

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 14.05.2022 15:53:12

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий и инженерной физики



ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Методические указания к выполнению практических работ для
студентов направления подготовки
28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»

Курск - 2017

УДК 544.7

Составители: А.В. Кузько, А.Е. Кузько

Рецензент

Директор РИЦ, д.ф.-м.н., профессор А.П. Кузьменко

Поверхностные явления и дисперсные системы:
методические указания к выполнению практических работ для
студентов направления подготовки 28.03.01 «Нанотехнологии и
микросистемная техника»/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Кузько А.В.,
Кузько А.Е. Курск, 2017. 69 с.

Излагаются методические рекомендации по выполнению практических работ, в которых изучается дисперсность, электрохимические явления, строение коллоидных мицелл, коагуляция лиофобных золей электролитами, критерии выбора иона-коагулятора, методика расчета порогов коагуляции, кинетика коагуляции, оптические и молекулярно – кинетические свойства дисперсных систем.

Методические указания соответствуют требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования и учебному плану направления подготовки 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника, степень (квалификация) – бакалавр. Предназначены для студентов всех форм обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 15.12.17. Формат 60 x 84 1/16.
Усл. печ. л. 4,01. Уч.-изд. л. 3,63. Тираж 50 экз. Заказ 3399.
Бесплатно. Юго-Западный государственный университет.
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 1

§ 1. Дисперсность

Основными специфическими особенностями дисперсных систем являются: **гетерогенность** (многофазность) – качественная характеристика дисперсных систем и **дисперсность** (раздробленность) – количественная характеристика дисперсных систем.

Мерой раздробленности дисперсной системы может служить:

- **поперечный размер частицы** (a) – диаметр (d) для сферических частиц, длина ребра (l) для кубических частиц;
- **дисперсность** (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы:

$$D = \frac{1}{a}, \quad \text{M}^{-1}; \quad (1.1)$$

- **удельная поверхность** ($S_{y\partial}$) – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.\phi}}{\sum V_{\partial.\phi}}, \quad \frac{\text{M}^2}{\text{M}^3} = \text{M}^{-1}. \quad (1.2)$$

Объем дисперсной фазы $V_{\partial.\phi}$ часто не известен, поэтому вместо него используют массу дисперсной фазы $m_{\partial.\phi}$. При этом:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.\phi}}{m_{\partial.\phi}}, \quad \frac{\text{M}^2}{\text{kg}}. \quad (1.3)$$

Удельную поверхность дисперсной фазы не трудно вычислить, если известны размер и форма частиц. Например:

- для сферических частиц: $S_{шара} = 4\pi r^2; V_{шара} = 4/3\pi r^3$, тогда:

$$S_{y\partial} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D, \quad (1.4)$$

- для кубических частиц: $S_{куб} = 6l^2; V_{куб} = l^3$, тогда:

$$S_{y\partial} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D. \quad (1.5)$$

В общем случае:

$$S_{y\partial} = k \frac{1}{a} = kD, \quad (1.6)$$

где: k – коэффициент, зависящий от формы частицы.

Таким образом, удельная поверхность прямо пропорциональна дисперсности, и обратно пропорциональна поперечному размеру частицы.

Число сферических частиц (n) в 1 м^3 дисперсной системы равно отношению объема (1 м^3) системы к объему одной сферической частицы:

$$n = \frac{V_{общ}}{V_{шара}} = \frac{1}{4/3 \pi r^3}. \quad (1.7)$$

Площадь удельной поверхности сферических частиц в 1 м^3 дисперсной системы будет равна произведению числа частиц на площадь каждой частицы:

$$S_{y\partial} = n \cdot S_{шара} = \frac{1}{4/3 \pi r^3} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D. \quad (1.8)$$

Число сферических частиц (n) в 1 кг дисперсной системы равно отношению массы (1 кг) к массе одной частицы. Масса одного шарика золя равна произведению объема шарика на плотность (ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$):

$$m_{шара} = V_{шара} \cdot \rho = 4/3 \pi r^3 \cdot \rho. \quad (1.9)$$

Тогда, число частиц в 1 кг золя для сферических частиц:

$$n = \frac{m_{общ}}{m_{шара}} = \frac{1}{4/3 \pi r^3 \cdot \rho}. \quad (1.10)$$

Тогда площадь удельной поверхности в 1 кг золя будет равна произведению числа частиц на площадь каждой частицы:

$$S_{y\partial} = n \cdot S_{шара} = \frac{1}{4/3 \pi r^3 \cdot \rho} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{d \cdot \rho} = \frac{6D}{\rho}. \quad (1.11)$$

Поверхностная энергия

Дисперсные системы, имеющие сильно развитую поверхность, обладают избыточной поверхностной энергией, которая является мерой гетерогенности дисперсной системы.

Свободная поверхностная энергия G_S , $\text{Дж}/\text{м}^2$ определяется суммарной поверхностью частиц S и величиной поверхностного натяжения σ , которую можно рассматривать как величину удельной поверхностной энергии:

$$G_S = \sigma \cdot S.$$

Примеры решения задач

Пример 1.

Дисперсность частиц коллоидного золота равна 10^8 м^{-1} . Принимая частицы золота в виде кубиков, определите, какую поверхность $S_{общ}$ они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Масса коллоидных частиц золота 1 г. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

- Поскольку $S_{y\partial} = \frac{S}{V}$, то общая поверхность частиц коллоидного золота равна: $S = S_{y\partial} \cdot V$.
- Удельная поверхность кубических частиц: $S_{y\partial} = 6D$.
- Объем золя золота связан с массой золя: $V = m/\rho$.

Тогда:

$$S = \frac{6 \cdot D \cdot m}{\rho} = \frac{6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 30,61 \text{ м}^2$$

Пример 2.

Коллоидные частицы золота имеют дисперсность $D = 10^8 \text{ м}^{-1}$. Какой длины (L) будет нить, если 1 г кубиков золота расположить друг за другом. Плотность золота составляет $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

- Длина нити золота равна произведению количества кубиков золота (n) на длину ребра одного кубика: $L = n \cdot l$
- Длина ребра кубика обратно пропорциональна дисперсности:

$$l = 1/D.$$

- Число частиц золя равно общему объему золя $V_{общ}$, деленному на объем одного кубика золота $V_{куб}$: $n = \frac{V_{общ}}{V_{куб}}$.
- Общий объем золя равен: $V_{общ} = \frac{m}{\rho}$.

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

6. Тогда длина нити золота будет равна:

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

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

Пример 3.

Определите энергию Гиббса G_s поверхности капель водяного тумана массой $m = 4$ г при 293 К, если плотность воды $\rho = 0,998$ г/см³, поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², дисперсность частиц $D = 50$ мкм⁻¹.

Решение:

1. Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению:

$$G_s = \sigma \cdot S$$

2. Полная поверхность капель тумана равна произведению удельной поверхности на общий объем капель: $S = S_{y\partial} \cdot V$.

3. Для сферических частиц: $S_{y\partial} = 6D$.

4. С другой стороны: $V = \frac{m}{\rho}$.

4. Тогда: $S = S_{y\partial} \cdot V = 6D \cdot \frac{m}{\rho}$

5. Энергия Гиббса поверхности равна: $G_s = \sigma \cdot S = \sigma \cdot 6D \cdot \frac{m}{\rho}$

$$G_s = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 \cdot 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{0,998 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 87,47 \text{ Дж}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Приняв, что в золе серебра каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $l = 4 \cdot 10^{-8}$ м, определите, сколько коллоидных частиц может получиться из $1 \cdot 10^{-4}$ кг серебра. Вычислите суммарную поверхность полученных частиц и рассчитайте поверхность одного кубика серебра с массой $1 \cdot 10^{-4}$ кг. Плотность серебра равна $10,5 \cdot 10^3$ кг/м³.

2. Золь ртути состоит из шариков диаметром $1 \cdot 10^{-8}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из 1 г ртути? Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

3. Вычислите удельную поверхность гидрозоля сульфида мышьяка As_2S_3 , средний диаметр частиц которого равен $1,2 \cdot 10^{-7}$ м, а плотность равна $3,43 \cdot 10^3$ кг/м³. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

4. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина плотностью $2,5 \cdot 10^3$ кг/м³, состоящей из шарообразных частиц со средним диаметром $0,5 \cdot 10^{-6}$ м. Суспензию считайте монодисперсной. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

5. Найдите удельную поверхность угля, применяемого в современных топках для пылевидного топлива, если известно, что угольная пыль предварительно просеивается через сито с отверстиями $7,5 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля $1,8$ кг/м³. Систему считайте монодисперсной. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

6. Удельная поверхность суспензии селена составляет $5 \cdot 10^5$ м⁻¹. Найдите общую поверхность частиц 3 г суспензии. Плотность селена равна $4,28 \cdot 10^3$ кг/м³.

7. Вычислите удельную поверхность 1 кг угольной пыли с диаметром частиц, равным $8 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля равна $1,8$ кг/м³.

8. Вычислите суммарную площадь поверхности 2 г платины, раздробленной на правильные кубики с длиной ребра $1 \cdot 10^{-8}$ м. Плотность платины равна $21,4 \cdot 10^3$ кг/м³.

9. Вычислите суммарную площадь поверхности 1 г золота, раздробленного на правильные кубики с длиной ребра $5 \cdot 10^{-9}$ м. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³.

10. Золь ртути состоит из шариков диаметром $6 \cdot 10^{-8}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из $0,5$ см³ ртути?

11. Допуская, что в коллоидном растворе золота каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $2 \cdot 10^{-8}$ м, рассчитайте:

- а) число частиц в 1 г золя золота;
- б) общую площадь поверхности частиц золота.

Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³.

12. Дисперсность золя ртути составляет $1,6 \cdot 10^7$ м⁻¹. Рассчитайте:

- а) суммарную поверхность частиц 1 г ртути;
- б) общее число частиц в растворе при дроблении 0,1 г ртути.

Примите, что частицы золя ртути имеют сферическую форму. Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

13. Дисперсность частиц 2 г коллоидного золота составляет $5 \cdot 10^7$ м⁻¹. Принимая форму частиц в виде кубиков, определите, какую поверхность они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³.

14. Золь ртути состоит из сферических частиц диаметром $d = 6 \cdot 10^{-6}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из $2,5$ см³ ртути?

15. Вычислите суммарную поверхность 250 г угольной пыли с диаметром частиц, равным $6 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля равна 1,8 кг/м³.

16. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина (плотность равна $2,5 \cdot 10^3$ кг/м³), если шарообразные частицы суспензии имеют дисперсность $2 \cdot 10^6$ м⁻¹. Суспензию считайте монодисперсной. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

17. Золь ртути состоит из шариков радиусом $3 \cdot 10^{-7}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из 300 г ртути? Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

18. При изготовлении эмульсии масла в воде диаметр капель при машинном перемешивании составляет $4 \cdot 10^{-6}$ м, а при ручном взбалтывании $2 \cdot 10^{-5}$ м. Найдите, во сколько раз удельная площадь поверхности эмульсии масла при машинном перемешивании больше, чем при ручном взбалтывании. Плотность масла равна $1,1 \cdot 10^3$ кг/м³.

19. Какой длины будет нить золота, если 50 г кубиков золота расположить друг за другом. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³. Длина ребра кубика золота составляет $4 \cdot 10^{-7}$ м.

20. Рассчитайте средний диаметр частиц силикагеля, если его удельная поверхность равна $8,3 \cdot 10^3$ м²/кг, а плотность $\rho = 2200$ кг/м³.

21. Какова общая поверхность 5 кг угля, если средний радиус частиц равен $2,4 \cdot 10^{-5}$ м? Плотность угля составляет 1800 кг/м³.

22. Определите энергию Гиббса G_s поверхности 5 г тумана воды, если поверхностное натяжение воды $\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², плотность воды $\rho = 0,997 \cdot 10^3$ кг/м³, дисперсность частиц тумана $D = 60$ мкм⁻¹.

23. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли, объемом 3,5 см³. Определите свободную поверхностную энергию аэрозоля, если дисперсность составляла 10 мкм⁻¹. Поверхностное натяжение ртути равно 0,475 Дж/м².

24. Сколько нужно затратить энергии, чтобы диспергировать $1 \cdot 10^{-5}$ м³ масла в виде тумана с дисперсностью частиц $1 \cdot 10^5$ м⁻¹. Поверхностное натяжение масла $40,5 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

25. Определите свободную поверхностную энергию G_s 1 г тумана, если поверхностное натяжение равно $73 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а дисперсность частиц составляет $4 \cdot 10^7$ м⁻¹. Плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³.

26. Чему равна избыточная поверхностная энергия капли ртути диаметром 1,2 мм, если поверхностное натяжение на границе ртуть – воздух равно $473,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

27. Во сколько раз увеличится свободная поверхностная энергия системы при пептизации геля $Fe(OH)_3$, если при этом радиус частиц геля уменьшится от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ м.

28. Во сколько раз уменьшится свободная поверхностная энергия водяного тумана, если при этом радиус его капель увеличится от $1 \cdot 10^{-6}$ м до $1,2 \cdot 10^{-3}$ м.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 2

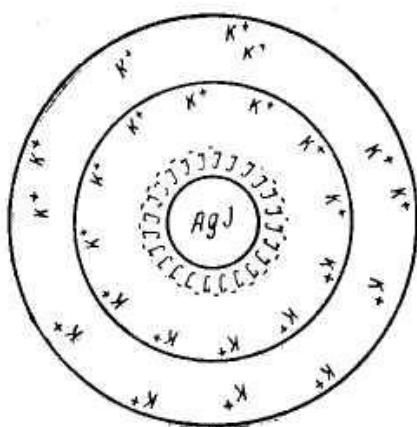
Строение коллоидных мицелл

Мицелла – сложное структурное образование, состоящее из агрегата, потенциалопределяющих ионов и противоионов.

Внутреннюю часть мицеллы составляет *агрегат* основного вещества, состоящий из большого числа молекул (атомов) кристаллического или аморфного строения. Агрегат электронейтрален, но обладает большой адсорбционной способностью и способен адсорбировать на своей поверхности ионы из раствора – *потенциалопределяющие ионы (ПОИ)*.

При выборе потенциалопределяющих ионов пользуются эмпирическим *правилом Фаянса-Панета-Пескова*: «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»



Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет **ядро мицеллы**. Ядро мицеллы, обладающее большим зарядом, притягивает ионы противоположного заряда – *противоионы (ПИ)* из раствора. Часть противоионов находится в непосредственной близости от ядра, прочно связана с ним за счет адсорбционных и электростатических сил, и образует плотную часть двойного электрического слоя (*адсорбционный слой*).

Ядро с противоионами плотной части двойного электрического слоя образуют *гранулу* или *коллоидную частицу*. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов. Коллоидную частицу (гранулу) окружают *противоионы диффузного слоя* – остальная часть противоионов, подвергающихся броуновскому движению и менее прочно связанная с ядром. В целом образуется *мицелла*. Мицелла в отличие от коллоидной частицы электронейтральна.

Электролит, ионы которого образуют ДЭС, называется

электролитом - стабилизатором, так как он стабилизирует золь, придавая ему агрегативную устойчивость.

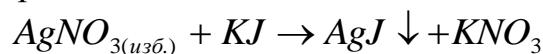
Примеры решения задач

№ 1

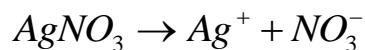
Золь иодида серебра получен методом химической конденсации при избытке нитрата серебра. К какому электроду будет двигаться частица при электрофорезе? Напишите формулу мицеллы золя.

Решение:

1. Рассмотрим образование мицеллы золя иодида серебра при избытке нитрата серебра:

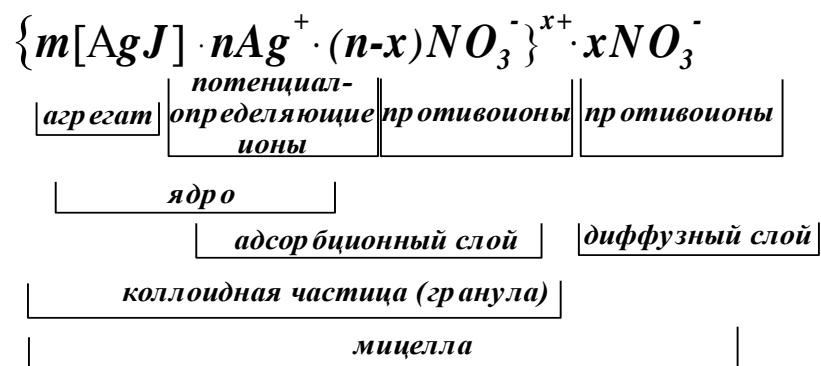


Так как нитрат серебра взят в избытке, следовательно, раствор $AgNO_3$ будет являться электролитом-стабилизатором, ионы которого образуют ДЭС:



2. В соответствии с правилом Фаянса-Панета-Пескова, ионы Ag^+ будут являться потенциалопределяющими ионами, тогда ионы NO_3^- – противоионами.

3. Формула мицеллы запишется следующим образом:



m - количество молекул или атомов, образующих агрегат;

n - число потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности агрегата;

$(n - x)$ - число противоионов в плотной части двойного электрического слоя (адсорбционный слой);

x - число противоионов в диффузной части двойного электрического слоя;

x^+ - заряд коллоидной частицы (гранулы).

4. Так как коллоидная частица заряжена положительно, то при электрофорезе она будет двигаться к отрицательно заряженному электроду (катоду).

Задачи

- 1.** Золь сульфата бария получен слиянием равных объемов растворов нитрата бария и серной кислоты. Однаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частица перемещается к аноду? Напишите формулу мицеллы золя $BaSO_4$.
- 2.** Напишите формулы мицелл золей: $Al(OH)_3$, стабилизированного $AlCl_3$; SiO_2 , стабилизированного H_2SiO_3 . К каким электродам будут двигаться коллоидные частицы каждого из указанных золей при электрофорезе?
- 3.** Для получения золя $AgCl$ смешали 10 мл 0,02М KCl и 100 мл 0,05 М $AgNO_3$. Напишите формулу мицеллы полученного золя. К какому электроду будет двигаться частица при электрофорезе?
- 4.** Золь гидроксида алюминия получен слиянием равных объемов растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия. Однаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частица перемещается к катоду? Напишите формулу мицеллы золя $Al(OH)_3$.
- 5.** Золь гидроксида железа получен методом гидролиза хлорида железа. Напишите формулу мицеллы, если стабилизатором золя является электролит $FeOCl$. Каков заряд коллоидной частицы?
- 6.** Напишите формулу мицеллы гидрозоля $AgBr$, полученного при слиянии разбавленного раствора $AgNO_3$ с избытком KBr . Как измениться строение мицеллы, если гидрозоль $AgBr$ получать при слиянии сильно разбавленного раствора KBr с избытком $AgNO_3$?
- 7.** Гидрозоль HgS получен пропусканием H_2S через водный раствор оксида ртути. Напишите уравнение реакции образования золя и формулу мицеллы, если стабилизатором золя является H_2S . Определите знак заряда коллоидной частицы.
- 8.** Заряд частиц гидрозоля SiO_2 возникает в результате диссоциации кремневой кислоты H_2SiO_3 , образующейся на поверхности коллоидной частицы при взаимодействии поверхностных молекул SiO_2 с водой. Напишите формулу мицеллы золя.

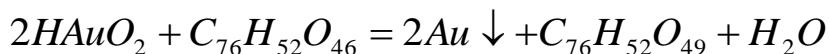
9. Стабилизатором гидрозоля MnO_2 является перманганат калия $KMnO_4$. Напишите формулу мицеллы золя, определите заряд коллоидной частицы. К какому электроду будут двигаться частицы при электрофорезе?

10. Золь сульфида мышьяка As_2S_3 получен пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 . Стабилизатором золя является сероводород. Напишите реакцию образования золя и формулу мицеллы. Определите знак заряда коллоидной частицы.

11. Золь AgJ получен при добавлении 8 мл 0,05 М водного раствора KJ к 10 мл 0,02 М $AgNO_3$. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя. Определите знак заряда коллоидной частицы.

12. Золь гидроксида железа получен при добавлении к 85 мл кипящей дистиллированной воды 15 мл 2%-ного раствора $FeCl_3$. Напишите возможные формулы мицелл золя $Fe(OH)_3$, учитывая, что при образовании золя в растворе могут присутствовать ионы: Fe^{3+} , $FeOH^+$, H^+ , Cl^- . Определите заряд коллоидной частицы.

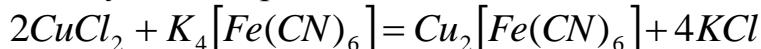
13. Золь золота получают восстановлением золотой кислоты танином по реакции:



Каков знак заряда коллоидной частицы и формула мицеллы, если при электрофорезе частицы движутся к аноду?

14. Золь «берлинской лазури» $Fe_4[Fe(CN)_6]$ получен слиянием равных объемов растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$. Однаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частица перемещается к аноду? Напишите формулу мицеллы золя.

15. Гидрозоль железосинеродистой меди $Cu_2[Fe(CN)_6]$ красно - оранжевого цвета получают по реакции двойного обмена:



Однаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы перемещаются к аноду? Напишите формулу мицеллы золя $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

16. Золь «берлинской лазури» получен слиянием равных объемов растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$. Однаковы ли исходные

концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы перемещаются к катоду? Напишите формулу мицеллы золя $Fe_4[Fe(CN)_6]$.

17. Золь гидроксида алюминия получен слиянием равных объемов растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы перемещаются к аноду? Какой из электролитов взят в избытке? Напишите формулу мицеллы золя $Al(OH)_3$.

18. Золь AgJ получен при постепенном добавлении к 20,0 мл 0,01 М раствора KJ 15,0 мл 0,2%-ного раствора $AgNO_3$. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя и определите направление коллоидной частицы в электрическом поле. Плотность раствора нитрата серебра примите равной единице.

19. Какой объем 0,005 М $AgNO_3$ нужно прилить к 20,0 мл 0,015 М KJ , чтобы получить положительно заряженный золь иодида серебра? Напишите формулу мицеллы.

20. Золь бромида серебра получен слиянием 25,0 мл 0,008 М KBr и 18,0 мл 0,0096 М $AgNO_3$. Определите знак заряда коллоидной частицы и составьте формулу мицеллы золя.

21. Свежеосажденный осадок гидроксида алюминия обработали небольшим количеством соляной кислоты, недостаточным для полного растворения осадка. При этом образовался золь $Al(OH)_3$. Напишите формулу мицеллы золя, учитывая, что в электрическом поле частицы золя перемещаются к катоду.

22. Гидрозоль металлического золота может быть получен восстановлением аурата калия $KAuO_2$ формальдегидом. Стабилизатором золя служит аурат калия. Напишите формулу мицеллы и определите знак заряда коллоидной частицы. К какому электроду будет двигаться частицы при электрофорезе?

23. Золь сульфида мышьяка As_2S_3 получен пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 . Напишите уравнение реакции образования золя и формулу мицеллы, если при электрофорезе частицы перемещаются к аноду.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3

Электрокинетические явления

К **электрокинетическим явлениям** относятся явления относительного перемещения фаз дисперсной системы в электрическом поле (электрофорез, электроосмос) и явления возникновения электрического поля при движении частиц дисперсной фазы или дисперсионной среды под действием внешней силы (потенциал течения, потенциал оседания).

Причиной всех электрокинетических явлений является наличие на границе раздела фаз **двойного электрического слоя (ДЭС)**.

Потенциал, возникающий на границе скольжения фаз при их относительном перемещении в электрическом поле, называется **электрокинетическим ζ (дзета) потенциалом**.

Электрокинетический потенциал отражает свойства ДЭС и определяется экспериментально из электрокинетических явлений.

Электрофорез – явление перемещения частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

Электрокинетический потенциал связан со скоростью электрофореза уравнением Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{U \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}, \quad (8.1)$$

где: ζ - величина электрокинетического потенциала, В; η - вязкость среды, Н·с/м²; ε - диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81 (безразмерная величина); ε_0 - электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; U – линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, м/с; H – напряженность электрического поля, В/м.

Линейную скорость движения границы золь – боковая жидкость рассчитывают как отношение смещения границы раздела за время электрофореза:

$$U = \frac{h}{t}, \quad (8.2)$$

где: h – смещение границы золь – боковая жидкость за время электрофореза, м; t – время электрофореза, с.

Напряженность электрического поля (градиент потенциала) рассчитывают как отношение приложенной разности потенциалов к расстоянию между электродами:

$$H = \frac{E}{l}, \quad (8.3)$$

где: E – приложенная разность потенциалов, В; l – расстояние между электродами, м.

Линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, отнесенная к единице напряженности электрического поля, называется **электрофоретической (электроосмотической) подвижностью** (U_0).

$$U_0 = \frac{U}{H}, \quad (8.4)$$

где: U_0 – электрофоретическая подвижность, $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$; U – линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, м/с; H – напряженность электрического поля, В/м.

Уравнение, связывающее электрокинетический потенциал с электрофоретической (электроосмотической) подвижностью:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot U_0. \quad (8.5)$$

Электроосмос – явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (пористой диафрагмы) под действием внешнего электрического поля.

Расчет электрокинетического потенциала при электроосмосе ведут по уравнению:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot K \cdot v}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}, \quad (8.6)$$

где: ζ - величина электрокинетического потенциала, В; η - вязкость среды, $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$; ε - диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81 (безразмерная величина); ε_0 - электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}/\text{м}$; K – удельная электрическая проводимость, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$; v – объемная скорость электроосмоса, $\text{м}^3/\text{с}$, I – сила тока, А.

Объемная скорость электроосмоса v – скорость перемещения объема раствора V , м^3 в единицу времени t , с:

$$\mathcal{V} = \frac{V}{t}. \quad (8.7)$$

Потенциал течения – явление возникновения разности потенциалов между электродами при продавливании через пористую диафрагму жидкости под действием внешней силы (давления).

Потенциал течения не зависит от площади и толщины диафрагмы, от количества протекающей жидкости, а зависит от давления, поддерживающего течение по уравнению:

$$E_T = \frac{p \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta}{\eta \cdot K}, \quad (8.8)$$

где: E_T – потенциал течения, В; ζ - величина электрокинетического потенциала, В; η - вязкость среды, Н·с/м²; ε - диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81 (безразмерная величина); ε_0 - электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; K – удельная электрическая проводимость, Ом⁻¹м⁻¹; p – давление, приводящее жидкость в движение, Н/м².

Потенциал течения связан с объемной скоростью движения жидкости при электроосмосе \mathcal{V} соотношением:

$$E_T = \frac{p \cdot \mathcal{V}}{I}, \quad (8.9)$$

где: E_T – потенциал течения, В; p – давление, приводящее жидкость в движение, Н/м², \mathcal{V} – объемная скорость электроосмоса, м³/с, I – сила тока, А.

Потенциал оседания (седиментации) – явление возникновения разности потенциалов между электродами при осаждении частиц дисперской фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под действием внешней силы (силы тяжести).

Примеры решения задач

№ 1

Найдите величину электрокинетического потенциала для латекса полистирола, если при электрофорезе смещение цветной границы за 60 мин составляет $h = 2,6$ см. Напряжение, приложенное в электродам $E = 115$ В. Расстояние между электродами $l = 55$ см. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

Решение:

Для расчета величины электрокинетического потенциала подставим уравнения (8.2) и (8.3) в уравнение (8.1):

$$\zeta = \frac{U \cdot \eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot H} = \frac{h \cdot \eta \cdot l}{t \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot E}$$
$$\zeta = \frac{2,6 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 55 \cdot 10^{-2} \text{ м}}{3600c \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \Phi / \text{м} \cdot 115B} = 0,048B$$

№ 2

Вычислите величину электрокинетического потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор хлорида калия, если в процессе электроосмоса были получены следующие данные: сила тока $I = 4 \cdot 10^{-4}$ А, время переноса объема раствора, равного $V = 1 \cdot 10^{-8}$ м³ составляет 12,4 с. Удельная электрическая проводимость среды $K = 1,8 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

Решение:

Для расчета величины электрокинетического потенциала подставим выражение для объемной скорости электроосмоса (8.7) в уравнение (8.6):

$$\zeta = \frac{\eta \cdot K \cdot v}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot I} = \frac{\eta \cdot K \cdot V}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot I \cdot t}$$
$$\zeta = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{м}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \Phi / \text{м} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot 12,4 \text{ с}} = 0,05B$$

№ 3

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

Решение:

Из выражения для расчета величины потенциала течения (8.8) выразим и рассчитаем давление, приводящее жидкость в движение:

$$p = \frac{E_T \cdot \eta \cdot K}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \zeta} = \frac{0,04B \cdot 1 \cdot 10^{-3} H \cdot c / m^2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} Om^{-1} m^{-1}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \Phi / m \cdot 30 \cdot 10^{-3} B} = 2,42 \cdot 10^4 H / m^2$$

№ 4

Рассчитайте величину потенциала течения, используя следующие экспериментальные данные: при электроосмотическом движении водного раствора хлорида калия через мембрану из полистирола объемная скорость $V = 8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3 / \text{с}$, сила тока равна $4 \cdot 10^{-4} \text{ А}$, давление, при котором раствор продавливается через мембрану составляет $2 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$.

Решение:

Потенциал течения связан с объемной скоростью движения жидкости при электроосмосе V :

$$E_T = \frac{p \cdot V}{I} = \frac{2 \cdot 10^4 H / m^2 \cdot 8 \cdot 10^{-10} m^3 / s}{4 \cdot 10^{-4} A} = 0,04B$$

Задачи

1. Найдите величину электрохимического потенциала ζ для суспензии кварца в воде, если при электрофорезе частицы перемещаются к аноду. Смещение границы за $t = 30$ мин составило 5,0 см. Напряженность электрического поля $H = 10 \cdot 10^2$ В/м. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

2. Вычислите величину электрохимического потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор KCl , если в процессе электроосмоса были получены следующие данные: сила тока $I = 4,5 \cdot 10^{-4}$ А, время переноса объема раствора, равного $V = 0,01 \cdot 10^{-6}$ м³ составляет 10,4 с, удельная электрическая проводимость среды $K = 1,6 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

3. Вычислите величину потенциала течения на границе кварцевая диафрагма – водный раствор KCl , используя следующие опытные данные: давление, при котором жидкость продавливается через диафрагму 2000 Н/м², электрохимический потенциал $\zeta = 0,12$ В, удельная электрическая проводимость среды $K = 8 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

4. Вычислите скорость электрофореза коллоидных частиц берлинской лазури, если электрохимический потенциал $\zeta = 0,058$ В, напряженность электрического поля $H = 10 \cdot 10^2$ В/м. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

5. При какой силе тока в процессе электроосмотического движения водного раствора KCl через мембрану полистирола его объемная скорость будет равна $V = 5,5 \cdot 10^{-10}$ м³/с? Удельная электрическая проводимость среды $K = 9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Величина дзета-потенциала $\zeta = 0,09$ В.

6. Рассчитайте величину потенциала течения, используя следующие экспериментальные данные: объемная скорость

перемещения водного раствора хлорида натрия равна $V = 6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$, сила тока равна $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ А}$, давление, при котором раствор продавливается через мембрану составляет $2,4 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$.

7. Найдите величину электрокинетического потенциала коллоидных частиц $AsCl_3$ в воде, если при электрофорезе за $t = 30$ мин граница сместились $5,4$ см. Напряженность электрического поля $H = 8 \cdot 10^2 \text{ В/м}$. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$.

8. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе мембрана из полистирола – водный раствор KCl . В процессе электроосмоса объемная скорость $V = 15 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$, сила тока $I = 7 \cdot 10^{-3} \text{ А}$, удельная электрическая проводимость среды $K = 9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$.

9. Вычислите величину потенциала течения, если через пленку коллондия продавливается водный раствор KCl под давлением $2 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$, электрокинетический потенциал $\zeta = 0,06 \text{ В}$, удельная электрическая проводимость среды $K = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$.

10. Вычислите скорость электрофореза коллоидных частиц берлинской лазури, если электрокинетический потенциал $\zeta = 0,045 \text{ В}$, напряженность электрического поля $H = 800 \text{ В/м}$. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$.

11. Вычислите объемную скорость электроосмоса V , наблюдавшуюся в системе: водный раствор KCl – мембрана из полистирола, окрашенная жировым коричневым красителем. Электрокинетический потенциал $\zeta = 0,06 \text{ В}$, сила тока $I = 7 \cdot 10^{-3} \text{ А}$, удельная электрическая проводимость среды $K = 9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$.

12. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе коллондииевой мембрана – водный раствор хлорида калия, если

при продавливании этого раствора через мембрану под давлением $2,66 \cdot 10^4$ Н/м², потенциал течения оказался равным 0,088 В, удельная электрическая проводимость среды $K = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

13. Вычислите величину электрохимического потенциала ζ гидрозоля сульфида мышьяка, если при электрофорезе смещение цветной границы за $t = 30$ мин составило $h = 3,4$ см. Напряженность электрического поля $H = 520$ В/м. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

14. Вычислите величину электрохимического потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор хлорида калия, если в процессе электроосмоса были получены следующие данные: $I = 2 \cdot 10^{-3}$ А, время переноса объема раствора $V = 2 \cdot 10^{-8}$ м³ составляет $t = 20$ с. Удельная электрическая проводимость среды $K = 6,2 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹. Диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

15. Вычислите величину электрохимического потенциала ζ на границе керамической мембранны с водным раствором хлорида калия. Раствор продавливается через мембрану под давлением $3,99 \cdot 10^4$ Н/м², потенциал течения оказался равным 0,06 В, удельная электрическая проводимость $K = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

16. Вычислите линейную скорость движения золь – боковая жидкость (U) частиц коллоидной платины, если электрохимический потенциал $\zeta = 0,06$ В, разность потенциалов между электродами 240 В, расстояние между электродами 20 см. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

17. Вычислите величину электрохимического потенциала ζ на границе кварцевое стекло – водный раствор хлорида натрия, если в процессе электроосмоса были получены следующие данные: $I = 8,3 \cdot 10^{-4}$ А, время переноса объема раствора $V = 1,5 \cdot 10^{-8}$ м³ составляет $t = 15$ с, удельная электрическая проводимость среды $K = 2,2 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹.

Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

18. Какое давление нужно приложить, продавливая через мембрану из углекислого бария 96% раствор этилового спирта, чтобы при этом потенциал течения оказался равен 1,98 В? Электрокинетический потенциал равен 0,054 В, удельная электрическая проводимость среды $K = 1,1 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

19. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ золя в метиловом спирте, если скорость электрофореза $U = 6,6 \cdot 10^{-6}$ м/с, градиент напряжения внешнего поля $H = 300$ В/м, диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 34$, вязкость среды $\eta = 6,12 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м².

20. При какой силе тока в процессе электроосмотического движения водного раствора KCl через мембрану полистирола его объемная скорость будет равна $V = 8,6 \cdot 10^{-10}$ м³/с? Удельная электрическая проводимость среды $K = 7,5 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon = 81$, вязкость среды составляет $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Величина электрокинетического потенциала $\zeta = 0,062$ В.

21. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе: мембрана из карбоната бария – 96 %-ный раствор этилового спирта. Потенциал течения равен 0,7 В, приложенное давление составляет $7,9 \cdot 10^3$ Н/м², удельная электропроводность $K = 1 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

22. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ золя свинца в метиловом спирте, если скорость за 10 мин уровень раствора переместился на 1,1 мм, при расстоянии между электродами 10 см и приложенном напряжении внешнего поля 30 В. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 34$, вязкость среды $\eta = 6,12 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м².

23. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ на границе мембрана из полистирола – водный раствор KCl . В процессе электроосмоса его объемная скорость $V = 25 \cdot 10^{-10}$ м³/с, сила тока равна $5 \cdot 10^{-3}$ А, удельная электропроводность $K = 11,8 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹,

диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ $\text{H} \cdot \text{с}/\text{м}^2$.

24. При исследовании золя почвенных частиц методом электрофореза было зарегистрировано перемещение на 2,5 мм за 1 час при разности потенциалов 5,8 В. Расстояние между электродами $l = 0,346$ м. Вычислите величину электрокинетического потенциала ζ . Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ $\text{H} \cdot \text{с}/\text{м}^2$.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 4

Коагуляция лиофобных золей электролитами. Выбор иона-Коагулятора

Коагуляция – процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования агрегатов и их последующего оседания.

Основной причиной, вызывающей коагуляцию, является действие на золь растворов электролитов.

Правила электролитной коагуляции

1. Все без исключения сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию коллоидного раствора.

2. Правило знака заряда: коагуляцию коллоидного раствора (золя) вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион электролита называют **ионом-коагулятором**.

3. Каждый электролит по отношению к данному золю обладает порогом коагуляции.

Порог коагуляции (γ) – минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать явную коагуляцию золя:

$$\gamma = \frac{V \cdot C}{W}, \quad (10.1)$$

где: γ - порог коагуляции, моль/л; V - объем электролита, вызывающего коагуляцию, мл; C - концентрация электролита, моль/л; W - объем золя, мл.

Коагулирующая способность электролита (P) – величина, обратно пропорциональная порогу коагуляции:

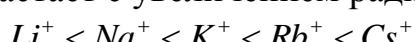
$$P = \frac{1}{\gamma}. \quad (10.2)$$

4. Влияние заряда (валентности) иона коагулятора на коагулирующую способность электролита (правило Шульце-Гарди). Коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением валентности иона - коагулятора.

$$\gamma = \frac{\text{const}}{z^n}, \quad (10.3)$$

где: Z - валентность (заряд) иона - коагулятора, $n = 2 \div 6$

5. Коагулирующая способность ионов коагуляторов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона-коагулятора:



\rightarrow возрастание коагулирующей способности \rightarrow

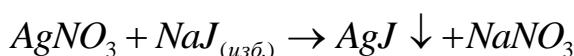
Пример решения задачи

№ 1

В разбавленный раствор NaJ (вещества А) медленно вводят раствор $AgNO_3$ (вещество В), в результате образуется AgJ (гидрозоль С). Напишите формулу мицеллы, укажите знак заряда коллоидной частицы. Какой из указанных электролитов-коагуляторов: NaF , $Ca(NO_3)_2$, K_2SO_4 обладает наименьшим порогом коагуляции для AgJ (гидрозоля С)?

Решение:

1. Рассмотрим образование мицеллы золя иодида серебра при избытке иодида натрия:

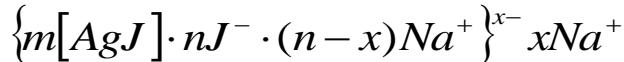


Так как иодид натрия взят в избытке, следовательно, раствор NaJ будет являться электролитом-стабилизатором, ионы которого образуют ДЭС:



По правилу Фаянса-Панета-Пескова ионы J^- будут являться потенциалопределяющими ионами, тогда ионы Na^+ – противоионами.

2. Тогда формула мицеллы золя запишется следующим образом:



3. Так как коллоидная частица заряжена отрицательно, то по правилу Шульце – Гарди, коагуляцию образовавшегося золя будут вызывать катионы и тем быстрее, чем больше заряд катиона.

Из предложенных электролитов-коагуляторов наибольшим положительным зарядом обладает ион Ca^{2+} , следовательно электролит $Ca(NO_3)_2$ будет обладать наименьшим порогом коагуляции.

Задачи

Согласно своему варианту:

1. Напишите уравнение реакции образования гидрозоля **С** из веществ **А** и **В**.

2. Напишите формулу мицеллы образовавшегося гидрозоля **С** при условии, что вещество **А** взято в избытке. Укажите знак заряда коллоидной частицы.

3. Укажите электролит-коагулятор, обладающий меньшим порогом коагуляции.

<i>нр</i>	<i>A</i> _(изб.)	<i>B</i>	<i>C</i>	Электролит-коагулятор
1	NaJ	$AgNO_3$	AgJ	$NaF, Ca(NO_3)_2, K_2SO_4$
2	$MgCl_2$	$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$K_3PO_4, (CH_3COO)_2Zn, AlCl_3$
3	NH_4CNS	$AgNO_3$	$AgCNS$	$KNO_3, Na_2SO_4, Ca(NO_3)_2$
4	$CaCl_2$	H_2SO_4	$CaSO_4$	$ZnCl_2, AlCl_3, K_2SO_4$
5	$BaCl_2$	K_2SO_4	$BaSO_4$	$NH_4Cl, AlCl_3, K_3[Fe(CN)_6]$
6	$(NH_4)_2S$	$AgNO_3$	Ag_2S	$Ba(NO_3)_2, CH_3COOK, Na_2SO_4$
7	$AlCl_3$	$NaOH$	$Al(OH)_3$	$Na_2SO_4, KNO_3, CaCl_2$
8	$CrCl_3$	NH_4OH	$Cr(OH)_3$	$K_2SO_4, Al(NO_3)_3, BaCl_2$
9	Na_2SiO_3	HCl	H_2SiO_3	$K_2SO_4, (CH_3COO)_2Zn, AlCl_3$
10	$ZnCl_2$	$(NH_4)_2S$	ZnS	$(NH_4)_2SO_4, Ca(NO_3)_2, K_3[Fe(CN)_6]$
11	$MnCl_2$	$(NH_4)_2S$	MnS	$K_2SO_4, Al(NO_3)_3, CaCl_2$
12	$FeCl_3$	$NaOH$	$Fe(OH)_3$	$Na_2SO_4, KNO_3, BaCl_2$
13	K_2SO_4	$Ba(NO_3)_2$	$BaSO_4$	$NH_4Cl, AlCl_3, K_3[Fe(CN)_6]$
14	$CoCl_2$	$(NH_4)_2S$	CoS	$ZnCl_2, AlCl_3, K_2SO_4$
15	$NiCl_2$	$(NH_4)_2S$	NiS	$KNO_3, Na_2SO_4, Ca(NO_3)_2$
16	$CdCl_2$	H_2S	CdS	$(NH_4)_2SO_4, Ca(NO_3)_2, Al(NO_3)_3$
17	$AgNO_3$	KJ	AgJ	$NaF, Ca(NO_3)_2, K_2SO_4$
18	$FeCl_3$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$CH_3COONa, K_2SO_4, Al(NO_3)_3$
19	$Zn(NO_3)_2$	$NaOH$	$Zn(OH)_2$	$Na_2SO_4, KCl, BaCl_2$
20	K_2CrO_4	$AgNO_3$	Ag_2CrO_4	$NH_4Cl, AlCl_3, K_3[Fe(CN)_6]$
21	$Pb(NO_3)_2$	KJ	PbJ	$(NH_4)_2SO_4, CaCl_2, Al(NO_3)_3$
22	$KMnO_4$	$Na_2S_2O_3$	MnO_2	$K_2SO_4, Al(NO_3)_3, CaCl_2$
23	$Zn(NO_3)_2$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	$CH_3COONa, K_2SO_4, BaCl_2$
24	$K_4[Fe(CN)_6]$	$FeCl_3$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$ZnCl_2, AlCl_3, K_2SO_4$
25	$(NH_4)_2S$	$Pb(NO_3)_2$	PbS	$K_2SO_4, (CH_3COO)_2Zn, AlCl_3$
26	$AgNO_3$	$(NH_4)_2C_2O_4$	$Ag_2C_2O_4$	$CH_3COONa, K_2SO_4, Al(NO_3)_3$
27	$Hg(NO_3)_2$	H_2S	HgS	$Na_2SO_4, KNO_3, BaCl_2$
28	$FeSO_4$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$	$(NH_4)_2SO_4, CaCl_2, Al(NO_3)_3$
29	Na_3AsO_4	$AgNO_3$	Ag_3AsO_4	$NH_4Cl, AlCl_3, K_3[Fe(CN)_6]$
30	$(NH_4)_2S$	$CuSO_4$	CuS	$NaF, Al(NO_3)_3, K_2SO_4$

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 5

Расчет порогов коагуляции

Правила электролитной коагуляции

1. Все без исключения сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию коллоидного раствора.
2. *Правило знака заряда*: коагуляцию коллоидного раствора (золя) вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион электролита называют *ионом-коагулятором*.
3. Каждый электролит по отношению к данному золю обладает порогом коагуляции.

Порог коагуляции (γ) - минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя:

$$\gamma = \frac{V \cdot C}{W}, \quad (11.1)$$

где: γ - порог коагуляции, моль/л; V - объем электролита, вызывающего коагуляцию, мл; C - концентрация электролита, моль/л; W - объем золя, мл.

Коагулирующая способность (сила) электролита (P) - величина, обратно пропорциональная порогу коагуляции:

$$P = \frac{1}{\gamma}. \quad (11.2)$$

4. *Влияние заряда (валентности) иона коагулятора на коагулирующую способность электролита (правило Шульце-Гарди).* Коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением валентности иона - коагулятора.

$$\gamma = \frac{\text{const}}{z^n}, \quad (11.3)$$

где: Z - валентность (заряд) иона - коагулятора, $n = 2 \div 6$

5. Коагулирующая способность ионов коагуляторов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона-коагулятора:



\rightarrow возрастание коагулирующей способности \rightarrow

Пример решения задачи

№ 1

Чтобы вызвать коагуляцию 10,0 мл гидрозоля $Fe(OH)_3$, полученного гидролизом хлорида железа (III), прилили растворы следующих электролитов:

Электролит	$NaNO_3$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$V, \text{ мл}$	8,0	12	1,0
$C, \text{ моль/л}$	1,0	0,01	0,01

Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы, если стабилизатором золя является электролит $FeOCl$.

Решение:

1. Рассчитаем порог коагуляции каждого электролита по (11.1):

$$\gamma_{NaNO_3} = \frac{V \cdot C}{W} = \frac{8,0 \text{ мл} \cdot 1,0 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,8 \text{ моль/л}$$

$$\gamma_{Na_2SO_4} = \frac{V \cdot C}{W} = \frac{12,0 \text{ мл} \cdot 0,01 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,012 \text{ моль/л}$$

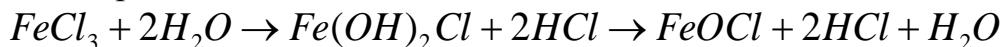
$$\gamma_{Na_3PO_4} = \frac{V \cdot C}{W} = \frac{1,0 \text{ мл} \cdot 0,01 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,001 \text{ моль/л}$$

2. Определим знак заряда частиц золя:

Так как катионы всех электролитов - коагуляторов одновалентны, а их пороги коагуляции разные, что не соответствует правилу Шульце - Гарди, следовательно, коагуляцию золя вызывают не катионы, а анионы электролитов. В данном случае получается: чем выше заряд аниона, тем меньше порог коагуляции (справедливо правило Шульце – Гарди). Следовательно, согласно «правилу знака заряда», заряд коллоидной частицы положительный.

3. Запишем формулу мицеллы золя гидроксида железа, стабилизированного $FeOCl$.

При гидролизе хлорида железа (III) возможно протекание следующих реакций:



Формула мицеллы будет иметь вид:

$$\left\{ m[Fe(OH)_3] \cdot nFeO^+ \cdot (n-x)Cl^- \right\}^{x+} \cdot xCl^-$$

Задачи

1. Рассчитайте концентрации электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя сульфида мышьяка As_2S_3 , если при приливании нижеуказанных объемов растворов электролитов (V), их порог коагуляции γ следующий:

Электролит	KNO_3	$Mg(NO_3)_2$	$Al(NO_3)_3$
$V, \text{ мл}$	12,5	0,9	0,8
$C, \text{ моль/л}$	5,0	0,09	0,008

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя сульфида мышьяка As_2S_3 , полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 .

2. Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, полученного сливанием растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия, если для коагуляции 10,0 мл золя был израсходован следующий объем электролитов, указанной концентрации:

Электролит	KNO_3	Na_2CrO_4	$K_3[Fe(CN)_6]$
$V, \text{ мл}$	10,0	1,0	0,8
$C, \text{ моль/л}$	2,5	0,5	0,05

3. Чтобы вызвать коагуляцию 10,0 мл гидрозоля $Fe(OH)_3$, полученного гидролизом хлорида железа (III), прилили растворы следующих электролитов:

Электролит	KCl	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$V, \text{ мл}$	8,0	1,0	0,6
$C, \text{ моль/л}$	3,0	0,4	0,05

Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы.

4. Определите, какой объем водных растворов электролитов был прилит к 10,0 мл гидрозоля сульфида мышьяка, если порог коагуляции электролитов, указанной концентрации оказался равным:

Электролит	$NaCl$	$BaCl_2$	$AlCl_3$
$C, \text{ моль/л}$	5,0	0,4	0,01
$\gamma, \text{ моль/л}$	5,2	0,08	0,007

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя As_2S_3 , полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 .

5. Во сколько раз уменьшится порог коагуляции золя сульфида мышьяка As_2S_3 , если для коагуляции 10,0 мл золя вместо $NaCl$ использовать $MgCl_2$ или $AlCl_3$? Концентрации и объем электролитов, пошедших на коагуляцию золя, указаны в таблице.

Электролит	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$
$C, \text{ моль/л}$	5,0	0,1	0,01
$V, \text{ мл}$	3,0	2,2	2,0

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя As_2S_3 , полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 .

6. Как изменится величина порога коагуляции золя иодида серебра AgJ , если для коагуляции 10,0 мл золя вместо KNO_3 использовать $Ca(NO_3)_2$ или $Al(NO_3)_3$. Концентрации и объем электролитов, пошедших на коагуляцию золя, указаны в таблице:

Электролит	KNO_3	$Ca(NO_3)_2$	$Al(NO_3)_3$
$C, \text{ моль/л}$	5,0	0,1	0,001
$V, \text{ мл}$	2,0	1,4	13,0

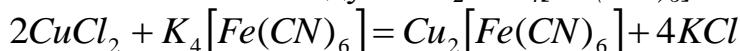
Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя AgJ , полученного при слиянии иодида калия с нитратом серебра.

7. Для коагуляции 10,0 мл гидрозоля $Zn(OH)_2$ потребовались следующие объемы 0,01 М растворов электролитов:

Электролит	$NaCl$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$V, \text{ мл}$	3600	50	5

Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя, полученного при слиянии хлорида цинка с гидроксидом натрия.

8. Гидрозоль железосинеродистой меди $Cu_2[Fe(CN)_6]$ получают по реакции двойного обмена между $CuCl_2$ и $K_4[Fe(CN)_6]$:



Каковы концентрации электролитов, если 10,0 мл золя коагулирует при добавлении к нему следующих объемов растворов электролитов, имеющих порог коагуляции, указанный в таблице:

Электролит	KNO_3	$Ca(NO_3)_2$	$Al(NO_3)_3$
$V, \text{ мл}$	25,0	11,0	10,0
$\gamma, \text{ моль/л}$	7,5	0,11	0,01

Определите знак заряда колloidной частицы. Напишите формулу мицеллы золя.

9. Коагуляция золя сульфата бария была вызвана приливанием к 10,0 мл золя растворов следующих электролитов:

Электролит	$NaCl$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$C, \text{ моль/л}$	5,0	0,1	0,01
$V, \text{ мл}$	3,6	3,0	2,5

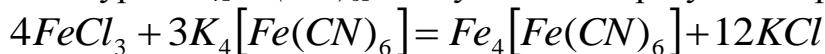
Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда колloidной частицы. Напишите формулу мицеллы золя $BaSO_4$, полученного при слиянии хлорида бария с сульфатом натрия.

10. Определите объем раствора электролита, который потребуется для коагуляции 10,0 мл гидрозоля сульфида кадмия CdS , если порог коагуляции и концентрация растворов электролитов следующие:

Электролит	KNO_3	$K_2Cr_2O_7$	$K_3[Fe(CN)_6]$
$C, \text{ моль/л}$	3,0	0,5	0,05
$\gamma, \text{ моль/л}$	3,0	0,05	0,004

Определите знак заряда колloidной частицы. Напишите формулу мицеллы золя сульфида кадмия CdS , полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор хлорида кадмия $CdCl_2$.

11. Каковы концентрации электролитов, если 10,0 мл золя «берлинской лазури» $K_4[Fe(CN)_6]$, полученного в результате реакции:



коагулирует при добавлении к нему следующих объемов растворов электролитов, имеющих порог коагуляции, указанный в таблице:

Электролит	KCl	$MgCl_2$	$Al(NO_3)_3$
$V, \text{ мл}$	20,0	8,0	3,0
$\gamma, \text{ моль/л}$	10,0	0,16	0,015

Определите знак заряда колloidной частицы. Напишите предполагаемую формулу мицеллы.

12. Рассчитайте пороги коагуляции, определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если для коагуляции 10,0 мл золя гидроксида алюминия, полученного сливанием растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия, был израсходован следующий объем электролитов указанной концентрации:

Электролит	KNO_3	Na_2CrO_4	$K_3[Fe(CN)_6]$
$V, \text{ мл}$	15,0	2,0	2,0
$C, \text{ моль/л}$	1,0	0,1	0,01

13. Во сколько раз уменьшится порог коагуляции золя сульфида мышьяка As_2S_3 , если для коагуляции 10,0 мл золя вместо $NaCl$ использовать $MgCl_2$ и $AlCl_3$? Концентрации и объем электролитов, пошедших на коагуляцию золя, указаны в таблице:

Электролит	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$
$C, \text{ моль/л}$	1,0	0,1	0,01
$V, \text{ мл}$	7,0	1,0	1,0

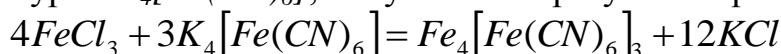
Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя As_2S_3 , полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As_2O_3 .

14. Как изменится величина порога коагуляции золя иодида серебра AgJ , если для коагуляции 10,0 мл золя вместо $NaNO_3$ использовать Na_2SO_4 и Na_3PO_4 . Концентрации и объем электролитов, пошедших на коагуляцию золя, указаны в таблице:

Электролит	$NaNO_3$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$C, \text{ моль/л}$	4,0	0,1	0,01
$V, \text{ мл}$	9,0	6,0	5,0

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя AgJ , полученного при сливании KJ с $AgNO_3$.

15. Каковы концентрации электролитов, если 10,0 мл золя «берлинской лазури» $K_4[Fe(CN)_6]$, полученной в результате реакции:

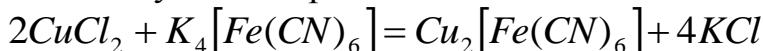


коагулирует при добавлении к нему следующих объемов растворов электролитов, имеющих порог коагуляции, указанный в таблице:

Электролит	$NaNO_3$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$V, \text{ мл}$	25,0	11,0	10,0
$\gamma, \text{ моль/л}$	15,0	0,22	0,02

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

16. Гидрозоль железосинеродистой меди $Cu_2[Fe(CN)_6]$ красно-оранжевого цвета получают по реакции двойного обмена:



Каковы концентрации электролитов, вызывающих коагуляцию золя, если 10,0 мл золя коагулирует при добавлении к нему следующих объемов растворов электролитов, имеющих порог коагуляции, указанный в таблице:

Электролит	$NaNO_3$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$V, \text{ мл}$	25,0	11,0	10,0
$\gamma, \text{ моль/л}$	7,5	0,11	0,01

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

17. Гидрозоль MnO_2 получают восстановлением перманганата калия по реакции:

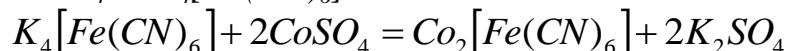


Каковы концентрации электролитов, если 10,0 мл полученного золя коагулирует при добавлении к нему следующих объемов растворов электролитов, имеющих порог коагуляции, указанный в таблице:

Электролит	KCl	$MgCl_2$	$Al(NO_3)_3$
$V, \text{ мл}$	10,0	4,5	4,0
$\gamma, \text{ моль/л}$	3,0	0,045	0,004

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

18. Гидрозоль $Co_2[Fe(CN)_6]$ получают по реакции двойного обмена между $CoSO_4$ и $K_4[Fe(CN)_6]$:



Как изменится величина порога коагуляции золя, если для коагуляции 10,0 мл золя вместо KCl использовать $MgCl_2$ или $Al(NO_3)_3$. Концентрации и объем электролитов, пошедших на коагуляцию золя, указаны в таблице:

Электролит	KCl	$MgCl_2$	$Al(NO_3)_3$
$C, \text{ моль/л}$	4,0	0,1	0,01
$V, \text{ мл}$	9,0	6,0	5,0

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя.

19. Золь гидроксида кадмия получен путем слияния растворов $CdCl_2$ и $NaOH$. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции электролитов следующие:

Электролит	Na_2SO_4	$Mg(NO_3)_2$	Na_3PO_4	$NaCl$
γ , моль/л	0,011	0,70	0,001	0,70

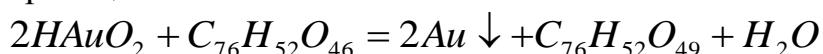
Рассчитайте объемы 0,01 М растворов электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя.

20. Золь иодида серебра получен слиянием растворов KJ и $AgNO_3$. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

Электролит	KCl	KNO_3	$Ba(NO_3)_2$	$La(NO_3)_3$
γ , моль/л	5,2	5,1	0,08	0,007

Рассчитайте объемы 0,01 М растворов электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя.

21. Золь золота получают восстановлением золотой кислоты танином по реакции:



Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

Электролит	KNO_3	$BaCl_2$	$La(NO_3)_3$
γ , моль/л	3,0	0,05	0,004

Рассчитайте объемы 0,001 М растворов электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя.

22. Золь гидроксида цинка получен путем слияния растворов $ZnCl_2$ и $NaOH$. Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие:

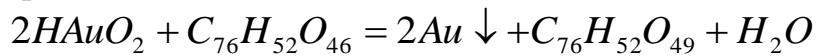
Электролит	Na_2SO_4	$Mg(NO_3)_2$	Na_3PO_4	$NaCl$
γ , моль/л	0,05	3,0	0,004	3,0

Рассчитайте объемы 0,01 М растворов электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя.

23. Золь иодида серебра получен путем сливания равных объемов 0,008 М раствора иодида калия и 0,01 М раствора нитрата серебра. Какой из электролитов $MgSO_4$ или $K_3[Fe(CN)_6]$ будет иметь больший порог коагуляции для данного золя и почему? Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

24. Напишите формулу мицеллы золя золота, стабилизированного $KAuO_2$. Какой из электролитов $NaCl$, $BaCl_2$ или $AlCl_3$ будет иметь меньший порог коагуляции для данного золя и почему? Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

25. Золь золота получают восстановлением золотой кислоты танином по реакции:



Каков знак заряда коллоидной частицы и формула мицеллы, если порог коагуляции электролитов равен:

Электролит	KNO_3	$BaCl_2$	Na_2SO_4	$Al(NO_3)_3$
γ , моль/л	2,2	0,04	2,2	0,003

Рассчитайте объемы 0,001 М растворов электролитов, вызвавших коагуляцию 10,0 мл золя.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 6

Кинетика коагуляции

В качестве меры агрегативной устойчивости дисперсной системы можно рассматривать скорость ее коагуляции.

Скорость коагуляции – изменение частичной концентрации дисперсных частиц в единице объема в единицу времени.

Различают: **быструю коагуляцию**, при которой каждое столкновение частиц приводит к их слипанию (все соударения эффективны); и **медленную коагуляцию**, когда не все столкновения частиц являются эффективными.

Теория кинетики **быстрой коагуляции** однородных сферических частиц была разработана польским ученым **M. Смолуховским** в 1916 г.

Смолуховский предположил, что в начальной стадии процесс коагуляции протекает как бимолекулярная реакция и описывается уравнением реакции второго порядка:

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot n^2. \quad (12.1)$$

После интегрирования уравнения (12.1) получаем выражения для расчета константы скорости процесса коагуляции (k), числа частиц (n) и времени половинной коагуляции (θ) в любой момент времени (t):

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right), \quad (12.2)$$

$$n = \frac{n_0}{1 + k \cdot n_0 \cdot t}, \quad (12.3)$$

$$\theta = \frac{1}{k \cdot n_0}, \quad (12.4)$$

где: n_0 – общее число частиц в единице объема золя до коагуляции, n – число частиц к моменту времени t , k – константа скорости процесса коагуляции, θ – времяя половинной коагуляции – время, в течение которого начальная концентрация частиц уменьшится в два раза $n = n_0/2$.

Константа скорости быстрой коагуляции k является постоянной для данной дисперсной системы и вычисляется по уравнению:

$$k = \frac{4}{3} \cdot \frac{R \cdot T}{\eta \cdot N_A}, \quad (12.5)$$

где: η – вязкость дисперсионной среды, r – радиус коагулирующих частиц; N_A – число Авогадро.

Если величина k , вычисленная из экспериментальных данных, не совпадает с величиной, полученной по уравнению (12.5) ($k_{\text{эксп}} < k_{\text{теор}}$), то в системе протекает не быстрая, а медленная коагуляция.

Смолуховский предложил формулы, позволяющие определить, сколько частиц того или иного порядка (первичных, вторичных и т.д.) имеется в золе в момент времени t :

$$\text{Для общего числа частиц: } n = n_0 \cdot \frac{1}{1 + t/\theta} \quad (12.6)$$

$$\text{Для первичных частиц: } n_1 = n_0 \cdot \frac{1}{(1 + t/\theta)^2} \quad (12.7)$$

$$\text{Для вторичных частиц: } n_2 = n_0 \cdot \frac{t/\theta}{(1 + t/\theta)^3} \quad (12.8)$$

$$\text{Для частиц } m - \text{ого порядка: } n_m = n_0 \cdot \frac{(t/\theta)^{m-1}}{(1 + t/\theta)^{m+1}} \quad (12.9)$$

Графическая зависимость изменения числа частиц от времени коагуляции изображена на рис.12.1.

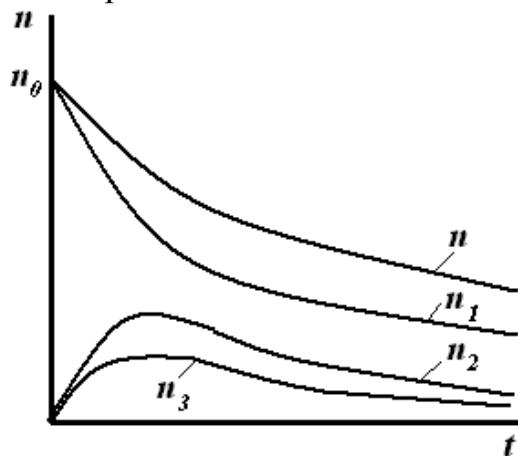


Рис.12.1. Изменение числа частиц во времени при быстрой коагуляции.

Из рисунка видно, что функции распределения общего числа частиц n и частиц первого порядка n_1 – монотонно убывающие, причем число первичных частиц n_1 уменьшается быстрее, чем общее число частиц n , т.к. начинают появляться двойные, тройные и т.д. частицы. Для частиц высших порядков кривые проходят через максимум, высота которого уменьшается по мере увеличения размера частиц.

Согласно теории Смолуховского, время половинной коагуляции не зависит от времени коагуляции. Чтобы проверить применимость теории по экспериментальным данным вычисляют θ для нескольких значений t :

$$\theta = \frac{t}{n_0/n - 1}. \quad (12.10)$$

Если величина θ остается постоянной при различных значениях времени коагуляции, то в системе протекает быстрая коагуляция, для которой применима теория Смолуховского.

Примеры решения задач

№ 1

Во сколько раз уменьшится начальное число частиц n_0 дыма марленовских печей через 1, 10 и 100 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м, массовая концентрация частиц в 1 м³ составляет $1 \cdot 10^{-3}$ кг, плотность частиц $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³. Константа скорости коагуляции $k = 3 \cdot 10^{-16}$ м³/с.

Решение:

1. Найдем объем дисперсной фазы:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 4,54 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$$

2. Вычислим объем одной частицы, предполагая, что частицы имеют форму шара:

$$V_0 = 4/3\pi \cdot r^3 = 4/3 \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-8})^3 = 3,35 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3$$

3. Вычислим начальное число частиц в 1 м³ до коагуляции:

$$n_0 = \frac{V}{V_0} = \frac{4,54 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3}{3,35 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3} = 1,36 \cdot 10^{16} \text{ частиц}$$

4. Из уравнения (12.3) следует, что общее число частиц n к моменту времени t равно:

$$n = \frac{n_0}{1 + k \cdot n_0 \cdot t}$$

Отсюда, начальное число частиц n_0 к моменту времени t_i уменьшиться в n_i раз:

$$n_i = \frac{n_0}{n} = 1 + k \cdot t_i \cdot n_0$$

$$n_{1c} = 1 + k \cdot t_1 \cdot n_0 = 1 + 3 \cdot 10^{-16} m^3 / c \cdot 1c \cdot 1,36 \cdot 10^{16} m^{-3} = 5,08 \approx 5$$

$$n_{10c} = 1 + k \cdot t_2 \cdot n_0 = 1 + 3 \cdot 10^{-16} m^3 / c \cdot 10c \cdot 1,36 \cdot 10^{16} m^{-3} = 41,8 \approx 42$$

$$n_{100c} = 1 + k \cdot t_3 \cdot n_0 = 1 + 3 \cdot 10^{-16} m^3 / c \cdot 100c \cdot 1,36 \cdot 10^{16} m^{-3} = 409$$

Начальное число частиц дыма марленовских печей через 1 с уменьшится в 5 раз, через 10 с – в 42 раза, через 100 с – в 409 раз.

№ 2

Начальное число частиц золя n_0 составляет $5 \cdot 10^8$ частиц. Время половинной коагуляции $\theta = 335$ с. Рассчитайте общее число частиц n через: 100; 200; 250; 350 и 400 с после начала коагуляции. Постройте график изменения общего числа частиц от времени коагуляции в координатах $n=f(t)$.

Решение:

Рассчитываем общее число частиц по уравнению (12.6):

$$n = n_0 \cdot \frac{1}{1+t/\theta} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t}$$

$$n_{100c} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335c}{335c + 100c} = 3,85 \cdot 10^8 \text{ частиц}$$

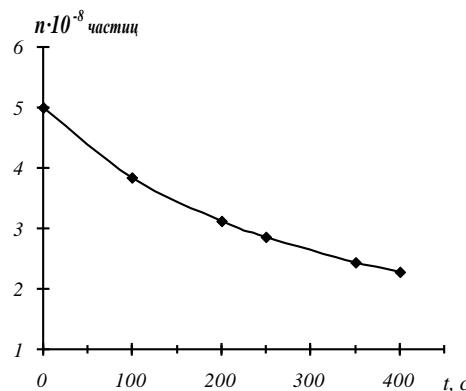
$$n_{200c} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335c}{335c + 200c} = 3,13 \cdot 10^8 \text{ частиц}$$

$$n_{250c} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335c}{335c + 250c} = 2,86 \cdot 10^8 \text{ частиц}$$

$$n_{350c} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335c}{335c + 350c} = 2,44 \cdot 10^8 \text{ частиц}$$

$$n_{400c} = \frac{n_0 \cdot \theta}{\theta + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335c}{335c + 400c} = 2,28 \cdot 10^8 \text{ частиц}$$

Строим график зависимости общего числа частиц от времени коагуляции в координатах $n=f(t)$.



Задачи

1. Рассчитайте общее число частиц n золя золота при его коагуляции в интервалах времени: 2, 10, 20, 30 и 60 с. Начальное число частиц в 1 м^3 составляет $n_0 = 1,93 \cdot 10^{14}$ частиц. Время половинной коагуляции равно 290 с. Постройте кривую изменения общего числа частиц в координатах $n=f(t)$.

2. Пользуясь экспериментальными данными, рассчитайте среднее значение константы скорости быстрой коагуляции Смолуховского k для золя серы, коагулируемого раствором хлорида аммония:

Время коагуляции $t, \text{ с}$	0	1	2	4	10
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-17}$	16,00	1,78	0,99	0,50	0,20

Полученное значение сравните с величиной константы, вычисленной по уравнению (12.5). Вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к коагуляции золя.

3. Рассчитайте число первичных частиц n_1 золя золота при его коагуляции в интервалах времени: 5, 10, 20, 30 и 60 с. Начальное число частиц в 1 м^3 составляет $n_0 = 1,93 \cdot 10^{14}$ частиц. Время половинной коагуляции равно 280 с. Постройте кривую изменения числа первичных частиц в координатах $n=f(t)$.

4. При исследовании кинетики коагуляции золя золота раствором хлорида натрия получены следующие экспериментальные данные:

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

Вязкость дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$, $T=293 \text{ К}$.

Рассчитайте среднее значение константы скорости коагуляции по теории Смолуховского k . Полученное значение сравните с величиной константы, вычисленной по уравнению (12.5). Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к коагуляции золя.

5. Рассчитайте среднее значение времени половинной коагуляции θ для высокодисперсной суспензии каолина по следующим данным:

Время коагуляции $t, \text{ с}$	0	105	180	225	335	420
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	5,00	3,90	3,18	2,92	2,52	2,00

Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к процессу коагуляции каолина.

6. Во сколько раз уменьшится начальное число частиц n_0 дыма оксида цинка равное $2 \cdot 10^{16}$ частиц в 1 м^3 через 5 и 60 с после начала коагуляции? Константа скорости коагуляции $k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

7. Рассчитайте изменение числа вторичных частиц с течением времени для золя золота при его коагуляции в следующих интервалах времени: 60, 120, 240, 480 и 600 с. Начальное число частиц в 1 м^3 составляет $n_0 = 2,5 \cdot 10^{14}$ частиц. Время половинной коагуляции составляет 290 с. Постройте кривую изменения числа вторичных частиц золя золота в координатах $n=f(t)$.

8. Рассчитайте среднее значение времени половинной коагуляции θ для золя золота по следующим экспериментальным данным:

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

Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к процессу коагуляции золя золота.

9. Рассчитайте общее число частиц n при коагуляции тумана минерального масла для следующих интервалов времени: 60, 120, 240, 480 и 600 с. Средний радиус частиц равен $r = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, массовая концентрация частиц в 1 м^3 составляет $25 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, плотность частиц $\rho = 0,97 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. Время половинной коагуляции равно 240 с. Постройте кривую изменения общего числа частиц в координатах $n=f(t)$.

10. Пользуясь экспериментальными данными, вычислите значения времени половинной коагуляции θ золя золота при действии на него раствора хлорида натрия:

Время коагуляции $t, \text{ с}$	0	60	120	180	300	420	600
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	20,22	11,00	7,92	6,30	4,82	3,73	2,86

Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к процессу коагуляции золя золота.

11. Экспериментально получены следующие данные коагуляции гидрозоля золота раствором хлорида натрия:

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

$$\text{Вязкость среды } \eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2, T=293 \text{ К.}$$

Рассчитайте среднее значение константы скорости коагуляции по теории Смолуховского k . Полученное значение сравните с величиной константы, вычисленной по уравнению (12.5). Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к коагуляции гидрозоля золота.

12. Покажите применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором хлорида калия, определив значения времени половинной коагуляции θ по следующим данным:

Время коагуляции $t, \text{ с}$	0	65	288	595	908	1190
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-15}$	3,22	2,52	1,33	0,98	0,67	0,53

13. Определите изменение общего числа частиц n газовой сажи под действием ультразвука в следующих интервалах времени: 1, 10, 100 с. До коагуляции в 1 м^3 воздуха содержалось $n_0 = 5 \cdot 10^{15}$ частиц. Константа скорости коагуляции по теории Смолуховского равна $k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

14. По нижеприведенным экспериментальным данным определите среднее значение времени половинной коагуляции θ и рассчитайте число первичных частиц n_1 для каждого интервала времени после начала коагуляции:

Время коагуляции $t, \text{ с}$	0	30	60	120	240	480
Общее число частиц в 1 см^3 $n \cdot 10^{-8}$	20,2	14,7	10,8	80,25	4,89	3,03

15. Рассчитайте общее число частиц n при коагуляции частиц газовой сажи при ее коагуляции под действием ультразвука для следующих интервалов времени: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 с. Средний радиус частиц равен $r = 3 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, массовая концентрация частиц в 1 м^3 составляет $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, плотность сажи $\rho = 1,9 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. Константа скорости коагуляции по теории Смолуховского $k = 3 \cdot 10^{-16}$

$\text{м}^3/\text{с}$. Постройте график изменения общего числа частиц газовой сажи в координатах $n=f(t)$.

16. Покажите применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором хлорида калия, определив значения времени половинной коагуляции θ по следующим экспериментальным данным:

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

17. Используя экспериментальные данные о коагуляции дыма мартеновских печей, рассчитайте и постройте в координатах $n=f(t)$ кривую изменения общего числа частиц n через: 1, 2, 4, 6, 8, 10 с после начала коагуляции. Средний радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, массовая концентрация частиц в 1 м^3 составляет $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, плотность дыма $\rho = 2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Константа скорости коагуляции Смолуховского $k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

18. Проверьте применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором хлорида калия, определив значения времени половинной коагуляции θ по следующим экспериментальным данным:

Время коагуляции $t, \text{ с}$	0	0,66	4,25	19,0	43,0	73,0	167,0
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	29,7	20,9	19,1	14,4	10,7	7,7	6,45

19. При исследовании кинетики коагуляции водяного тумана была определена начальная частичная концентрация аэрозоля n_0 , которая оказалась равной 10^{12} частиц в 1 м^3 . Рассчитайте и постройте в координатах $n=f(t)$ кривую изменения общего числа частиц n в следующих интервалах времени: 120, 240, 360, 480 и 600 с. Время половинной коагуляции равно 1,2 с.

20. Определите время половинной коагуляции θ , используя экспериментальные данные коагуляции золя золота раствором хлорида натрия. Применима ли к данному случаю теория Смолуховского?

Время коагуляции $t, \text{ час}$	0	0,5	1	2	3	5	9
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	4,35	4,01	3,74	3,32	3,28	3,33	3,35

21. Пользуясь уравнением Смолуховского, рассчитайте и постройте в координатах $n=f(t)$ кривую изменения общего числа частиц n коагулирующегося гидрозоля серы. Средний радиус частиц золя до начала коагуляции $r=1 \cdot 10^{-8}$ м, массовая концентрация частиц в 1 м^3 равна $6,5 \cdot 10^{-3}$ кг, плотность составляет $0,9 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. Вязкость среды при 295 К $\eta=1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. Для построения графика возьмите интервалы: 1, 2, 4, 10 и 20 с.

22. Во сколько раз уменьшится начальное число частиц n_0 дыма марганцевых печей через 5, 50, 500 с после начала коагуляции? Средний радиус частиц равен $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м, массовая концентрация частиц в 1 м^3 составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ кг, плотность $\rho = 2,2 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. Константа скорости коагуляции по теории Смолуховского $k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

23. Начальное число частиц золя n_0 составляет $7 \cdot 10^8$ частиц. Время половинной коагуляции θ равно 320 с. Рассчитайте общее число частиц n через: 25; 50; 100; 200; и 250 с после начала коагуляции. Постройте график изменения общего числа частиц от времени коагуляции в координатах $n=f(t)$.

24. Пользуясь экспериментальными данными, рассчитайте среднее значение константы скорости коагуляции по теории Смолуховского k :

Время коагуляции t , с	0	1	2	4	10
Общее число частиц в 1 м^3 $n \cdot 10^{-14}$	16,00	1,78	0,99	0,50	0,20

Полученное значение сравните с величиной константы, вычисленной по уравнению (12.5). Вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. Сделайте вывод о применимости теории Смолуховского к коагуляции золя.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 7

Оптические свойства дисперсных систем

К оптическим свойствам дисперсных систем относятся: поглощение, отражение, преломление, пропускание, рассеяние света.

Рассеяние света в дисперсных системах

Количественные закономерности рассеянного света для сферических частиц, не проводящих электрический ток, были выведены Релеем:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 V^2 \nu}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right), \quad (13.1)$$

где: I_0 и I_p - интенсивности падающего и рассеянного света; V – объем частицы; λ - длина волны падающего света; ν – частичная концентрация (число частиц в 1 м³ золя); n_1 и n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В уравнение (13.1) входит частичная концентрация дисперсной фазы ν , которая определяется числом частиц в единице объема. Частичная концентрация связана с массовой концентрацией дисперсной фазы соотношением:

$$C = V \cdot \rho \cdot \nu, \quad (13.2)$$

где: C – массовая концентрация (масса частиц дисперсной фазы в 1 м³ золя); V – объем частицы; ν – частичная концентрация (число частиц в 1 м³ золя), ρ - плотность дисперсной фазы.

С учетом (13.2), уравнение Релея принимает вид:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 V C}{\lambda^4 \rho} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right). \quad (13.3)$$

Из уравнения Релея следует, что:

1. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна числу частиц (концентрации золя): $I_p \approx \nu$, что позволяет определить концентрацию дисперсной фазы по величине светорассеяния.

2. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна объему частиц: $I_p \approx V$. Для частиц сферической формы: $V = 4/3 \pi \cdot r^3$. Это позволяет определить размер частиц дисперсной фазы.

3. Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны падающего света: $I_p \approx 1/\lambda^4$. Следовательно, чем короче длина волны падающего света, тем больше рассеяние.

4. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды $I_p \approx n_1 - n_0$. Чем больше разность между показателями преломления, тем больше рассеяние света.

Из уравнений (13.1) и (13.3) следует, что для одного и того же золя при прочих равных условиях будут выполняться соотношения:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\lambda_1^4}{\lambda_2^4}; \quad \frac{I_2}{I_1} = \frac{\nu_2}{\nu_1}; \quad \frac{I_2}{I_1} = \frac{C_2}{C_1}; \quad \frac{I_2}{I_1} = \frac{r_2^3}{r_1^3}. \quad (13.4)$$

Рассеяние света используют для исследования дисперсных систем. К таким методам исследования относятся: ультрамикроскопия, турбидиметрия и нефелометрия.

Ультрамикроскопия

Метод ультрамикроскопии основан на явлении рассеяния света коллоидными частицами.

Чтобы определить размер частицы с помощью ультрамикроскопа, через определенные промежутки времени считают число частиц n в определенном объеме V сильно разбавленного золя (берут среднее число из сотни подсчетов).

Масса частиц дисперсной фазы m в видимом объеме V равна:

$$m = C \cdot V,$$

где: m – масса частиц дисперсной фазы, кг; C – массовая концентрация (масса частиц дисперсной фазы в 1 м³ золя), кг/м³, V – видимый в ультрамикроскоп объем золя, м³,

Масса одной частицы m_0 будет равна:

$$m_0 = \frac{m}{n} = \frac{C \cdot V}{n},$$

где: n – число частиц дисперсной фазы, видимых в ультрамикроскоп.

Тогда объем одной частицы дисперсной фазы равен:

$$V_0 = \frac{m_0}{\rho} = \frac{C \cdot V}{n \cdot \rho},$$

где: ρ – плотность частиц дисперсной фазы, кг/м³.

Для частиц сферической формы $V_0 = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$, для частиц кубической формы $V_0 = l^3$.

Тогда средний радиус одной шарообразной частицы будет равен:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot C \cdot V}{4 \cdot \pi \cdot n \cdot \rho}}. \quad (13.5)$$

Длина ребра кубической частицы будет равна:

$$l = \sqrt[3]{\frac{C \cdot V}{n \cdot \rho}}. \quad (13.6)$$

Поглощение света и окраска золей

Свет, проходя через дисперсную систему, частично поглощается. Интенсивности падающего и прошедшего через дисперсную систему света связаны **законом Бугера – Ламберта – Бера**:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot l \cdot C}, \quad (13.7)$$

где: I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего света соответственно; l – толщина поглощающего слоя; ε – коэффициент поглощения, характеризующий поглощающее вещество, C – концентрация дисперсной фазы.

Логарифм отношения интенсивности падающего света к интенсивности прошедшего света называется **оптической плотностью** (A):

$$\lg \frac{I_0}{I} = A. \quad (13.8)$$

На практике уравнение (13.7) используют в следующем виде:

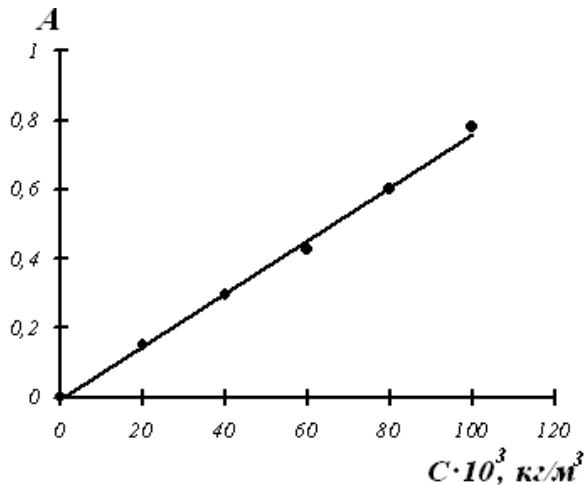
$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \frac{\varepsilon \cdot C \cdot l}{2,3}. \quad (13.9)$$

Проверка применимости закона Бугера – Ламберта – Бера

- **аналитическая** – вычисленные значения коэффициента поглощения ε для различных концентраций одного и того же золя должны иметь близкие численные значения.

- **графическая** – зависимость оптической плотности от концентрации должна быть линейной и выходить из начала координат (градуировочная прямая). Если поглощение света дисперсной системой

починяется закону Бугера – Ламберта – Бера, то, измерив оптическую плотность золя, можно найти концентрацию дисперсной фазы:



Примеры решения задач

№ 1

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

Решение:

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

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

2. Средний радиус частиц золя вычислим по уравнению (13.5):

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

№ 2

Получены следующие значения процента прохождения лучей света I через слой золя мастики различных концентраций C и толщины l :

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

Для проверки применимости закона Бугера – Ламберта – Бера вычислите коэффициент поглощения ε для каждой концентрации золя мастики.

Решение:

Выразим из (13.9) величину коэффициента поглощения ε :

$$\varepsilon = \frac{2,3 \cdot (\lg I_0 - \lg I)}{C \cdot l}$$

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

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

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

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

Вычисленные численные значения коэффициента поглощения ε для различных концентраций золя мастики имеют близкие значения, следовательно, закон Бугера – Ламберта – Бера применим.

Задачи

1. Сравните интенсивности светорассеяния эмульсий бензина ($n_I=1,38$) в воде ($n_0=1,33$) и тетралина ($n_I=1,54$) в воде при 293 К. Размер частиц и концентрации эмульсий одинаковы.

2. Раствор золя золота с массовой концентрацией частиц $5 \cdot 10^{-5}$ кг/м³ исследовали под ультрамикроскопом. Среднее число частиц в поле зрения площадью $1 \cdot 10^{-6}$ м² и глубиной пучка $2 \cdot 10^{-6}$ м равно 65. Полагая, что частицы золя золота имеют сферическую форму, вычислите их средний радиус. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³.

3. Проверьте графически применимость закона Бугера – Ламберта – Бера к гидрозолю кубового синего красителя, используя экспериментальные данные спектрофотометрического метода:

$C \cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$	5	10	15	25	35	50
A	0,05	0,10	0,15	0,24	0,34	0,47

Определите концентрацию золя при $A = 20$.

4. Длина волны красного света равна 760 нм, а длина волны синего света равна 430 нм. В каком случае интенсивность рассеянного света будет больше и во сколько раз?

5. При ультрамикроскопическом исследовании гидрозоля серебра в кювете площадью $5,4 \cdot 10^{-12}$ м² и глубиной пучка света $2,5 \cdot 10^{-4}$ м подсчитано 2 частицы. Рассчитайте среднюю длину ребра частицы, принимая их форму за кубическую. Массовая концентрация золя серебра равна $0,02$ кг/м³, плотность серебра составляет $10,5 \cdot 10^3$ кг/м³.

6. При прохождении лучей света (при $\lambda = 0,6$ мкм) были получены следующие значения процента прохождения лучей I через слой золя мастики различных концентраций C и толщины l :

Концентрация $C, \%$	0,6	0,2	0,1
Толщина слоя $l \cdot 10^3, \text{ м}$	2,5	2,5	5,0
Процент прошедшего света, %	27,0	63,9	65,8

Для проверки применимости закона Бугера – Ламберта – Бера вычислите коэффициент поглощения ε для каждой концентрации золя мастики.

7. В процессе переработки сиропа при производстве сахара радиус частиц увеличился с 20 до 80 нм. Как изменится интенсивность рассеянного света, если интенсивность падающего света, концентрация и плотность частиц остались неизменными?

8. Используя уравнение Релея, сравните интенсивности светорассеяния двух эмульсий с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола в воде ($n_1 = 1,50$) и бензина в воде ($n_1 = 1,38$). Показатель преломления воды $n_0 = 1,33$.

9. При исследовании гидрозоля Fe_2O_3 с помощью ультрамикроскопа в видимом объеме $4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3$ было подсчитано 3 частицы. Принимая, что частицы золя сферические и плотность равна $5,2 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, определите средний радиус частиц гидрозоля. Массовая концентрация гидрозоля равна $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/\text{м}^3$.

10. Проверьте графически применимость закона Бугера – Ламберта – Бера к гидрозолю кубового синего красителя, используя экспериментальные данные спектрофотометрического метода:

$C \cdot 10^3, \text{ кг}/\text{м}^3$	10	20	30	40	50	60
A	0,10	0,20	0,29	0,38	0,47	0,55

Определите концентрацию золя при $A = 45$.

11. В каком случае и во сколько раз интенсивность светорассеяния латекса полистирола будет больше: при освещении светом с длиной волны $\lambda_1 = 530 \text{ нм}$ или с длиной волны $\lambda_2 = 680 \text{ нм}$?

12. С помощью метода поточной ультрамикроскопии в объеме равном $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 80 частиц дыма марленовских печей. Массовая концентрация аэрозоля равна $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/\text{м}^3$, плотность составляет $2 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. Рассчитайте среднюю длину ребра частицы, принимая их форму за кубическую.

13. При прохождении лучей света (при $\lambda = 0,47 \text{ мкм}$) через коллоидные растворы гидроксида железа различных концентраций C и толщины l были получены следующие значения процента прохождения лучей I :

Концентрация C , %	0,10	0,08	0,02
Толщина слоя $l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	5,0
Процент прошедшего света, %	5,9	10,9	32,5

Для проверки применимости закона Бугера – Ламберта – Бера вычислите коэффициент поглощения \mathcal{E} для каждой концентрации золя гидроксида железа.

14. Сравните интенсивности рассеяния света золями с радиусом частиц 15 и 75 нм. В каком случае и насколько интенсивность рассеяния света будет больше?

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

16. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 53 частицы аэрозоля масляного тумана. Считая форму частиц сферической, определите их средний радиус. Массовая концентрация золя составляет $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ кг}/\text{м}^3$, плотность равна $0,92 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$.

17. Пользуясь экспериментальными данными спектрофотометрических измерений подтвердите графически применимость закона Бугера – Ламберта – Бера к гидрозолю сернистого черного красителя, определите концентрацию золя при $A = 50$.

$C \cdot 10^3$, $\text{кг}/\text{м}^3$	10	20	40	60	80	100
A	0,08	0,15	0,29	0,43	0,60	0,78

18. Покажите, в каком случае и во сколько раз интенсивность рассеянного дисперсной системой света больше: при освещении синим светом $\lambda_1 = 410$ нм или красным светом $\lambda_2 = 630$ нм. Светорассеяние происходит в соответствии с законом Релея и интенсивности падающих монохроматических пучков равны.

19. Для проверки применимости закона Бугера – Ламберта – Бера (при $\lambda = 0,47$ мкм) вычислите коэффициент поглощения \mathcal{E} для каждой концентрации золя мастики по следующим данным:

Концентрация C , %	0,8	0,4	0,1
Толщина слоя $l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	5
Процент прошедшего света, %	37,0	59,1	77,0

20. Сравните интенсивности светорассеяния эмульсий гексана ($n_1 = 1,375$) в воде ($n_0 = 1,33$) и фенола ($n_1 = 1,54$) в воде при 318 К. Размер частиц и концентрации эмульсий одинаковы.

21. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме $3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 60 частиц аэрозоля водяного тумана. Каков средний радиус частиц, если массовая концентрация золя составляет $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ кг}/\text{м}^3$, плотность равна $0,99 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. Форму частиц примите за сферическую.

22. Пользуясь экспериментальными данными спектрофотометрических измерений подтвердите графически применимость закона Бугера – Ламберта – Бера к гидрозолю сернистого черного красителя, определите концентрацию золя при $A = 60$.

$C \cdot 10^3$, $\text{кг}/\text{м}^3$	10	30	50	70	90	120
A	0,08	0,22	0,36	0,52	0,69	0,92

23. Как изменится интенсивность рассеянного света, если фруктовый сок, являющийся дисперсной системой, подвергнуть воздействию света с длиной волны $\lambda_1 = 430 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 680 \text{ нм}$.

24. На основании приведенных ниже экспериментальных данных, полученных при прохождении лучей света (при $\lambda = 0,50 \text{ мкм}$) через коллоидные растворы гидроксида железа различных концентраций C и толщины l , вычислите коэффициент поглощения ε для каждой концентрации золя. Проверьте применимость закона Бугера – Ламберта – Бера к золю гидроксида железа.

Концентрация C , %	0,20	0,10	0,08
Толщина слоя $l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	2,5
Процент прошедшего света, %	1,7	11,8	18,6

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 8

Молекулярно – кинетические свойства дисперсных систем

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

Диффузия

Диффузия – самопроизвольное выравнивание концентраций под влиянием теплового движения, приводящее к выравниванию химических потенциалов во всем объеме системы.

Количественно диффузия характеризуется величиной диффузионного потока (J_D), равного массе вещества, проходящего за единицу времени через условную единичную поверхность, расположенную перпендикулярно направлению потока:

$$J_D = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt}. \quad (14.1)$$

Первый закон Фика (1855): диффузионный поток прямо пропорционален градиенту концентрации вещества:

$$J_D = -D \frac{dC}{dx} = -D \cdot gradC, \quad (14.2)$$

где: $-\frac{dC}{dx} = -gradC$ – градиент концентраций; знак минус выражает уменьшение концентрации с расстоянием x .

Коэффициент диффузии (D) - удельная скорость диффузии, характеризующая способность вещества к диффузии (скорость диффузии при равных единице времени диффузии, площади поперечного сечения и градиенте концентрации).

Изучение диффузии сводится к определению коэффициента диффузии, который зависит от концентрации дисперсной фазы.

Эйнштейн показал, что коэффициент диффузии зависит от свойств дисперсионной среды и размеров диффундирующих частиц по уравнению:

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r} = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta \cdot r}, \quad (14.3)$$

где: η – вязкость дисперсионной среды, r – радиус диффундирующих частиц; N_A – число Авогадро, k_B – постоянная Больцмана $k_B = R/N_A$.

Для коллоидных систем характерна весьма медленная скорость диффузии, но все же измеримая, позволяющая определить размеры диффундирующих частиц:

$$r = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot D} = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta \cdot D}. \quad (14.4)$$

Уравнение (14.4) также используется на практике для определения молярной массы вещества. Для частиц, имеющих шарообразную форму:

$$M = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot N_A \cdot \rho, \quad (14.5)$$

где: N_A – число Авогадро; ρ – плотность вещества.

Броуновское движение

Броуновское движение – беспорядочное движение частиц дисперсной фазы под действием тепловых ударов молекул дисперсионной среды.

Созданная Эйнштейном и Смолуховским в 1905-1906 гг. статистическая теория броуновского движения в качестве основного постулата исходит из предположения о совершенной хаотичности движения, то есть полной равноправности всех направлений.

Для характеристики броуновского движения Эйнштейном и Смолуховским было введено понятие ***среднего смещения (сдвига) частицы*** (броуновской площадки) ($\overline{\Delta x}$):

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2 + (\Delta x_3)^2 + \dots + (\Delta x_n)^2}{n}}, \quad (14.6)$$

где: $\Delta x_1, \dots, \Delta x_n$ - отдельные проекции смещения частицы на ось x ; n – число проекций.

Величина среднего смещения частицы связана с физическими характеристиками системы уравнением Эйнштейна – Смолуховского:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{\frac{RT \cdot t}{3\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r}}, \quad (14.7)$$

где: t – время наблюдения.

Из уравнения (14.7) следует, что частицы перемещаются тем быстрее, чем выше температура (T), меньше размер частиц (r) и вязкость среды (η).

Оsmос

Оsmос – процесс самопроизвольного перехода молекул растворителя через полупроницаемую мембрану (односторонняя диффузия дисперсионной среды). Давление, которое нужно приложить к системе, чтобы прекратился осмос, называется ***осмотическим давлением*** (π).

Величина осмотического давления для разбавленных растворов неэлектролитов определяется уравнением Вант – Гоффа:

$$\pi = C \cdot R \cdot T, \quad (14.8)$$

где: C – концентрация растворенного вещества, моль/л.

В дисперсных системах вместо молярной концентрации вводят понятие частичной концентрации V – число кинетических единиц (коллоидных частиц) в единице объема системы (1 м^3).

Частичная концентрация частиц связана с молярной соотношением: $V = C \cdot N_A$, тогда получаем:

$$\pi = C \cdot R \cdot T = \frac{V}{N_A} \cdot R \cdot T. \quad (14.9)$$

Таким образом, осмотическое давление пропорционально числу частиц, принимающих участие в тепловом движении. Так как размер коллоидных частиц много больше размеров молекул или ионов в истинных растворах при равных массовых концентрациях, то величина осмотического давления в коллоидном растворе будет много меньше величины осмотического давления в истинном растворе.

Седиментационное равновесие

Седиментация – осаждение частиц, размеры которых превышают $1 \cdot 10^{-7}$ м, под действием силы тяжести.

Скорость седиментации, при которой происходит полное осаждение частиц с некоторой высоты, равна:

$$U = \frac{H}{t}, \quad (14.10)$$

где: U - скорость седиментации частиц, м/с; H – высота, с которой происходит осаждение частиц, м; t – время полного осаждения частиц, с.

Расчеты в седиментационном анализе основаны на использовании уравнения Стокса. Предполагается, что при оседании частиц сила

вязкого сопротивления среды равна силе тяжести. Для сферических частиц:

$$6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot U = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g, \quad (14.11)$$

где: $\frac{4}{3} \pi r^3$ - объем частицы дисперсной фазы, м^3 , $\rho - \rho_0$ - разность между плотностью частицы дисперсной фазы и плотностью дисперсионной среды, $\text{кг}/\text{м}^3$, g - ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; U - скорость седиментации частицы, $\text{м}/\text{с}$; η - вязкость дисперсионной среды, $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$; r - радиус частицы дисперсной фазы, м .

Из уравнения (14.11) можно рассчитать скорость седиментации:

$$U = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho - \rho_0) \cdot g. \quad (14.12)$$

Согласно уравнению (14.12) с увеличением радиуса частицы дисперсной фазы и уменьшением вязкости среды скорость седиментации будет увеличиваться. Если $(\rho - \rho_0) > 0$, то происходит оседание, при $(\rho - \rho_0) < 0$ - всплытие частиц – обратная седиментация, например, суспензия парафина в воде, образование сливок в молоке.

Уравнение (14.12) лежит в основе *седиментационного анализа* для определения размеров грубодисперсных частиц и имеет огромное практическое значение, т.к. дисперсность определяет производственные показатели многих промышленных и природных материалов. Размер частиц определяется по уравнению:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot U}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}}. \quad (14.13)$$

Уравнение (14.13) применимо для частиц с размерами от 10^{-7} до 10^{-4} м при условии сферической формы частиц и их независимого движения друг от друга.

В высокодисперсных (коллоидных) системах осаждению частиц противодействует броуновское движение, стремящееся равномерно распределить частицы по всему объему раствора. В результате действия сил тяжести и диффузии устанавливается *седиментационно – диффузионное равновесие* и наблюдается определенное распределение частиц по высоте. Это равновесие характеризуется постепенным уменьшением концентрации дисперсной фазы в направлении от дна сосуда к верхним слоям раствора. Распределение монодисперсных частиц по высоте подчиняется гипсометрическому (от лат «hypnos» - высота) закону Лапласа – Перрена:

$$\ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{N_A \cdot V \cdot g}{RT} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (h_2 - h_1), \quad (14.14)$$

где: V_1 и V_2 - число частиц в единице объема на расстояниях h_1 и h_2 от дна сосуда; V – объем частицы, м³; N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); $(\rho - \rho_0)$ - разность между плотностью частиц дисперсной фазы и плотностью дисперсионной среды, кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с².

Примеры решения задач

№ 1

Коэффициент диффузии арабинозы в воде при 291 К составляет $5,4 \cdot 10^{-5}$ м²/сутки. Вязкость воды равна $1,06 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Вычислите радиус молекулы (в м) и молярную массу органического вещества. Плотность арабинозы составляет $1,618 \cdot 10^3$ кг/м³. Полученное значение молярной массы сравните с теоретическим значением ($M = 150$ г/моль).

Решение:

1. Выразим коэффициент диффузии в м²/с:

$$1 \text{ сутки} = 24 \text{ ч} = 86400 \text{ с}$$

$$D = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 / \text{сутки} : 86400 \text{ с} / \text{сутки} = 6,25 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{с}$$

2. Вычислим радиус молекулы арабинозы по уравнению (14.4):

$$r = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot D} = \frac{8,314 \text{ Дж} / \text{К} \cdot \text{моль} \cdot 291 \text{ К}}{6 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 6,25 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{с}} = \\ = 3,22 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

3. Рассчитаем молярную массу арабинозы по уравнению (14.5):

$$M = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot N_A \cdot \rho = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (3,22 \cdot 10^{-10} \text{ м})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,618 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3 = \\ = 0,136 \text{ г} / \text{моль} = 136 \text{ г} / \text{моль}$$

Вычисленное значение молярной массы арабинозы близко к теоретическому значению.

№ 2

Вычислите проекцию среднего смещения частиц эмульсии с радиусом $6,5 \cdot 10^{-6}$ м за 1 с. Вязкость среды равна $1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²,

температура составляет 288 К. Чему равен коэффициент диффузии частиц эмульсии (в м²/с и м²/сутки)?

Решение:

1. Вычислим коэффициент диффузии по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r} = \frac{8,314 \text{Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 288 \text{K}}{6 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{H} \cdot \text{с} / \text{м}^2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-6} \text{м}} = \\ = 3,25 \cdot 10^{-14} \text{м}^2 / \text{с} = 2,81 \cdot 10^{-9} \text{м}^2 / \text{сутки}$$

2. Вычислим проекцию среднего смещения частиц эмульсии:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2 \cdot 3,25 \cdot 10^{-14} \text{м}^2 / \text{с} \cdot 1 \text{с}} = 2,55 \cdot 10^{-7} \text{м/с}$$

№ 3

Коллоидный раствор 2,8 кг ртути, диспергированной в 1 м³ при 18°C показывает осмотическое давление 3,45 Н/м². Определите размер частиц золя ртути: а) форма частиц сферическая – радиус частиц; б) форма частиц – кубическая – длину ребра частицы. Плотность ртути равна 13,55 · 10³ кг/м³.

Решение:

1. Найдем частичную концентрацию золя ртути (число частиц ртути в 1 м³) из уравнения (14.9):

$$\nu = \frac{\pi \cdot N_A}{R \cdot T} = \frac{3,45 \text{Н} / \text{м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1}}{8,314 \text{Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 291 \text{K}} = 8,58 \cdot 10^{20} \text{м}^{-3} \\ \nu = 8,58 \cdot 10^{20} \text{частиц в } 1 \text{м}^3$$

2. Найдем объем дисперской фазы:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2,8 \text{кг}}{13,55 \cdot 10^3 \text{кг/м}^3} = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{м}^3$$

3. Объем одной частицы золя V_0 равен объему дисперской фазы, деленному на число коллоидных частиц золя в единице объема:

$$V_0 = \frac{V}{\nu} = \frac{2,07 \cdot 10^{-4} \text{м}^3}{8,58 \cdot 10^{20}} = 2,41 \cdot 10^{-25} \text{м}^3$$

4. Принимая форму частиц золя сферической, найдем радиус частицы:

$$V_{шара} = 4/3 \pi r^3; \quad r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_0}{4 \pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 2,4 \cdot 10^{-25} \text{м}^3}{4 \cdot 3,14}} = 3,86 \cdot 10^{-9} \text{м}$$

5. Принимая форму частиц золя кубической, найдем длину ребра частицы:

$$V_{куб} = l^3; \quad l = \sqrt[3]{V_0} = \sqrt[3]{2,4 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3} = 6,21 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

№ 4

Гидрозоль сульфида мышьяка содержит 7,2 кг As_2S_3 в 1 м³ золя. Средний диаметр частиц составляет $2 \cdot 10^{-8}$ м. Вычислите: а) частичную концентрацию гидрозоля и его осмотическое давление при 273 К, если плотность твердого сульфида мышьяка равна $2,8 \cdot 10^3$ кг/м³; б) частичную концентрацию гидрозоля и его осмотическое давление, предполагая, что сульфид мышьяка образует истинный раствор такой же массовой концентрации. Во сколько раз осмотическое давление гидрозоля меньше осмотического давления предполагаемого истинного раствора?

Решение:

1. Вычислим объем дисперсной фазы золя сульфида мышьяка:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,2 \text{ кг}}{2,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

2. Вычислим объем одной частицы золя, принимая ее форму сферической:

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{1}{6} \pi d^3 = \frac{1}{6} \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-8} \text{ м})^3 = 4,18 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$$

3. Вычислим число частиц в 1·м³ золя (частичную концентрацию золя):

$$\nu = \frac{V}{V_0} = \frac{2,57 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{4,18 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3} = 6,15 \cdot 10^{20} \text{ частиц золя в } 1 \text{ м}^3$$

4. Рассчитаем осмотическое давление золя по уравнению (14.9):

$$\pi = \frac{\nu}{N_A} \cdot R \cdot T = \frac{6,15 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3} \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 273 \text{ К}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,32 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} = \\ = 2,32 \text{ Н} \cdot \text{м/м}^3 = 2,32 \text{ Н/м}^2$$

5. Вычислим осмотическое давление предполагаемого истинного раствора сульфида мышьяка с учетом того, что молярная масса сульфида мышьяка равна: $M = 246 \text{ г/моль} = 0,246 \text{ кг/моль}$

$$\pi = C \cdot R \cdot T = \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T = \frac{7,2 \text{ кг} \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 273 \text{ К}}{0,246 \text{ кг/моль} \cdot 1 \text{ м}^3} = 6,64 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$$

6. Рассчитаем, во сколько раз осмотическое давление гидрозоля меньше осмотического давления предполагаемого истинного раствора:

$$\frac{\pi_{\text{раствора}}}{\pi_{\text{золы}}} = \frac{6,64 \cdot 10^4}{2,32} = 28620$$

Следовательно, осмотическое давление гидрозоля сульфида мышьяка примерно в 30 тысяч раз меньше того осмотического давления, которое оказал бы истинный раствор этого соединения той же концентрации.

№ 5

Гидрозоль золота состоит из частиц диаметром $2 \cdot 10^{-9}$ м. На какой высоте при 27°C число частиц в золе уменьшится в два раза? Плотность золота $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды $1 \cdot 10^3$ кг/м³.

Решение:

1. Вычислим объем шарообразной частицы золя золота:

$$V = 4/3 \pi r^3 = 1/6 \pi d^3 = 1/6 \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3 = 4,18 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$$

2. Найдем высоту, на которой число частиц уменьшится в два раза, используя уравнение (14.14):

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

Из этого уравнения следует, что:

$$\begin{aligned} \Delta h = h_2 - h_1 &= \frac{\ln v_1/v_2 \cdot RT}{N_A \cdot V \cdot g \cdot (\rho - \rho_0)} = \\ &= \frac{\ln 2 \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 300 \text{ К}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 4,18 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 \cdot 9,81 \text{ м/с}^2 \cdot (19,6 - 1) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 3,76 \text{ м} \end{aligned}$$

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

Задачи

- 1.** Вычислите радиус частицы золя золота, если за 60 с она переместилась на $1,065 \cdot 10^{-5}$ м при температуре 20°C и вязкости среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².
- 2.** Коэффициент диффузии тростникового сахара в воде при 291 К составляет $3,9 \cdot 10^{-5}$ м²/сутки. Вязкость воды равна $1,06 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Вычислите радиус молекулы (в м) и молярную массу органического вещества. Плотность тростникового сахара составляет $1,587 \cdot 10^3$ кг/м³. Полученное значение молярной массы сравните с теоретическим ($M = 342$ г/моль).
- 3.** Вычислите осмотическое давление аэрозоля – дыма марленовских печей при 20°C, если массовая концентрация частиц аэрозоля составляет 0,8 кг/м³, радиус частиц равен $1,1 \cdot 10^{-8}$ м, плотность частиц равна $2,2 \cdot 10^3$ кг/м³.
- 4.** Число сферических частиц гидрозоля золота, находящегося в равновесии в поле силы тяжести, равно 386. Чему равно число частиц в слое, лежащем на $1 \cdot 10^{-4}$ м выше, если средний диаметр частиц равен $6,6 \cdot 10^{-8}$ м, температура 19°C, плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды составляет $0,998 \cdot 10^3$ кг/м³.
- 5.** Вычислите проекцию среднего смещения частиц гидрозоля с радиусом $1 \cdot 10^{-7}$ м за 4 с. Вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², температура 293 К. Чему равен коэффициент диффузии частиц гидрозоля (в м²/с и м²/сутки)?
- 6.** Коэффициент диффузии коллоидного золота составляет $2,7 \cdot 10^{-5}$ м²/сутки при 285 К и вязкости равной $1,21 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м². Вычислите радиус коллоидных частиц золота.
- 7.** Осмотическое давление водного раствора гемоглобина при 15°C равно 483,9 Н/м². Концентрация раствора составляет 3,43 кг/м³. Вычислите молярную массу гемоглобина.
- 8.** Определите скорость оседания частиц радиусом $1 \cdot 10^{-6}$ м, образующихся после помола кофе в воде ($\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²) и в воздухе

$(\eta=1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2)$. Плотность кофе составляет $1,1 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, плотность воды равна $1 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, плотность воздуха $1,025 \text{ кг}/\text{м}^3$. Во сколько раз скорость оседания частиц кофе в воздухе больше скорости их оседания в воде?

9. Среднее смещение коллоидных частиц платины в ацетоне при температуре 17°C за 16 с составило $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Вязкость ацетона при заданной температуре $\eta = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. Вычислите радиус частиц золя платины и их коэффициент диффузии.

10. Коэффициент диффузии молочного сахара в воде при 291 К составляет $3,94 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сутки}$. Вязкость воды равна $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. Вычислите радиус молекулы (в м) и молярную массу органического вещества. Плотность тростникового сахара равна $1,542 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. Полученное значение молярной массы сравните с теоретическим ($M = 324 \text{ г}/\text{моль}$).

11. Вычислите осмотическое давление коллоидных частиц золота при 20°C , если массовая концентрация частиц золя равна $0,5 \text{ кг}/\text{м}^3$, диаметр частиц равен $2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$.

12. При подсчете числа частиц гидрозоля селена на двух уровнях, находящихся друг от друга на расстоянии $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}$, на нижнем уровне оказалось 733 частицы, на верхнем 444 частицы. Температура 19°C , плотность селена равна $4,27 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, плотность воды равна $0,998 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. Вычислите средний радиус частиц селена, приняв их форму сферической.

13. Проекция среднего смещения коллоидных частиц золота при 18°C за 4 с равна $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. Вычислите радиус частиц золя золота и их коэффициент диффузии в данных условиях.

14. Коэффициент диффузии мальтозы в воде при 291 К составляет $3,92 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сутки}$. Вязкость воды равна $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. Вычислите радиус молекулы (в м) и молярную массу органического вещества. Плотность мальтозы составляет $1,540 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. Полученное значение молярной массы сравните с теоретическим ($M = 342 \text{ г}/\text{моль}$).

15. Осмотическое давление коллоидного раствора $0,1014$ кг золота, диспергированного в 1m^3 при 25°C , равно $98,06$ Н/м 2 . Определите радиус частиц золя золота, предполагая, что форма частиц сферическая. Плотность золота составляет $19,6 \cdot 10^3$ кг/м 3 .

16. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария (м 2 /кг), если его частицы оседают в водной среде с высоты $0,226\text{m}$ за 1350 с. Предположите, что частицы имеют сферическую форму. Плотность сульфата бария $4,5 \cdot 10^3$ кг/м 3 , плотность воды $1 \cdot 10^3$ кг/м 3 , вязкость воды $1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м 2 .

17. Вычислите радиус коллоидных частиц золя гидроксида железа и их коэффициент диффузии, если среднее смещение частиц при 20°C за 6 с равно $1,6 \cdot 10^{-5}$ м. Вязкость воды при заданной температуре $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м 2 .

18. Коэффициент диффузии рафинозы в воде при 291 К составляет $3,38 \cdot 10^{-5}$ м 2 /сутки. Вязкость воды равна $1,06 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м 2 . Вычислите радиус молекулы (в м) и молярную массу органического вещества. Плотность мальтозы равна $1,502 \cdot 10^3$ кг/м 3 . Полученное значение молярной массы сравните с теоретическим ($M = 504$ г / моль).

19. Чему равно осмотическое давление коллоидного раствора меди при 19°C , если массовая концентрация частиц золя меди равна $0,084$ кг/м 3 , длина ребра кубической частицы равна $1,35 \cdot 10^{-9}$ м, плотность меди составляет $8,93 \cdot 10^3$ кг/м 3 .

20. На какой высоте от дна сосуда при 17°C концентрация гидрозоля сульфида мышьяка уменьшится втрое, если средний диаметр частиц $1 \cdot 10^{-8}$ м? Плотность сульфида мышьяка $1,9 \cdot 10^3$ кг/м 3 , плотность воды $0,999 \cdot 10^3$ кг/м 3 .

21. Вычислите проекцию среднего смещения частиц гидрозоля золота с радиусом $2,2 \cdot 10^{-8}$ м за 1 с. Вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м 2 , температура 293 К. Чему равен коэффициент диффузии частиц гидрозоля (в м 2 /с и м 2 /сутки)?

22. Бензольный раствор каучука показывает осмотическое давление равное $405,3 \text{ Н/м}^2$ при 27°C . Концентрация раствора равна 1 кг/м^3 . Вычислите молярную массу каучука.

23. Вычислите скорость оседания эмульсии ртути в воде. Плотность ртути $13,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость воды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$, диаметр капель ртути равен $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

24. Вычислите осмотическое давление коллоидного раствора ванадия при 15°C , если массовая концентрация частиц золя составляет $0,015 \text{ кг/м}^3$, длина ребра кубической частицы равна $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, плотность ванадия при указанной температуре составляет $5,89 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

25. Вычислите скорость оседания золя платины в воде. Плотность платины $21,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость воды составляет $1 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$, радиус частиц платины равен $3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Во сколько раз увеличится скорость оседания частиц золя платины при увеличении радиуса частиц в 10 раз?

26. Найдите скорость оседания частиц суспензии каолина в воде с радиусом частиц $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ при 15°C , если вязкость воды при 15°C равна $1,14 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. Плотность каолина составляет $2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воды равна $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность воздуха примите равной нулю.

Список использованных источников

1. Михеева Е.В., Пикула Н.П., Карбанинова С.Н. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Сборник примеров и задач. Учебное пособие для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЭФ, ИГНД и ИДО – Томск, изд-во Томского политехнического института, 2008, – 123 с.
2. Наумова А.С. Учебное пособие по коллоидной химии с расчетными упражнениями и задачами. – Томск, изд-во Томского политехнического института, 1979, – 96 с.
3. Шутова А.И. Задачник по коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1966, – 88 с.
4. Расчеты и задачи по коллоидной химии. /Учебное пособие для хим.-технолог.спец.вузов. Под ред. В.И. Барановой. – М.: Высш.шк., 1989, – 288 с.
5. Ахметов Б.В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии. Л.: Химия, 1988, – 240 с.
6. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. – Под ред. Ю.Г.Фролова и А.С.Гродского. – М.: «Химия», 1986, – 216 с.
7. Малышева Ж.Н. Теоретическое и практическое руководство по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы»: учеб пособие/Ж.Н.Малышева, И.А.Новаков; ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – 344 с.
8. Судакова Н.Н., Шиляева Л.П., Белоусова В.Н., Минакова Т.С., Шиляев А.М. Коллоидная химия. Учебно-методический комплекс: теория, лабораторные работы, задачи, индивидуальные задания: - Томск. Изд-во Том.ун-та, 2006, – 157 с.
9. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. Учебник для вузов. – М.: Химия, 1995, – 336 с.