

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

Бугульминский филиал

## **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

*Учебно-методическое пособие*

Казань 2017

УДК  
ББК

**Составитель:** К.т.н , доц.     Э.М. Хасаншина

**Рецензент:** Макарова Т.П., к.п.н., доцент каф. «Физики и химии» АГНИ

**Коллоидная химия** / Э.М. Хасаншина. Казань: Редакционно-издательский цент «Школа», 2017 – с. 48.

Учебно-методическое пособие «Коллоидная химия» предназначено для обучающихся по очной и заочной формам обучения.

В учебно-методическом пособии даны общие положения и примеры решения задач по коллоидной химии.

*Печатается по решению методической комиссии  
БФ ФГБОУ ВО «КНИТУ»*

© Э.М. Хасаншина  
© РИЦ «Школа», 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| 1. Понятие о коллоидах .....   | 4  |
| 2. Дисперсные системы .....  | 5  |
| 2.1. Классификация дисперсных систем по величине<br>частиц дисперсной фазы ..... | 5  |
| 2.2. Классификация дисперсных систем по агрегатному<br>состоянию .....           | 7  |
| 3. Методы получения коллоидных растворов .....                                   | 8  |
| 3.1. Дисперсионные методы .....  | 8  |
| 3.2. Конденсационные методы .....  | 9  |
| 4. Строение коллоидных частиц .....  | 12 |
| 5. Электрофорез и электроосмос .....   | 18 |
| 6. Очистка коллоидных растворов.....   | 19 |
| 6.1. Диализ .....  | 19 |
| 6.2. Ультрафильтрация.....   | 20 |
| 7. Молекулярно – кинетические свойства лиофобных коллоидов...22                  |    |
| 7.1. Броуновское движение .....  | 22 |
| 7. 2. Седиментация .....   | 24 |
| 7. 3. Вязкость.....  | 27 |
| 7.4. Осмотическое давление .....   | 28 |
| 8. Оптические свойства лиофобных коллоидов.....                                  | 29 |
| 8.1. Светорассеяние .....  | 29 |
| 8.2. Ультрамикроскопические исследования .....                                   | 31 |
| 8.3.Нефелометрические измерения.....   | 31 |
| 8.4. Поглощение света.....   | 33 |
| 9. Примеры решения задач на дисперсные системы .....                             | 33 |
| 10. Поверхностные явления и адсорбция .....                                      | 38 |
| 11. Примеры решения задач.....   | 40 |
| Список литературы .....  | 48 |

## 1. ПОНЯТИЕ О КОЛЛОИДАХ

В 1845 году химик Франческо Сельми, исследуя свойства различных растворов, заметил, что биологические жидкости – сыворотка и плазма крови, лимфа и другие – резко отличаются по своим свойствам от обычных истинных растворов и поэтому такие жидкости были им названы **псевдорастворами**.

Дальнейшие исследования в этом направлении, проводившиеся с 1861 года английским ученым Томасом Грэмом, показали, что одни вещества, быстро диффундирующие и проходящие через растительные и животные мембраны, легко кристаллизуются, другие же обладают малой способностью к диффузии, не проходят через мембраны и не кристаллизуются, а образуют аморфные осадки. Первые Грэм назвал **кристаллоидами**, а вторые – **коллоидами** (от греческого слова *kolla* – клей и *idos* – вид) или клееподобными веществами.

Против такого строгого разделения химических веществ возражал профессор Киевского университета И.Г. Борщов (1869г.) и высказал предположение о наличии определенных сходств между указанными веществами, в частности в строении кристаллических решеток. Это положение было, затем подтверждено исследованиями русского ученого Веймарна. Он доказал, что одно и то же вещество в зависимости от условий может проявлять свойства коллоидов или кристаллоидов; так, например, раствор мыла в воде обладает свойствами коллоида, а мыло, растворимое в спирте, проявляет свойства истинных растворов. Точно так же кристаллические соли, например, поваренная соль, растворимая в воде, дает истинный раствор, а в бензоле – коллоидный раствор. В настоящее время любое вещество можно получить в коллоидном состоянии.

Д.И. Менделеев полагал, что любое вещество в зависимости от условий и природы среды, может проявлять свойства коллоида.

Таким образом, нет оснований подразделять вещества на два обособленных класса – на кристаллоиды и коллоиды, а можно говорить о коллоидном или кристаллоидном состоянии веществ.

Под коллоидным состоянием вещества подразумевается определенная степень его раздробленности или дисперсности и нахождение коллоидных частиц во взвешенном состоянии в растворителе.

Коллоидная химия – наука, изучающая физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных и высокомолекулярных систем. Коллоидную химию следует рассматривать как самостоятельный раздел химии.

Если одно вещество, находящееся в раздробленном (диспергированном) состоянии, равномерно распределено в массе другого вещества, то такую систему называют дисперсной. В таких системах раздробленное вещество принято называть дисперсной фазой, а среду, в которой эта фаза распределена – дисперсионной средой. Так, например, система, представляющая собой взмученную глину в воде, состоит из взвешенных мелких частиц глины – дисперсной фазы и воды – дисперсной среды.

## **2. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

### **2.1. Классификация дисперсных систем по величине частиц дисперсной фазы**

Все дисперсные системы по величине частиц дисперсной фазы можно разделить на следующие группы:

1. грубодисперсные системы, диаметр частиц больше  $10^{-5}$  см;
2. коллоидные системы, суспензии и эмульсии, диаметр частиц от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см;
3. молекулярно-дисперсные системы (растворы неэлектролитов), диаметр частиц менее  $10^{-7}$  см.
4. ионно-дисперсные системы. Это растворы различных электролитов (кислот, солей, оснований и т.д.) распадающихся на соответствующие ионы, размеры которых весьма малы и выходят далеко за пределы  $10^{-8}$  см.

По мере изменения размеров частиц от наиболее крупных к мелким будут соответственно изменяться и свойства дисперсных систем: кинетические, оптические, каталитические и другие. При этом коллоидные системы занимают как бы промежуточное положение между грубыми и молекулярно-дисперсными системами.

Таблица 2. 1.

***Свойства различных дисперсных систем***

| <b>Грубые взвеси</b>                                 | <b>Коллоидные системы</b>   | <b>Молекулярно-ионные системы (истинные растворы)</b> |
|--|-----------------------------|---|
| Непрозрачные   | Прозрачные (опалесцируют)   | Прозрачные  |
| Не проходят через бумажный фильтр                    | Фильтруются                 | Фильтруются   |
| Не проходят через пергамент                          | Не проходят через пергамент | Проходят через пергамент                              |
| Гетерогенные   | Гетерогенные                | Гомогенные  |
| Рассеивают свет в результате отражения и преломления | Дают конус Тиндаля          | Оптически пусты                                       |
| Неустойчивые   | Относительно устойчивы      | Устойчивы   |
| Со временем стареют                                  | Со временем стареют         | Не стареют  |

Коллоидные растворы представляют собой гетерогенные системы, что и служит одной из причин их неустойчивости. Они обладают большой свободной энергией. В соответствии со вторым законом термодинамики будут стремиться к равновесному состоянию, которое характеризуется разделением системы на две фазы, имеющие минимальные межфазовые поверхности и, следовательно, минимальную свободную поверхностную энергию. Поэтому, стабилизаторы, десорбируясь на дисперсной фазе, снижают величину свободной энергии, способствуют устойчивости системы.

С кинетических позиций устойчивость или неустойчивость гетерогенных систем зависит от превалирования сил сцепления или сил отталкивания.

## 2.2. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Каждая дисперсная фаза и дисперсионная среда может быть в трех агрегатных состояниях: в газообразном, жидком и твердом. Исходя из этого, можно было бы ожидать существование в природе девяти групп различных дисперсных систем, но система газ в газе не образует агрегатов, а представляет собой гомогенную смесь, не имеющую поверхность раздела между фазами.

Таблица 2.2.

### *Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз и сред*

| Дисперсионная<br>среда | Дисперсионная<br>фаза | Пример системы                                      |
|------------------------|-----------------------|---|
| 1                      | 2                     | 3   |
| Газ                    | Жидкость              | Туман, облака, распыленные органические вещества    |
| Газ                    | Твердое тело          | Дым, пыль   |
| 1                      | 2                     | 3   |
| Жидкость               | Газ                   | Пена  |
| Жидкость               | Жидкость              | Эмульсия (молоко, маргарин, сливочное масло, нефть) |
| Жидкость               | Твердое тело          | Суспензии, коллоиды                                 |
| Твердое тело           | Газ                   | Твердые пены, пемза, хлеб                           |
| Твердое тело           | Жидкость              | Жемчуг  |
| Твердое тело           | Твердое тело          | Рубин, голубая каменная соль                        |

Коллоидные растворы иначе называются золями (от латинского слова *solutus* – растворенный). В зависимости от растворителя – дисперсионной среды, т.е. воды, спирта, бензола, эфира и т.п. различают гидрозоли, алкозоли, бензозоли, этерозоли и т.п. При потере текучести золи затвердевают в гели: гидрогели, алкогели, бензогели, этерогели и т.п.

### 3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Учитывая, что коллоидные растворы занимают по размерам своих частиц промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярно-дисперсными системами, для получения их могут быть использованы две группы методов:

**раздробление** – диспергирование более крупных частиц до желаемой степени дисперсности, отвечающей величине коллоидных частиц;

**укрупнение** – объединение в агрегаты молекул или ионов до частиц, приближающихся по размерам к частицам коллоидных систем.

Первый метод получил название дисперсионного (от латинского слова *dispergere* – рассеивать, дробить), а второй – конденсационного метода.

#### 3.1. Дисперсионные методы

##### *Механический метод*

Для дробления веществ в лабораториях и производствах применяются машины, работающие по принципу ударного размельчения и растирания, подлежащих диспергированию материалов. К таким машинам относятся шаровые и коллоидные мельницы.

##### *Ультразвуковой метод*

Механизм действия ультразвука сложен и пока мало изучен. Предполагают, что диспергирование взвешенных частиц происходит под действием звуковых сжатий и расширений системы, что сопровождается появлением разрывающих сил, ведущих к измельчению вещества. При помощи ультразвукового метода можно диспергировать самые разнообразные вещества: графит, серу, краски, Me (металлы) (Hg, Pb, Zn...), крахмал, каучук, желатин, стеарат натрия.

##### *Метод пептизации*

Пептизация – это процесс перехода вещества из геля в золь под влиянием пептизаторов, т.е. диспергирующих средств. Пептизации в основном подвергаются рыхлые свежееобразованные осадки гидроксидов Me, например,  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Zn(OH)_2$ ...

Пептизация может происходить в следствии удаления из раствора коагулирующих ионов, вызывающих укрупнение частиц или



адсорбции пептизатора, сопровождающейся образованием двойного электрического слоя и возникновением сольватной оболочки на коллоидных частицах. Во всех случаях частицы разобщаются между собой и вследствие теплового движения распределяются по всему объему дисперсионной среды. Пептизаторами служат, главным образом, электролиты, которые способствуют дезагрегации осадков. Примером пептизации может быть получение золя гидроокиси  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при действии на его осадок небольшим количеством раствора  $\text{FeCl}_3$ , взятом в качестве пептизатора, или получение золя берлинской лазури пептизацией его осадка раствором щавелевой кислоты. К факторам, препятствующим пептизации, следует отнести явления рекристаллизации и старения, а также пептизацию осадков, полученных при коагуляции золя поливалентными ионами, которые прочно адсорбируются на поверхности частиц.

#### ***Метод растворения или метод самопроизвольного диспергирования***

Этот метод может быть использован для получения растворов высокомолекулярных веществ из твердых полимеров диспергированием их в соответствующих растворителях, как, например, при растворении в воде крахмала, желатина, сухого белка, агар-агара.

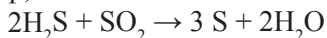
Метод самопроизвольного диспергирования твердого вещества в жидкой среде приводит к образованию двухфазной устойчивой коллоидной системы. Самодиспергирование совершается без внешних механических воздействий на этот процесс; так, например, некоторые масла могут самопроизвольно эмульгироваться в воде при наличии в среде стабилизатора (15 – 35% натриевого мыла).

### **3.2. Конденсационные методы**

В основе большинства конденсационных методов получения коллоидных растворов лежат разнообразные химические реакции: окисления, восстановления, реакция обменного разложения, гидролиза и другие.

#### ***Метод окисления***

В результате реакции окисления могут быть получены коллоидные растворы, например,



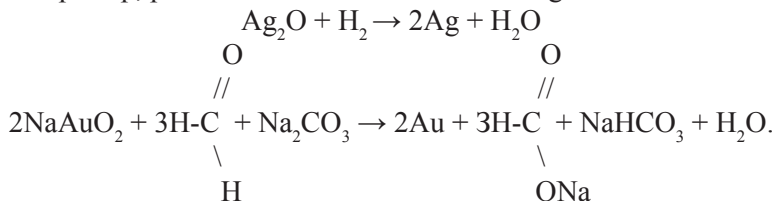
Образующиеся атомы нейтральной серы затем самопроизвольно конденсируются в коллоидные частицы серы.

### **Метод окисления – восстановления**

На реакции восстановления основан один из наиболее распространенных химических методов получения коллоидных растворов Me.

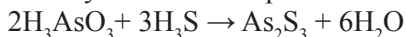
Восстановление – это реакция присоединения  $e^-$  ионами, которые, превращаясь затем в атомы, конденсируются в коллоидные частицы. В качестве восстановителей обычно используются вещества, обладающие слабыми восстановительными свойствами, как, например, газообразный водород, формалин, танин и другие.

Например, реакция восстановления Au и Ag:

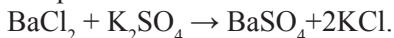


### **Метод обменного разложения**

Этот метод основан на взаимодействии двух веществ. В результате реакции обменного разложения образуется новое трудно растворимое вещество, способное сохраняться в высокодисперсном состоянии при наличии ряда соответствующих благоприятных условий (концентрация реагирующих веществ, примеси и другие). Примером может служить получение золя сернистого мышьяка:

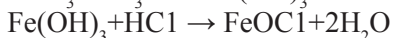
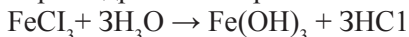


или золя сульфата бария:

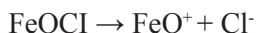


### **Метод гидролиза**

Гидролизом широко пользуются при получении золь из солей, если в результате реакции гидролиза образуются плохо растворимые вещества. Так, например, нерастворимая гидроокись железа получается при гидролизе хлорного железа по уравнению:



Частично образующаяся в реакции хлорокись железа диссоциирует на ионы



которые обеспечивают ионогенный слой вокруг частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и удерживают их во взвешенном состоянии.

### **Метод замены растворителя**

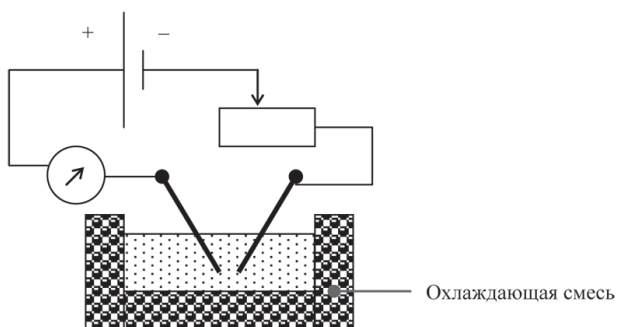
Метод основан на выделении растворенного вещества из раствора в виде высокодисперсной нерастворимой фазы путем замены растворителя. Молекулы растворенного вещества, находящегося в состоянии молекулярной дисперсности в одном растворителе, попадая в условия плохой растворимости при замене растворителя, начинают конденсироваться в более крупные коллоидные частицы. Данным методом можно приготовить золи серы, канифоли, мастики и т.п. при вливании спиртовых растворов этих веществ в воду.

### **Электрический метод**

Метод получения коллоидных растворов при помощи электричества, который предложен Бредигом (1898г.), можно использовать, главным образом, для приготовления гидрозолей благородных Ме.

Этот метод основан на получении электрической дуги между электродами, состоящими из диспергируемого Ме (Ag, Au и др.) Под воздействием высокой температуры происходит испарение материала электродов в дисперсионной водной среде. Затем пары Ме конденсируются в коллоидные частицы, образуя соответствующий золь, которые проводят при охлаждении.

Рис.3.1. Схема получения коллоидных растворов Ме электрическим методом Бредига



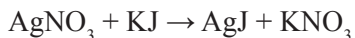
#### 4. СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

Коллоидными растворами называют микрогетерогенные дисперсные системы с частицами размером от 1 до 100 мкм. Их характеризует не только наличие поверхности раздела между дисперсной фазой (каждой частицей) и дисперсионной средой (растворителем), но и малая устойчивость. Коллоидные растворы не образуются самопроизвольно.

В основу современных представлений о строении коллоидных частиц легли работы советских ученых А.В. Думанского, Н.П. Пескова, С.М. Липатова, А.Н. Фрумкина, а также зарубежных исследователей Паули, Фаянса, Кройта и других. Строение коллоидных частиц удобнее рассматривать, если проследить процессы образования частиц.

##### *Строение мицеллы AgJ*

Образование коллоидной частицы AgJ может происходить в результате реакции:



Молекулы AgJ объединяются в практически нерастворимые частицы, в которых ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{J}^-$  образуют кристаллическую решетку. (I) (Рис.4.1).

Исследования З.Я. Берестневой и В.А. Каргина при помощи электронного микроскопа показали, что новообразованные частицы вначале имеют аморфное строение, затем постепенно в них происходит кристаллизация. Если  $\text{AgNO}_3$  и KJ взяты в эквивалентных количествах, то частицы – кристаллы растут, достигая значительной величины, превосходящей размеры коллоидных частиц, и быстро выпадают в осадок. Если же одно из исходных веществ взять в небольшом избытке, то оно служит стабилизатором, сообщаям устойчивость коллоидным частицам AgJ. Так, при избытке  $\text{AgNO}_3$  в растворе будет находиться большое количество ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . Построение кристаллической решетки AgJ согласно правила Панета-Фаянса может идти только за счет ионов, входящих в ее состав; в данном случае за счет ионов  $\text{Ag}^+$ . Ионы  $\text{Ag}^+$  будут продолжать достраивать кристаллическую решетку ядра (IIa), сообщая ему электрический заряд, определяющий так называемый электротермодинамический потенциал.

В связи с этим ионы, построившие кристаллическую решетку ядра, называются потенциалопределяющими ионами. Величина электродинамического потенциала или Е-потенциала у многих коллоидных частиц достигает 1в. Частицы с таким относительно высоким зарядом будут притягивать оставшиеся в растворе противоположно заряженные (называемые, поэтому противоионами) ионы  $\text{NO}_3^-$ . Начнется процесс адсорбции противоионов в результате которого установится динамическое равновесие между адсорбированными и свободными ионами.

Основная часть всех противоионов, адсорбируемая на ядре коллоидной частицы, образует вместе с потенциалопределяющими ионами (Пб) адсорбционный слой. Ядро и адсорбционный слой вместе составляют гранулу. Гранула имеет электрический потенциал того же знака, что и Е-потенциал, но величина его меньше и зависит от количества противоионов в адсорбционном слое. Так, если 90% их адсорбировано, то потенциал гранулы поставит 10% от Е-потенциала. Потенциал гранулы называется электрокинетическим или дзета- $\xi$  потенциал ( $\xi$  – потенциал). Кинетическим его называют потому, что он может быть обнаружен в электрическом поле. Его можно определить так же, как потенциал на границе между адсорбционным (неподвижным относительно частицы) и диффузным (подвижным) слоями.

Остаток противоионов удерживается электростатическими силами притяжения вблизи гранулы, образуя диффузный слой. Гранула вместе с диффузным слоем образует мицеллу (III). Толщина диффузного слоя различна, т.к. зависит от ионной силы раствора: чем ионная сила выше, тем толщина слоя меньше.

Концентрация противоионов в диффузном слое убывает по направлению к периферии; соответственно этому убывает и потенциал частицы, падая на границе диффузного слоя до нуля (рисунок 4.2.).

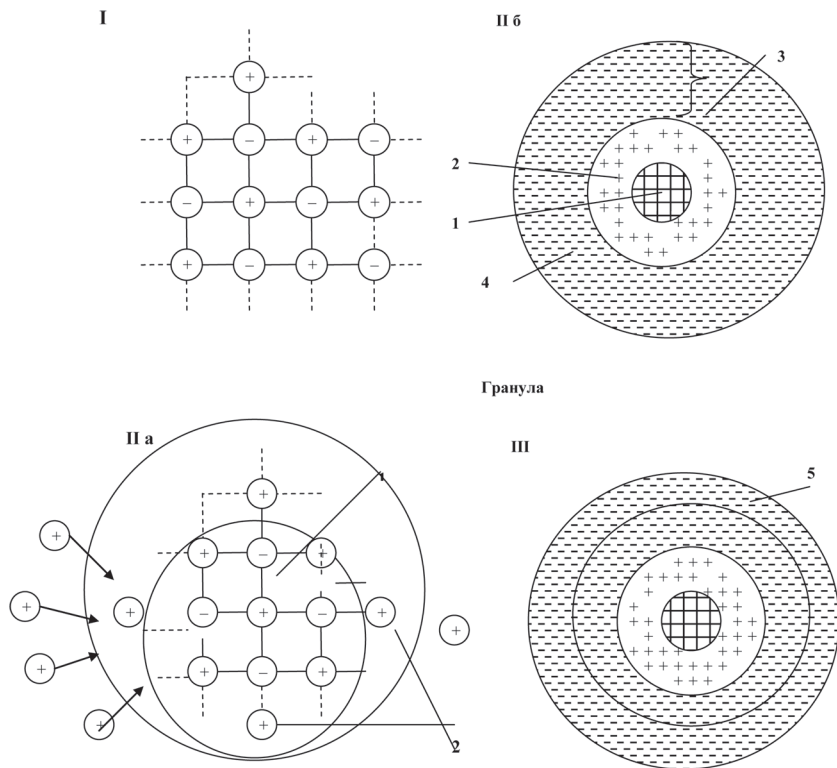


Рис.4.1. Образование мицеллы  $\text{AgJ}$  в избытке  $\text{AgNO}_3$

- I – образование ядра по типу кристаллической решетки;  
 II – образование адсорбционного слоя;  
 II а – присоединение к ядру потенциалопределяющих ионов, достраивающих кристаллическую решетку;  
 1 – электронейтральное ядро;  
 2 – зона достройки ядра потенциалопределяющими ионами;  
 II б – адсорбция противоионов;  
 3 – адсорбционный слой;  
 4 – противоионы адсорбционного слоя;  
 III – завершение построения коллоидной мицеллы;  
 5 – диффузный слой, состоящий из противоионов, не вошедших в адсорбционный слой гранулы.

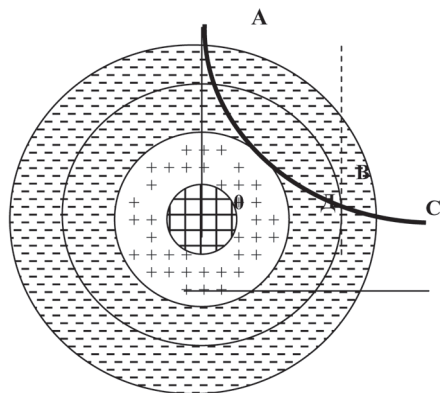


Рис. 4.2. Падение электрических потенциалов мицеллы

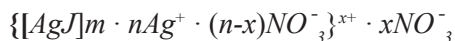
ОА – максимальный электродинамический потенциал на поверхности ядра мицеллы;

АВ – падение потенциала в адсорбционном слое;

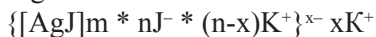
ДВ– электрокинетический потенциал ( $\xi$ -потенциал) на поверхности гранулы;

ВС– падение потенциала в диффузном слое.

Таким образом, мицелла всегда электронейтральна. Если переместить в асорбционный слой большее количество противоионов, например, 95%, то  $\xi$  – потенциал, измеряемый на поверхности гранулы, уменьшается до 5% от причины Е-потенциала. Величина Е-потенциала, зависящая от количества потенциалопределяющих ионов, меняться не будет. Устойчивость коллоидных растворов обусловлена присутствием стабилизатора и зависит от величины заряда гранулы ( $\xi$  – потенциал). Чем выше этот потенциал, тем сильнее оказываются силы взаимного отталкивания частиц, препятствующие их объединению при столкновениях. Исходя из строения коллоидных мицелл AgJ в избытке,  $\text{AgNO}_3$  легко представить строение других мицелл.

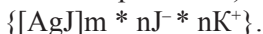


Строение мицелл AgJ в избытке KJ можно изобразить схемой:



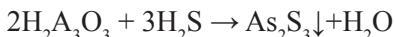
ядро адсорбционный диффузный слой

Потенциалопределяющими ионами являются  $J^-$ , а противоионами  $K^+$ . Если все противоионы  $K^+$  из диффузного слоя переместятся в адсорбционный, то  $\xi$  - потенциал снизится до нуля и гранула станет электронейтральной (или изoeлектрической):



### **Строение мицеллы $As_2S_3$**

Эти мицеллы получают пропусканием тока  $H_2S$  через раствор мышьяковистой кислоты:



Стабилизатором служит  $H_2S$ :



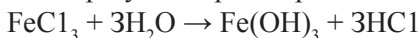
В результате образуется мицелла:



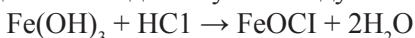
Поскольку по условиям получения используется  $H_2S$ , то гранула сернистого мышьяка заряжена всегда отрицательно.

### **Строение мицеллы $Fe(OH)_3$**

Гидроокись железа образуется при гидролизе хлорного железа:



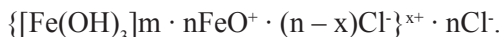
продукты реакции взаимодействуют между собой:



Образующаяся гидроокись железа является стабилизатором:



Потенциалопределяющим ионом будет  $FeO^+$ , так как ион  $Cl^-$  не входит в состав ядра коллоидных частиц. Отсюда их строение должно быть:



Форма коллоидных частиц не всегда шарообразна. Они могут иметь форму листочков (золото) и палочек, и т. д.

Наличие у коллоидных частиц одноименных электрических зарядов приводит к их взаимному отталкиванию. Это обстоятельство препятствует возможному слипанию (слиянию) частиц дисперсной фазы и, тем самым, сообщает системе, так называемую, коллоидную устойчивость. Чем больше средний электрический заряд коллоидных частиц, тем больше силы их взаимного отталкивания. Следовательно, чем больше  $\xi$  – потенциал системы, тем больше ее коллоидная устойчивость. Электролит, в состав которого входят ионы,



адсорбирующиеся на поверхности дисперсных частиц (потенциало-пределяющие ионы), называется **электролитом-стабилизатором**.

Если в дисперсную систему вводить большое количество электролита, то произойдет увеличение количества противоионов в адсорбционном слое коллоидных частиц. Это повлечет за собой уменьшение среднего электрического заряда коллоидных частиц и соответствующее снижение  $\xi$  – потенциала системы. В итоге взаимное отталкивание частиц ослабеет и увеличится вероятность их столкновений. А столкновение коллоидных частиц, согласно принципу минимума свободной энергии, приводит к их слипанию (слиянию). В результате будет происходить их **коагуляция** (коалесценция), за которой может последовать оседание укрупнившихся частиц – **седиментация**.

Коагулирующее действие оказывают лишь те ионы электролита, знак электрического заряда которых противоположен знаку заряда коллоидных частиц рассматриваемой дисперсной системы. Эти ионы называются **ионами-коагуляторами**, а электролит, в состав которого они входят – **электролитом-коагулятором**.

Минимальная концентрация электролита-коагулятора, вызывающая в системе коагуляцию, называется **порогом коагуляции** или критической концентрацией  $c_{кр}$ :

$$c_{кр} = V_3 c_n / (V + V_3) = n / (V + V_3) \text{ [моль / м}^3\text{]}, \quad (4.1)$$

где  $V$  – объем образца коллоидной системы,  $\text{м}^3$ ;

$V_3$  – объем раствора электролита-коагулятора, введение которого вызвало во взятом образце коллоидной системы быструю коагуляцию,  $\text{м}^3$ ;

$c_n$  и  $n$  – концентрация (моль /  $\text{м}^3$ ) и количество (моль) ионов-коагуляторов в использованном объеме;

$V_3$  – раствора электролита-коагулятора.

Установлено, что порог коагуляции  $c_{кр}$  обратно пропорционален шестой степени электрического заряда (валентности)  $z$  ионов-коагуляторов (Дерягин):

$$c_{кр} = kT^5 / z^6, \quad (4.2)$$

где  $T$  – температура системы;

$k$  – коэффициент, зависящий от физических свойств фаз системы.

## 5. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ И ЭЛЕКТРООСМОС

Наличие электрического заряда у коллоидных частиц (гранул) обуславливает возможность движения их в постоянном электрическом поле. При этом противоионы диффузного слоя движутся в направлении противоположном грануле. При диффузии и броуновском движении перемещение коллоидных мицелл происходит вместе с их диффузными слоями. Поскольку противоионы увлекают с собой свои гидратные оболочки, происходит перемещение молекул воды к полюсу, заряженному одноименно с гранулой.

Движение заряженных коллоидных частиц, а также частиц грубых взвесей к противоположно заряженному электроду называется **электрофорезом**.

Перемещение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы к электроду, происходящее под влиянием внешней разности потенциалов, называют **электроосмосом**.

Скорость движения  $V$  частиц при электрофорезе рассчитывается по уравнению:

$$V = \frac{\varepsilon \xi H}{4\pi\eta} \quad (5.1)$$

где  $\xi$  – диэлектрическая проницаемость раствора;

$H$  – градиент потенциала;

$\eta$  – вязкость раствора;

$\xi$  – дзета-потенциал.

Если отнести скорость  $V$  к единице приложенного потенциала (т.е. разделить обе части уравнения на  $H$ ), то получим  $V_0$ , называемую **электрофоретической подвижностью частиц**:

$$V_0 = \frac{V}{H} = \frac{\varepsilon \xi}{4\pi\eta} \quad (5.2)$$

По электрофоретической подвижности определяют способность тех или иных коллоидов к электрофорезу.

## 6. ОЧИСТКА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Наиболее распространенными методами очистки коллоидных растворов от примеси кристаллоидов являются **диализ** и **ультра-фильтрация**.

### 6.1. Диализ

Это процесс очистки (отделения) коллоидных растворов, который основан на свойстве полупроницаемой мембраны пропускать примеси ионов и молекул малых размеров и задерживать коллоидные частицы.

Прибор для очистки коллоидов называется **диализатором**. (Рис.6.1). Простейший диализатор представляет собой сосуд 1, у которого нижнее отверстие затянуто полупроницаемой мембраной 2. В сосуд 1 наливают коллоидный раствор, после чего он погружается в сосуд 3, наполненный чистой водой. Обычно применяют диализатор, в котором вода в наружном сосуде меняется периодически, либо проточный диализатор с непрерывной сменой воды.

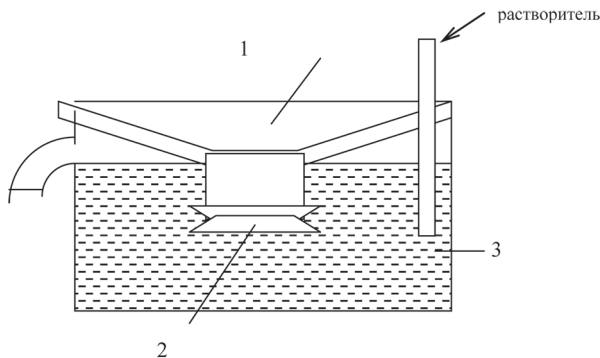


Рис. 6.1. Схема диализатора

Молекулы и ионы, способные проходить через мембрану диффундируют в растворитель. При постоянной смене растворителя можно очистить коллоидный раствор от примесей.

Для более быстрой и полной очистки коллоидов от электролитов в производстве применяют так называемый электродиализ. Прибор,

с помощью которого осуществляется электродиализ, называется электродиализатором. (Рис. 6.2).

Электродиализатор состоит из трех частей. Средняя часть электродиализатора 2 заполняется коллоидным раствором; она отделена от двух примыкающих к ней частей мембранами, сделанными из полупроницаемого вещества (коллодия, пергамент, целлофана и т.д.).

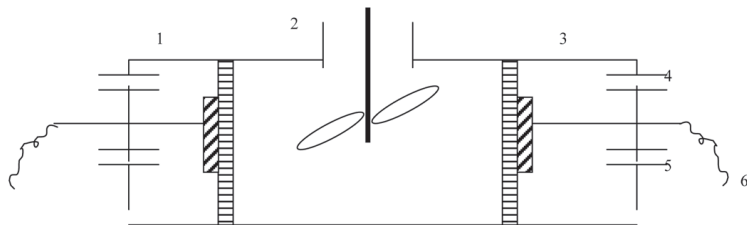


Рис. 6.2. Схема электродиализатора

Части 1 и 3 прибора имеют специальные отверстия: 5 – для подачи воды, 4 – для ее выхода и 6 – для ввода электродов, примыкающих к внутренним поверхностям мембран.

При электролизе обычно используют невысокую плотность тока, т.к. в противном случае наблюдается сильное разогревание, существенно меняющее свойства золя. Обычно, если золь содержит большой объем электролита, его предварительно подвергают обычному диализу, удаляющему основную часть электролита. И только после такой предварительной очистки применяют электродиализ.

Преимущество электродиализа по сравнению с обычным диализом заключается в возможности удаления даже следов электролитов, что обыкновенным диализом не достигается.

## 6.2. Ультрафильтрация

Это процесс отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды путем фильтрования коллоидных растворов через полупроницаемые мембраны. При ультрафильтрации коллоидные частицы остаются на фильтре (мембране), а фильтрат, содержащий электролиты, переходит в растворитель. Для ускорения ультрафильтрацию проводят под давлением. Разность давлений получают либо, созда-

вая разряжение под фильтром (ультрафильтрация в вакууме), либо производя давление на фильтрующийся раствор (ультрафильтрация под давлением).

Для ультрафильтрации в вакууме применяют специальную воронку, которую на пробке вставляют в сосуд, соединенный с вакуумным насосом. В воронку, на дне которой находятся обыкновенный фильтр (пористая пластинка) и ультрафильтр (мембрана) наливают коллоидный раствор. Создается вакуум, благодаря которому ультрафильтрат проходит через поры фильтра, и дисперсная фаза остается в воронке. Если нужно провести фракционирование частиц коллоидного раствора, то применяют ультрафильтры с различной пористостью. Зная размер пор ультрафильтра можно провести приблизительную оценку размера частиц в отдельных фракциях.

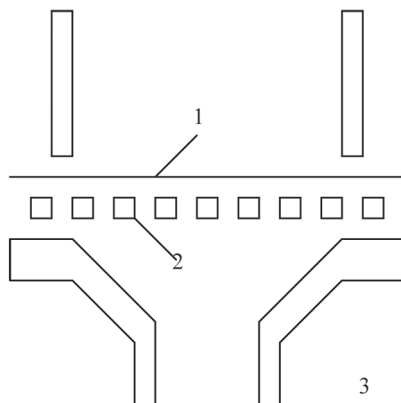


Рис. 6.3. Схема воронки с ультрафильтром.

- 1 – мембрана
- 2 – пористая пластинка
- 3 – воронка

Для очистки применяют также метод электроультрафильтрации, представляющий собой ультрафильтрацию в электрическом поле.

Таблица 6.1.

**Относительные скорости очистки коллоидных растворов**

| Метод                   | Относительные скорости удаляемого вещества |                      |
|-------------------------|--|----------------------|
|                         | NaCl                                       | Сахар $C_6H_{12}O_6$ |
| Диализ                  | 1  | 0,3                  |
| Электродиализ           | 163  | 2                    |
| Ультрафильтрация        | 14   | 14                   |
| Электроультрафильтрация | 182  | 14                   |

## 7. МОЛЕКУЛЯРНО – КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИОФОБНЫХ КОЛЛОИДОВ

### 7.1. Броуновское движение

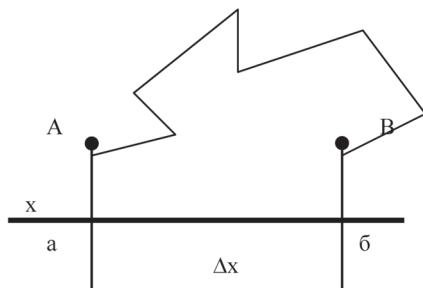
В 1827 году английский ботаник Р.Броун заметил, что микроскопические частицы пылицы и спор растений непрерывно и хаотически передвигаются в воде. Это движение, названное броуновским, вначале связывалось с жизненными процессами. Но затем было установлено, что оно свойственно любым мельчайшим частицам как органического, так и неорганического происхождения. Оно проявляется тем интенсивнее, чем выше температура и вязкость среды.

Истинный путь частицы при броуновском движении проследить в ультрамикроскоп невозможно. Коллоидная частица за 1 секунду успевает претерпеть десятки и сотни миллионов ударов молекул среды, и путь частицы изменяется по направлению до  $10^{20}$  раз в 1 секунду. Глаз человека способен улавливать не более 10 изменений в 1 секунду и притом лишь в крупном масштабе. Поэтому, визуальное наблюдение за броуновским движением в ультрамикроскопе передает заметные сдвиги лишь как суммарный результат миллионов отдельных, не заметных для глаза сдвигов. В теорию броуновского движения было введено понятие средний сдвиг (смещение)  $\Delta x$ . Он представляет собой проекцию расстояния между двумя положения-

ми частицы А и В за время  $\tau$  двух последовательных наблюдений. Для расчета обычно принимают среднеквадратичную величину, смещения (сдвига):

$$\overline{X^2} = \frac{X_1^2 + X_2^2 + \dots + X_n^2}{n} \quad (7.1)$$

где,  $x_1, x_2, \dots, x_n$  – отдельные наблюдаемые смещению частицы;  
 $n$  - число смещений.



Исследовав теоретически беспорядочное движение отдельных частиц А.Энштейн вывел формулу, связывающую коэффициент диффузии со среднеквадратичной величиной сдвига:

$$X = \sqrt{2D\tau} \quad (7.2)$$

Для диффузии взвешенных в жидкости шаров малой величины (модель глобулярных коллоидных частиц) А. Энштейн вывел формулу:

$$D = \frac{RT}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta} \quad (7.3)$$

где,  $D$  - коэффициент диффузии;

$r$  - радиус частицы;

$N_a$  - число Авогадро;

$\eta$  - коэффициент вязкости дисперсной среды.

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RT}{N_a} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta r}} \quad (7.4)$$

$$N_a = \frac{1}{X^2} \cdot \frac{RT}{3\pi\eta r} \eta \quad (7.5)$$

Рассматривая силу трения, действующую со стороны растворителя на диффузию молекул растворенного вещества, А. Энштейн предложил следующее соотношение:

$$D = kT / f \quad (7.6)$$

где,  $k$  - постоянная Больцмана;  $f$  - коэффициент трения для растворенных молекул, н \* с/м.

Частица со стороны растворителя испытывает силу трения, или сопротивления, которая равна произведению  $f$  на скорость молекулы.

Дж. Стоке показал, что для сферической частицы

$$f = 6\pi r \eta_0 \quad (7.7)$$

где,  $\eta_0$  - вязкость растворителя;

$r$  - радиус частицы

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 r} \quad (7.8)$$

Уравнение (7.6) и (7.8) выражают физический смысл коэффициента диффузии. Величина  $kT$  - мера тепловой или кинетической энергии молекул;  $f$  или  $\eta_0$  - мера вязкостного сопротивления диффузии.

Отношение двух противоположных величин кинетической энергии и вязкости определяет насколько легко частица растворенного вещества диффундирует в растворе.

## 7. 2. Седиментация

Процесс оседания коллоидных частиц в растворе под действием силы тяжести называется **седиментацией**.

Для шарообразных частиц с радиусом  $r$  при их падении сила трения  $F$  в жидкости с вязкостью  $\eta$  равна:



$$F = 6 \pi \eta r U \quad (7.9)$$

где,  $U$  - скорость оседания частиц. Эффективный вес  $G$  этих частиц равен:

$$G = 4/3 \pi r^3 (d - \rho) g \quad (7.10)$$

где,  $d$  - плотность частиц;

$\rho$  - плотность среды;

$g$  - ускорение силы тяжести.

Постоянная скорость оседания достигается при равенстве  $F = G$ , тогда

$$6 \pi \eta r U = 4/3 \pi r^3 (d - \rho) g \quad (7.11)$$

а скорость оседания

$$U = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d - \rho) g}{\eta} \quad (7.12)$$

Из данного уравнения следует, что если частица легче жидкости, то разность  $(d - \rho) < 0$  и тогда  $U < 0$ . Вместо оседания произойдет всплывание частиц. Если  $(d - \rho) > 0$ , то коллоидные частицы будут оседать. Скорость оседания в данной жидкости будет очень сильно зависеть от радиуса частиц. Таким образом, если исходить только из уравнения (28), все коллоидные частицы независимо от размера за достаточный промежуток времени осядут на дно сосуда. На самом деле это не так. Процессу седиментации противодействует диффузия частиц. Диффузия приводит к равномерному распределению коллоидных частиц по всему объему раствора. Процесс диффузии, осуществляемый под влиянием броуновского движения, проявляется тем быстрее, чем меньше радиус коллоидных частиц. Если статическое равновесие между действием сил тяготения и броуновского движения таково, что основная масса частиц за сравнительно короткое время оказывается на дне сосуда, то система называется кинетически неустойчивой. Если же частицы в основном остаются распределенными в объеме раствора, то система называется кинетически устойчивой. Заметное оседание частиц можно вызвать используя центробежные силы. Впервые это сделал А.В. Думанский (1913г.) применив центрифугу для осаждения коллоидных частиц.

Современные ультрацентрифуги работают при больших ускорениях до  $420000 \pm 100g$  с контролем температур в пределах десятой

градуса. Существуют два типа приборов: аналитические и препаративные. Аналитические центрифуги снабжены оптической системой, позволяющей определять распределение концентраций в любой момент времени. При использовании препаративных центрифуг осуществляют фракционирование

В ультрацентрифуге ускорение, действующее на частицу увеличивается по мере оседания частиц. Поэтому скорость оседания  $U$  выражают в виде  $dx/d\tau$ , где  $x$  - расстояние от частицы до оси вращения.

Значение этой скорости, отнесенное к единице действующей силы, называется **константой седиментации  $S$  частицы**.

$$S = \frac{dX/d\tau}{\omega^2 X} \quad (7.13)$$

где,  $\omega$  - угловая скорость вращения ротора.

Величина  $S$  является характеристической константой растворенного вещества. За единицу измерения  $S$  принят 1 сведберг =  $10^{-19}$ с.

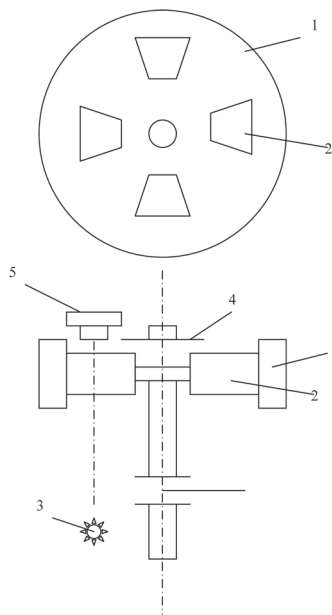


Рис.13.1. Схема ультрацентрифуги:

- 1 – ротор;
- 2 – кюветы;
- 3 - источник света;
- 4 – корпус;
- 5 - регистрирующее оптическое устройство.

Относительная молекулярная масса связана с величиной  $S$  уравнением:

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \varphi\rho)} \quad (7.14)$$

где,  $D$  - коэффициент диффузии;  
 $\varphi$  - парциальный удельный объем;  
 $\rho$  - плотность растворителя.

### 7. 3. Вязкость

Добавление коллоидных частиц к растворителю с вязкостью  $\eta_0$  приводит к увеличению вязкости раствора  $\eta$ . Повышение вязкости есть результат увеличения трения между прилегающими мономолекулярными слоями. Изменение вязкости обычно выражают как отношение  $\eta/\eta_0$ , называемое относительной вязкостью  $\eta_{отн}$ .

Если коллоидные частицы имеют сферическую форму и не взаимодействуют между собой (разбавленные растворы), то, как было установлено А.Энштейном:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 + 0,5\varphi}{(1 - \varphi)^2} \quad (7.15)$$

где,  $\varphi$  - доля объема суспендированных частиц в единицу объема суспензии.

Это уравнение может быть переписано в виде ряда членов с возрастающими степенями.

Для разбавленных растворов можно использовать уравнение, содержащее два члена:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\varphi \quad (7.16)$$

При введении еще одного члена

$$\eta_{отн} = 1 + 2,5\varphi + 14,1\varphi^2 \quad (7.17)$$

Область использования уравнения расширяется, и оно может быть применено для 30% растворов.

Если частицы не сферические, но симметричные, осуществляют эмпирический подбор коэффициентов. Так, для частиц эллипсоидальной формы с соотношением полуосей  $b/a = 1/10$  уравнение примет вид:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + 5\varphi + 48\varphi^2 \quad (7.18)$$

Зависимость вязкости коллоидных растворов от  $t^\circ$  имеет более сложный характер, чем для истинных растворов. Линейная зависимость  $\eta$  от  $1/t^\circ$  обычно нарушается из-за агрегации и дезагрегации частиц при колебаниях  $t^\circ$ .

#### 7.4. Осмотическое давление

Осмотическое давление любого раствора зависит от количества растворенных частиц и не зависит от их природы и величины. В коллоидных системах число частиц в единице объема много меньше числа молекул растворенного вещества в единице объема истинного раствора. Поэтому, при переходе от истинных растворов к коллоидным, произойдет резкое изменение давления. Так, если в 1 М истинном растворе осмотическое давление равно 22,5 кПа, то для 0,1%-ного золя золота с размером частиц  $10^{-8}$ м осмотическое давление будет приблизительно равно  $22,5 \cdot 10^{-7}$  кПа, т.е. в  $10^7$  раз меньше.

Размер частиц в коллоидных растворах может колебаться в довольно широких пределах. Поэтому, для различных коллоидных растворов значения осмотического давления будут резко отличаться. Это связано с разной дисперсностью коллоидных систем.

Расчет позволяет установить количественную зависимость между осмотическим давлением, числом частиц  $n$  в единице объема раствора, средним радиусом  $r$  частиц и степенью дисперсности  $Z$ .

Массу диспергированного вещества в единице объема раствора можно выразить через  $4/3\pi r^3_1 dn_1$  (где  $d$  - плотность раствора). Тогда для двух дисперсных систем с одинаковым растворителем и при одинаковых температурных условиях можно записать:

$$4/3\pi r^3_1 dn_1 = 4/3 \pi r^3_2 dn_2 \quad \text{и} \quad r^3_1 n_1 = r^3_2 n_2$$

Таким образом:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{Z_1^3}{Z_2^3} \quad (7.19)$$

Т.е. осмотическое давление обратно пропорционально кубу радиуса частиц и следовательно, прямо пропорционально кубу степени дисперсности. Это значит, что даже небольшое изменение в размерах частиц дисперсных систем должно повлечь за собой значительные изменения в осмотическом давлении. Например, при увеличении размера частиц в 2 раза осмотическое давление должно уменьшиться в 8 раз при той же концентрации раствора.

## 8. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИОФОБНЫХ КОЛЛОИДОВ

### 8.1. Светорассеяние

В 1869 году Дж.Тиндаль заметил, что если пропустить пучок сходящихся лучей через коллоидный раствор, то наблюдается образование светящегося конуса. Это явление в честь автора названо явлением Тиндаля.

Первоначально предполагали, что этим свойством обладают только коллоидные системы. Но впоследствии было найдено, что явление Тиндаля наблюдается у всех дисперсных систем, степень дисперсности которых равна или больше степени дисперсности коллоидной системы.

Когда длина волны падающего света велика (примерно в 10 раз больше) по сравнению с линейными размерами светорассеивающей частицы, то в этом случае наблюдается дифракция световой волны, вызывающая светорассеяние.

Такое светорассеяние и является причиной эффекта Тиндаля.

Дж.Релей создал теорию светорассеяния коллоидных растворов и предложил уравнение характеризующее этот процесс:

$$I = \frac{24\nu\pi^2 V^2 A^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2 \quad (8.1)$$

где, I - общее количество световой энергии, рассеянной единицей объема;

$v$  - число частиц в единице объема;

$V$  - объем частицы;

$\lambda$  - длина волны падающего излучения;

$A$  - амплитуда колебания излучения;

$n_2$  и  $n_1$  - показатели преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Из уравнения видно, что чем меньше длина волны падающего излучения, тем больше будет рассеяние. Следовательно, если на частицу падает белый свет, то наибольшее рассеивание будут испытывать синие и фиолетовые компоненты. Поэтому, если пропускать через коллоидную систему белый луч, то в проходящем свете раствор будет окрашен в красноватый цвет, а в боковом, отраженном - в голубой. Это хорошо видно на золях мастики, серы.

Обозначив: 
$$24\pi^2 A^2 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - n_2^2} \right) = K$$

уравнение (8.1) можно записать: 
$$I = K \frac{vW^2}{\lambda^4}$$

Так как число частиц пропорционально концентрации  $C$ , а объем частицы, если принять ее шарообразной  $V = 4/3\pi r^3$ , то  $v = C / V\rho$  где,  $\rho$  - плотность вещества.

Обозначив все постоянные величины через  $K^1$ , получаем для данной длины волны:

$$I = K^1 C r^3$$

Количество рассеянной энергии пропорционально выражению:

$$\left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - n_2^2} \right)^2$$

Отсюда следует, что когда  $n_1 = n_2$ , этот сомножитель превращается в нуль. И следовательно,  $I = 0$ , т.е. светорассеяние (явление Тиндаля) не происходит.

## 8.2. Ультрамикроскопические исследования

Эффект Тиндаля был использован в 1903 году Р. Зигмонди для устройства прибора, названного им ультрамикроскопом (рис.8.1.).

Коллоидные частицы с радиусом меньше 200 Нм не видны при использовании современных микроскопов из-за ограничений, связанных с разрешающей силой. С помощью же ультрамикроскопа можно наблюдать частицы с радиусом 3 - 150 Нм.

При использовании ультрамикроскопа коллоидную систему наблюдают не в проходящем свете (как это делается в обычном микроскопе), а в боковом, отраженном. Таким образом, рассматривают не сами частицы, а дифрагированные пучки света.

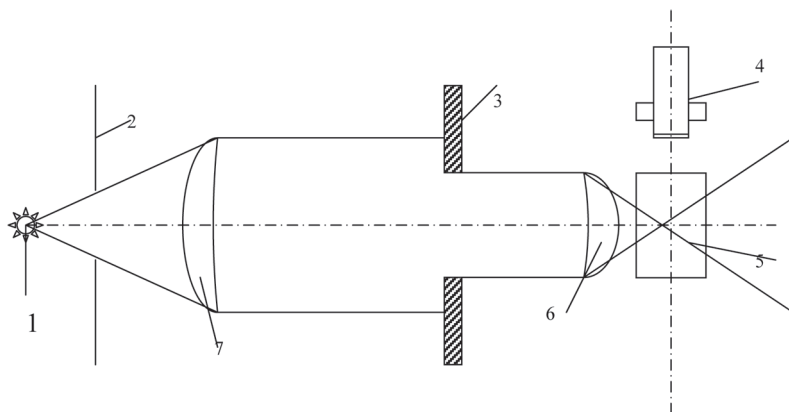


Рис. 8.1. Схема ультрамикроскопа

Источник света 1, в качестве которого применяют вольтовую дугу, образует пучок света, проходящий через отверстие экрана 2. Концентрирование этого света в небольшом объеме кюветы 5, содержащей коллоидный раствор, достигается применением соответствующих линз 7 и 6 и диафрагмой 3. Наблюдение за частицами производится с помощью микроскопа 4.

## 8.3. Нефелометрические измерения

Коллоидные системы можно исследовать другим методом – методом нефелометрии. Он основан на сравнении интенсивности све-

торассеяния. Пусть имеются два золя AgJ одинаковой концентрации, но различной дисперсности. Согласно уравнению  $J = K \cdot Cr^3$  размеры частиц обоих растворов будут равны:

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{J_1}{K}} \quad r_2 = \sqrt[3]{\frac{J_2}{K}} \quad \text{откуда} \quad \frac{r_1}{r_2} = \sqrt[3]{\frac{J_1}{J_2}} \quad (8.2)$$

Если для одного золя, являющегося эталоном, радиус частиц известен, то можно определить степень дисперсности другого золя.

В другом случае, когда золи отличаются между собой концентрацией, но содержат частицы одинакового размера справедливо соотношение

$$I_1 / I_2 = C_1 / C_2 \quad (8.3)$$

т.е. сравнивая интенсивность светорассеяния, можно определить концентрацию исследуемого золя. Такие измерения проводят в приборах, называемых нефелометрами. (Рис. 8.2).

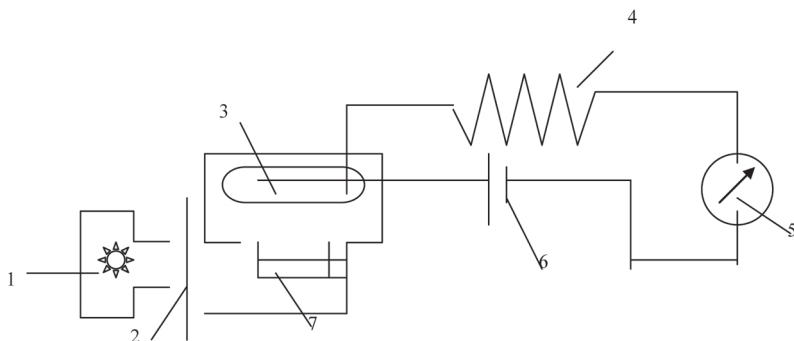


Рис. 8.2 Схема нефелометра

Пучок света от источника света 1, пройдя через линзу 2, освещает испытуемый раствор в сосуде 7. Фотоземельный элемент 3, питаемый от электрической батареи 6, под влиянием света, рассеянного раствором, приводит в действие через сопротивление 4 зеркальный гальванометр 5 чувствительность которого достигает  $10^{-9} \text{ A}$ .



Сравнивая отклонения стрелки для стандартного и исследуемого растворов, находят концентрацию последнего или размер частиц в нем.

#### 8.4. Поглощение света

При прохождении света через молекулярные растворы и другие оптические однородные среды интенсивность прошедшего света  $J$  всегда меньше интенсивности падающего света  $J_0$  в следствии некоторого поглощения света в этой среде.

Согласно закону Ламберта-Бера, в данном слое однородной среды отношение  $J/J_0$  определяется только числом поглощающих частиц или молекул:

$$J/J_0 = \varepsilon e^{-\varepsilon lc} \quad (8.4)$$

где,  $l$  – толщина слоя;

$c$  – молярная концентрация растворенного вещества;

$\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения вещества.

Величина  $\varepsilon$  не зависит от концентрации, но изменяется с длиной волны,  $t^\circ$  и природой растворителя.

Закон Ламберта-Бера не всегда может быть применен при описании поглощения света коллоидными растворами. В зависимости от природы коллоидных частиц одни коллоидные растворы подчиняются этому закону, а другие – нет.

### 9. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ НА ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

#### Пример 1.

Определение удельной и общей площади поверхности раздробленных частиц золя.

Вычислите удельную поверхность частиц золя золота, полученного в результате дробления 0,5г золота на частицы шарообразной формы диаметром  $7,0 \cdot 10^{-9}$  м. Плотность золота равна 19320 кг/м<sup>3</sup>.

**РЕШЕНИЕ:**

Под удельной поверхностью  $S_{уд}$  раздробленных частиц понимают суммарную площадь поверхности всех частиц вещества, общий объем которых составляет  $1,0 \cdot 10^6$  м<sup>3</sup>. Удельная поверхность  $S_{уд}$

равна отношению площади поверхности раздробленных частиц  $S$  к объему раздробленного вещества  $V$ :

$$S_{\text{уд}} = S/V$$

Если раздробленные частицы шарообразной формы, то:

$$S_{\text{уд}} = 3/r$$

где,  $r$  – радиус шарообразной частицы

Определяем объем, занимаемый 0,5г золота:

$$V = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{19320} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3}{1,932 \cdot 10^4} = 2,58 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$$

Удельная поверхность раздробленных шарообразных частиц золота равна:

$$S_{\text{уд}} = \frac{3}{3,5 \cdot 10^{-9}} \text{ м}^{-1} = 0,86 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$$

Находим общую площадь поверхности  $S$  частиц золя золота :

$$S = S_{\text{уд}} \cdot V = 0,86 \cdot 10^9 \cdot 2,58 \cdot 10^{-8} = 2,22 \text{ м}^2$$

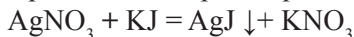
## Пример 2.

Определение заряда коллоидных частиц.

Золь иодида серебра  $\text{AgJ}$  получен при добавлении к 0,02л 0,01н раствора  $\text{KJ}$  0,028л 0,005н  $\text{AgNO}_3$ . Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

*РЕШЕНИЕ:*

При смешении растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KJ}$  протекает реакция

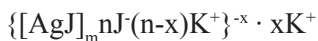


Определяем количество  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KJ}$ , участвующих в реакции:

$$\text{AgNO}_3: 0,005 \cdot 0,028 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$\text{KJ}: 0,02 \cdot 0,01 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Расчет показывает, что в растворе избыток  $\text{KJ}$ , следовательно, ядром коллоидных частиц золя иодида серебра будут адсорбироваться ионы  $\text{J}^-$  и частицы золя приобретают отрицательный заряд. Противоионами являются ионы  $\text{K}^+$ . Формула мицеллы золя иодида серебра при условии избытка  $\text{KJ}$ :



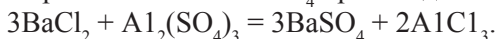
### Пример 3.

Определение минимального объема электролита, необходимого для получения золя.

Какой объем 0,002н. раствора хлорида бария надо добавить к 0,03л 0,0006н.  $Al_2(SO_4)_3$ , чтобы получить положительно заряженные частицы золя сульфата бария. Напишите формулу мицеллы золя  $BaSO_4$ .

*РЕШЕНИЕ:*

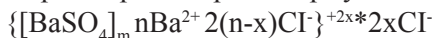
Образование золя  $BaSO_4$  происходит по реакции:



Если вещества в реакции участвуют в стехиометрическом соотношении, то для реакции необходимо:  $\frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-3}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ л}$

раствора  $BaCl_2$ .

Для получения положительных частиц золя  $BaSO_4$  в растворе должен быть избыток хлорида бария по сравнению с сульфатом алюминия. Следовательно, для реакции нужно более 0,009л 0,002н. раствора хлорида бария. Формула мицеллы золя сульфата бария:



### Пример 4.

Вычисление порога коагуляции электролита с учетом его концентрации.

В каждую из трех колб налито по 0,01 л золя хлорида серебра. Для коагуляции золя в первую колбу добавлено 0,002 л 1н.  $NaNO_3$ , во вторую – 0,012 л 0,01н.  $Ca(NO_3)_2$ , а в третью – 0,007 л 0,001н.  $Al(NO_3)_3$ . Вычислите пороги коагуляции электролитов. Определите знак заряда частиц золя.

*РЕШЕНИЕ:*

Минимальное количество электролита, прибавляемого к золю, которое может вызвать коагуляцию золя, называют **порогом коагуляции**  $C_{кр}$  (ммоль/л.). Порог коагуляции можно вычислить по формуле:

$$C_{кр} = \frac{C_n V_{эл} 1000}{V_{эл} + V_3}$$

где,  $C_n$  – нормальная концентрация электролита моль/л;

$V_{эл}$ ,  $V_3$  – соответственно объем электролита и золя, л.

Вычисляем пороги коагуляции добавляемых электролитов:

$$C(NaNO_3) = \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,001} = \frac{2}{0,012} = 166,70 \text{ ммоль / л}$$

$$C(Ca(NO_3)_2) = \frac{0,01 \cdot 100,012 \cdot 1000}{0,012 + 0,01} = \frac{0,12}{0,022} = 5,45 \text{ ммоль / л}$$

$$C(Al(NO_3)_3) = \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,007 + 0,01} = \frac{0,007}{0,017} = 0,41 \text{ ммоль / л}$$

Добавляемые электролиты –  $NaNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$  и  $Al(NO_3)_3$  – содержат анион  $NO_3^-$  и катионы  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  разной зарядности.

Наименьший порог коагуляции у нитрата алюминия  $Al(NO_3)_3$ , следовательно, частицы золя хлорида серебра заряжены отрицательно.

### Пример 5.

Вычисление порога коагуляции электролита с учетом заряда иона-коагулятора. Порог коагуляции раствора нитрата калия для золя гидроксида алюминия, частицы которого заряжены положительно, равен 60,0 ммоль/л. Рассчитайте порог коагуляции  $K_3[Fe(CN)_6]$  для этого золя.

#### РЕШЕНИЕ:

Коагуляцию золя вызывает тот из ионов прибавленного электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Коагулирующая способность иона определяется его зарядом. Чем больше заряд иона, тем больше его коагулирующая способность. Значения порогов коагуляции электролитов с одно-, двух- и трехзарядными ионами относятся как числа: 29 : 11 : 1.

Следовательно порог коагуляции  $K_3[Fe(CN)_6]$  будет в 729 раз меньше чем у нитрата калия, т.е.  $C K_3[Fe(CN)_6] = 60/729 = 0,082$  ммоль/л.

### Пример 6.

На коагуляцию гидрозоля иодида серебра из  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$  сточных вод потребовалось  $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$  10%-го раствора хлорида натрия

с плотностью  $1,07 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Рассчитайте расход 28% – го раствора сульфата алюминия, плотность которого  $1,30 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  для извлечения  $\text{AgI}$  из  $100 \text{ м}^3$  указанных сточных вод, если электрический заряд коллоидных частиц иодида серебра в этих водах:

а) положительный;

б) отрицательный.

**РЕШЕНИЕ:**

Количество  $n_1$  вещества хлорида натрия в  $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$  10%-го раствора  $\text{NaCl}$  равно:  $n_1 = V_1 \cdot \rho_1 \cdot \omega_1 / (100M_1)$ .

$$n_1 = 8,0 \cdot 10^{-4} \cdot 1,07 \cdot 10^3 \cdot 10 / 100 \cdot 0,0585 = 1,46 \text{ моль},$$

где:  $V_1$ ,  $\rho_1$ ,  $\omega_1$  – объем ( $\text{м}^3$ ), плотность ( $\text{кг/м}^3$ ) и концентрация (%) взятого раствора  $\text{NaCl}$ ;

$M_1$  – молярная масса  $\text{NaCl}$  ( $\text{кг/моль}$ ).

Отсюда: порог коагуляции  $C_{\text{кр}}$  сточных вод по  $\text{NaCl}$  равен:

$$C_{\text{кр}} = V_3 C_n / (V + V_3) = n_1 / (V_{\text{эл}} + V_3) [\text{моль/м}^3],$$

$$\text{поэтому: } C'_{\text{кр}} = 1,46 / 1,0 \cdot 10^{-2} + 8,0 \cdot 10^{-4} = 1,46 \cdot 10^{-2} = 135 \text{ моль/м}^3.$$

а). Если электрический заряд коллоидных частиц положительный, то ионами-коагуляторами в  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  являются ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $Z = 2$ ). Порог коагуляции ( $C_{\text{кр}}$ ) рассматриваемого гидрозоля по ионам  $\text{SO}_4^{2-}$ , согласно формуле:  $C_{\text{кр}} = kT^5/Z^6$

$$C''_{\text{кр}} = C'_{\text{кр}} / 2^6 = 135 / 64 = 2,12 \text{ моль/м}^3.$$

Следовательно, для коагуляции  $100 \text{ м}^3$  сточных вод потребуется ионов

$\text{SO}_4^{2-}$ :  $n_2 = 2,12 \cdot 100 = 212 \text{ моль}$ . Масса  $m_2 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , содержащая такое

количество ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , равна:

$$m_2 = n_2 M_2 / 3 = 212 \cdot 0,342 / 3 = 24,2 \text{ кг}$$

где  $M_2$  – молярная масса  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;

3 – число ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в молекуле  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Объем  $V_2$  раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , содержащий такую массу соли, равен:

$$V_2 = m_2 \cdot 100 / \omega_2 \rho_2 = 24,2 \cdot 100 / 28 \cdot 1,30 \cdot 10^3 = 6,65 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$$

где,  $\omega_2$  и  $\rho_2$  – концентрация (%) и плотность ( $\text{кг/м}^3$ ) раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

б). Если электрический заряд коллоидных частиц отрицательный, то ионами-коагуляторами в  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  являются ионы  $\text{Al}^{3+}$  ( $Z = 3$ ).

Порог коагуляции ( $C_{кр}$ ) рассматриваемого гидрозоля по ионам  $Al^{3+}$  согласно формуле равен:

$$C_{кр}''' = C_{кр}' / 3^6 = 135/729 = 0,186 \text{ моль/м}^3.$$

Для коагуляции сточных вод в этом случае потребуется ионов  $Al^{3+}$ :

$$n_3 = 0,186 * 100 = 18,6 \text{ моль}.$$

Масса  $m_3$   $Al_2(SO_4)_3$ , содержащая такое количество ионов  $Al^{3+}$  равна:

$$m_3 = n_3 M_2 / 2 = 18,6 * 0,342 / 2 = 3,18 \text{ кг}$$

где 2 – число ионов  $Al^{3+}$  в молекуле  $Al_2(SO_4)_3$

Объем  $V_3$  раствора  $Al_2(SO_4)_3$ , содержащий такую массу соли, равен:

$$V_3 = m_3 * 100 / \omega_2 \rho_2 = 3,18 * 100 / 28 * 1,30 * 10^3 = 8,74 * 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Ответы: а).  $6,65 * 10^{-2} \text{ м}^3$ ;

б).  $8,74 * 10^{-3} \text{ м}^3$ .

## 10. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДсорбЦИЯ

**Адсорбцией** называется накопление вещества (адсорбтив) на поверхности раздела фаз, обычно представляющей собой поверхность твердого тела (адсорбент), окруженного жидкой или газообразной средой. Адсорбция – обратимый процесс, поэтому она заканчивается установлением равновесия. В качестве количественной характеристики адсорбции используется так называемая **удельная адсорбция**  $\Gamma$ , часто заменяемая упрощенным термином адсорбция:

$$\Gamma_s = n/s \text{ [моль/м}^2\text{]} \text{ или } \Gamma_m = n/m \text{ [моль/кг]}$$

где  $n$  – количество вещества (моль) адсорбтива, адсорбированного адсорбентом массой  $m$  и площадью  $s$  поверхности к моменту установления равновесия.

На практике в качестве количественной характеристики процесса адсорбции часто используют так называемую **активность адсорбента**, под которой подразумевается масса адсорбтива, адсорбированного 1 кг (1  $\text{м}^3$ ) адсорбента. Активность адсорбента подразделяется на статическую и динамическую.

**Статическая активность**  $a_m^*$  адсорбента выражает массу  $m'$  адсорбтива, адсорбированного адсорбентом массой  $m$  (насыпным объемом  $V$ ) к моменту установления равновесия:

$$a_m^* = m'/m \text{ [кг/кг]} \text{ или } a_v^* = m'/V \text{ [кг/м}^3\text{]}.$$

Нетрудно заметить, что статическая активность  $a_m^*$  адсорбента пропорциональна удельной адсорбции  $\Gamma_m$ :

$$a_m^* = \Gamma_m M,$$

где  $M$  – молярная масса адсорбтива.

**Динамическая активность**  $a$  адсорбента выражает массу адсорбтива, успевшего адсорбироваться 1 кг ( $1\text{ м}^3$ ) адсорбента за период прохождения газа (жидкости) через слой адсорбента. Как правило, значение  $a$  составляет 85-95 % значения  $a^*$ , т.е.  $a < a^*$ .

Термодинамическое описание адсорбционного равновесия дается **уравнением изотермы адсорбции Гиббса**:

$$\Gamma_s = [c/(RT)] (-d\sigma/dc)^*, \quad (9.1)$$

где  $\Gamma_s$  – удельная адсорбция, моль/ $\text{м}^2$ ;

$c$  – равновесная концентрация адсорбтива в среде, моль/ $\text{м}^3$ ;

$\sigma$  – поверхностное натяжение на границе адсорбент-среда, Н/м;

$T$  – температура системы, К;  $R$  – молярная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Для практических целей более удобно **уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра**:

$$\Gamma = \Gamma_\infty Kc/(1+Kc), \quad (9.2)$$

где  $\Gamma_\infty$  – удельная адсорбция насыщения (при  $c \rightarrow \infty$   $\Gamma = \Gamma_\infty$ );

$K$  – константа адсорбционного равновесия (характеризует соотношение равновесных концентраций адсорбтива в объеме среды и в объеме поверхностного слоя адсорбента).

Предполагая возможность идеального покрытия поверхности адсорбента мономолекулярным слоем адсорбтива, по значениям площади  $s_0$  сечения молекул адсорбтива и удельной адсорбции  $\Gamma_{m,\infty}$  насыщения можно рассчитать удельную площадь  $s_{уд}$  поверхности адсорбента:

$$s_{уд} = \Gamma_{m,\infty} s_0 N_A \text{ [м}^2\text{/кг]}, \quad (9.3)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

Удельную адсорбцию  $\Gamma_{m,\infty}$  насыщения можно определить по графику зависимости  $1/\Gamma_m = f(1/c)$ , полученной преобразованием уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma_m} = \frac{1}{\Gamma_{m,\infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{m,\infty}} \left( \frac{1}{c} \right) \quad (9.4)$$

Адсорбция на твердых адсорбентах при средних значениях концентрации адсорбтива удовлетворительно описывается **эмпирическим уравнением Фрейндлиха**

$$\Gamma = \beta c^\alpha, \quad (9.5)$$

где  $\beta$  и  $\alpha$  – константы, зависящие от природы системы (определяются по графику зависимости  $\lg \Gamma = f(\lg c)$ ).

При исследовании процесса адсорбции необходимо иметь в виду, что уравнение (9.1) описывает лишь строго мономолекулярную адсорбцию. В случае протекания адсорбции по полимолекулярному механизму, лучше всего для ее описания подходит уравнение (9.5). В последнем случае насыщения поверхности адсорбента адсорбтивом не происходит и поэтому  $\Gamma_\infty$  на изотерме не наблюдается.

## 11. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 1.** Определение количества вещества, поглощаемого адсорбентом.

Активная площадь поверхности активированного древесного угля достигает  $1000 \text{ м}^2$  на  $10^{-3} \text{ кг}$  угля. Сколько молекул фосгена поглотится  $0,25 \text{ м}^2$  площади поверхности угля, если  $10^{-3} \text{ кг}$  угля может адсорбировать  $0,440 \text{ л}$  фосгена?

**РЕШЕНИЕ:** Определяют число молекул, содержащихся в  $0,440 \text{ л}$  фосгена. Моль любого газа (н.у.) занимает объем, равный  $22,4 \text{ л}$ , и содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул:

$$\begin{aligned} 22,4 \text{ л газа} &- 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул} \\ 0,44 \text{ л} &- x \end{aligned}$$

$$x = \frac{0,44 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 0,118 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$



Следовательно,  $10^{-3}$  кг угля, т.е.  $1000 \text{ м}^3$  его площади поверхности, поглощают  $0,118 \cdot 10^{23}$  молекул фосгена. Затем определяют число молекул, поглощаемое  $0,25 \text{ м}^2$  площади поверхности угля:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ м}^2 \text{ угля} - 0,118 \cdot 10^{23} \text{ молекул} \\ 0,25 \quad \quad \quad - \quad \quad \quad y \\ y = \frac{0,25 \cdot 0,118 \cdot 10^{23}}{1000} = 3 \cdot 10^{18} \text{ молекул} \end{array}$$

$0,25 \text{ м}^2$  площади поверхности угля поглотит  $3 \cdot 10^{18}$  молекул фосгена.

Ответ:  $3 \cdot 10^{18}$  молекул фосгена.

### Пример 2. Вычисление теплоты адсорбции.

Теплотой адсорбции называют количество теплоты, выделяемое при поглощении 1 моль вещества поверхностью адсорбента. При поглощении мелко раздробленным железом  $42,5 \cdot 10^{-3}$  кг аммиака выделяется  $177,8$  кДж теплоты. Рассчитайте теплоту адсорбции на мелко раздробленном железе.

**РЕШЕНИЕ:**  $\text{Mg}(\text{NH}_3) = 17$  г/моль. Для определения теплоты адсорбции составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{при поглощении } 42,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг } \text{NH}_3 - 177,8 \text{ кДж} \\ 17 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль } \text{NH}_3 - x \end{array}$$

$$x = \frac{17 \cdot 10^{-3} \cdot 177,8}{42,5 \cdot 10^{-3}} = 71,1 \text{ кДж}$$

Теплота адсорбции  $\text{NH}_3$  на мелко раздробленном железе равна  $71,1$  кДж/моль.

Ответ:  $71,1$  кДж/моль.

**Пример 3.** Определение массовой доли газообразного вещества по коэффициенту абсорбции газа.

Коэффициент абсорбции аммиака при  $0^\circ \text{C}$  и  $p = 1,0133 \cdot 10^5$  Па равен 1300. Вычислите массовую долю (%)  $\text{NH}_3$  в растворе.

**РЕШЕНИЕ:** Растворимость газов, содержащихся в  $1 \text{ м}^3$  воды при давлении  $1,0133 \cdot 10^5$  Па, выраженную в кубических метрах газа, и называют **коэффициентом абсорбции**. Растворимость газа зависит

от давления, под которым находится газ, и от температуры. Зависимость растворимости газа от давления выражается законами Генри-Дальтона:

1. Масса газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, пропорциональна давлению газа на жидкость.

2. Объем газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, не зависит от давления.

Определяем массу 1300 м<sup>3</sup> ( $1,3 \cdot 10^6$  л) аммиака, содержащегося в 1 м<sup>3</sup> воды;  $M_r(\text{NH}_3) = 17,03$  г/моль:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{17,03 \cdot 1,3 \cdot 10^6}{22,4} = 988,35 \text{ кг}$$

Принимая массу 1 м<sup>3</sup> воды за 1000 кг, находим, что в 1988,35 кг раствора содержится 988,35 кг NH<sub>3</sub>. Тогда в 100 кг раствора содержится:

$$\frac{100 \cdot 988,35}{1988,35} = 49,7 \text{ кг NH}_3.$$

Массовая доля NH<sub>3</sub> в полученном растворе 49,7%.

Ответ: 49,7 %.

**Пример 4.** Для адсорбции аргона на коксовом угле при  $-78,3^\circ \text{C}$  получены опытным путем следующие результаты:

| $p$ , мм рт. ст. | $a$ , мз/г |
|------------------|------------|
| 24               | 5          |
| 98,4             | 15,4       |
| 218              | 24         |

Найти постоянные уравнения Ленгмюра.

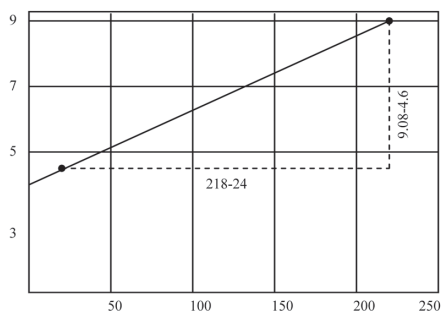
**РЕШЕНИЕ:** Как следует из уравнения  $\frac{P}{a} = \frac{1}{bZ} + \frac{1}{Z}P$ ,  $\frac{1}{Z}$

является угловым коэффициентом прямой, изображающей зависимость между  $\frac{P}{a}$  и  $p$ , а  $\frac{1}{bZ}$  – отрезком, отсекаемым этой прямой на

оси ординат. Вычисляем величины  $\frac{P}{a}$ .

| $p$ , мм рт. ст. | $\frac{p}{a}$ |
|------------------|---------------|
| 24               | 4,8           |
| 98,4             | 6,39          |
| 218              | 9,08          |

По данным последней таблицы строим график, отложив на оси абсцисс  $p$ , а на оси ординат  $\frac{p}{a}$ .



Как видно из графика,  $\frac{1}{Z} = \frac{9,08 - 4,8}{218 - 24}$ .

Отсюда  $Z = 45,3$ ,  $\frac{1}{bZ} = 4,3$

Следовательно,  $b = \frac{1}{4,3 \cdot 45,3} = 0,0051$ .

Ответ: 4,3; 0,0051.

**Пример 5.** При  $22^\circ \text{C}$  поверхностное натяжение воды равно  $72,2 \text{ дин/см}$ ; поверхностное натяжение  $0,1 \text{ M}$ , раствора алеиновокислого натрия равно  $62 \text{ дин/см}$ . Определить адсорбцию алеиновокислого натрия на поверхности раствора.

**РЕШЕНИЕ:** Воспользуемся уравнением:

$$a = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

Заменим производную  $\frac{d\sigma}{dC}$  отношением  $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ , так как по усло-

вию дано только два значения поверхностного натяжения; получим

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{62 - 72,2}{0,1} = -102$$

Для газовой постоянной следует выбрать  $8,315 \cdot 10^7$  эрг/град · моль. После подстановки имеем

$$a = \frac{0,1 \cdot 102}{8,315 \cdot 10^7 \cdot 295} = 4,16 \cdot 10^{10} \text{ моль/см}^2.$$

Ответ:  $4,16 \cdot 10^{10}$  моль/см<sup>2</sup>.

**Пример 6.** 1 г угля адсорбирует при насыщении 0,001 моль уксусной кислоты. Определить активную поверхность угля в квадратных метрах на грамм. Плотность безводной уксусной кислоты равна 1,0553 г/см<sup>3</sup>.

**РЕШЕНИЕ:** Примем, что при насыщении уксусная кислота покрывает всю поверхность адсорбента мономолекулярным слоем. Поверхность, занимаемую одной молекулой, определим, зная молекулярный вес уксусной кислоты и ее плотность, следующим образом:

Объем 1 моль кислоты

$$\frac{60}{1,0553} = 56,87 \text{ см}^3$$

объем, занимаемый одной молекулой,

$$\frac{56,87}{6,02 \cdot 10^{23}} = 9,448 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3,$$

поверхность, занимаемая одной молекулой,

$$(9,448 \cdot 10^{-23})^{2/3} = 2,074 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$$

Поверхность, занимаемая всеми молекулами, содержащимися в 0,001 моль кислоты, будет равна

$$2,074 \cdot 10^{-15} \cdot 6,02 \cdot 10^{20} = 1,248 \cdot 10^6 \text{ см}^2 = 124,8 \text{ м}^2.$$

Эта величина и будет активной поверхностью 1 г угля.

Ответ: 124,8 м<sup>2</sup>.

**Пример 7.** Определить длину слоя адсорбента, обеспечивающую разделение двух компонентов, если  $\Gamma_1 = 6$ ;  $\Gamma_2 = 4$ ;  $H = 0,25$  см и критерий разделения  $K = \frac{1}{2}$ .

**РЕШЕНИЕ:** Подставив в уравнение  $K = \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot \frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} \cdot \sqrt{n}$  величины, данные в условии, найдем число теоретических тарелок  $n$

$$\frac{1}{2} = \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot \frac{(6-4)}{(6+4)} \cdot \sqrt{n}.$$

Получаем  $n = 50$ .

Так как высота теоретической тарелки равна 0,25 см, а число тарелок = 50, то искомая длина слоя адсорбента равна  $0,25 \cdot 50 = 12,5$  см.

Ответ: 12,5 см.

**Пример 8.** При исследовании поверхностной активности растворов уксусной кислоты при 20°C были получены следующие результаты:

|                                 |       |       |       |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Концентрация кислоты, моль/л    | 0,00  | 0,01  | 0,1   | 0,5   | 1,0   |
| Поверхностное натяжение, дин/см | 73,26 | 70,02 | 66,88 | 61,66 | 57,28 |

Найти значения величин адсорбции и площади, занимаемой одной молекулой уксусной кислоты при разных концентрациях.

**1 вариант.** Для решения воспользуемся уравнением  $\Gamma = -\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_s$ .

Находим среднее значение  $C$ , а также  $\Delta C$ ,  $\Delta \sigma$  и  $\Delta \sigma / \Delta C$  (см. табл.).

| $C_{\text{средн}}$                    | $\Delta C$           | $\Delta \sigma$         | $\Delta \sigma / \Delta C$   |
|---------------------------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------|
| $C_1 = \frac{0,00 + 0,01}{2} = 0,005$ | $0,01 - 0,00 = 0,01$ | $70,02 - 73,26 = -3,24$ | $\frac{-3,24}{0,01} = -324$  |
| $C_2 = \frac{0,1 + 0,01}{2} = 0,055$  | $0,1 - 0,001 = 0,09$ | $66,88 - 70,02 = -3,14$ | $\frac{-3,14}{0,09} = -34,9$ |
| $C_1 = \frac{0,1 + 0,5}{2} = 0,3$     | $0,5 - 0,1 = 0,4$    | $61,66 - 66,88 = -5,22$ | $\frac{-5,22}{0,4} = -13,05$ |
| $C_1 = \frac{0,5 + 1,0}{2} = 0,75$    | $1,0 - 0,5 = 0,5$    | $57,28 - 61,66 = -4,38$ | $\frac{-4,38}{0,5} = -8,76$  |

Вычисляем величины адсорбции по уравнению  $\Gamma = -\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_s$ :

$$\Gamma_1 = -\frac{0,005}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 293,2} \cdot (-324) = 0,67 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2;$$

$$\Gamma_2 = -\frac{0,005}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 293,2} \cdot (-34,9) = 0,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2;$$

$$\Gamma_3 = -\frac{0,005}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 293,2} \cdot (-13,05) = 1,65 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2;$$

$$\Gamma_4 = -\frac{0,005}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 293,2} \cdot (-8,76) = 2,73 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2.$$

Площади занимаемые одной молекулой уксусной кислоты при данной концентрации вычисляем по уравнению  $S_\infty = \frac{1}{\Gamma_n \cdot N_A}$ :

$$S_1 = \frac{1}{0,67 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,25 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2;$$

$$S_2 = \frac{1}{0,8 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,21 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2;$$

$$S_3 = \frac{1}{1,65 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,11 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2;$$

$$S_4 = \frac{1}{2,54 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,06 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2.$$

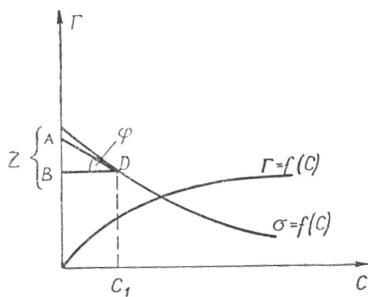


Рис.19.1.

**2 вариант.** Строим график зависимости  $\sigma$  от  $C$  (см.рис.19.1.) для ряда концентраций. От выбранных произвольно концентраций на оси абсцисс восстанавливаем перпендикуляры до пересечения с кривой и через точки пересечения проводим прямые параллельно оси абсцисс до пересечения с осью ординат. На оси ординат находим отрезки  $Z$  для каждой концентрации и по уравнению  $\Gamma = \frac{Z}{RT}$  рас-

считываем значения  $\Gamma$ , соответствующие данным концентрациям. На основании значений  $\Gamma$ , полученных по первому и второму вариантам, строим график зависимости  $\Gamma = f(C)$ . Из последнего графика можно найти также значение предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ , являющейся пределом к которому стремится  $\Gamma$ . Однако удобнее для этой цели

пользоваться уравнением  $\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_n} \cdot C + \frac{1}{\Gamma_n \cdot b}$ ; находим соотно

шения

$C/\Gamma$  и строим график зависимости  $C/\Gamma$  от  $C$ . Для трех концентраций графически находим: для  $C_1 = 0,1$  и  $C_1/\Gamma_1 = 1,4 \cdot 10^9$ ; для  $C_2 = 0,3$ ,  $C_2/\Gamma_2 = 1,8 \cdot 10^9$  и для  $C_3 = 0,75$ ,  $C_3/\Gamma_3 = 2,7 \cdot 10^9$ . При построении получаем прямую,  $\text{ctg}$  угла наклона которой к оси абсцисс даст нам значения  $\Gamma_{\infty}$ . В данном случае длина прилежащего катета соответствует  $0,85$  моля. А противолежащего  $1,4 \cdot 10^9 \text{ см}^2$ , соотношение дает величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty} = 0,85 : 1,4 \cdot 10^9 = 6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$ .

Площадь занимаемая одной молекулой в состоянии насыщения, по уравнению  $S_{\infty} = \frac{1}{\Gamma_n \cdot N_A}$  будет равна:

$$S_{\infty} = \frac{1}{6 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,28 \cdot 10^{-14} = 0,03 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$$

Толщина адсорбционного слоя вычисляется по формуле  $\delta \delta = \frac{\Gamma_n \cdot M}{d}$ :

$$\delta = \frac{6,0 \cdot 10^{-10} \cdot 60}{1,05} = 3,43 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

где  $60$  – молекулярный вес уксусной кислоты;  $1,05$  – ее плотность при  $20^{\circ}\text{C}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д.П.Добычин Физическая и коллоидная химия, М., «Просвещение», 1986г.
2. Е.Д.Щукин Коллоидная химия, М., «высшая школа», 2006г.
3. С.С.Воюцкий Курс коллоидной химии, М., «Химия», 1975г.
4. Д.А.Фридрихсберг Курс коллоидной химии, Л., «Химия», 1984г.
5. Б.А.Ахметов Физическая и коллоидная химия Л., «Химия», 1986г.
6. М.И.Гельфман Коллоидная химия, М., «Лань», 2003г.
7. М.И.Гельфман Практикум по коллоидной химии, М., «Лань», 2005г.
8. В.С.Музыкантов Задачи по химической термодинамике, М., «Химия», 2004г.
9. Б.В. Ахметов. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии, Ленинград, «Химия», 1989.
10. И.А. Маколкин, Б.А. Шмелев. Сборник примеров и задач по физической и коллоидной химии, Росвузиздат, 1963.

Техническое редактирование  
и компьютерная верстка – **А. М. Гапсаламов**

Сдано в набор 17.03.2017. Подписано к печати 27.03.2017.

Формат 60х84 <sup>1/16</sup>. Бумага офсетная.

Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая.

Усл. печ. 5,5 л. Тираж 300 экз. Заказ № 120.

420111, Казань, Дзержинского, 9/1. Тел. 8 917-264-8483.

Отпечатано в редакционно-издательском центре «Школа».

E-mail: ric-school@yandex.ru