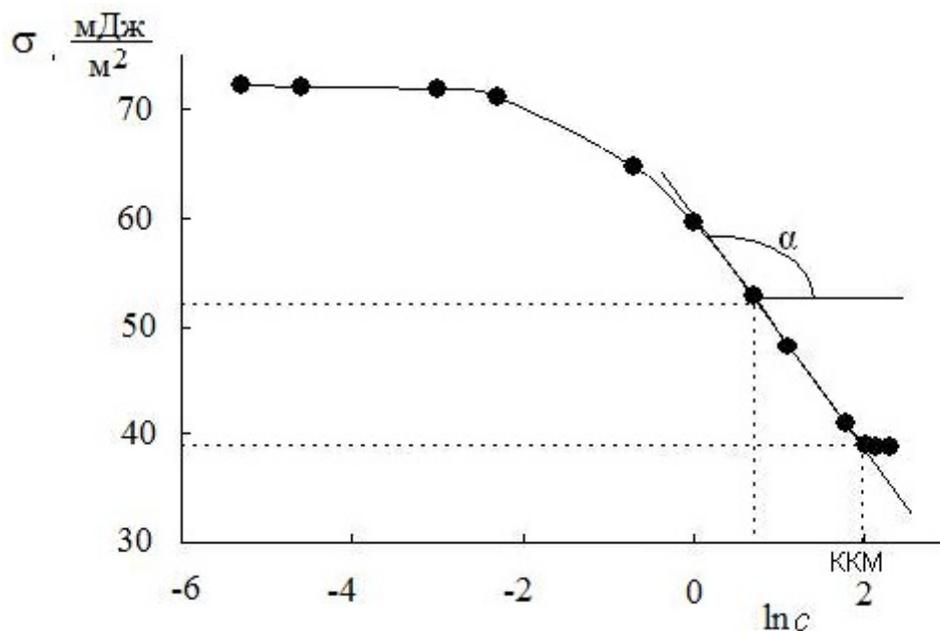


Рис. 5.3. Изотерма поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия в полулогарифмических координатах

По рис. 5.3 определяем концентрацию $c = \text{ККМ}$, при которой поверхностное натяжение достигает минимального значения и перестает изменяться. Для данного примера $\text{ККМ} = 7,39 \text{ моль/м}^3$. На линейном участке рис. 5.3, вблизи ККМ, производная $\frac{d\sigma}{d \ln c}$ является постоянной величиной, что, в соответствии с уравнением Гиббса (1.29), указывает на достижение максимального значения гиббсовской адсорбции Γ_{\max} . Так как для коллоидных ПАВ $A \approx \Gamma$, то величину Γ_{\max} можно приравнять емкости насыщенного мономолекулярного слоя A_{∞} , величина которой позволяет рассчитать значение площади, занимаемой одной молекулой ПАВ s_0 .

Таким образом, используя тангенс угла наклона линейного участка кривой на рис. 5.3, рассчитываем Γ_{\max} :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\max} &= -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln c} = -\frac{1}{RT} \cdot \text{tg}\alpha = \\ &= \frac{1}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 293 \text{ К}} \cdot \frac{31,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}}{2,92} = \\ &= 4,44 \cdot 10^{-6} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^2} \end{aligned}$$

а затем значение площади, занимаемой одной молекулой:

$$s_0 = \frac{1}{N_A \Gamma_{\max}} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 4,44 \cdot 10^{-6} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^2}} = 3,73 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 = 0,37 \text{ нм}^2$$

Пример 5.2. Для додецилсульфата натрия в водном растворе хлорида натрия экспериментально определено значение коэффициента диффузии мицелл $D = 1,145 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Определите радиус мицелл, число ассоциации m и мицеллярную массу $M_{\text{миц}}$, если при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ плотность чистого ПАВ составляет $1,15 \text{ г/см}^3$, а вязкость дисперсионной среды $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

Решение:

Для расчёта размеров сферических частиц, для которых известен коэффициент диффузии, может быть использовано уравнение Эйнштейна (3.7). С учётом этого уравнения рассчитываем радиус мицелл:

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 293 \text{ К}}{6 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot 1,145 \cdot 10^{-10} \frac{\text{м}}{\text{с}^2}} = 1,874 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1,87 \text{ нм}$$

Мицеллярную массу ПАВ $M_{\text{миц}}$ рассчитываем как произведение массы мицеллы m_0 на число Авогадро N_A :

$$\begin{aligned} M_{\text{миц}} &= m_0 N_A = V_0 \rho N_A = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A = \\ &= \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (1,874 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3 \cdot 1150 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 19,075 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

Число ассоциации m находим, разделив значение мицеллярной массы $M_{\text{миц}}$ на величину молярной массы ПАВ:

$$m = \frac{M_{\text{миц}}}{M_{\text{ПАВ}}} = \frac{19075 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{288 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 66,23 \approx 66$$

Задачи

1. По изотермам поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, измеренных при температуре 20 °С (см. таблицу), определите значение ККМ и площадь s_0 , приходящуюся на одну молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела раствор–воздух. Поверхностное натяжение воды примите равным 72,75 мДж/м².

№	C, ммоль/л	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,15	0,25	0,3	0,5	1	1,5	2	3	5	6	7	10
	ПАВ	σ , мДж/м ²																
1	Натрий додецил сульфат	72,2	-	72,2	71,8	71,8	-	-	-	64,7	59,6	-	52,9	48,2	41,0	38,9	38,8	38,8
2	Натрий 2-тридецилсульфат	72,3	71,8	71,8	70,3	69,3	-	-	-	59,8	54,4	-	48,2	43,5	38,3	-	-	38,0
3	Натрий 5-тетрадецилсульфат	72,3	72,3	71,7	66,4	63,8	-	-	-	52,6	47,0	42,7	40,3	-	37,6	-	-	37,5
4	Натрий 7-пентадецилсульфат	71,4	70,0	68,1	62,9	60,2	-	-	-	50,6	43,1	37,3	36,7	36,7	36,5	-	-	36,4
5	Натрий 2-гексадецилсульфат	71,8	69,9	65,0	57,7	49,5	44,6	40,5	39,0	37,1	37,4	-	37,0	36,9	37,1	-	-	-
6	Натрий 3-гексадецилсульфат	-	70,7	67,7	58,8	51,0	47,7	43,4	41,8	38,2	37,8	-	38,0	38,1	38,1	-	-	-
7	Натрий 4-гексадецилсульфат	71,6	66,2	65,7	55,8	51,2	48,0	44,5	42,8	38,2	35,8	-	36,2	36,0	36,0	-	-	-
8	Натрий 5-гексадецилсульфат	76,1	69,7	67,1	58,3	53,8	-	-	-	41,8	36,0	-	35,8	35,8	35,8	-	-	-
9	Натрий 6-гексадецилсульфат	71,7	69,8	67,5	55,4	54,5	51,7	-	46,2	42,5	35,2	33,2	33,0	33,2	33,2	-	-	-
10	Натрий 7-гексадецилсульфат	71,6	68,1	64,2	54,8	51,9	48,9	-	44,0	40,4	35,7	31,5	31,3	31,3	31,1	-	-	-
11	Натрий 8-гексадецилсульфат	72,2	67,4	64,1	55,6	53,0	49,9	-	45,1	41,4	36,7	-	31,2	29,8	29,7	-	-	-

2. По изотермам поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, измеренных при температуре 20 °С (см. таблицу) определите значение ККМ и площадь s_0 , приходящуюся на одну молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела раствор–воздух. Поверхностное натяжение воды примите равным 72,75 мДж/м².

с, ммоль/л	1	2	3
	σ раствора C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ Cl, мДж/м ²	σ раствора C ₁₄ H ₂₉ NH ₃ Cl, мДж/м ²	σ раствора C ₁₆ H ₃₃ NH ₃ Cl, мДж/м ²
<i>l</i>	2	3	4
0,02	-	-	58,0
0,04	-	-	52,8
0,06	-	-	49,2
0,10	64,2	61,3	45,8
0,125	63,0	59,7	43,8
0,16	61,8	58,3	41,9
0,20	60,8	57,0	39,7
0,25	59,8	56,1	37,0
0,32	59,0	55,0	34,5
0,40	57,7	53,7	32,0
0,50	56,8	51,8	29,4
0,63	55,5	49,7	28,5
0,80	54,1	47,4	28,0
1,00	52,8	45,0	28,0
1,25	51,3	42,1	-
1,60	49,8	38,4	-
2,0	48,2	35,4	-
2,5	46,5	32,2	-
3,0	44,8	29,8	-
4,0	41,5	29,7	-
6,3	36,0	29,7	-
8,0	33,0	-	-

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
10,0	30,1	-	-
12,5	27,8	-	-
15,0	27,8	-	-

3. Используя приведенные в таблице значения коэффициентов диффузии D мицелл ПАВ в водном растворе при 25 °С, рассчитайте диаметр мицелл, число ассоциации m и мицеллярную массу $M_{\text{миц}}$ ПАВ. Вязкость дисперсионной среды примите равной 0,89 мПа·с.

№	ПАВ	$D \cdot 10^{10}$, м ² /с	Плотность ПАВ, ρ , г/см ³
1	C ₁₁ H ₂₃ COONa	1,552	1,12
2	C ₁₃ H ₂₇ COONa	1,248	1,11
3	C ₁₅ H ₃₁ COONa	1,021	1,11
4	C ₁₇ H ₃₃ COONa	0,991	1,11
5	C ₁₇ H ₃₅ COONa	0,873	1,11
6	C ₈ H ₁₇ SO ₄ Na	2,104	1,15
7	C ₁₀ H ₂₁ SO ₄ Na	1,484	1,14
8	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	1,167	1,14
9	C ₁₄ H ₂₉ SO ₄ Na	0,991	1,14
10	C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ Cl	1,321	1,14
11	C ₁₄ H ₂₉ NH ₃ Cl	1,123	1,14
12	C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ H	1,224	1,05
13	C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₆ H	1,103	1,06
14	C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₈ H	1,056	1,05
15	C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₉ H	1,005	1,06
16	C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₂ H	0,904	1,05

6. АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Гл. VI, с. 314-326, 372-393 [1]

Лиофобные дисперсные системы обладают большим избытком поверхностной энергии G^s . Вследствие этого они термодинамически неустойчивы. Для таких систем характерны процессы снижения поверхностной энергии в результате самопроизвольного укрупнения частиц дисперсной фазы. Одним из таких процессов является коагуляция – слипание частиц. В то же время, лиофобные дисперсные системы могут быть агрегативно устойчивыми и не коагулировать в течение длительного времени. Устойчивость к коагуляции в таких случаях обеспечивается наличием на частицах поверхностных слоёв (сольватных, двойных электрических, адсорбционных). Образование этих слоёв приводит к снижению межфазного натяжения и созданию энергетического барьера, а дисперсная система становится кинетически устойчивой.

Кинетическая устойчивость лиофобных систем определяется скоростью коагуляции. В соответствии с теорией Смолуховского, общее число частиц v_Σ в единице объёма системы к моменту времени τ можно рассчитать по уравнению:

$$v_\Sigma = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau}, \quad (6.1)$$

где v_0 – число частиц в единице объёма в начальный момент времени (начальная численная концентрация), число частиц/м³; k – константа скорости коагуляции, м³/с.

Время θ , за которое число частиц уменьшается в 2 раза, называется временем половинной коагуляции. Из уравнения (6.1) при $\tau = \theta$ и $v_\Sigma = v_0/2$ следует, что время половинной коагуляции может быть рассчитано по следующему соотношению:

$$\theta = \frac{1}{v_0 k} \quad (6.2)$$

С учетом последнего соотношения уравнение (6.1) может быть записано следующим образом:

$$v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}} \quad (6.3)$$

Для расчётов времени половинной коагуляции, исходного числа частиц и константы скорости коагуляции, уравнение Смолуховского представляют в линейной форме:

$$\frac{v_0}{v_{\Sigma}} = 1 + \frac{\tau}{\theta} \quad (6.4)$$

или

$$\frac{1}{v_{\Sigma}} = \frac{1}{v_0} + k v_0 \tau \quad (6.5)$$

В процессе коагуляции одинарные первичные частицы образуют двойные, тройные и т.д. частицы (агрегаты). Их концентрацию можно рассчитать по общему уравнению:

$$v_m = \frac{v_0 \left(\frac{\tau}{\theta}\right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^{m+1}} \quad (6.6)$$

где v_m – концентрация агрегатов, содержащих m частиц; m – число частиц в агрегате.

Устойчивость лиофобных дисперсных систем количественно описывается теорией ДЛФО, согласно которой энергия взаимодействия $U(h)$ двух частиц как функция расстояния h между ними описывается уравнением:

$$U(h) = U_e(h) + U_m(h), \quad (6.7)$$

где U_e – энергия электростатического отталкивания, обусловленная ДЭС, Дж; U_m – энергия межмолекулярного притяжения, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса, Дж.

Энергия электростатического отталкивания двух слабозаряженных плоскопараллельных пластин (в Дж/м²) рассчитывается по уравнению:

$$U_e = 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa\varphi_\delta^2 \exp(-\kappa h), \quad (6.8)$$

а энергия их межмолекулярного притяжения по уравнению

$$U_m = -\frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (6.9)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; κ – величина, обратная толщине диффузной части ДЭС слоя; φ_δ – потенциал диффузной части ДЭС, В; A^* – константа Гамакера, Дж; h – расстояние между поверхностями пластин, м.

Для двух слабозаряженных сферических частиц радиусом r уравнения (6.8) и (6.9) принимают вид:

$$U_e = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r\varphi_\delta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (6.10)$$

$$U_m = -\frac{A^* r}{12h} \quad (6.11)$$

Вид зависимости потенциальной энергии от расстояния между частицами $U(h) = U_e(h) + U_m(h)$ позволяет делать предположения об агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Примеры решения задач

Пример 6.1. Рассчитайте время половинной коагуляции и константу скорости быстрой коагуляции, используя экспериментальные данные об изменении общего числа частиц при коагуляции лиофобной дисперсной системы в воде:

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

Рассчитайте и постройте кривые изменения концентрации одинарных и двойных частиц во времени.

Решение:

Для расчёта времени половинной коагуляции и константы скорости быстрой коагуляции используют уравнение Смолуховского в линейной форме (6.4).

Рассчитываем значения $\frac{v_0}{v_{\Sigma}}$:

$\tau, \text{с}$	0	7	15	20	28
$\frac{v_0}{v_{\Sigma}}$	1,00	1,33	1,62	1,93	2,27

По результатам расчета строят зависимость $\frac{v_0}{v_{\Sigma}}$ от времени τ (рис. 6.1).

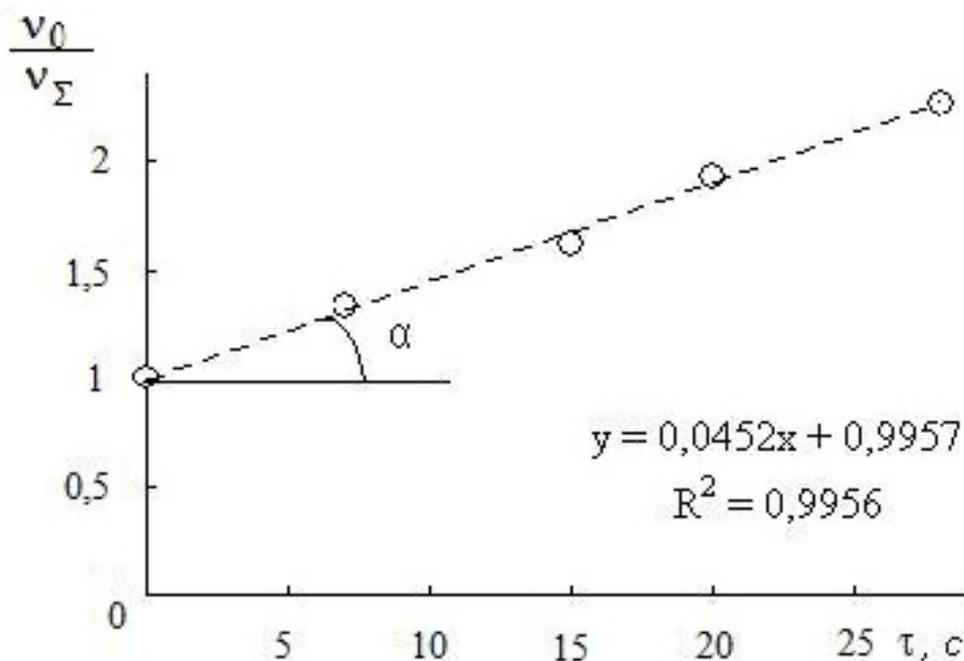


Рис. 6.1. К определению констант уравнения Смолуховского

Как видно из рисунка, экспериментальные данные соответствуют линейной зависимости, что указывает на применимость уравнения Смолуховского.

Из графика находим θ :

$$\theta = \text{ctg}\alpha = \frac{1}{0,0452} = 22,1 \text{ с}$$

Тогда константа скорости коагуляции (6.2):

$$k = \frac{1}{v_0 \theta} = \frac{1}{32,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3} \cdot 22,1 \text{ с}} = 1,405 \cdot 10^{-18} \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

Для того чтобы рассчитать число частиц каждого порядка (m -мерных) воспользуемся формулой (6.6). В качестве примера приведем расчеты для $\tau = 7 \text{ с}$.

Концентрация одинарных частиц ($m=1$):

$$v_1 = \frac{32,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3} \left(\frac{7 \text{ с}}{22,1 \text{ с}} \right)^0}{\left(1 + \frac{7 \text{ с}}{22,1 \text{ с}} \right)^2} = \frac{32,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3}}{1,734} = 18,6 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3}$$

Концентрация двойных частиц ($m=2$):

$$v_2 = \frac{32,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3} \left(\frac{7 \text{ с}}{22,1 \text{ с}} \right)^1}{\left(1 + \frac{7 \text{ с}}{22,1 \text{ с}} \right)^2} = \frac{32,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3} \cdot 0,317}{1,317^2} = 4,47 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3}$$

Аналогично рассчитывают число одинарных и двойных частиц для других промежутков времени. Результаты расчёта представлены в таблице:

$\tau, \text{ с}$	0	7	15	20	28
$\frac{\tau}{\theta}$	1,00	1,33	1,62	1,93	2,27
$v_1 \times 10^{-15}, \text{ част./м}^3$	32,2	18,6	11,42	8,87	6,27
$v_2 \times 10^{-15}, \text{ част./м}^3$	0	4,47	4,62	4,22	3,50

По результатам расчета строим зависимость v_1 и v_2 от времени τ (рис. 6.2).

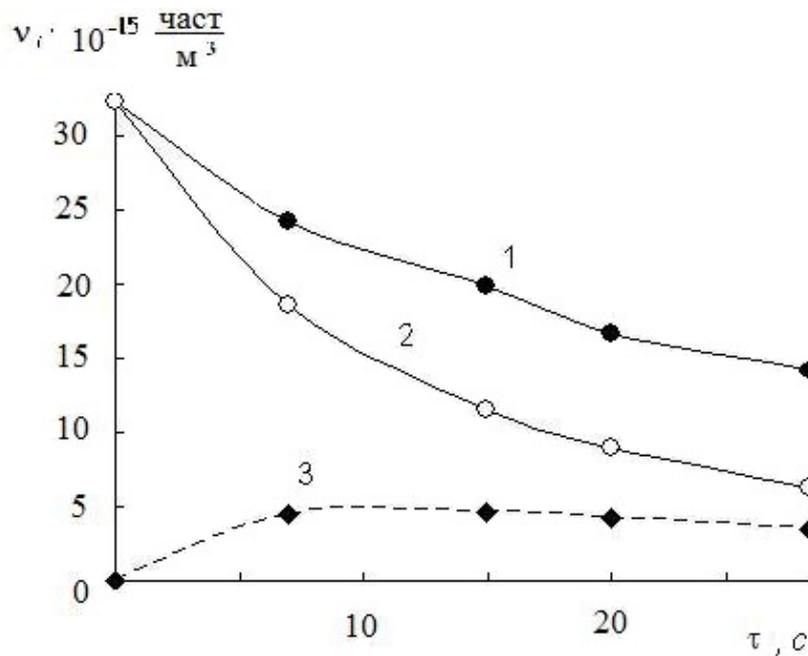


Рис. 6.2. Зависимость концентрации частиц от времени при коагуляции:

1 – суммарная концентрация частиц, v_{Σ} , 2 – концентрация первичных частиц, v_1 ,

3 – концентрация двойных частиц, v_2

Пример 6.2. Рассчитайте значения потенциальной энергии $U(h) = U_e(h) + U_m(h)$ взаимодействия двух сферических частиц радиусом 100 нм в водном растворе нитрата натрия и постройте зависимость энергии взаимодействия $U(h)$ от расстояния h между ними, которое изменяется от 1 до 50 нм. Константа Гамакера A^* равна $5 \cdot 10^{-20}$ Дж, потенциал диффузного слоя 25 мВ, концентрация нитрата натрия 0,6 ммоль/л. Относительную диэлектрическую проницаемость среды примите равной 80, температуру 293 К.

Решение:

Для сферических частиц энергия отталкивания рассчитывается по уравнению (6.10), а энергия притяжения – по уравнению (6.11). Следовательно:

$$U(h) = U_e(h) + U_m(h) = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r\phi_\delta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] - \frac{A^* r}{12h}.$$

Для расчёта энергии электростатического отталкивания необходимо предварительно рассчитать величину κ по уравнению (4.5):

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon\epsilon_0 RT}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}})^2 \cdot 0,6 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}} \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 293 \text{ К}}} = 1,34 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$$

В качестве примера, приведём расчёт энергии взаимодействия частиц для расстояния $h = 2$ нм:

$$U_e = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r\phi_\delta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] = 2 \cdot 3,14 \cdot 80 \cdot 8,85^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}} \cdot 200 \cdot 10^{-9} \text{ м} \times \\ \times (0,025 \text{ В})^2 \ln\left[1 + e^{-(1,34 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1} \cdot 2 \cdot 10^{-9} \text{ м})}\right] = 3,17 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$U_m = -\frac{A^* r}{12h} = -\frac{5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \cdot 200 \cdot 10^{-9} \text{ м}}{12 \cdot 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = -4,17 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$U = U_e + U_m = 3,17 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} - 4,17 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,00 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Аналогично рассчитываем энергию взаимодействия частиц для других расстояний между ними и выражаем её в единицах $k_B T$ (произведение $k_B T$ характеризует кинетическую энергию двух сталкивающихся частиц):

h , нм	$U_m \times 10^{20}$, Дж	$U_e \times 10^{20}$, Дж	$U \times 10^{20}$, Дж	$U_m/(k_B T)$	$U_e/(k_B T)$	$U/(k_B T)$
1	-83,33	34,92	-48,41	-206,10	86,37	-119,73
2	-41,67	31,57	-10,10	-103,05	78,07	-24,98
3	-27,78	28,46	0,68	-68,70	70,38	1,69
4	-20,83	25,59	4,76	-51,25	63,29	11,77
5	-16,67	22,95	6,29	-41,22	56,77	15,55
7	-11,90	18,34	6,34	-29,44	45,37	15,93
10	-8,33	12,11	4,58	-20,61	31,93	11,32
15	-5,56	6,97	1,42	-13,74	17,25	3,51
20	-4,17	3,68	-0,49	-10,30	9,09	-1,21
30	-2,78	0,99	-1,79	-6,87	2,44	-4,43
40	-2,08	0,26	-1,82	-5,15	0,64	-4,51
50	-1,67	0,07	-1,60	-4,12	0,17	-3,95

По данным приведенных расчетов строим графики зависимостей U_e , U_m и U от h (рис. 6.3).

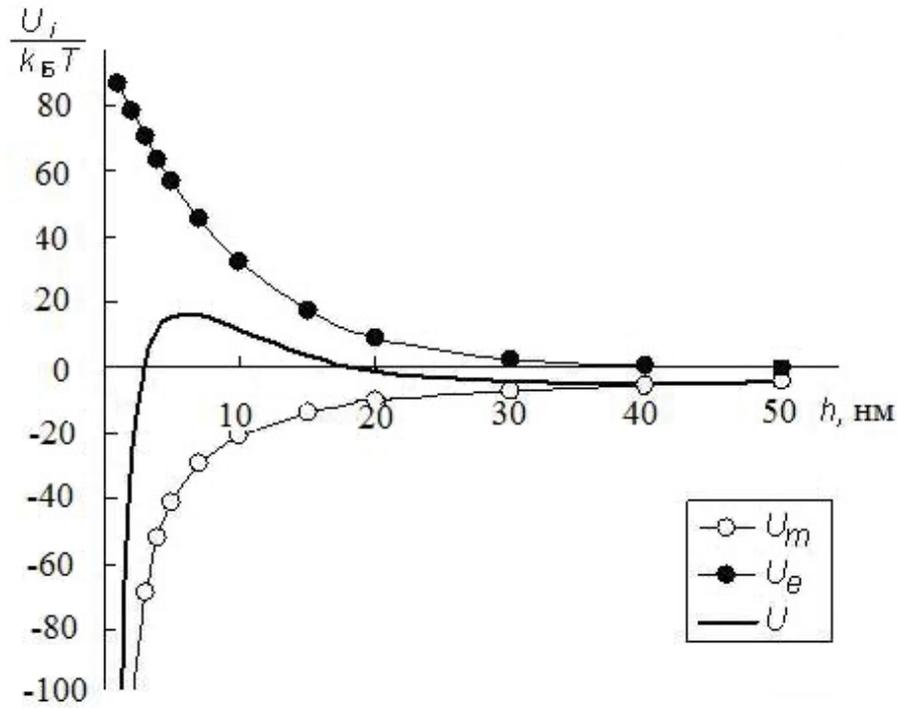


Рис. 6.3. Зависимость энергии взаимодействия двух сферических частиц от расстояния между ними

Пример 6.3. Рассчитайте потенциальную энергию взаимодействия двух плоскопараллельных пластин $U(h) = U_e(h) + U_m(h)$ в водном растворе нитрата натрия и постройте зависимость энергии взаимодействия от расстояния h между ними, которое изменяется от 5 до 50 нм. Константа Гамакера $A^* = 20 \cdot 10^{-20}$ Дж, потенциал диффузного слоя 30 мВ, концентрация нитрата натрия 0,4 ммоль/л. Относительную диэлектрическую проницаемость среды примите равной 80, температуру 293 К.

Решение:

Для плоскопараллельных пластин энергия притяжения U_m рассчитывается по уравнению (6.9), а энергия отталкивания U_e по уравнению (6.8). Следовательно:

$$U(h) = U_e(h) + U_m(h) = 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa\varphi_\delta^2 \exp(-\kappa h) - \frac{A^*}{12\pi h^2}$$

Расчет проводится по аналогии с примером 6.2:

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2F^2I}{\varepsilon\varepsilon_0RT}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}})^2 \cdot 0,4 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}} \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 293 \text{ К}}} = 6,58 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$

Для расстояния $h = 7 \text{ нм}$:

$$U_e = 2 \cdot 80 \cdot 8,85^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}} \cdot 6,57 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} \exp(-6,57 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} \cdot 7 \cdot 10^{-9} \text{ м}) = 3,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

$$U_m = -\frac{5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}}{12 \cdot 3,14 \cdot (7 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2} = -2,71 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

$$U = U_e + U_m = (-2,71 + 3,67) \cdot 10^{-5} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = 0,96 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

Рассчитываем энергию взаимодействия частиц для других расстояний:

$h, \text{ нм}$	$U_m \times 10^6, \text{ Дж/м}^2$	$U_e \times 10^6, \text{ Дж/м}^2$	$U \times 10^6, \text{ Дж/м}^2$
5	-53,08	41,84	-11,22
7	-27,08	36,68	9,60
10	-13,37	30,11	16,86
15	-5,90	21,67	15,77
20	-3,31	15,60	12,29
30	-1,47	8,08	6,61
40	-0,83	4,18	3,55
50	-0,53	2,17	1,64

По данным приведенных расчётов строим графики зависимостей U_e , U_m и U от h (рис. 6.3).

Задачи

1. Рассчитайте и постройте кривую изменения суммарного числа частиц золя во времени. Концентрация золя c , радиус частиц r и их плотность ρ приведены в таблице. Вязкость дисперсионной среды η примите равной 10^{-3} Па·с, температуру 293 К. Расчёт проведите для 60, 120, 240, 360, 480 и 600 с.

Вариант	Состав частиц	c , г/л	r , нм	ρ , г/см ³
1	SiO ₂	20	25	2,2
2	CeO ₂	3,5	30	7,2
3	ZrO ₂	50	20	5,5
4	CuO	1,5	100	6,4
5	ZnO	2	65	5,6
6	Y ₂ O ₃	30	70	4,8
7	La ₂ O ₃	5	80	6,5
8	AlOОН	15	30	3,7
9	TiO ₂	10	20	4,3

2. Рассчитайте и постройте кривые зависимостей численной концентрации первичных (одинарных), двойных и тройных частиц от времени быстрой коагуляции гидрозолей, используя данные об изменении общей концентрации частиц ν_{Σ} в процессе коагуляции.

τ , с	$\nu_{\Sigma} \cdot 10^{-15}$, част./м ³								
	Вариант								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	44,0	4,40	30,0	16,7	0,61	5,3	12,8	0,53	1,28
10	37,2	3,30	22,0	9,3	0,57	4,6	11,0	0,46	1,10
50	20,6	2,06	15,5	7,3	0,48	3,9	9,3	0,39	0,93
100	11,6	1,55	12,4	6,2	0,39	3,3	8,0	0,33	0,80
250	7,0	0,80	7,0	4,0	0,30	3,0	6,1	0,30	0,61
350	4,6	0,60	5,5	3,1	0,22	2,0	4,8	0,20	0,48
500	3,2	0,43	4,0	2,4	0,18	1,7	4,0	0,17	0,40

3. Рассчитайте время половинной коагуляции θ и константу скорости коагуляции k частиц гидрозоля по экспериментальным данным о кинетике коагуляции, которые приведены в таблице. Вязкость дисперсионной среды гидрозоля примите равной 1 мПа·с, температуру 20 °С.

τ, c	$\nu_{\Sigma} \cdot 10^{-12}, \text{ част./л}$								
	Вариант								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	52,8	67,2	30,0	12,5	42,76	8,15	7,42	0,91	0,85
50	27,2	40,0	15,5	7,0	25,45	7,00	6,44	0,79	0,80
100	11,2	26,6	12,4	5,5	16,93	5,92	5,46	0,66	0,67
250	4,0	20,0	7,0	4,7	12,73	5,09	4,62	0,57	0,55
350	2,4	16,0	5,5	3,0	10,18	3,88	4,20	0,44	0,42
500	1,6	8,8	4,0	2,3	5,60	3,05	2,80	0,34	0,31

4. Рассчитайте суммарную концентрацию частиц ν_{Σ} в дисперсных системах, содержащих частицы радиусом 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5 и 10 мкм, через 1 и 10 мин от начала коагуляции. Постройте зависимости ν_{Σ} от радиуса частиц. Массовая концентрация дисперсной системы c и плотность частиц ρ приведены в таблице. Вязкость дисперсионной среды η примите равной 10^{-3} Па·с, температуру 293 К.

Вариант	Состав частиц	$c, \text{ г/л}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
1	SiO ₂	30	2,2
2	CeO ₂	3	7,2
3	ZrO ₂	40	5,5
4	CuO	1	6,4
5	ZnO	2,5	5,6
6	Y ₂ O ₃	25	4,8
7	La ₂ O ₃	4	6,5
8	AlOOH	12	3,7
9	TiO ₂	20	4,3

5. Рассчитайте значения потенциальной энергии $U(h) = U_e(h) + U_m(h)$ взаимодействия двух плоскопараллельных пластин в водном растворе нитрата натрия и постройте зависимость энергии взаимодействия от расстояния h между ними, которое изменяется от 5 до 50 нм. Константа Гамакера A^* , потенциал диффузного слоя φ_δ и концентрация нитрата натрия c приведены в таблице. Относительную диэлектрическую проницаемость среды примите равной 80, температуру 293 К.

Вариант	Состав пластин	$A^* \cdot 10^{20}$, Дж	φ_δ , мВ	c , ммоль/л
1а	SiO ₂	0,8	30	0,5
1б			25	2,0
1в			29	2,5
2а	CeO ₂	3,5	15	0,10
2б			25	0,25
2в			30	0,40
3а	ZrO ₂	8,8	40	0,4
3б			30	0,8
3в			20	1,2
4а	Al ₂ O ₃	4,0	10	0,1
4б			18	0,3
4в			22	0,5
5а	ZnO	2,0	15	0,25
5б			13	0,75
5в			10	1,25
6а	Y ₂ O ₃	3,5	17	0,25
6б			19	0,50
6в			23	1,00
7а	MgO	3,2	10	0,3
7б			15	0,5
7в			20	0,6
8а	AlOOH	5,0	15	0,2
8б			20	0,4
8в			23	0,7
9а	TiO ₂	6,0	17	0,2
9б			20	1,2
9в			30	2,2

6. Рассчитайте значения потенциальной энергии $U(h) = U_e(h) + U_m(h)$ взаимодействия двух сферических частиц радиусом r в водном растворе нитрата натрия и постройте зависимость энергии от расстояния h между ними, которое изменяется от 5 до 50 нм. Константа Гамакера A^* , потенциал диффузного слоя φ_δ и концентрация нитрата натрия c приведены в таблице. Относительную диэлектрическую проницаемость среды примите равной 80, температуру 293 К.

Вариант	Состав частиц	$A^* \cdot 10^{20}$, Дж	r , нм	φ_δ , мВ	c , ммоль/л
1а	SiO ₂	0,8	5	30	0,5
1б				25	2,0
1в				29	2,5
2а	CeO ₂	3,5	50	15	0,10
2б				25	0,25
2в				30	0,40
3а	ZrO ₂	8,8	20	40	0,4
3б				30	0,8
3в				20	1,2
4а	Al ₂ O ₃	4,0	50	10	0,1
4б				18	0,3
4в				22	0,5
5а	ZnO	2,0	40	15	0,25
5б				13	0,75
5в				10	1,25
6а	Y ₂ O ₃	3,5	75	17	0,25
6б				19	0,50
6в				23	1,00
7а	MgO	3,2	200	10	0,3
7б				15	0,5
7в				20	0,6
8а	AlOOH	5,0	150	15	0,2
8б				20	0,4
8в				23	0,7
9а	TiO ₂	6,0	35	17	0,2
9б				20	1,2
9в				30	2,2

7. Рассчитайте и постройте зависимости потенциальной энергии взаимодействия $U(h) = U_e(h) + U_m(h)$ двух сферических частиц от расстояния h между ними. Состав частиц, константы Гамакера A^* , потенциалы диффузных слоев частиц φ_δ , радиусы частиц r , концентрации одновалентного электролита c в дисперсионной среде гидрозоля приведены в таблице. Расчет проведите для различных расстояний между частицами в интервале от 1 до 50 нм. Относительную диэлектрическую проницаемость среды примите равной 80, температура 293 К.

По результатам расчёта определите, при какой из предложенных концентраций электролита наблюдается быстрая коагуляция гидрозоля.

Вариант	Состав частиц	$A^* \cdot 10^{20}$, Дж	r , нм	φ_δ , мВ	c , ммоль/л
1	SiO ₂	0,9	40	25	10 70 130
2	CeO ₂	9,0	35	25	0,1 1 5
3	CuO	2,0	100	17	1 5 20
4	YOOH	3,5	70	18	2 5 20
5	LaOOH	4,0	80	21	3 10 50
6	AlOOH	1,5	15	24	40 70 100

7. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Гл. VII, с. 406-437 [1]

Реология – наука о деформации и течении материальных систем под действием механических напряжений. При деформации (течении) систем, в том числе дисперсных, выявляются их реологические (структурно-механические) свойства. Реологические свойства дисперсных систем, такие как прочность, упругость, пластичность и вязкость, зависят от наличия или отсутствия структуры в дисперсной системе, а также от типа структуры.

Основные реологические свойства определяют из измеренных зависимостей деформации γ и/или скорости деформации $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$ от величины приложенного механического напряжения P (при исследовании дисперсных систем чаще всего используется напряжение сдвига).

Важнейшим свойством жидкообразных дисперсных систем, которые текут при любых механических напряжениях, является вязкость η . Зависимость $\dot{\gamma} = f(P)$, представленная графически, называется кривой течения.

Одним из методов определения реологических свойств, в частности вязкости, является капиллярная вискозиметрия, которая используется для систем с относительно невысокой вязкостью. Метод основан на определении времени вытекания фиксированного объёма жидкости через капилляр с известными геометрическими параметрами. При стационарном ламинарном режиме, течение жидкости через капилляр подчиняется уравнению Гагена–Пуазейля:

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta l}, \quad (7.1)$$

где V – объём жидкости, протекающей через капилляр, м³; r – радиус капилляра, м; l – длина капилляра, м; Δp – разность давлений на концах ка-

пилляра, Па; η – динамическая вязкость жидкости, Па·с; τ – время, за которое вытекает жидкость объемом V , с.

В случае таких дисперсных систем, как лиозоли, растворы высокомолекулярных соединений (и в некоторых других случаях), кроме динамической вязкости, используют ещё ряд параметров, которые рассчитываются с использованием динамической вязкости. В частности, относительная вязкость $\eta_{\text{отн}}$ определяется как отношение вязкости раствора (или золя) к вязкости чистого растворителя (дисперсионной среды):

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (7.2)$$

Удельная вязкость $\eta_{\text{уд}}$ представляет собой приращение вязкости за счёт растворённого вещества (дисперсной фазы), отнесенное к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1. \quad (7.3)$$

Приведённую вязкость $\eta_{\text{пр}}$ определяют как отношение удельной вязкости к концентрации растворённого вещества (дисперсной фазы):

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}. \quad (7.4)$$

Дисперсные системы, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига (скорости деформации), называются ньютоновскими. Течение таких систем подчиняется уравнению Ньютона:

$$P = \eta \dot{\gamma} \quad (7.5)$$

К ньютоновским системам относятся многие жидкости, растворы, а также агрегативно устойчивые дисперсные системы с невысокой концентрацией дисперсной фазы, в том числе растворы полимеров.

Для разбавленных дисперсных систем влияние концентрации дисперсной фазы (концентрации частиц) на вязкость системы выражается уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\varphi) \quad \text{или} \quad \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{уд}} = \alpha\varphi, \quad (7.6)$$

где η – вязкость дисперсной системы, Па·с; η_0 – вязкость дисперсионной среды, Па·с; α – коэффициент формы частиц (для сферических частиц $\alpha=2,5$); φ – объёмная доля (объёмная концентрация) дисперсной фазы.

При наличии на поверхности частиц поверхностных слоёв (двойной электрический слой, сольватные и адсорбционные слои), толщина которых сопоставима с размерами частиц, даже для разбавленных систем (например, лиозолей), наблюдается отклонение от уравнения Эйнштейна. В этом случае, уравнение (7.6) можно представить следующим образом:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\varphi_{ef}) = \eta_0 \left[1 + \alpha(\varphi + \varphi_s) \right], \quad (7.7)$$

где $\varphi_{ef} = \varphi + \varphi_s$ – эффективная объёмная концентрация дисперсной фазы (с учётом поверхностных слоёв); φ_s – вклад в объёмную долю дисперсной фазы поверхностных слоёв частиц.

Если известны значения φ и φ_{ef} , то из их отношения можно оценить толщину поверхностных слоёв δ . В частности, в случае, если частицы дисперсной фазы являются сферическими, это отношение равно:

$$\frac{\varphi_{ef}}{\varphi} = \frac{n \cdot \left(\frac{4}{3}\right) \pi (r + \delta)^3}{n \cdot \left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3} = \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3$$

или

$$\delta = r \left[\left(\frac{\varphi_{ef}}{\varphi} \right)^{1/3} - 1 \right], \quad (7.8)$$

где δ – толщина поверхностных слоёв, м; r – радиус частиц дисперсной фазы без учёта поверхностного слоя, м.

Удельная вязкость растворов полимеров не является линейной функцией концентрации, как это предсказывает уравнение Эйнштейна (7.6). В этом случае используются другие уравнения, в частности, уравнение Хаггинса, которое для разбавленных растворов имеет следующий вид:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c, \quad (7.9)$$

где k' – вискозиметрическая константа Хаггинса; $[\eta]$ – характеристическая вязкость, которая рассчитывается из зависимости приведённой вязкости $\eta_{\text{пр}}$ от концентрации раствора полимера:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}. \quad (7.10)$$

Данные о вязкости разбавленных растворов полимеров используются для определения их молекулярной массы. В частности, для растворов гибкоцепных полимеров уравнение Марка–Хаувинка позволяет рассчитать значение средневязкостной молекулярной массы полимера M_{η} по величине характеристической вязкости:

$$[\eta] = KM_{\eta}^a, \quad (7.11)$$

где K и a – константы для растворов исследуемого гомологического ряда полимерных соединений в данном растворителе при постоянной температуре.

С увеличением концентрации дисперсной фазы растёт взаимодействие между частицами и начинают наблюдаться отклонения от уравнения Эйнштейна (7.6). При этом вязкость системы начинает зависеть от напряжения сдвига (скорости течения). Для таких систем не выполняется и

уравнение Ньютона (7.5). Поэтому их называют неньютоновскими (дисперсными) системами.

В агрегативно неустойчивых дисперсных системах (лиофобные системы) в результате коагуляции между частицами могут образовываться контакты. При достаточно высокой концентрации частиц образование контактов между ними ведёт к формированию трёхмерной структуры в объёме дисперсной системы. Структурированные дисперсные системы также относятся к неньютоновским.

Если частицы взаимодействуют друг с другом через прослойку дисперсионной среды (во втором минимуме потенциальной кривой взаимодействия частиц), то такой тип контактов называется коагуляционным, а образующиеся структуры – коагуляционно-тиксотропными. Для дисперсных систем с коагуляционно-тиксотропной структурой кривые течения и зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига имеют сложный характер. Типичные кривые приведены на рис. 7.1.

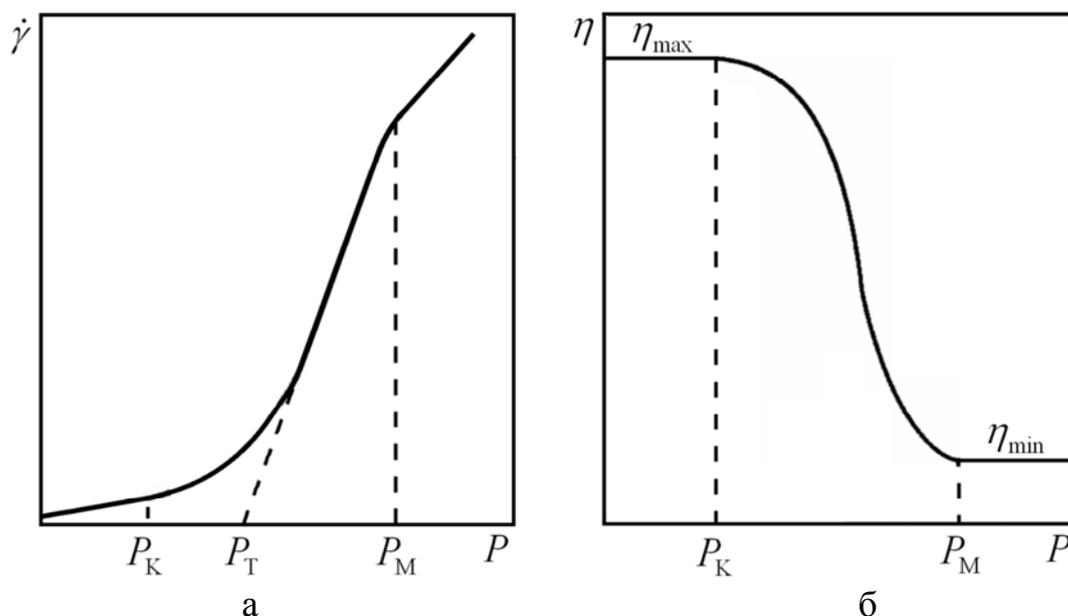


Рис. 7.1. Зависимость скорости деформации (а) и эффективной вязкости (б) жидкообразной дисперсной системы с коагуляционно-тиксотропной структурой от напряжения сдвига

На этих зависимостях можно выделить три участка. При малых величинах напряжения сдвига (при $P < P_K$) на кривой течения $\dot{\gamma} = f(P)$ наблюдается линейный участок, т.е. система ведёт себя как ньютоновская жидкость с максимально высокой вязкостью (рис. 7.1а). Такое поведение системы обусловлено тем, что при малых скоростях течения структура хотя и разрушается, но успевает восстанавливаться. Это явление называется тиксотропией (самопроизвольное восстановление структуры после её механического разрушения).

Начиная с напряжения сдвига $P = P_K$, из-за роста скорости течения структура восстанавливаться не успевает и это ведёт к падению вязкости. При $P = P_M$ структура полностью разрушается, после чего система представляет собой ньютоновскую жидкость с минимальной вязкостью (рис. 7.1б). При этом, в соответствии с уравнением Ньютона (7.5), участок кривой течения при $P > P_M$ становится линейным (рис. 7.1а).

Важной характеристикой структурированной системы этого типа является предел текучести по Бингаму P_T . Его находят экстраполяцией линейного участка ($P_K < P < P_M$) кривой течения до пересечения с осью абсцисс (рис. 7.1а). Этот линейный участок описывается уравнением Бингама:

$$P = P_T + \eta^* \dot{\gamma} \quad (7.12)$$

где η^* – пластическая вязкость, Па·с.

Величина предела текучести P_T зависит от числа и прочности межчастичных контактов, поэтому она используется в качестве характеристики прочности коагуляционно-тиксотропных структур.

Примеры решения задач

Пример 7.1. Рассчитайте толщину гидратных оболочек δ золя Al_2O_3 , если известно, что при концентрации 12 мас. % золь является ньютоновской жидкостью с вязкостью $\eta = 1,18$ мПа·с. Радиус частиц золя равен 10 нм. Плотность частиц дисперсной фазы примите равной 4 г/см^3 , плотность дисперсионной среды 1 г/см^3 , вязкость дисперсионной среды $1,0$ мПа·с, коэффициент формы частиц $2,5$.

Решение:

Для расчёта объёмной доли дисперсной фазы, включающей гидратные оболочки частиц, используем уравнение Эйнштейна (7.7):

$$\varphi_{ef} = \frac{\eta - \eta_0}{\alpha \eta_0} = \frac{1,18 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}}{2,5 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}} = 0,072$$

Объёмная доля дисперсной фазы без гидратных оболочек равна:

$$\varphi = \frac{\frac{c_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho}}{\frac{c_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho} + \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_0}} = \frac{\frac{0,12}{4000 \text{ кг/м}^3}}{\frac{0,12}{4000 \text{ кг/м}^3} + \frac{0,88}{1000 \text{ кг/м}^3}} = 0,033,$$

где $c_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ и $c_{\text{H}_2\text{O}}$ – массовые доли оксида алюминия и воды, соответственно.

Используя уравнение (7.8), рассчитаем толщину гидратных оболочек:

$$\delta = r \left[\left(\frac{\varphi_{ef}}{\varphi} \right)^{1/3} - 1 \right] = 10 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot \left[\left(\frac{0,072}{0,033} \right)^{1/3} - 1 \right] = 2,97 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,97 \text{ нм}$$

Пример 7.2. При измерении вязкости растворов полистирола в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

Концентрация раствора, г/л	0,0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Время истечения раствора, с	97,6	115,51	120,2	124,5	129,9	134,9

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведённой вязкости растворов. Определите характеристическую вязкость и вискозиметрическую константу Хаггинса.

Решение:

В соответствии с уравнением Гагена–Пуазейля (7.1) динамическая вязкость прямо пропорциональна времени истечения раствора. Тогда при близких значениях плотностей раствора полимера и растворителя можно записать:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \cdot \tau}{\rho_0 \cdot \tau_0} \approx \frac{\tau}{\tau_0}.$$

В качестве примера проведём расчёты для концентрации 1,70 г/л. Относительная вязкость (7.2) равна:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{115,51 \text{ с}}{97,6 \text{ с}} = 1,1835.$$

Удельная вязкость раствора определяется по уравнению (7.3):

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1 = 1,1835 - 1 = 0,1835.$$

Приведённая вязкость рассчитывается по уравнению (7.4):

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = \frac{0,1835}{1,70 \frac{\text{г}}{\text{л}}} = 0,108 \frac{\text{л}}{\text{г}}.$$

Результаты расчетов относительной, удельной и приведённой вязкостей для всех концентраций приведены в таблице:

c , г/л	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
$\eta_{\text{отн}}$	1,179	1,231	1,276	1,330	1,382
$\eta_{\text{уд}}$	0,179	0,231	0,276	0,330	0,382
$\eta_{\text{пр}}$, л/г	0,108	0,109	0,110	0,111	0,112

Для определения констант уравнения Хаггинса (характеристическая вязкость и вискозиметрическая константа), строим график зависимости приведённой вязкости от концентрации полимера (рис. 7.2).

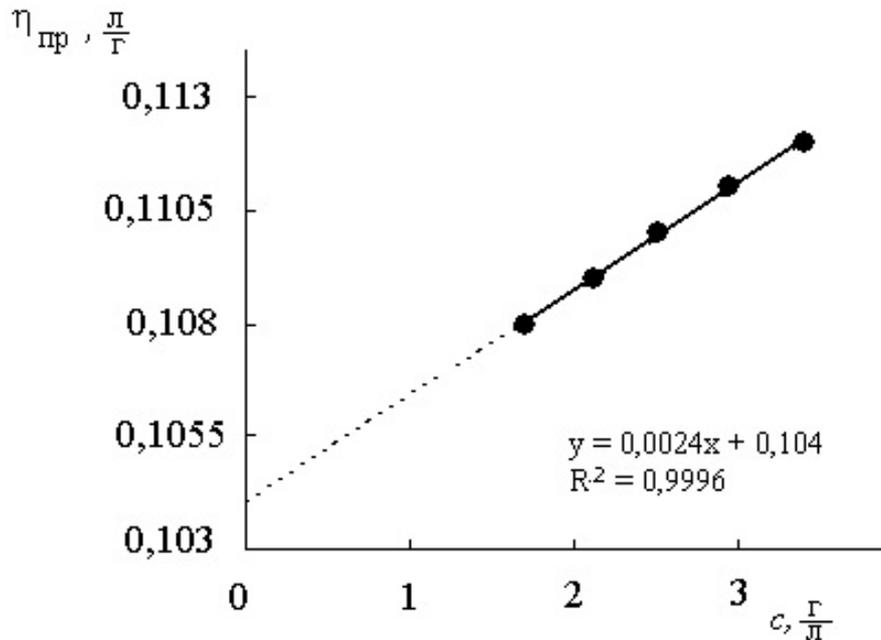


Рис. 7.2. Зависимость приведённой вязкости от концентрации полистирола в растворах толуола

Экстраполируя зависимость рис. 7.2 на нулевую концентрацию, определяем значение характеристической вязкости:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = 0,104 \frac{\text{д}}{\text{г}}.$$

Вискозиметрическую константу Хаггинса k' находим по тангенсу угла наклона прямой:

$$\text{tg}\alpha = k' \cdot [\eta]^2 = 0,0024$$

$$k' = \frac{0,0024}{0,104^2} = 0,2218.$$

Задачи

1. Рассчитайте вязкость 50 мас. % водного раствора глицерина, если при приложении к нему напряжения 18 Н/м^2 скорость деформации составит $3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

2. Рассчитайте вязкость 70 мас. % водного раствора серной кислоты, если при приложении к нему напряжения 13 Н/м^2 скорость деформации составит $2,7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

3. Рассчитайте массовую концентрацию гидрозоля диоксида церия CeO_2 , если известно, что его вязкость на 5 % больше вязкости дисперсионной среды. Частицы золя имеют сферическую форму, их плотность составляет $7,2 \text{ г/см}^3$. Плотность воды примите равной $1,0 \text{ г/см}^3$.

4. Определите вязкость гидрозоля оксигидроксида лантана LaOOH , если концентрация дисперсной фазы составляет а) 2 мас. %; б) 4 об. %. Частицы имеют сферическую форму, их плотность составляет $5,7 \text{ г/см}^3$. Плотность воды примите равной $1,0 \text{ г/см}^3$.

5. По экспериментальным данным, полученным для структурированной дисперсной системы, постройте кривую течения, а также рассчитайте и постройте зависимость вязкости от напряжения сдвига.

Напряжение сдвига P , Н/м^2	10	15	20	25
Скорость деформации $\dot{\gamma} \cdot 10^{-3}$, с^{-1}	1,20	1,81	2,45	3,10

6. Рассчитайте толщину гидратных оболочек частиц гидрозоля SiO_2 , если экспериментально установлено, что вязкость 15 мас. % золя составляет $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, а диаметр частиц равен 20 нм. Частицы золя имеют сферическую форму, их плотность составляет $2,7 \text{ г/см}^3$. Плотность воды примите равной $1,0 \text{ г/см}^3$, вязкость 1 мПа·с.

7. Рассчитайте толщину гидратных оболочек частиц золя CeO_2 , если экспериментально установлено, что вязкость 7 мас. % золя составляет

$1,15 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а диаметр частиц равен 16 нм. Частицы золя имеют сферическую форму, их плотность составляет $7,7 \text{ г/см}^3$. Плотность воды примите равной $1,0 \text{ г/см}^3$, вязкость $1,0 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

8. Используя приведенные ниже экспериментальные данные, полученные с помощью капиллярного вискозиметра для гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (соотношение 4:1), проверьте применимость уравнения Эйнштейна и рассчитайте толщину поверхностных слоёв. Плотность сферических частиц дисперсной фазы составляет $7,0 \text{ г/см}^3$, плотность дисперсионной среды $1,0 \text{ г/см}^3$. Размер частиц примите равным 10 нм, вязкость дисперсионной среды $1,0 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Концентрация золя, мас. %	Вязкость золя, мПа·с
2,5	1,03
4,2	1,05
5,1	1,07
6,4	1,10

9. Используя приведённые ниже экспериментальные данные, полученные с помощью капиллярного вискозиметра для гидрозолей смеси $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (соотношение 1:4), проверьте применимость уравнения Эйнштейна и рассчитайте толщину поверхностных слоёв. Плотность сферических частиц дисперсной фазы составляет $6,7 \text{ г/см}^3$, плотность дисперсионной среды $1,0 \text{ г/см}^3$. Размер частиц примите равным 25 нм, вязкость дисперсионной среды $1,0 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Концентрация золя, мас. %	Вязкость золя, мПа·с
1,36	1,028
1,70	1,034
3,00	1,051
4,07	1,067
4,86	1,084
5,53	1,106
7,00	1,138

10. Сопоставьте графически значения вязкости гидрозолей диоксида кремния с диаметром частиц d , рассчитанные по уравнению Эйнштейна, с экспериментально найденными значениями:

$c_{ТВ}$, мас. %	10	15	20	30	40
η , мПа·с, при $d=5,9$ нм	1,10	1,17	1,30	1,83	2,72
η , мПа·с, при $d=21,0$ нм	1,10	1,15	1,24	1,48	1,82

Определите концентрации золя, при которых начинается отклонение от уравнения Эйнштейна. Сделайте выводы о влиянии размера частиц на эти отклонения. Плотность частиц SiO_2 составляет $2,7 \text{ г/см}^3$, плотность дисперсионной среды $1,0 \text{ г/см}^3$. Вязкость дисперсионной среды примите равной $1,0 \text{ мПа·с}$, а коэффициент формы частиц $2,5$.

11. Гидрозоли смеси $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ получены методом пептизации осадка при повышенных температурах. По приведённым в таблице экспериментальным данным постройте зависимость приведённой вязкости от концентрации золя и оцените влияние времени термообработки на реологические характеристики зольей.

Концентрация золя, мас. %	Приведённая вязкость (мас. %)⁻¹ в зависимости от времени термообработки зольей				
	0 часов	0,5 часа	1 час	1,5 часа	4 часа
0,15	0,0750	0,0480	0,0230	0,0160	0,0090
0,30	0,0280	0,0180	0,0140	0,0090	0,0060
0,40	0,0130	0,0080	0,0080	0,0060	0,0045
0,50	0,0075	0,0050	0,0045	0,0045	0,0040
0,60	0,0070	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040
0,70	0,0072	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040
0,80	0,0075	0,0045	0,0045	0,0045	0,0040

12. При смешении двух гидрозолей диоксида церия CeO_2 с разными величинами рН дисперсионной среды (2 и 10) вязкость полученной дисперсной системы резко повышается. По приведённым в таблице экспери-

ментальным данным постройте кривые течения и по этим кривым определите пределы текучести по Бингаму.

С увеличением нагрузки		С уменьшением нагрузки	
Напряжение сдвига P , Н/м ²	Скорость деформации, $\dot{\gamma}$, с ⁻¹	Напряжение сдвига P , Н/м ²	Скорость деформации, $\dot{\gamma}$, с ⁻¹
18	10	10	8
22	11	15	20
25	13	30	180
30	20	38	240
40	50	55	410
52	180	78	780
58	250	130	1300
76	400		
90	700		
130	1300		

13. При исследовании водных растворов гидроксипропилцеллюлозы (ГЭЦ) на ротационном вискозиметре были получены следующие данные:

Скорость деформации, $\dot{\gamma}$, с ⁻¹	Напряжение сдвига P , Н/м ² , при следующих концентрациях (мас. %) ГЭЦ:				
	0,7 %	1,0 %	1,2 %	1,5 %	1,7 %
3,0	6,62	9,27	33,10	62,89	148,35
5,4	11,58	16,55	54,62	99,30	193,64
9,0	16,55	26,48	79,44	139,02	271,42
16,2	26,48	41,38	117,51	200,25	364,30
27,0	36,41	59,58	162,19	274,73	474,00
48,6	54,62	92,68	231,70	347,60	616,20
81,0	77,78	131,74	304,52	442,40	774,21
145,8	117,51	192,31	379,20	584,60	979,60
243,0	162,19	260,49	489,81	726,81	1200,80
437,0	233,35	341,28	692,10	948,00	1485,2
729,0	311,14	442,40	790,05	1153,40	1769,60
1312,0	395,05	568,80	995,40	1437,80	2148,80

Постройте кривые течения, определите пределы текучести по Бингаму и постройте график зависимости величины предела текучести от концентрации ГЭЦ.

14. При исследовании водных растворов гидроксипропилацетата (ГЭЦ) на ротационном вискозиметре были получены следующие данные:

Скорость деформации, $\dot{\gamma}$, с^{-1}	Напряжение сдвига P , Н/м^2 , при следующих концентрациях (мас. %) ГЭЦ:				
	2,0 %	2,2 %	2,5 %	2,7 %	3,0 %
3,0	95,2	220,2	339,2	352,4	374,8
5,4	142,8	330,2	499,8	500,2	541,4
9,0	214,2	455,4	679,6	689,4	709,2
16,2	312,3	620,5	886,5	920,4	945,6
27,0	425,4	797,8	1122,9	1140,2	1182,0
48,6	571,2	1093,4	1477,5	1490,6	1507,1
81,0	709,2	1300,2	1832,1	1900,1	1950,3
145,8	916,1	1654,8	2304,9	2410,1	2452,6
243,0	1122,9	2009,4	2718,6	2800,2	2895,9
437,0	1418,4	2423,1	3280,1	3310,5	3457,4
729,0	1713,9	2866,4	3634,6	3840,6	4018,8
1312,0	2098,1	3250,4	4166,5	4452,4	4609,8

Постройте кривые течения, определите пределы текучести по Бингаму и построьте график зависимости величины предела текучести от концентрации ГЭЦ.

15. Течение суспензии бентонитовой глины (12 мас. %) в исследуемом интервале нагрузок описывается уравнением Бингама для вязкопластичного тела. Постройте кривую течения суспензии, определите предел текучести и пластическую вязкость, используя данные:

Напряжение сдвига P , Н/м^2	20	25	30	35	40
Скорость деформации, $\dot{\gamma}$, с^{-1}	250	480	710	940	1100

16. По приведённым в таблице экспериментальным данным постройте зависимости приведённой вязкости от концентрации гидрозоля $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и проанализируйте их. Там, где возможно, определите вискозиметрическую константу Хаггинса.

Концентрация золя, мас. %	Приведённая вязкость (мас. %)⁻¹ в присутствии электролитов			
	без электролита	0,3 моль/л NaNO₃	0,5 моль/л NaNO₃	5,0 ммоль/л Na₂SO₄
0,50	0,07784	0,06200	0,03800	0,008
0,65	0,06295	0,05400	0,03400	0,01
0,80	0,04366	0,04000	0,02800	0,011
1,00	0,33930	0,03200	0,02200	0,0125
1,36	0,01908	0,01850	0,01800	0,0155
1,70	0,01879	0,01750	0,01700	0,02
3,00	0,01630	0,01600	0,01600	0,0325

17. С помощью капиллярного вискозиметра измерена вязкость гидрозолей CeO₂-ZrO₂ при соотношении оксидов 4:1. По приведённым в таблице экспериментальным данным постройте зависимости приведённой вязкости от концентрации золя и проанализируйте их. Там, где возможно, определите вискозиметрическую константу Хаггинса.

Концентрация золя, мас. %	Приведённая вязкость (мас. %)⁻¹ в присутствии электролитов			
	без электролита	0,3 моль/л NaNO₃	0,5 моль/л NaNO₃	5,0 ммоль/л Na₂SO₄
0,2	0,09481	0,04000	0,02800	0,006
0,42	0,04040	0,03000	0,02500	0,0075
1,00	0,02096	0,01500	0,01200	0,01
1,70	0,01585	0,01000	0,0100	0,0125
2,50	0,01158	0,01000	0,0100	0,015
4,20	0,01141	0,01000	0,0100	0,02
5,50	0,01331	0,01000	0,0100	0,025

18. При измерении вязкости растворов полиизопрена в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

Концентрация c , г/л	0	1,41	1,94	2,59	3,24	3,89
Время истечения раствора τ , с	171,5	216,1	234,0	257,3	282,6	308,1

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведённой вязкости растворов. Определите характеристическую вязкость и вискозиметрическую константу Хаггинса.

19. При помощи капиллярного вискозиметра была измерена вязкость растворов полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде в отсутствии и в присутствии электролита. Постройте зависимости приведённой вязкости от концентрации растворов и по этим данным определите величины характеристической вязкости и вискозиметрической константы Хаггинса.

Без электролита		С электролитом	
Концентрация (ПАН), мг/мл	Приведённая вязкость, мл/мг	Концентрация (ПАН), мг/мл	Приведённая вязкость, мл/мг
10,4	0,519	11,4	0,350
6,9	0,426	7,6	0,270
4,6	0,362	5,1	0,229
3,1	0,330	3,4	0,220
2,1	0,310	2,3	0,227
1,4	0,290	1,5	0,252
0,9	0,270	1,0	0,270
-	-	0,5	0,290

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

В таблицах приложений 1 и 2 приведены две части индивидуальных заданий в форме определённого набора задач. В первом столбце таблиц указан номер варианта задания, а в первой строке – номер раздела, из которого следует выбрать указанные номера задач. Возле номера задачи в скобках (если они есть) приводится номер решаемого варианта этой задачи.

В таблице приложения 1 содержатся задачи из первого и второго разделов пособия, а в таблице приложения 2 – задачи из разделов 3-7 пособия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – 3-е изд., стереотипное, испр. Перепеч. с изд. 1989 г. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 464 с.

2. *Щукин Е. Д.* Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. - 5-е изд., испр. - М. : Высш. школа, 2007. – 444 с.

3. *Назаров В. В.* Практикум и задачник по коллоидной химии / В. В. Назаров, А. С. Гродский, А. Ф. Моргунов, Н. А. Шабанова, А. Ф. Кривощепов, А. Ю. Колосов; под ред. В. В. Назарова, А. С. Гродского. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.

Все критические замечания и пожелания читателей будут приняты авторами с благодарностью.

e-mail: Жилина Ольга Викторовна ozhilina@muctr.ru

Назаров Виктор Васильевич nazarov@muctr.ru

Индивидуальные задания. Часть 1

Вариант	Задачи из раздела 1							Задачи из раздела 2			
1	1(1)	5(1)	13(1)	15(1)	18(1)	20(1)	22	3	9(1)	14	22
2	1(2)	5(2)	13(2)	15(2)	18(2)	20(2)	23	4	9(2)	15	23(1)
3	1(3)	5(3)	13(3)	15(3)	18(3)	20(3)	24	5(1)	9(3)	16	23(2)
4	1(4)	5(4)	13(4)	15(4)	18(4)	20(4)	25	5(2)	9(4)	17	23(3)
5	1(5)	5(5)	13(5)	15(5)	18(5)	20(5)	26	5(3)	9(5)	18	23(4)
6	2(1)	5(6)	13(6)	15(6)	18(6)	20(6)	27	5(4)	10	19	23(5)
7	2(2)	5(7)	13(7)	15(7)	18(7)	21(1)	28	5(5)	11(1)	20	23(6)
8	2(3)	5(8)	13(8)	15(8)	18(8)	21(2)	29	6(1)	11(2)	21(1)	24(1)
9	2(4)	5(9)	13(9)	15(9)	18(9)	21(3)	30	6(2)	12(1)	21(2)	24(2)
10	2(5)	5(10)	13(10)	15(10)	18(10)	21(4)	31	6(3)	12(2)	21(3)	24(3)
11	3	5(11)	13(11)	15(11)	18(11)	21(5)	32	7	13(1)	21(4)	24(4)
12	4(1)	5(12)	13(12)	15(12)	18(12)	21(6)	33	8	13(2)	14	24(5)
13	6(1)	5(13)	13(13)	16(1)	19(1)	20(1)	34	3	9(1)	15	22
14	6(2)	7	14(1)	16(2)	19(2)	20(2)	22	4	9(2)	16	23(1)
15	6(3)	8	14(2)	16(3)	19(3)	20(3)	23	5(1)	9(3)	17	23(2)
16	6(4)	9	14(3)	16(4)	19(4)	20(4)	24	5(2)	9(4)	18	23(3)
17	6(5)	10	14(4)	16(5)	19(5)	20(5)	25	5(3)	9(5)	19	23(4)
18	6(6)	11	14(5)	16(6)	19(6)	20(6)	26	5(4)	10	20	23(5)
19	6(7)	12	14(6)	16(7)	19(7)	21(1)	27	5(5)	11(1)	21(1)	23(6)
20	6(8)	5(1)	14(7)	16(8)	19(8)	21(2)	28	6(1)	11(2)	21(2)	24(1)
21	6(9)	5(2)	14(8)	16(9)	19(9)	21(3)	29	6(2)	12(1)	21(3)	24(2)
22	6(10)	5(3)	14(9)	16(10)	19(10)	21(4)	30	6(3)	12(2)	21(4)	24(3)
23	6(11)	5(4)	14(10)	16(11)	19(11)	21(5)	31	7	13(1)	14	24(4)
24	6(12)	5(5)	14(11)	16(12)	19(12)	21(6)	32	8	13(2)	15	24(5)
25	6(13)	5(6)	14(12)	15(10)	18(1)	20(1)	33	3	9(1)	16	23(1)

Индивидуальные задания. Часть 2

Вариант	Задачи из раздела 3			Задачи из раздела 4		Задачи из раздела 5		Задачи из раздела 6		Задачи из раздела 7
1	1(1)	4(1)	9(1)	1	16	1(1)	3(1)	1(1)	5(1)	1
2	1(2)	4(2)	9(2)	2	17	1(2)	3(2)	1(2)	5(2)	2
3	1(3)	4(3)	9(3)	3	18	1(3)	3(3)	1(3)	5(3)	3
4	1(4)	4(4)	9(4)	4	19	1(4)	3(4)	1(4)	5(4)	4
5	1(5)	4(5)	10(1)	5	20(1)	1(5)	3(5)	1(5)	5(5)	5
6	2(1)	5(1)	10(2)	6	20(2)	1(6)	3(6)	1(6)	5(6)	6
7	2(2)	5(2)	10(3)	7	20(3)	1(7)	3(7)	1(7)	5(7)	7
8	2(3)	5(3)	10(4)	8	20(4)	1(8)	3(8)	1(8)	5(8)	8
9	2(4)	5(4)	11(1)	9	20(5)	1(9)	3(9)	1(9)	5(9)	9
10	2(5)	5(5)	11(2)	10	20(6)	1(10)	3(10)	2(1)	6(1)	10
11	3(1)	6(1)	11(4)	11(1)	20(7)	1(11)	3(11)	2(2)	6(2)	11
12	3(2)	6(2)	9(1)	11(2)	20(8)	2(1)	3(12)	2(3)	6(3)	12
13	3(3)	6(3)	9(2)	11(3)	20(9)	2(2)	3(13)	2(4)	6(4)	13
14	3(4)	6(4)	9(3)	11(4)	20(10)	2(3)	3(14)	2(5)	6(5)	14
15	3(5)	6(5)	9(4)	12	20(11)	1(1)	3(15)	2(6)	6(6)	15
16	2(1)	7(1)	10(1)	13(1)	20(12)	1(2)	3(16)	2(7)	6(7)	16
17	2(2)	7(2)	10(2)	13(2)	20(13)	1(3)	3(1)	2(8)	6(8)	17
18	2(3)	7(3)	10(3)	13(3)	20(14)	1(4)	3(2)	2(9)	6(9)	18
19	2(4)	7(4)	10(4)	13(4)	20(15)	1(5)	3(3)	3(1)	7(1)	19
20	2(5)	7(5)	11(1)	14	20(16)	1(6)	3(4)	3(2)	7(2)	12
21	3(1)	4(1)	11(2)	15	20(17)	1(7)	3(5)	3(3)	7(3)	13
22	3(2)	4(2)	11(4)	13(1)	20(18)	1(8)	3(6)	3(4)	7(4)	14
23	3(3)	4(3)	10(1)	13(2)	17	1(9)	3(7)	3(5)	7(5)	16
24	3(4)	6(1)	10(2)	13(3)	18	1(10)	3(8)	3(6)	7(6)	17
25	3(5)	6(2)	10(3)	13(4)	19	1(11)		3(7)	7(7)	18

**Поверхностное натяжение (σ), динамическая вязкость (η) и плотность (ρ) воды
при различных температурах**

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma,$ мДж/м ²	$\eta,$ мПа·с	$\rho,$ кг/м ³	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma,$ мДж/м ²	$\eta,$ мПа·с	$\rho,$ кг/м ³	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma,$ мДж/м ²	$\eta,$ мПа·с	$\rho,$ кг/м ³
0	75,62	1,792	999,87	18	73,05	1,056	998,62	28	71,47	0,836	996,26
5	74,90	1,519	999,99	19	72,90	1,030	998,43	29	71,31	0,818	995,97
10	74,22	1,308	999,73	20	72,75	1,002	998,23	30	71,15	0,801	995,67
11	74,07	1,271	999,60	21	72,60	0,981	998,02	35	70,35	0,723	994,06
12	73,92	1,236	999,50	22	72,44	0,958	997,80	40	69,55	0,656	992,24
13	73,78	1,203	999,40	23	72,28	0,936	997,56	45	68,73	0,600	990,25
14	73,64	1,171	999,25	24	72,12	0,914	997,32	50	67,90	0,550	988,07
15	73,48	1,140	999,13	25	71,96	0,894	997,07	55	67,05	0,506	985,73
16	73,34	1,111	998,97	26	71,80	0,874	998,81	60	66,17	0,470	983,24
17	73,20	1,083	998,80	27	71,64	0,855	996,54	70	64,41	0,406	977,80

Учебное издание

ГАВРИЛОВА Наталья Николаевна

ЖИЛИНА Ольга Викторовна

КИЕНСКАЯ Карина Игоревна

НАЗАРОВ Виктор Васильевич

ЯРОВАЯ Оксана Викторовна

Сборник задач по коллоидной химии

Редактор Н. А. Заходякина

Подписано в печать 10.12.09. Формат 60x84 1/16.

Усл.печ.л. 7,56. Уч.-изд.л. 5,49. Тираж 100. Заказ

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра:

125047 Москва, Миусская пл., 9