

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВО «ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГАУ»
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

О.П. Задачаина, Н.В. Насонова, А.Н. Васюкова

«ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ»

Учебно-методическое пособие для обучающихся ФЗДПО



БЛАГОВЕЩЕНСК
Издательство Дальневосточного ГАУ
2016

Учебно-методическое пособие по дисциплине «Химия дисперсных систем» для обучающихся ФЗДПО составлено к.х.н., доцентом Задачиной О.П., к.х.н., доцентом Насоновой Н.В., к. с-х. н., доцентом Васюковой А.Н.

Пособие предназначено для обучающихся заочной формы по полной и сокращенной программам по направлениям 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья» и 19.03.04 «Технология продукции и организация общественного питания».

Пособие включает программу дисциплины, теоретические положения, примеры решения типовых заданий, рекомендации к выполнению контрольных работ и задания для контрольных работ по вариантам.

Одобрено на заседании кафедры «Химия», протокол № 5 от 25.01.2016 г

Печатается по решению методического совета технологического факультета Дальневосточного ГАУ от 28.01.2016 протокол № 5 .

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Химия дисперсных систем – это наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Основной составляющей учебного процесса для обучающегося является *самостоятельная работа* с учебной, методической или справочной литературой, которую он может получить в библиотеке университета.

Лекции читают преподаватели кафедры по важнейшим разделам курса: одна лекция - установочная, другие - читаются во время экзаменационной сессии.

Контрольная работа включает семь теоретических вопросов и шесть задач в соответствии с вариантом, выполняется в отдельной тетради с полями 40 мм.

Условие задачи переписывается полностью. Решение задач и ответы на вопросы должны быть обоснованы с использованием основных теоретических положений. При решении числовых задач приводится весь ход решения и математического преобразования, указываются единицы измерения всех величин.

В конце работы приводится список использованной литературы (автор, название, издательство, год издания) и ставится подпись с указанием даты. Выполненная работа представляется на кафедру «Химия» для рецензирования.

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не рецензируется.

Зачет. К сдаче зачета допускаются обучающиеся, которые выполнили и защитили на собеседовании контрольную работу (не менее 70%), получили зачет по лабораторному практикуму.

Общие требования к выполнению контрольных работ

- Каждый обучающийся выполняет персональный вариант контрольного задания, которое включает теоретическую часть и задачи.
- Работа выполняется в отдельной тетради с полями (рукописный вариант) или представляется в печатном виде, тогда листы формата А4 должны быть скреплены и пронумерованы.
- Титульный лист оформляется по форме (см. образец).
- Рукописная работа должны быть написана четко, аккуратно. Для печатного варианта необходимо соблюдать следующие требования: шрифт Times New Roman 12-14, полуторный интервал, отступ красной строки 1,25 см, выравнивание текста по ширине, заголовков – по центру.
- Обязательно приводятся номер, текст вопроса и задания.
- Не допускается вольное сокращение слов.
- Каждый ответ, раздел, новая мысль выделяются отдельным абзацем, начиная с красной строки.
- В конце работы приводится список используемой литературы.
- Указываются дата отправки, ставится подпись обучающегося.

Порядок определения шифра контрольной работы

В настоящем методическом пособии содержится 15 вариантов контрольных заданий. Номер варианта обучающийся определяет по двум последним цифрам зачетной книжки (шифр), если они не превышают 15. В противном случае номер варианта находят вычитанием из них 15 (или числа, кратного 15).

Например, если шифр обучающегося 94, то номер вариант контрольной работы будет 4 ($94 - 15 = 79$; $79 - 15 = 64$; $64 - 15 = 49$; $49 - 15 = 34$; $34 - 15 = 19$; $19 - 15 = 4$).

Титульный лист контрольной работы оформляется следующим образом:

Министерство сельского хозяйства РФ
ФГБОУ ВО Дальневосточный ГАУ

Контрольная работа по дисциплине
«Химия дисперсных систем»

Вариант № ____

Выполнил обучающийся на ____ курсе ФЗДПО

Направления _____

Фамилия, имя, отчество

Зачётная книжка № _____

Проверил _____

Содержание разделов дисциплины:

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
1	Поверхностные явления	Капиллярные явления. Смачивание и растекание.
2.	Адсорбция	Изотерма адсорбции Гиббса. Уравнения Ленгмюра, Генри, Фрейндлиха. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Теория БЭТ.
3.	Дисперсные системы	Понятие о дисперсных и коллоидных системах. Особенности коллоидного состояния вещества. Признаки объектов коллоидной химии: гетерогенность, высокая дисперсность и большая удельная поверхность. Специфические особенности высокодисперсных систем. Классификации дисперсных систем: по размерам частиц дисперсной фазы, по агрегатному состоянию, по силе межфазного взаимодействия, по структуре, по форме частиц дисперсной фазы.
4.	Методы получения дисперсных систем	Задачи, решаемые при получении дисперсных систем. Диспергационные методы получения. Особенности диспергирования твердых тел: работа деформирования, работа образования новой поверхности, эффект Ребиндера. Особенности диспергирования жидкостей и газов. Конденсационные методы. Механизм стадии конденсации. Физические конденсационные методы: метод конденсации из паров, метод замены растворителя. Химические конденсационные методы. Метод пептизации. Методы очистки дисперсных систем: диализ, электродиализ, ультрафильтрация.
5.	Электрические свойства дисперсных систем	Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал оседания. Причины возникновения двойного электрического слоя (ДЭС). Основные положения, лежащие в основе теорий о строении ДЭС. Современные представления о строении ДЭС. Основные положения теории Штерна. Строение ДЭС по Штерну. Строение коллоидных мицелл. Правило Фаянса – Пескова о выборе потенциалопределяющих ионов.

		Влияние индифферентных и неиндифферентных электролитов на величины электрического, электрокинетического и потенциала диффузного слоя. Явление перезарядки коллоидных частиц. Изoeлектрическое состояние. Измерение электрокинетического потенциала из явлений электрофореза и электроосмоса. Уравнения Гельмгольца – Смолуховского.
6.	Устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем	Проблема устойчивости дисперсных систем. Виды устойчивости. Факторы агрегативной устойчивости. Кинетика коагуляции. Медленная и быстрая коагуляция. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита. Кривые быстрой кинетики коагуляции по Смолуховскому. Правила электролитной коагуляции. Теория устойчивости лиофобных дисперсных систем ДЛФО. Расклинивающее давление. Составляющие расклинивающего давления. Энергия электростатического отталкивания. Энергия притяжения. Потенциальные кривые взаимодействия частиц, полная энергия системы. Изменение энергии взаимодействия двух коллоидных частиц в зависимости от расстояния между их поверхностями. Потенциальные кривые и энергетический барьер. Ближняя и дальняя агрегации. Случай агрегативно-устойчивой системы. Значение теории ДЛФО. Современные представления о факторах стабилизации коллоидных систем: электростатическом, сольватационном, структурно-механическом, энтропийном. Особые случаи коагуляции, явление неправильных рядов или чередование зон устойчивости, совместное действие электролитов, привыкание коллоидных систем. Защита коллоидных систем. Примеры коагуляции.

7.	Структурно – механические, оптические и молекулярно – кинетические свойства дисперсных систем	Структурно-механические свойства дисперсных систем. Структурообразование. Коагуляционные структуры. Тиксотропия. Синерезис. Конденсационно-кристаллизационные структуры и их принципиальное отличие от коагуляционных структур. Оптические свойства дисперсных систем. Рассеяние света. Уравнение Релея. Анализ уравнения Релея. Абсорбция света. Окраска золей. Оптические методы исследования коллоидных систем. Молекулярно – кинетические свойства дисперсных систем. Причины молекулярно-кинетических свойств. Броуновское движение. Уравнение Эйнштейна. Диффузия. Осмос в дисперсных системах и его особенности. Седиментационное равновесие. Уравнение Лапласа-Перрена.
8.	Микрогетерогенные и грубодисперсные системы	Суспензии. Агрегативная и седиментационная устойчивость. Высококонцентрированные суспензии (пасты). Эмульсии. Методы получения. Прямые и обратные эмульсии, разбавленные и концентрированные. Агрегативная и седиментационная устойчивость. Коалесценция. Стабилизаторы (эмульгаторы). Явление обращения фаз. Методы разрушения эмульсий. Пены. Методы получения. Стабилизаторы - пенообразователи. Методы повышения устойчивости и разрушения пен. Аэрозоли. Туманы, дымы, пыль. Методы получения. Устойчивость. Оптические и реологические свойства. Практическое значение. Методы разрушения аэрозолей. Порошки. Дисперсность. Ситовой анализ. Псевдосжиженное состояние. Гранулирование.
9.	Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы. Использование дисперсных систем и ВМС в пищевой промышленности	Строение ВМС. Мономер, полимер, элементарное звено. Природные и синтетические ВМС. Белки, целлюлоза, крахмал. Набухание полимеров. Степень набухания. Набухание в технологии пищевых производств. Общая характеристика растворов полимеров: осмотическое давление и вязкость. Закон Вант-Гоффа и уравнение Штауденгера. Высаливание и коацервация. Высокомолекулярные электролиты. Белки и свойства их растворов. Фибриллярные и глобулярные белки. Вязкость и pH среды. Использование ВМС для защиты золей и при флокуляции сточных вод пищевой промышленности.

Теоретические положения и примеры решения типовых заданий

Раздел 1

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Молекулы, находящиеся на поверхности раздела фаз, за счет некомпенсированности межмолекулярного взаимодействия будут не полностью реализовывать свою способность к взаимодействию и в связи с этим обладают избытком энергии. Этот избыток, отнесенный к единице площади раздела фаз S , характеризует свободную поверхностную энергию F :

$$F = \sigma \cdot S,$$

где σ – поверхностное натяжение, (Дж/м²). Поверхностное натяжение определяется природой взаимодействующих фаз гетерогенной системы и при данной температуре есть величина постоянная.

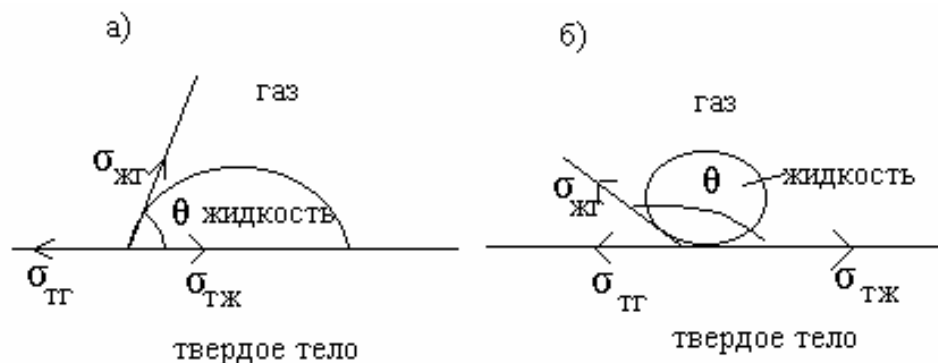
Величина поверхностного натяжения на границе двух конденсированных фаз определяется межмолекулярным взаимодействием этих фаз, т.е. – *адгезией*. *Работа адгезии* – это затрата энергии на отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы. При разрыве двух контактирующих фаз общая поверхностная энергия увеличивается в результате образования двух новых поверхностей и уменьшается за счет исчезновения исходной межфазной поверхности (*уравнение Дюпре*):

$$A_A = \sigma_{T_1\Gamma} + \sigma_{T_2\Gamma} - \sigma_{T_1T_2}$$

Когезия – взаимодействие (сцепление) молекул, атомов, ионов внутри одной фазы (гомогенной части системы). *Работа когезии* – затрата энергии на изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади. Так, если при разрыве образуется поверхность в две единицы площади, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения на границе с газом: $A_k = 2 \sigma$. Полная работа против сил когезии, приходящаяся на всю площадь разрыва (S), равна: $A_k = 2\sigma S$.

При нанесении капли жидкости на твердую поверхность капля может неограниченно растекаться по поверхности, смачивая ее, частично разливаться по поверхности, образуя с ней угол (α) или сохранять сферическую форму (β). Положение

капли зависит от соотношения интенсивности межмолекулярных сил, действующих на поверхности раздела трех контактирующих фаз: твердой (Т), жидкой (Ж) и газообразной (Г).



Когда сумма векторов этих сил будет равна нулю, наступает равновесие, условие которого описывается **уравнением Юнга**:

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta \quad \cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

где угол θ (тэта) между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения трех фаз (со стороны фазы с большей полярностью) – краевой угол смачивания.

Равновесный краевой угол θ является абсолютной мерой смачивания: чем меньше θ , тем лучше смачивание. Косинус краевого угла ($\cos \theta$) показывает степень смачивания: чем больше $\cos \theta$, тем больше степень смачивания.

При $\theta < 90^\circ$, то есть $0 < \cos \theta < 1$, поверхность смачивается данной жидкостью. Если $\theta = 0^\circ$, то $\cos \theta = 1$ наступает полное смачивание (степень смачивания 100%). При $\theta > 90^\circ$, то есть $\cos \theta < 0$, поверхность не смачивается жидкостью.

Мерой растекания служит разность работ адгезии и когезии:

$$S = A_A - A_K = \sigma_1 - (\sigma_2 + \sigma_{1-2}).$$

где S – коэффициент растекания. Если $S > 0$, то жидкость с σ_2 растекается по поверхности с σ_1 **неограниченно**. Такое состояние является неравновесным и к нему неприменимо уравнение Юнга. При $S < 0$ жидкость растекается по поверхности твердого тела или другой жидкости лишь **частично**, смачивая ($\theta < 90^\circ$), или не смачивая поверхность ($\theta > 90^\circ$).

Для того чтобы вычислить работу адгезии по экспериментально измеренным значениям поверхностного натяжения $\sigma_{жг}$ и краевого угла θ , используют объединённое *уравнение Дюпре – Юнга*: $A_A = \sigma_{жг}(1 + \cos \theta)$

Пример 1. Выясните, растекаются ли по воде жидкости: машинное масло и циклоалкан. Плотность жидкостей меньше плотности воды. Если жидкости не растекаются по воде, то вычислите краевой угол смачивания и работу адгезии. Поверхностные натяжения на границе с воздухом: воды $\sigma_B = 72,75$ мДж/м²; масла $\sigma_M = 32,6$ мДж/м²; циклоалкана $\sigma_{Ца} = 27,0$ мДж/м². Межфазные натяжения на границе с водой: масла $\sigma_{B-M} = 29,3$ мДж/м²; циклоалкана $\sigma_{B-Ца} = 52,0$ мДж/м². Взаимной растворимостью воды и жидкостей пренебречь.

Решение. Вычислим коэффициенты растекания:

$S_1 = \sigma_B - (\sigma_M + \sigma_{B-M}) = 72,75 - (32,6 + 29,3) = 10,9$ мДж/м² > 0 – масло растекается по воде.

$S_2 = \sigma_B - (\sigma_{Ца} + \sigma_{B-Ца}) = 72,75 - (27,0 + 52,0) = -6,3$ мДж/м² < 0 – циклоалкан не растекается по воде.

Вычислим краевой угол по уравнению Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_B - \sigma_{B-Ца}}{\sigma_{Ца}} = \frac{72,75 - 52,0}{27,0} = 0,769$$

Откуда $\theta = 39,7^\circ$ – циклоалкан смачивает поверхность воды.

Работу адгезии рассчитаем по уравнению Дюпре-Юнга:

$$A_A = \sigma_{Ца}(1 + \cos \theta) = 27,0 (1 + 0,769) = 47,763 \text{ мДж/м}^2.$$

Пример 2. Выясните, растекается ли вода по жидкости – «маслу» (нитропроизводное ароматического углеводорода, плотность которого больше плотности воды). Если вода не растекается по «маслу», то вычислите краевой угол смачивания. Поверхностные натяжения на границе с воздухом: воды $\sigma_B = 72,75$ мДж/м²; «масла» $\sigma_M = 45,0$ мДж/м²; межфазное натяжение «масла» на границе с водой; $\sigma_{B-M} = 29,0$ мДж/м²

Решение. Вычислим коэффициент растекания воды по «маслу».

$\alpha = \sigma_M - (\sigma_B + \sigma_{B-M}) = 45,0 - (72,75 + 29,0) = -56,8$ мДж/м² < 0 – вода не растекается по «маслу». Вычислим краевой угол по уравнению Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_M - \sigma_{B-M}}{\sigma_B} = \frac{45,0 - 29,0}{72,75} = 0,220$$

Откуда $\theta = 77,3^\circ$ – вода плохо смачивает поверхность нитропроизводного углеводорода.

Изменение кривизны поверхности ведет к появлению избыточного давления, направленного в сторону той фазы, по отношению к которой поверхность вогнута. Этим объясняет подъем или опускание жидкости в капиллярах с вогнутым или выпуклым мениском соответственно. Разность давлений Δp , возникающая по обе стороны искривлённой поверхности, называется капиллярным давлением, которое для сферической поверхности радиусом r описывается **уравнением Лапласа**:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

Вследствие существования лапласова давления величина давления насыщенного пара жидкости при данной температуре зависит от формы поверхности. Повышение давления насыщенного пара над мелкими каплями жидкости описывается **уравнением Томсона (Кельвина)**:

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma V_M}{RT r}$$

где p_0 – давление пара жидкости над плоской поверхностью, p_r – над капельками жидкости радиуса r , V_M – молярный объём жидкости.

Раздел 2

АДСОРБЦИЯ

Следствием некомпенсированности поверхностной энергии является адсорбция – самопроизвольное изменение концентрации вещества у поверхности раздела фаз по сравнению с объёмной фазой. Влияние адсорбции на поверхностное натяжение выражается **уравнением Гиббса**:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad \text{или} \quad \Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

где Γ – избыточная адсорбция (избыток числа молей компонента в объёме поверхностного слоя по сравнению с объемом фазы), c – равновесная концентрация компонента (адсорбата) в объёмной фазе.

Из этого уравнения следует, что если $\Gamma > 0$, т.е. если адсорбат переходит из объемной фазы в поверхностный слой, производная $d\sigma/dc$ отрицательна и это означает, что адсорбция вызывает снижение поверхностного натяжения (*вещество поверхностно-активно*).

Пример 1. При исследовании поверхностной активности растворов уксусной кислоты при 20 °С установили, что при концентрации 0,1 моль/л раствор имеет поверхностное натяжение $66,88 \cdot 10^3$ Дж/моль, при 0,5 моль/л – $61,66 \cdot 10^3$ Дж/моль. Найдите величину адсорбции Γ .

Решение. Чтобы найти величину адсорбции, воспользуемся фундаментальным уравнением Гиббса: $\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$

Здесь равновесная концентрация c - полусумма концентраций двух следующих друг за другом растворов: $c = \frac{c_1 + c_2}{2} = \frac{0,1 + 0,5}{2} = 0,3$ моль/л

$$\Gamma = \frac{0,3}{8,314 \cdot 298} \left(\frac{61,66 \cdot 10^3 - 66,88 \cdot 10^3}{0,5 - 0,1} \right) = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

Не учитывая характеристик поверхностного слоя величину адсорбции можно рассчитать по уравнению Ловица:

$$a = \frac{V(c_0 - c)}{S} \quad \text{или} \quad a = \frac{V(c_0 - c)}{m}$$

где a – количество адсорбированного вещества, приходящееся на единицу площади S или массы адсорбента m , V – объем фазы, включающий поверхностный слой; c_0 – начальная концентрация адсорбата в объеме фазы (до адсорбции), c – равновесная концентрация адсорбата.

Пример 2. После адсорбции 0,66 молярной пропионовой кислоты на 1 г угля из раствора объемом 100 мл, равновесная концентрация оказалась равной 0,54 моль/л. Найти адсорбцию кислоты.

Решение. Для вычисления адсорбции воспользуемся уравнением Ловица:

$$a = \frac{V(c_0 - c)}{m} = \frac{0,1(0,66 - 0,54)}{1} = 0,012 \text{ моль/г.}$$

В случае мономолекулярной адсорбции ПАВ на энергетически однородной поверхности применяют **уравнение Ленгмюра**:

$$a = a_{max} \frac{bp}{1+bp} \text{ или для растворов } a = a_{max} \frac{bc}{1+bc}$$

где a_{∞} - предельная величина адсорбции (ёмкость монослоя), b - константа равновесия адсорбционного процесса.

Пример 3. Определить адсорбцию пропионовой кислоты на угле, если концентрация кислоты в растворе 0,5 моль/л, максимальное насыщение 4,179 моль/л, константа адсорбционного равновесия 7,73 л/моль.

Решение. $a = a_{max} \frac{bc}{1+bc} = 4,179 \cdot \frac{7,73 \cdot 0,5}{1+7,73 \cdot 0,5} = 3,32$ моль/л.

При средних давлениях (концентрациях) адсорбата адсорбция может быть выражена эмпирическим **уравнением Фрейндлиха**:

$$a = \beta \cdot p^{1/n} \text{ или для растворов } a = \beta \cdot c^{1/n}$$

где β и n – эмпирические константы. Постоянная β зависит от природы адсорбента и адсорбата и равна величине адсорбции при единичной равновесной концентрации. Значение адсорбционного показателя $1/n$ лежит в пределах $0,1 \div 1$ и зависит от температуры и природы адсорбата.

Раздел 3

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Дисперсными системами называются системы, состоящие из множества частиц различных размеров, распределенных в жидкой, твердой или газообразной среде. Среда, содержащая вещества в раздробленном состоянии, называется *дисперсионной (ДС)*. Раздробленное вещество есть *дисперсная фаза (ДФ)*. Понятие «дисперсная система» шире, чем понятие «коллоидная система». К коллоидным системам относят дисперсные системы с высокой степенью раздробленности вещества дисперсной фазы. Основными признаками дисперсных систем являются высокая раздробленность (дисперсность) и гетерогенность.

Для характеристики дисперсных систем принято использовать величины:

- *характеристический размер частиц a* , если частица сферическая, то в качестве характеристического размера используют *диаметр частицы d (м)*; для кубических частиц – *ребро куба l*
- *дисперсность $D = \frac{1}{a} = \frac{1}{d} \left(\frac{1}{\text{м}} \right)$* ;
- *удельная поверхность* – отношение площади межфазной поверхности (МФП) к объему (V_{ϕ}) или массе дисперсной фазы (m_{ϕ}):

$$S'_{\text{уд.}} = \frac{S_{\text{МФП}}}{V_{\phi}} \left[\frac{\text{м}^3}{\text{м}^2} = \frac{1}{\text{м}} \right],$$

$$S''_{\text{уд.}} = \frac{S_{\text{МФП}}}{m_{\phi}} = \frac{S_{\text{МФП}}}{V_{\phi} \cdot \rho_{\phi}} = \frac{S'_{\text{уд.}}}{\rho_{\phi}} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right].$$

ρ_{ϕ} – плотность дисперсной фазы.

Для *сферических частиц*:

$$S_{\text{уд.}} = \frac{S_{\text{частиц}}}{V_{\text{частиц}}} = \frac{n \cdot 4 \pi r^2}{n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{6}{d} = \frac{3}{r} \text{ или } S_{\text{уд.}} = 6D$$

Для *кубических частиц*:

$$S_{\text{уд.}} = \frac{6L^2}{L^3} = \frac{6}{L} = 6D$$

где n -число частиц, d - диаметр частиц, r - радиус частиц, L - длина ребра куба, D – дисперсность.

Рассмотрим, как определяется удельная поверхность, если система состоит из n частиц:

$$S_{\text{уд}}^V = \frac{S_{\text{МФП}}}{V} = \frac{S_{\text{част.}} \cdot n}{V_{\text{част.}} \cdot n} = \frac{S_{\text{част.}}}{V_{\text{част.}}}$$

$$S_{\text{уд}}^m = \frac{S_{\text{МФП}}}{m} = \frac{S_{\text{част.}} \cdot n}{m_{\text{част.}} \cdot n} = \frac{S_{\text{част.}}}{m_{\text{част.}}} = \frac{S_{\text{част.}}}{V_{\text{част.}} \cdot \rho_{\text{час.}}} = \frac{S_{\text{уд}}^V}{\rho_{\text{час.}}}$$

Таким образом, с уменьшением размера частиц удельная поверхность увеличивается.

Пример 1. Методом механического диспергирования 5 г толуола в 1 литре воды получена дисперсная система с частицами толуола шарообразной формы с радиусом $2,5 \cdot 10^{-7}$ м. Плотность толуола равна $0,867 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$.

Решение.

1. Определяем дисперсность системы D:

$$D = \frac{1}{a}, \text{ для шарообразных частиц, } a = 2r, \text{ то есть}$$

$$D = \frac{1}{2r} = \frac{1}{2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-7}} = 2 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1},$$

2. Определяем удельную поверхность $S_{уд}$:

$$S_{уд}^V = 6D = 6 \cdot 2 \cdot 10^6 = 12 \cdot 10^6 \frac{\text{м}^2}{\text{м}^3};$$

$$S_{уд}^m = \frac{6D}{\rho_{\text{час.}}} = \frac{6 \cdot 10^6}{0,867 \cdot 10^3} = 13,8 \cdot 10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}.$$

Плотность переведем в систему СИ:

$$\rho = 0,867 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} = 0,867 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

3. Рассчитываем параметры шарообразной молекулы толуола

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (2,5 \cdot 10^{-7})^3 = 6,54 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3,$$

$$S_0 = 4 \pi r^2 = 4 \cdot 3,14 \cdot (2,5 \cdot 10^{-7})^2 = 7,85 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2,$$

$$m_0 = \rho \cdot V = 0,867 \cdot 10^3 \cdot 6,54 \cdot 10^{-20} = 5,67 \cdot 10^{-17} \text{ кг}.$$

4. Рассчитываем общую поверхность частиц S число частиц N в дисперсной системе

Число частиц определим, как массу всех частиц (m), деленную на массу одной частицы (m_0):

$$N = \frac{m}{m_0} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5,67 \cdot 10^{-17}} = 8,82 \cdot 10^{13} \text{ штук}.$$

$$S = N \cdot S_0 = 8,82 \cdot 10^{13} \cdot 7,85 \cdot 10^{-13} = 69,2 \text{ м}^2.$$

Массу m предварительно перевели в систему СИ:

$$5 \text{ г} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$$

Пример 2.

Золь серебра содержит сферические частицы серебра с диаметром $3,2 \cdot 10^{-6}$ см и кубические с длиной ребра $4 \cdot 10^{-5}$ см. Определить суммарную и удельную поверхность частиц, если масса (m) диспергируемого серебра составила 2г и плотность его $10,5 \text{ г/см}^3$.

Решение.

Проведем расчеты для частиц сферической формы.

1. Рассчитаем число частиц

$$n = \frac{V_{\text{д.ф.}}}{V_{\text{ч-цы}}} = \frac{m / \rho}{4/3 \pi \cdot r^3} = \frac{2/10,5}{4/3 \cdot 3,14 \cdot (3,2 \cdot 10^{-6} / 2)^3} = 1,1 \cdot 10^{18}$$

2. Определим суммарную поверхность

$$S_{\text{сум}} = n \cdot S_{\text{ч-ц}} = n \cdot 4\pi r^2 = 1,1 \cdot 10^{18} \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot (1,6 \cdot 10^{-6})^2 = 3,54 \cdot 10^6 \text{ см}^2$$

3. Удельная поверхность:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{4\pi r^2}{4/3 \pi \cdot r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = \frac{6}{3,2 \cdot 10^{-6}} = 1,875 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1} \text{ (по объему)}$$

$$S_{\text{уд}} = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{d \cdot \rho} = \frac{6}{3,2 \cdot 10^{-6} \cdot 10,5} = 0,178 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г} \text{ (по массе)}$$

Проведем расчеты для кубических частиц.

1. Число частиц:

$$n = \frac{V_{\text{д.ф.}}}{V_{\text{ч-цы}}} = \frac{m / \rho}{l^3} = \frac{2/10,5}{(4 \cdot 10^{-5})^3} = 2,97 \cdot 10^{18}$$

2. Суммарная поверхность:

$$S_{\text{сум}} = n \cdot S_{\text{ч-цы}} = n \cdot 6l^2 = 2,97 \cdot 10^{18} \cdot 6 \cdot (4 \cdot 10^{-5})^2 = 285,12 \cdot 10^8 \text{ см}^2$$

3. Удельная поверхность:

$$\text{(по объему)} S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = \frac{6}{4 \cdot 10^{-5}} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{(по массе)} S_{\text{уд}} = \frac{6}{l \cdot \rho} = \frac{6}{(4 \cdot 10^{-5}) \cdot 10,5} = 0,143 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{г}$$

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируют *по различным признакам*:

1. По степени дисперсности (грубодисперсные, коллоидно-дисперсные (золи) и молекулярные и истинные растворы).
2. По отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы (свободно - дисперсные и связано- дисперсные).
3. По наличию или отсутствию взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды (лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные)).
4. По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды (аэрозоли, пены, эмульсии, суспензии, порошки и др.).

Раздел 4

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Так как по размерам частиц коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами, поэтому их получают либо дроблением крупных частиц (диспергированием), либо ассоциацией (объединением) молекул или ионов в агрегаты (конденсацией).

- При получении коллоидных систем необходимо соблюдать условия:
 - вещество дисперсной фазы должно быть нерастворимо в дисперсионной среде;
 - малая концентрация частиц дисперсной фазы;
 - наличие стабилизатора.
- К *диспергационным методам* относят:
 - *механическое диспергирование* (растирание, дробление) при котором используются:
 - шаровые мельницы (для измельчения тонкодисперсных порошков) и коллоидные мельницы, позволяющие получать наибольшую степень дисперсности твердого вещества (коллоидную степень дисперсности);
 - ультразвуковое диспергирование, основанное на прохождении ультразвуковой волны (частота $10^5 - 10^6$ Гц) через грубодисперсную систему и приводящие к кавитации.

Кавитация (cavitas – лат. - пустота) – образование в жидкости пузырьков с последующим их захлопыванием, приводящее к разрушению (измельчению) грубодисперсной системы.

Ультразвуковым диспергированием получают коллоидные растворы смол, красителей, серы, крахмала, лекарственных веществ и др.. Преимущество метода в возможности получения стерильных лекарственных форм.

- самопроизвольное диспергирование происходит при достаточно сильном взаимодействии между веществом дисперсной фазы и средой, что приводит к образованию лиофильных коллоидных систем (золи парафина в углеводородах, водные растворы углеводородов с большим содержанием ПАВ (до 40%)).

• *К конденсационным методам* относят:

- физическую конденсацию:

а) конденсация из пара (образование облаков, тумана)

б) метод замены растворителя, в котором образование новой фазы происходит в результате замены «хорошего» растворителя на «плохой», в котором вещество не растворимо. Необходимым условием этого метода является полная смешиваемость «плохого» и «хорошего» растворителя.

- химическую конденсацию, основанную на проведении в растворе химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или труднорастворимых веществ. При этом стабилизатором обычно служит электролит, взятый в избытке, или образующийся в результате побочной химической реакции.

• *К комбинированным методам*, сочетающим в себе и диспергирование, и конденсацию относят:

- электрические методы, применяемые для получения золь металлов (золота, серебра, платины и др.):

а) дуговой метод (метод Бреди́га), основан на испарении металла электрода в электрической дуге (постоянный ток силой 5-10А) в водной среде в присутствии стабилизатора с последующей конденсацией паров в коллоидные частицы;

б) искровой метод (метод Сведберга) основан на использовании переменного тока высокой частоты путем погружения электродов в металлический

порошок, лежащий в органической дисперсионной среде. Применяется для получения органозолой металлов.

- пептизация – распад агрегатов частиц в дисперсных системах с образованием коллоидных растворов. Используется в случае перевода свежеприготовленных рыхлых (аморфных) осадков в золь.

- Различают несколько видов пептизации:

- а) адсорбционная пептизация, (непосредственная) происходящая при физической адсорбции электролита, один из ионов которого способен достраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы;
- б) пептизация под действием ПАВ, способных адсорбироваться на частицах, придавать им заряд или образовывать сольватную оболочку, ослабляющую связь между частицами;
- в) пептизация при отмывании осадка происходит при удалении из него электролита, вызывающего коагуляцию (объединение частиц осадка);
- г) химическая (диссолюционная, посредственная) пептизация происходит с образованием золя при взаимодействии реагента с осадком и с образованием электролита (стабилизатора, пептизатора) придающего устойчивость золю;
- д) пептизация при воздействии ультразвуковой волны, происходящая с высокой скоростью диспергирования.

Методы очистки коллоидных растворов

Используются различные методы для удаления примесей (в основном электролитов), способных нарушить устойчивость коллоидных систем.

- Диализ основан на использовании полупроницаемых мембран, через которые диффундируют молекулы и ионы (примеси электролита) в растворитель (воду). Растворитель (под действием осмотических сил) проникает в диализатор и, разбавляя золь, препятствует диффузии коллоидных частиц.

Диализ проходит медленно. К факторам, его ускоряющим, относят: повышение температуры, перемешивание, уменьшение количества золя, частая смена растворителя, увеличение площади мембраны и др.

- Ультрафильтрация – диализ через полупроницаемую мембрану под давлением, или при разрежении под ней.

- Ультрацентрифугирование – разделение (очистка) под действием центробежных сил, когда коллоидные частицы собираются в нижней части центрифужной пробирки, а низкомолекулярные примеси остаются в верхнем слое дисперсионной среды.
- Электродиализ диализ с наложением на диализируемую жидкость электрического поля, ускоряющего движение ионов.

Раздел 5

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

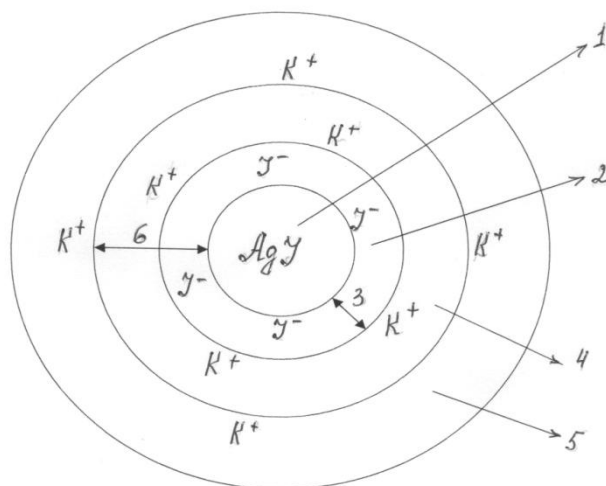
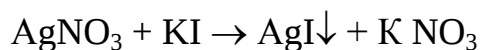
Мицелла – это структурная коллоидная единица, то есть частица дисперсной фазы, окруженная двойным электрическим слоем. Частицы дисперсной фазы лиофобных зольей имеют сложную структуру, которая зависит от условий их получения.

Строение мицеллы лиофобных зольей.

- Элементарная коллоидная частица – мицелла – содержит нерастворимое в данной дисперсионной среде ядро, состоящее из диспергированного твердого вещества (агрегата) с адсорбированными ионами (потенциалопределяющими ионами – ПОИ).
- По правилу Панета – Фаянса «на поверхности твердого вещества адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку, т.е. ионы, имеющие общую атомную группировку с агрегатом». Эти ионы и придают поверхности ядра электрический заряд.
- После возникновения заряда ядро притягивает из раствора ионы с противоположным знаком (противоионы), образуется двойной электрический слой.
- Часть противоионов прочно притягивается к ядру, образуя адсорбционный слой противоионов.
- Ядро вместе с адсорбционным слоем называется частицей или гранулой.
- Гранула характеризуется двойным электрическим слоем, который образуется из потенциалопределяющих ионов и противоионов.
- Противоионы, которые находятся вне гранулы, образуют диффузный слой противоионов.

Схема строения мицеллы

Пример: золь иодида серебра, полученного по реакции взаимодействия AgNO_3 и KI при избытке KI .

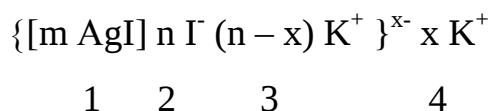


1 – агрегат; 2 – потенциалоопределяющие ионы; 3 – ядро; 4 – противоионы адсорбционного слоя; 5 – противоионы диффузного слоя; 6 – гранула.

Формула мицелла золя

Состав мицеллы может быть схематически изображен следующим образом.

«Формула мицеллы золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия»



1 – агрегат

2 – потенциалоопределяющие ионы (ПОИ)

3,4 – противоионы адсорбционного и диффузного слоев

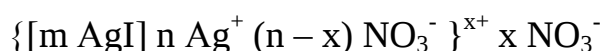
1,2 – ядро

1,2,3 – гранула

1,2,3,4 – мицелла

- В квадратные скобки заключен агрегат.
- Коэффициент m – показывает большое число молекул вещества.
- В фигурные скобки заключена гранула.
- Коэффициент n – число потенциалоопределяющих ионов.
- Коэффициент x – число противоионов диффузного слоя.

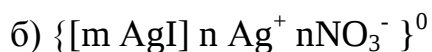
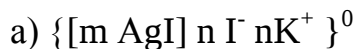
- Суммарный заряд противоионов по закону электронейтральности должен быть равен заряду потенциалопределяющих ионов. Поэтому для числа противоионов адсорбционного слоя записывается $(n - x)$.
- Над фигурной скобкой записывается заряд гранулы, одноименный с зарядом потенциалопределяющих ионов (ПОИ). В рассмотренном примере заряд гранулы x^- (отрицательный золь иодида серебра, при электрофорезе частица перемещается к аноду).
- Если при получении золя AgI в избытке будет нитрат серебра, то формула мицеллы будет выглядеть так:



Образовался «положительный золь иодида серебра». При электрофорезе частица будет перемещаться к катоду.

- Золь иодида серебра бывший первоначально а) положительным
б) отрицательным

в изоэлектрическом состоянии записывается так:



Это наиболее неустойчивое состояние коллоидного раствора.

Для составления мицеллы необходимо знать какое из веществ взято в избытке.

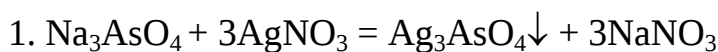
Возможны два варианта:

А) Если вещества отличаются и концентрацией раствора и взятым объемом.

Пример 1. Коллоидный раствор (гидрозоль) получили при смешивании 10 мл 0,01 М раствора Na_3AsO_4 и 20 мл 0,013 М раствора AgNO_3 .

1. Напишите уравнение реакции и определите, какой из продуктов реакции образует гидрозоль.
2. Рассчитайте, какое из исходных веществ – Na_3AsO_4 или AgNO_3 – взято в избытке.
3. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя, укажите заряд коллоидной частицы (гранулы).

Решение.



гидрозоль образует Ag_3AsO_4 , т. к. плохо растворяется в воде.

2. Рассчитываем, какое из исходных веществ взято в избытке, для этого находим число моль эквивалентов каждого из исходных веществ:

$n_{\text{эк}}(\text{B}) = V \cdot C_{\text{м}} \cdot Z$, где V – объем раствора, л; $C_{\text{м}}$ – молярная концентрация, моль/л; Z – число эквивалентности вещества.

$$n_{\text{эк}}(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 \cdot 3 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$Z(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = 3$$

$$n_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3) = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,013 \cdot 1 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$Z(\text{AgNO}_3) = 1$$

В избытке взят Na_3AsO_4 .

3. Формула мицеллы золя арсената серебра

$$\left\{ m \left[\text{Ag}_3\text{AsO}_4 \right] \cdot n \text{AsO}_4^{3-} \cdot 3(n-x) \text{Na}^+ \right\}^{3x-} \cdot 3x \text{Na}^+$$

Потенциалопределяющими ионами (ПОИ) являются AsO_4^{3-} , т. к. они взяты в избытке.

Заряд коллоидной частицы – отрицательный.

Б) Если объемы взятых растворов одинаковы и растворы отличаются только концентрациями.

Пример 2. Коллоидный раствор получен в результате реакции обмена при смешении равных объемов растворов:

а) 0,001Н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0,0005Н НЛ;

б) 0,01Н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0,02Н НЛ.

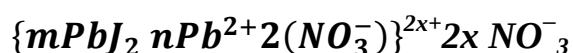
Решение.

1. Пишем уравнение реакции: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HJ} = \text{PbJ}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$.

При заданных концентрациях будет избыток $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, так как согласно условию задачи концентрация $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ больше. Твердые частицы PbJ_2 будут составлять ядро

мицеллы золя. Поскольку неизвестно, сколько молекул PbJ_2 составят ядро, то ставят коэффициент m . Таким образом, ядро – $mPbJ_2$.

2. В соответствии с правилом избирательной адсорбции ионов Пескова-Фаянса на поверхности ядра будут адсорбироваться ионы Pb^{2+} . Поэтому адсорбционный слой состоит из nPb^{2+} . В результате адсорбции ядро приобретает положительный заряд (равный $+2n$). За счет электрического взаимодействия к положительно заряженному ядру будут притягиваться отрицательно заряженные ионы, т.е. NO_3^- ; образуется слой противоионов. Известно, что полной компенсации заряда ядра в слое противоионов не происходит. Поэтому ставят коэффициент $2(n-x)$. Впереди коэффициент 2, так как для нейтрализации одного иона Pb^{2+} необходимо два иона NO_3^- . Слой противоионов $2(n-x) NO_3^-$. Сумма зарядов адсорбционного слоя и слоя противоионов будет составлять заряд гранулы: $(+2) \cdot n + (-1) \cdot (2) \cdot (n - x) = +2n - 2n + 2x = +2x$. Окончательная нейтрализация заряда адсорбционного слоя ионов происходит в диффузионном слое ионов. Поскольку заряд гранулы $+2x$, то для нейтрализации понадобится $2 \cdot x$ отрицательно заряженных ионов NO_3^- . В итоге диффузионный слой $2x NO_3^-$. Составляем формулу мицеллы золя:



Строение двойного электрического слоя

На поверхности раздела твердой и жидкой фаз существует **двойной электрический слой (ДЭС)**. Его существование влияет на многие явления, происходящие в дисперсных системах – электрокинетические, устойчивость и коагуляцию и др.

ДЭС состоит из ионов одного знака, относительно прочно связанных с твердой фазой (потенциалопределяющие ионы) и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов, находящихся в жидкой дисперсионной среде (противоионы).

Теории строения ДЭС

1. Г.Гельмгольца-Перрена – ДЭС подобен плоскому конденсатору, одна из обкладок которого твердая поверхность, другая расположена в жидкости параллельно поверхности на расстоянии равном размеру молекулы. Возникающий потенциал, связанный с числом зарядов и характеризующий свойства ДЭС называется электротермодинамическим (φ – фи) потенциалом. Такое строение ДЭС возможно только при отсутствии теплового движения ионов.
2. Ш.Гуи – Д.Чепмена – учитывая тепловое движение ионов, ученые предположили, что слой противоионов имеет диффузионное строение, а кривая падения потенциала выражается плавной кривой, т.к. тепловое движение отодвигает противоионы на большее расстояние от поверхности (чем по теории Гельмгольца) и ДЭС будут расширяться.
3. О.Штерна – А.Фрумкина – ДЭС образуется на границе твердое тело – жидкость под влиянием двух взаимно противоположных сил: электростатических и диффузионных. В результате этих противоионы в жидкости образуют около твердой поверхности два слоя:
 - 1) адсорбционный (неподвижный) относительно прочно связанный с твердой поверхностью («слой Гельмгольца»);
 - 2) диффузный (подвижный) слой, расположенный в дисперсионной среде («слой Гуи»).

Толщина первого слоя постоянна, второго зависит от свойств и состава системы, температуры.

Границу между противоионами адсорбционного (неподвижного) и диффузного (подвижного) слоев жидкости – называют ***поверхностью скольжения***.

В слое Гельмгольца потенциал снижается линейно, в слое Гуи – по экспоненте.

Ионы первого слоя (внутренней обкладки), фиксированные на твердой поверхности, придают этой поверхности свой знак заряда и создают на ней, так называемый *поверхностный* или φ - потенциал. Знак φ - потенциала *совпадает со знаком заряда потенциалобразующих ионов*.

Потенциал диффузного слоя называется электрокинетическим (ζ – дзета потенциал).

- По величине электрокинетический потенциал (ζ) представляет собой часть электротермодинамического потенциала.
- Чем меньше величина электрокинетического потенциала, тем менее устойчива коллоидная система. На величину ζ - потенциала оказывают влияние: электролиты, разбавление, температура. При $\zeta = 0$ мВ наступает быстрая коагуляция.

Знак ζ -потенциала совпадает со знаком φ -потенциала. Электрокинетический ζ -потенциал является частью φ -потенциала и всегда меньше, чем φ -потенциал. Величина ζ -потенциала связана с числом противоионов в диффузном слое и изменяется пропорционально этому числу.

$$\xi = \frac{4\pi\eta \cdot U}{H \cdot D} \eta$$

$$\xi = \frac{4\pi\eta U l}{E \cdot D} \eta$$

ξ - электрокинетический потенциал (В), η - вязкость дисперсионной среды (Па-с), D - диэлектрическая постоянная, H - градиент внешнего поля (напряжение) (В/см), U – средняя скорость перемещения частиц под действием электрического поля (см/с).

$$H = \frac{E}{l}$$

E - Напряжённость электрического поля (В), l –длина электрофоретической трубки.

Пример 3. Вычислить величину электрокинетического потенциала гидрозоля трёхсернистого мышьяка, если градиент внешнего поля при электрофорезе составил 3,5 В/см, а скорость перемещения частиц золя равнялась 0,002 см/с. Вязкость воды 0,01 пуаз, диэлектрическая проницаемость 81.

Решение: Величину ξ - потенциала находят по данным электрофореза с использованием формулы $\xi = \frac{4\pi\eta \cdot U}{H \cdot D} \eta$,

$$\xi = 4 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 0,002 / 3,5 \cdot 81 = 8,86 \cdot 10^{-7} \text{ В.}$$

К электрокинетическим явлениям относят эффекты, связанные или с относительным движением двух фаз под действием постоянного электрического поля, или с возникновением разности потенциалов при относительном смещении двух фаз, на границе между которыми существует двойной электрический слой.

Эти явления подразделяются на две группы: *прямые* и *обратные*. К прямым относят те электрокинетические явления, которые возникают под действием внешнего электрического поля (электрофорез, электроосмос). Обратными называются электрокинетические явления, в которых при механическом перемещении одной фазы относительно другой возникает электрический потенциал (потенциал протекания и потенциал седиментации).

Электроосмос – это движение дисперсионной среды относительно частиц дисперсной фазы при наложении электрического поля.

Электрофорез - это перемещение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды в электрическом поле.

Раздел 6

УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Коагулянт – электролит–коагулятор (ЭК), вызывающий нарушение агрегативной устойчивости золя.

Порог коагуляции (γ – моль/л или ммоль/л) – наименьшая концентрация электролита, вызывающая явную коагуляцию коллоидного раствора.

Порог коагуляции может быть рассчитан по формуле

$$\gamma = \frac{C_{\text{ЭК}} \cdot V_{\text{ЭК}}}{V_{\text{золя}}} \text{ или более точно (с учетом разбавления)}$$

$$\gamma = \frac{C_{\text{ЭК}} \cdot V_{\text{ЭК}}}{V_{\text{золя}} + V_{\text{ЭК}}},$$

где $C_{\text{ЭК}}$ и $V_{\text{ЭК}}$ – концентрация и объем раствора электролита - коагулятора

$V_{\text{золя}}$ – объем коллоидного раствора (золя)

Коагулирующая способность (P – л/моль или л/ммоль) величина обратная порогу коагуляции.

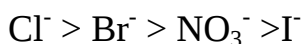
$$P = \frac{1}{\gamma}$$

Физический смысл P – это объем золя, который коагулируется 1 молем (миллимолем) электролита.

- Коагуляцию золя с отрицательно заряженными гранулами мицелл вызывают катионы, золя с положительно заряженными гранулами – анионы.
- Правило Г.Шульце-М.Гарди: коагулирующим действием обладают те ионы электролита-коагулятора, знак заряда которых противоположен знаку заряда гранул коллоидных мицелл, коагулирующее действие возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона.
- Отношение порогов коагуляции одно-, двух-, трехзарядных ионов-коагуляторов обратно пропорционально шестой степени их валентности:

$$\gamma_1 \div \gamma_2 \div \gamma_3 = \frac{1}{1^6} \div \frac{1}{2^6} \div \frac{1}{3^6}$$

- Лиотропные ряды коагуляции – ряды ионов, располагающиеся в зависимости от их коагулирующей способности:



Главная причина в отличие коагулирующей способности ионов различная степень их сольватации. Коагулирующая способность тем больше, чем больше радиус иона и меньше гидратная оболочка.

Коагуляция смесями электролитов.

При действии на золь смеси электролитов, из которых каждый вызывает его коагуляцию, обнаруживаются разные явления.

- Аддитивное действие – каждый электролит действует соответственно своей коагулирующей способности и их действия суммируются.
- Аддитивность проявляется, если природа ионов, входящих в состав разных электролитов, одинакова (KCl, NaCl)
- Антагонистическое действие – когда наблюдается снижение коагулирующей активности одного электролита другим (NaCl и CaCl₂). Обычно оно наблюдается при совместном действии ионов различной зарядности. Порог коагуляции смеси электролитов больше, чем порог коагуляции каждого электролита в отдельности. Антагонизм объясняется образованием соединений (например, комплексных)

обладающих низкой коагулирующей способностью, или тем, что один из коагуляторов добавленный в недостаточном для коагуляции количестве, вызывает не снижение, а повышение электрокинетического потенциала, что делает золь более стабильным. При антагонистическом действии порог коагуляции смеси электролитов больше, чем порог коагуляции каждого в отдельности.

- Синергическое действие – когда коагулирующее действие ионов взаимно усиливается (например, соли Li и Cs при коагуляции золя золота). Смесь действует эффективнее, чем каждый электролит в отдельности. Синергизм объясняется тем, что один ион-коагулятор повышает чувствительность (сенсibilизацию) дисперсной фазы к коагулирующему действию другого иона. При синергическом действии порог коагуляции смеси электролитов меньше, чем порог коагуляции каждого электролита в отдельности.

Взаимная коагуляция зольей

- Взаимная коагуляция зольей происходит при взаимодействии друг с другом мицелл противоположно заряженных зольей. Так как коагулируют оба золя, коагуляцию называют взаимной.
- Наиболее полной взаимная коагуляция бывает тогда, когда число разноименных электрических зарядов на частицах обоих зольей будет одинаково.
- Явление взаимной коагуляции используют при очистке воды от глинистой мути. В воду добавляют алюмокалиевые квасцы, которые, гидролизуясь, образуют положительно заряженный золь гидроксида алюминия. Встречаясь с отрицательно заряженными частицами глины, он заставляет их коагулировать. Коагулят выпадает в осадок, который отфильтровывают или декантируют (сливают воду).

Пример 1.

Для коагуляции 100 мл золя иодида серебра потребовалось 3мл 0,2М сульфата натрия и 4мл 0,3М хлорида натрия. Коагулирующая способность какого электролита – коагулятора (ЭК) больше? Каков знак заряда частица золя? Катионы или анионы вызывают коагуляцию золя?

Решение.

1. Вычислим порог коагуляции каждого электролита-коагулятора так:

$$\gamma_{Na_2SO_4} = \frac{C_{ЭК} \cdot V_{ЭК}}{V_{ЗОЛЯ} + V_{ЭК}} = \frac{0,2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{(100 + 3) \cdot 10^{-3}} = 0,0058 \text{ моль / л}$$

$$\gamma_{NaCl} = \frac{C_{ЭК} \cdot V_{ЭК}}{V_{ЗОЛЯ} + V_{ЭК}} = \frac{0,3 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{(100 + 4) \cdot 10^{-3}} = 0,0115 \text{ моль / л}$$

2. Определим коагулирующую способность:

$$P_{Na_2SO_4} = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{0,0058} = 172,4 \text{ л / моль}$$

$$P_{NaCl} = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{0,0115} = 86,94 \text{ л / моль}$$

Коагулирующая способность $Na_2SO_4 > NaCl$. Так как заряд катионов одинаков, а коагулирующая способность различна, значит, коагуляцию золя вызывают анионы: $SO_4^{2-} > Cl^-$. Следовательно, согласно правилу Шульце-Гарди золь иодида серебра заряжен положительно и частица при электрофорезе перемещается к катоду.

Пример 2.

Рассчитайте количество (мл) хлорида бария с концентрацией 0,1М, вызывающего коагуляцию 1000мл золя берлинской лазури, если величина порога коагуляции составила $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Решение.

1. Порог коагуляции рассчитывается так:

$$\gamma = \frac{C_{ЭК} \cdot V_{ЭК}}{V_{ЗОЛЯ} + V_{ЭК}},$$

находим объем электролита, исходя из следующих соотношений:

$$\begin{aligned} \gamma \cdot (V_{ЗОЛЯ} + V_{ЭК}) &= C_{ЭК} \cdot V_{ЭК} \\ \gamma \cdot V_{ЗОЛЯ} + \gamma \cdot V_{ЭК} &= C_{ЭК} \cdot V_{ЭК} \\ \gamma \cdot V_{ЗОЛЯ} &= C_{ЭК} \cdot V_{ЭК} - \gamma \cdot V_{ЭК} = V_{ЭК} (C_{ЭК} - \gamma) \\ V_{ЭК} &= \frac{\gamma \cdot V_{пик}}{C_{ЭК} - \gamma} \end{aligned}$$

$$\text{Тогда } V_{ЭК} = \frac{2,6 \cdot 10^{-2} \cdot 1}{0,1 - 2,6 \cdot 10^{-2}} = 0,27 \text{ мл}$$

Раздел 7

СТРУКТУРНО – МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Выделяют два вида структур в коллоидных и микрогетерогенных системах:

- коагуляционные (тиксотропно – обратимые),
- конденсационно-кристаллизационные (необратимо разрушающиеся).

Коагуляционные структуры обычно возникают в результате потери агрегативной устойчивости дисперсных систем. Например, гелеобразование – это переход коллоидной системы из свободнодисперсного состояния (золя) в связнодисперсное состояние (гель). При этом процессе только часть поверхности частиц теряет стабильность и слипается. В результате частицы образуют пространственную сетку, в петлях которой находится дисперсионная среда. Наличие такой жидкостной прослойки между частицами обуславливают меньшую прочность структуры, но зато придают ей пластичность, а в некоторых случаях и эластичность. Коагуляционные структуры имеют золь $Fe(OH)_3$, суспензии глин, минеральные краски. Гелеобразованию способствуют высокие концентрации дисперсной фазы, повышение температуры (однако при слишком высокой температуре структура может разрушаться). Перемешивание обычно мешает гелеобразованию. Однако при медленном вращении дисперсной системы наблюдается ускорение гелеобразования; это явление названо *реопексией*.

Коагуляционные структуры непрочны, т.к. образованы за счет сравнительно слабых ван-дер-ваальсовых связей или водородной связи. При механическом воздействии они легко разрушаются, но способны самопроизвольно восстанавливаться после прекращения воздействия. Это явление называют *тиксотропией*.

Для коагуляционных структур характерно самопроизвольное уменьшение размеров геля с одновременным выделением наружу дисперсионной среды (явление *синерезиса*).

Конденсационно-кристаллизационные структуры возникают либо в результате образования прочных химических связей между частицами, либо вследствие сращивания кристалликов, возникающих в процессе выкристаллизации новой фазы.

Такие структуры не могут проявлять тиксотропии, синергизировать и набухать; они непластичны, но более прочны, чем коагуляционные структуры. В качестве примера конденсационно-кристаллизационных структур можно привести цементы, гели кремневой кислоты.

Со структурой дисперсных систем тесно связаны *структурно-механические свойства (реологические)* – вязкость, пластичность, упругость, прочность. Изучение реологических свойств позволяет определить характер структуры дисперсной системы. Кроме того, знание реологических свойств, позволяет предсказывать поведение дисперсных систем при их практическом использовании.

Вязкость (η), как и обратная ей величина – *текучесть* - характеризует подвижность жидкости под влиянием внешних воздействий.

Течение обычных жидкостей описывается законом Ньютона:

$$P = \frac{F}{S} = \eta \frac{du}{dx},$$

P – напряжение сдвига, поддерживающее течение жидкости;

F – сила внутреннего трения;

S – площадь слоя, к которому приложена эта сила;

du/dx – градиент скорости между слоями жидкости;

η – вязкость, зависящая от природы жидкости.

Вязкость, вычисленная из уравнения Ньютона в условиях ламинарного течения, не зависит ни от способа измерения, ни от типа и размеров применяемого вискозиметра. Жидкости, подчиняющиеся закону Ньютона, называются *нормальными (ньютоновскими) жидкостями*.

Упругость – это способность системы после деформирования возвращаться к первоначальной форме. Поведение таких дисперсных систем при незначительных деформациях сходно с поведением упругих тел. Однако при напряжениях, ведущих к разрушению структуры, эти системы способны течь как вязкие жидкости.

Ползучесть – способность к медленному развитию значительных остаточных деформаций, практически без заметного разрушения пространственной сетки. Ползучесть системы определяется высокой, хотя и вполне доступной измерению вязкостью в области весьма малых скоростей сдвига.

Ползучесть характерна для систем с коагуляционной структурой. При малых скоростях течения структурированной системе наносятся незначительные повреждения, так как разрушения, неразрывно связанные с течением, в основном успевают тиксотропно восстановиться вследствие медленности процесса течения.

Оптические свойства дисперсных систем

По оптическим свойствам коллоидные системы отличаются от истинных растворов и от грубодисперсных систем. Характерные оптические свойства коллоидных систем - *опалесценция, эффект Тиндаля и окраска*. Эти явления обусловлены рассеянием и поглощением света коллоидными частицам.

Если луч света направлен на золь сбоку, то его путь обнаруживается на темном фоне в виде светящегося конуса - конуса Фарадея -Тиндаля.

Основа появления конуса Фарадея - Тиндаля - рассеяние света коллоидными частицами, связанное с размерами частиц и длиной волны падающего света. Частицы более крупные, чем световые волны ($10^{-1} - 10^{-4}$ см), отражают их, эти системы мутные (непрозрачные); очень мелкие частицы — молекулы и ионы (10^{-8} см) пропускают свет, поэтому истинные растворы оптически пустые (прозрачные). Если размер частицы меньше длины полуволны падающего света: $a \approx \frac{1}{2} \lambda$ (такие размеры имеют коллоидные частицы), то наблюдается дифракционное рассеяние света. Свет огибает частицы и рассеивается в виде волн, расходящихся во все стороны.

Если в темноте при помощи линзы направить пучок светового луча на коллоидный раствор, то он становится видимым в этом растворе, если рассматривать его сбоку на темном фоне. Причиной служит рассеяние света коллоидными частицами. Светящийся в жидкости конус называют *конусом Фарадея-Тиндаля*, а явление – *эффектом Фарадея-Тиндаля* (рис.1).

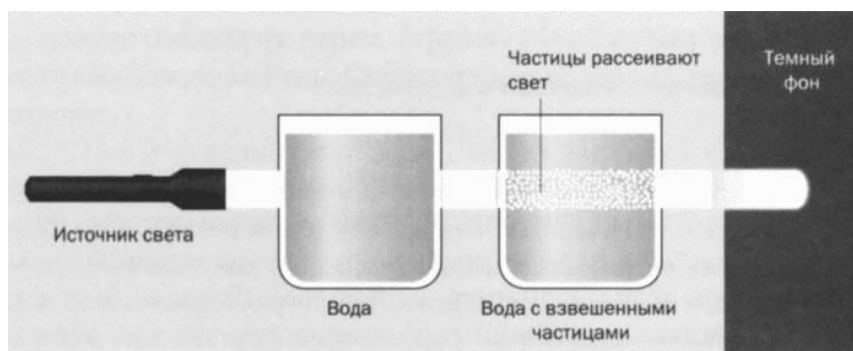


Рис. 1. Эффект Фарадея-Тиндаля

В результате каждая частица является источником новых, менее интенсивных волн, т. е. происходит как бы самосвечение каждой частицы. Это явление - *опалесценция*, свойственно золям, проявляется как свечение матового цвета, чаще голубоватых оттенков. Теория рассеяния света коллоидными системами разработана Рэлеем; она устанавливает зависимость интенсивности рассеянного света при опалесценции от внешних и внутренних факторов и выражается формулой Рэлея:

$$I = I_0 \frac{24\pi^3 v V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right) \text{ или } I = K I_0 \frac{v V^2}{\lambda^4}$$

I_0 – интенсивность падающего света ($\text{Дж/м}^2 \cdot \text{с}$)

I – интенсивность рассеянного света ($\text{Дж/м}^3 \cdot \text{с}$)

v — частичная концентрация, (N частиц/м^3)

n — показатель преломления дисперсной фазы,

n_0 — показатель преломления дисперсионной среды V – объем одной частицы (м^3)

λ - длина волны (нм (10^{-9} м))

Таким образом, интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна интенсивности падающего света, частичной концентрации золя и квадрату объема коллоидных частиц и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света. Рассеяние коротких волн происходит более интенсивно. Поэтому бесцветные золи в проходящем свете кажутся красноватыми, а в рассеянном — голубоватыми.

Пример 1. Сравните интенсивность светорассеяния золя в красном ($\lambda=700$ нм) и в синем свете ($\lambda=436$ нм). Сделайте вывод о том, какой свет лучше применять при нефелометрии.

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

Решение: В соответствии с уравнением Рэлея интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны падающего света в 4-й степени. Отсюда

$$\frac{I_{p.син.}}{I_{p.красн.}} = \frac{\lambda_{красн.}^4}{\lambda_{син.}^4} = \frac{700^4}{436^4} = \frac{2,4 \times 10^{11}}{3,6 \times 10^{10}} \approx 6,6 \text{ раза}$$

Таким образом, при нефелометрии лучше применять синий свет.

Уравнение Рэлея является основой оптических методов исследования растворов по светорассеянию: ультрамикроскопии, нефелометрии, турбидиметрии и электронной микроскопии.

Результаты исследования оптических свойств дисперсных систем имеют большое значение для изучения их структуры, определения размеров и формы частиц, а также концентрации.

Явления, связанные с рассеянием света, широко используется для установления формы и размеров частиц. Аналитический метод определения концентрации частиц, основанный на измерении интенсивности рассеянного света, называется **нефелометрией**.

Сущность метода заключается в сравнении мутности двух систем, концентрация или дисперсность одной из которых известна. Нефелометр имеет две одинаковые кюветы: в одну помещают стандартный раствор, в другую – исследуемый. Кюветы освещают равномерно светом от источника. Поднимая или опуская экраны у кювет, добиваются одинаковой интенсивности светорассеивания в обеих кюветах. Тогда справедливо равенство:

$$\frac{I_1}{I_0} h_1 = \frac{I_2}{I_0} h_2$$

где 1 – стандартный раствор, 2 – исследуемый раствор.

При *одинаковой концентрации* золей размер частиц исследуемого золя рассчитывают по формуле

$$h_{\text{ст}} / h = r^3 / r_{\text{ст}}^3,$$

$$\text{откуда } r_{\text{исслед.}} = r_{\text{ст}} \sqrt[3]{\frac{h_{\text{ст}}}{h}},$$

где $h_{\text{ст}}$ и h - высота освещенной части стандартного и исследуемого золей
 $r_{\text{ст}}$ - радиус частиц стандартного золя; r – радиус исследуемого золя.

Пример 2. С помощью нефелометра сравнивались мутности двух гидрозолей – стандартного и исследуемого. Мутности стали одинаковыми при высоте освещенной части стандартного золя $5 \cdot 10^{-3}$ м, исследуемого золя – $19 \cdot 10^{-3}$ м. Средний радиус частиц стандартного золя $120 \cdot 10^{-9}$ м. Рассчитайте радиус частиц второго золя.

Решение: Расчет радиуса частиц исследуемого с помощью нефелометра золя проводят по формуле:

$$r_{\text{исслед.}} = r_{\text{ст}} \sqrt[3]{\frac{h_{\text{ст}}}{h}},$$

$$r_{\text{исслед.}} = 120 \cdot 10^{-9} \cdot \sqrt[3]{\frac{5 \cdot 10^{-3}}{19 \cdot 10^{-3}}} = 76,9 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

При *одинаковом размере частиц* золей концентрацию исследуемого золя рассчитывают по формуле:

$$\frac{h_{\text{исслед.}}}{h_{\text{ст.}}} = \frac{C_{\text{ст.}}}{C_{\text{иссл.}}}$$

$$C_{\text{исслед.}} = C_{\text{ст.}} \cdot \frac{h_{\text{ст.}}}{h_{\text{иссл.}}},$$

$C_{\text{исслед.}}$ и $C_{\text{ст.}}$ - концентрации исследуемого и стандартного золей;

$h_{\text{иссл.}}$ и $h_{\text{ст.}}$ – высота освещенной части исследуемого и стандартного золей

Пример 3. Размер коллоидных частиц сульфата бария в водной среде анализируемого и стандартного растворов одинаков. В нефелометре при равной мутности высота слоя сульфата бария в анализируемом растворе равна 2,7 см, а в

стандартном - 0,8 см. Стандартная суспензия содержит $6,5 \times 10^{-4}$ г/л BaSO_4 .

Определить концентрацию сульфата бария в анализируемом растворе.

Решение. Для решения используем формулу:

$$C_{\text{исслед.}} = C_{\text{ст.}} \cdot \frac{h_{\text{ст.}}}{h_{\text{иссл.}}} = 6,5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,8}{2,7} = 1,93 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$$

В обычный микроскоп видны только частицы, размер которых больше 0,1 мкм (10^{-7} м). Поэтому для исследования коллоидных частиц используют метод **ультрамикроскопии**, основанный на явлении светорассеивания.

В ультрамикроскопе на коллоидный раствор сбоку направляют сильный луч света и наблюдают свет, рассеянный отдельными частицами (то есть под микроскопом наблюдают конус Тиндаля, образуемый каждой коллоидной частицей). В микроскопе на темном фоне видны светящиеся точки.

С помощью ультрамикроскопа косвенно можно определить размер коллоидных частиц.

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} v_{\text{част.}} \text{ для сферической частицы,}$$

$$l = \sqrt[3]{v_{\text{част.}}} \text{ для частицы кубической формы.}$$

$v_{\text{част.}}$ — частичная концентрация

$$v_{\text{част.}} = n / V,$$

где n — число частиц в определенном объеме золя (число светящихся точек).

V — объем раствора золя.

Если известны плотность дисперсной фазы ρ и весовая концентрация c , то объем частицы

$$V = c / \rho \cdot n.$$

Принимая форму частиц шарообразной, можно рассчитать средний радиус частиц:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3cV}{4\pi n\rho}}$$

Среднюю длину ребра кубической частицы равна:

$$l = \sqrt[3]{\frac{cV}{n\rho}}$$

Пример 2. При исследовании с помощью ультрамикроскопа золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в поле микроскопа объемом $1,2 \times 10^{-12} \text{ см}^3$ среднее число частиц оказалось равным 5. Массовая концентрация золя равна 0,1 мг/л, а плотность дисперсной фазы 5,2 г/см³. Определить средний диаметр частиц.

Решение. Из уравнения средний радиус частиц

$$r = \sqrt[3]{\frac{3cV}{4\pi n\rho}}$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1,2 \cdot 10^{-12}}{4\pi \cdot 5 \cdot 5,2}} = 1,0329 \cdot 10^{-7} \text{ см.}$$

$$\text{Средний диаметр } d = 2r = 2,0657 \times 10^{-7} \text{ см.}$$

В настоящее время наряду с ультрамикроскопией для исследования частиц малых размеров применяют **электронную микроскопию**, в которой вместо световых лучей используется пучок быстрых электронов. Разрешающая способность этого метода 5-10 Å.

Метод **турбидиметрии** основан на измерении интенсивности проходящего через дисперсную систему света. В растворах с прозрачным бесцветным растворителем свет поглощается только растворенным веществом. Для них справедливо уравнение Бугера - Ламберта – Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-Ecd},$$

где I – интенсивность прошедшего через раствор света; I_0 – интенсивность падающего света; E – коэффициент светопоглощения; C – концентрация дисперсной фазы; d – толщина поглощающего слоя.

Из уравнения можно вывести оптическая плотность раствора:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = E C d,$$

что позволяет оценить концентрацию дисперсной фазы, сравнивая оптические плотности испытываемого и стандартного раствора с известной концентрацией частиц. При равной толщине слоя справедливо отношение

$$\frac{D}{D_{\text{ст.}}} = \frac{C}{C_{\text{ст.}}}, \text{ где}$$

D и $D_{\text{ст.}}$ – оптические плотности испытываемого и стандартного

C и $C_{\text{ст.}}$ – концентрации испытываемого и стандартного растворов откуда.

Таким образом, концентрацию испытываемого раствора находят по уравнению:

$$C = C_{\text{ст.}} \frac{D}{D_{\text{ст.}}}$$

Пример 3. Оптическая плотность стандартной суспензии с концентрацией частиц 20 г/м^3 равна 0,34, а испытываемого коллоидного раствора 0,28. Определить концентрацию частиц этого раствора.

Решение.

$$C = 20 \frac{0,28}{0,34} = 16,47 \text{ г/м}^3.$$

Молекулярно-кинетические свойства

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов обнаруживается в таких явлениях, как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление.

Частицы в коллоидных системах, так же как молекулы в истинных растворах, находятся в непрерывном хаотическом движении. Для коллоидных частиц это движение получило название *броуновское движение*. Коллоидные частицы перемещаются под воздействием ударов, наносимых им молекулами среды, находящимися в тепловом движении. При размере частиц более 5 мк ($5 \cdot 10^{-6}$ м) броуновское движение прекращается.

Количественной мерой перемещения частицы при броуновском движении является величина среднего смещения (сдвига) частицы Δx за некоторый промежуток времени Δt или τ . *Смещением (или сдвигом) частицы (Δx)* называют расстояние между проекциями начальной и конечной точек траектории на ось смещений (рис. 2).

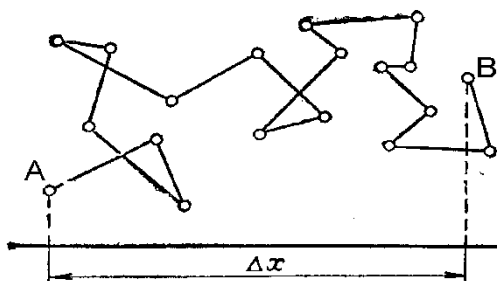


Рис. 2. Смещением (или сдвигом) частицы при броуновском движении.

Смещения одинаково вероятны слева направо и в противоположном направлении. Поэтому при вычислении среднего смещения за большой промежуток времени Δx может быть равно нулю. В связи с этим вычисляют среднюю квадратичную величину Δx^2 всех смещений без учета направления движения.

Основное уравнение броуновского движения (А.Эйнштейн, М.Смолуховский, 1906) имеет вид:

$$\Delta x^2 = \frac{RT\Delta t}{3 \pi \eta r N_A} \text{ или } \Delta x^2 = \frac{RT\tau}{3 \pi \eta r N_A}$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль град), T – абсолютная температура (K), Δt или τ – интервал времени (с), за который происходит смещение, η – вязкость дисперсионной среды ($H \cdot c / m^2$), r – радиус взвешенных частиц (м), N_A – постоянная Авогадро ($6,02 \times 10^{23}$). Из основания уравнения Эйнштейна можно найти радиус частиц дисперсной фазы:

$$r = \frac{RT\tau}{3\Delta x^2 \pi \eta N_a}$$

Пример 1. Средний сдвиг коллоидных частиц гидроксида железа (III) в воде при 25° С (298 К) за 2с равен $13,1 \cdot 10^{-4}$ см. Вязкость воды 0,001 Па·с. Определите размер частиц.

Решение:

Учитывая, что значение $R = 8,3144598(48) \cdot 10^7 \frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$ в системе СГС (сантиметр, грамм, секунда) получаем:

$$r = \frac{RT\tau}{3\Delta x^2 \pi \eta N_a} = \frac{8,314 \cdot 10^7 \cdot 298 \cdot 2}{3 \cdot (13,1 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 3,14 \cdot 0,001 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 509,26 \cdot 10^{-8} = 5,093 \cdot 10^{-10} \text{ см}$$

Диффузией называют самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора или газа под влиянием теплового (или броуновского) движения. Чем крупнее частицы и чем меньше скорость движения, тем меньше скорость диффузии. Процесс диффузии описывается закон Фика:

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dC}{dx}$$

dm – масса вещества (в молях или граммах), продиффундировавшая за бесконечно малое время dt через площадь S ; dC/dx - падение концентрации dC на бесконечно малом отрезке диффузионного пути dx , называемое градиентом концентрации, D – коэффициент диффузии.

Численно коэффициент диффузии равен количеству вещества, проходящего в единицу времени (1 сек) через поперечное сечение в 1 см^2 при градиенте концентрации, равному единице, то есть при уменьшении концентрации на единицу на каждый 1 см длины.

А. Эйнштейн вывел формулу:

$$D = \frac{RT}{N_A \cdot 6\pi r \eta},$$

$$D = \frac{RT}{6 \pi \eta r N_A} = \frac{kT}{6 \pi \eta r},$$

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

k – константа Больцмана, $k = R/N_A = 1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К;

η – вязкость среды; r – радиус частицы.

Эти уравнения позволяют по экспериментальным данным определить значение числа Авогадро и могут быть использованы для определения среднего радиуса частиц. Число Авогадро определяют по формулам:

$$N_a = \frac{3\Delta x^2 \pi \eta r}{RT\tau} \quad \text{или} \quad N_a = \frac{6 D \pi \eta r}{RT}$$

Коэффициент диффузии связан со средним квадратичным сдвигом частицы уравнением:

$$\Delta \bar{x}^2 = 2D \cdot \tau$$

Пример 2. Вычислить коэффициент диффузии сферических коллоидных частиц, диаметр которых равен $2 \cdot 10^{-6}$ см, если температура равна 20°C , а вязкость золя не отличается от вязкости воды, равной $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Решение.

В соответствии с уравнением Эйнштейна $D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}$ коэффициент диффузии для сферических коллоидных частиц.

Радиус частиц – это половина ее диаметра, то есть

$$r = \frac{d}{2} = \frac{2 \cdot 10^{-6}}{2} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}$$

$$D = \frac{8,314 \cdot 10^7 \cdot 293}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6 \cdot \pi \cdot 0,01 \cdot 1 \cdot 10^{-6}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Пример 3. Среднеквадратичное смещение $\Delta \bar{x}$ частицы яичного альбумина за 30 с равно $6 \cdot 10^{-3}$ см. Вычислить коэффициент диффузии при 20°C .

Решение.

Из уравнения $\Delta \bar{x}^2 = 2D \cdot \tau$ коэффициент диффузии

$$D = \Delta \bar{x}^2 / 2\tau = (6 \cdot 10^{-3})^2 / (2 \cdot 30) = 36 \cdot 10^{-6} / 600 = 6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Пример 4. Рассчитайте коэффициент диффузии D и средний квадратичный сдвиг Δx частицы гидрозоль за время 10 секунд, если радиус частиц 50 нм, температура опыта 293К, вязкость среды 10^{-3} Па·с.

Решение: По закону Эйнштейна–Смолуховского

$$\Delta x^2 = 2Dt,$$

где D – коэффициент диффузии, который в свою очередь можно рассчитать по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6 \pi \eta r N_A} = \frac{kT}{6 \pi \eta r},$$

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

k – константа Больцмана, $k = R/N_A = 1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К;

η – вязкость среды; r – радиус частицы.

Подставляем данные:

$$D = \frac{1,38 \times 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \times 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Отсюда

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Осмоз – явление самопроизвольного проникновения частиц растворителя в раствор, отделенный полупроницаемой мембраной. Осмос характеризуется осмотическим давлением.

Осмотическое давление - это избыточное гидростатическое давление на раствор, отделённый от чистого растворителя полупроницаемой мембраной, при котором прекращается диффузия растворителя через мембрану.

Зависимость осмотического давления разбавленных растворов *неэлектролитов* от концентрации подчиняется уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT,$$

где c – концентрация растворенного вещества, моль/л.

Для золь используют численную (частичную) концентрацию ν :

$$\pi = \nu KT, \quad \pi = \frac{c}{M} RT$$

где ν - численная (частичная) концентрация, то есть количество частиц в единице объема золя.

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

где n – частичная концентрация частиц /м³.

Пример 4. Концентрация золя серебра равна 0,5% по массе, плотность чистого серебра 10,5г/см³, а плотность золя можно принять равной единице. Считая, что коллоидные частички золя имеют форму правильных кубиков с длиной ребра $1 \cdot 10^{-6}$ см, вычислить массу их одного моля и молярную концентрацию золя. Вычислить также осмотическое давление золя при 25°C.

Решение.

Объем каждой частички серебра

$$V_{\text{ч}} = l^3 = (1 \cdot 10^{-6})^3 = 1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3,$$

$$\text{а ее масса } m_{\text{ч}} = \rho_{\text{ч}} V_{\text{ч}} = 10,5 \cdot 1 \cdot 10^{-18} = 1,05 \cdot 10^{-17} \text{ г}.$$

Масса одного моля частиц золя $M = m_{\text{ч}} \cdot N_{\text{a}} = 1,05 \cdot 10^{-17} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6,321 \cdot 10^6$ г/моль.

Поскольку в 1л золя массой 1000г содержится серебра $0,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1000 = 5$ г, молярная концентрация золя

$$C_{\text{M}} = \frac{m}{(M_{\text{н}} V)} = \frac{5}{6,321 \cdot 10^6 \cdot 1} = 7,91 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} = 7,91 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^3.$$

$$\text{Осмотическое давление золя } \pi = C_{\text{M}} RT = 7,91 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 298 = 1,96 \text{ Па}.$$

Пример 5. Протаргол содержит 0,08% коллоидного серебра. Осмотическое давление этого коллоидного раствора равно 0,08 Па при температуре 37 °C. Рассчитайте средний диаметр сферических коллоидных частиц золя. Плотность серебра $10,5 \cdot 10^3$ кг/м³.

Решение: Осмотическое давление золей рассчитывается по уравнению:

$$\pi_{\text{осм}} = \frac{\nu RT}{N_A} = \nu kT,$$

где ν – число частиц в единице объема;

k – константа Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Так как ν равно отношению массы дисперсной фазы к массе одной частицы: $\nu = m_{\text{д.ф.}}/m_{\text{ч}}$, а масса частицы находится через ее плотность и радиус: $m_{\text{ч}} = 4\pi r^3/3\rho$, то, зная осмотическое давление, можно рассчитать средний радиус частицы:

$$r = \sqrt{\frac{3m_{\text{д.ф.}} \cdot kT}{4\pi_{\text{осм}} \rho \pi}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 0,8 \cdot 1,38 \times 10^{-23} \cdot 310}{4 \cdot 0,08 \cdot 10,5 \times 10^3 \cdot 3,14}} = 0,99 \times 10^{-8} \text{ м.}$$

Отсюда: $d = 2 \cdot 0,99 \times 10^{-8} = 1,98 \times 10^{-8} \text{ м.}$

Седиментация – это процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести. Всплывание частиц (например, капель в эмульсиях: масла в воде, сливок в молоке) носит название обратной седиментации.

Скорость оседания частиц (седиментации) не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотностей частиц ρ и среды ρ_0 и вязкостью среды η :

$$U_{\text{сед.}} = \frac{2g \cdot (\rho - \rho_0) r^2}{9\eta},$$

где g – ускорение силы тяжести, ρ – плотность ДФ, ρ_0 – плотность ДС

r – радиус частиц ДФ, η – вязкость ДС.

Пример 6. Сравните скорость оседания частиц в гравитационном и центробежном полях при следующих условиях: радиус частиц $r = 1 \cdot 10^{-7}$ м; плотность дисперсной фазы $\rho_{\text{ч}} = 2 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_{\text{с}} = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; центробежное ускорение $\omega^2 h = 200g$.

Решение.

Скорость оседания частиц в гравитационном поле вычисляется по уравнению

$$U_{\text{сед.}} = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3 (\rho - \rho_0) g}{6\pi \eta r} = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho - \rho_0) g}{\eta}.$$

$$U_{\Gamma} = \frac{2 \cdot 10^{-14} \cdot 9,81 \cdot 10^3}{9 \cdot 10^{-3}} = 4,36 \cdot 10^{-8} \text{ м/с},$$

в центробежном поле – по уравнению

$$U_{\Pi} = \frac{2\omega^2 h r^2 (\rho - \rho_0)}{9\eta} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 9,81 \cdot 10^{-14}}{9 \cdot 10^{-3}} = 4,36 \cdot 10^{-6} \text{ м/с},$$

откуда $U_{\Pi}/U_{\Gamma} = 100$.

Пример 7. Рассчитайте время оседания частиц суспензий бентонита в цилиндре с высоты 0,1 м. Вязкость среды $2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, радиус частицы $14 \cdot 10^{-6}$ м, плотность бентонита $2,1 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность жидкости $1,1 \cdot 10^3$ кг/м.

Решение:

Для расчета времени оседания воспользуемся формулой $U = \frac{h}{t}$,

где h - высота столба суспензии; t - время оседания частицы;

U - скорость оседания рассчитывается по уравнению Стокса:

$$U = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta},$$

где r - радиус частицы; ρ ; ρ_0 - плотности вещества и среды;

g - ускорение свободного падения; η - вязкость среды

$$U = \frac{2(14 \cdot 10^{-6}) \cdot (2,1 \cdot 10^3 - 1,1 \cdot 10^3) \cdot 9,81}{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3}} = 2,1364 \cdot 10^{-4} \text{ м/сек.}$$

Тогда время оседания частицы равно

$$t = \frac{h}{U} = \frac{0,1}{2,1364 \cdot 10^{-4}} = 468,1 \text{ сек.} = 7,8 \text{ мин.}$$

Распределение частиц по высоте при установлении диффузионно - седиментационного равновесия описывается гипсометрическим уравнением:

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = - \frac{V_g \cdot (\rho - \rho_0) h}{K \cdot T},$$

где v_h - частичная концентрация на высоте h ; v_0 - частичная концентрация на исходном уровне

V_g - объем частицы, равный для сферических частиц $\frac{4}{3}\pi r^3$

Пример 8. Определите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293 K на высоте $H = 8,56$ см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота $\rho = 19,3$ г/см³, плотность воды $\rho_0 = 1,0$ г/см³.

Решение. Распределение частиц по высоте при установлении диффузионно-седиментационного равновесия описывается гипсометрическим уравнением. Согласно условию задачи, $n = n_0/e$ и $\ln n/n_0 = -1$. С учетом этого выражение для радиуса частиц принимает вид

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

Раздел 8

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ И ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

По размерам частиц свобододисперсные системы подразделяют:

Название	Размер частиц, м
Грубодисперсные	более 10^{-5}
Микрогетерогенные	$10^{-7} \dots 10^{-5}$
Ультрамикрогетерогенные	$10^{-9} \dots 10^{-7}$

Ультрамикрогетерогенные системы также называют коллоидными или золями. В зависимости от природы дисперсионной среды, золи подразделяют на твёрдые золи, аэрозоли (золи с газообразной дисперсионной средой) и лиозоли (золи с жидкой дисперсионной средой).

К микрогетерогенным системам относятся системы с газообразной дисперсионной средой (аэрозоли, порошки) и с жидкой дисперсионной средой (суспензии, эмульсии, пены, пасты).

Наиболее распространёнными *грубодисперсными системами* являются системы «твёрдое — газ», например, песок.

Микрогетерогенные системы классифицируют в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды:

1) *жидкая дисперсионная среда*:

а) суспензии (дисперсная фаза твердая)

б) эмульсии (дисперсная фаза жидкая)

в) пены (дисперсная фаза газообразная)

2) *газообразная дисперсионная среда*

а) аэрозоли (дисперсная среда - жидкая или твердая)

б) порошки (дисперсная среда - твердая)

3) *твердая дисперсионная среда*

а) твердые пены, пористые тела (дисперсная фаза - газообразная)

б) твердые эмульсии (дисперсионная среда - жидкая)

в) системы с твердой дисперсной фазой.

Микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой

Суспензиями называют микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой с размерами частиц $10^{-6} - 10^{-4}$ м. Наиболее грубодисперсные системы называются *взвесьями*.

Явления диффузии и осмоса не свойственны суспензиям, прохождение света через суспензии не вызывает опалесценции, а проявляется в виде мутности, так как световые лучи преломляются и отражаются частицами суспензии, а не рассеиваются. Седиментационная устойчивость суспензий мала из-за крупных размеров частиц. В суспензиях твердые частицы могут находиться во взвешенном состоянии непродолжительное время, оседая под действием силы тяжести.

Стабилизацию суспензий можно производить полимерами.

Повышение концентрации дисперсной фазы до предельно возможной величины в агрегативно устойчивых суспензиях приводит к образованию высококонцентрированных суспензий, называемых *пастами*.

Суспензии имеют исключительно большое значение в природе и технике, далеко превосходящее значение типичных золь с твердой дисперсной фазой. К суспензиям при достаточном содержании влаги относятся почвы и грунты; глиняное тесто, используемое в гончарном, фаянсовом и фарфоровом производствах; цементные и известковые растворы, краски, лаки, применяемые в строительном деле; графитовые и угольные суспензии используются для предотвращения образования накипи на котлах; суспензия металлического никеля применяется в качестве активного катализатора при гидрировании растительных масел; для облегчения процесса бурения применяют глинистые суспензии; в пищевой промышленности к суспензиям относятся шоколадная масса, крахмальное “молоко”, порошок какао в воде, помадные массы кондитерского производства.

Эмульсии - микрогетерогенные системы, состоящие из двух не смешивающихся (или ограниченно смешивающихся) жидкостей, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек. Радиус взвешенных капелек жидкости в эмульсиях находится в пределах 10^{-3} – 10^{-5} см.

Эмульсии термодинамически неустойчивы. В них самопроизвольно протекает процесс *коалесценции*, то есть процесс слияния капель. При этом могут образоваться агрегаты капель, которые сохраняют свою индивидуальность и при определенных условиях снова расходятся. Такой процесс обратимой коагуляции называют *флокуляцией*.

Для образования эмульсий берут жидкости, сильно отличающиеся по типу внутримолекулярных связей. Одна из них должна быть ярко выраженной *полярной* жидкостью (обычно вода), а вторая *неполярная* или *малополярная* (какая-либо органическая жидкость, не растворимая в воде и называемая независимо от ее химического состава “масло”). Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть нерастворимы или малорастворимы друг в друге. В системе должен присутствовать стабилизатор, который в этом случае называется *эмульгатором*. Эмульсии тем седиментационно устойчивее, чем ближе плотности обеих фаз.

К эмульсиям относятся молоко, сливки, майонез, яичный желток, латексы, битумные эмульсии, средства для опрыскивания растений, эмульсии воды в нефти и

др. В фармацевтической промышленности многие лекарства применяются в виде эмульсий; в парфюмерной эмульсии – кремы.

В зависимости от полярности фаз различают два типа эмульсий:

1) прямые (эмульсии 1-го рода), которые состоят из полярной дисперсионной среды (воды) и неполярной дисперсной фазы (масло); их обозначают м/в (майонез, молоко, битумы, млечный сок растений);

2) обратные (эмульсии 2-го рода), которые состоят из неполярной дисперсионной среды (масла) и полярной дисперсной фазы (воды); их обозначают в/м (сливочное масло, нефть).

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии бывают:

1) разбавленные – с концентрацией дисперсной фазы не более 0,1 % от объема эмульсии;

2) концентрированные - с концентрацией дисперсной фазы от 0,1 % до 74 % объема эмульсии;

3) высококонцентрированные – с содержанием дисперсной фазы свыше 74 % объема.

Эмульгирование - процесс образования устойчивой (стабилизированной) эмульсии, способной сохраняться во времени не разрушаясь.

Эмульгирующая способность - способность растворов веществ (обычно ПАВ) образовывать устойчивые эмульсии. Такие вещества называют *эмульгаторами*.

Обращение фаз - явление, связанное с переходом одного типа эмульсии в другой под действием внешних условий. Обращение фаз может происходить при нагревании, замене стабилизатора и т.д. Обращение эмульсий может быть вызвано и длительным механическим воздействием. Так, сбивание сливок (м/в) ведет к получению масла (в/м).

Деэмульгирование - процесс, связанный с разрушением эмульсии под действием внешних воздействий. Деэмульгирование может происходить при нагревании, замораживании, пропускании электрического тока или добавлении специальных веществ, называемых *деэмульгаторами*.

В качестве деэмульгаторов часто используют поверхностно-активные вещества, обладающие высокой поверхностной активностью, но не способные к образованию механически прочного адсорбционного слоя.

Способность маргарина намазываться, пластичность теста и жевательной резинки, взбитость мороженого определяются диспергирующим действием эмульгаторов. Взаимодействие эмульгаторов с белками муки укрепляет клейковину, что в производстве хлебобулочных изделий приводит к увеличению удельного объема, улучшению пористости, структуры мякиша, замедлению черствения. В маргарине стабилизирующее действие эмульгаторов на поверхность раздела фаз и влияние на процесс кристаллизации жира определяет срок годности, разбрызгиваемость при нагревании и органолептические свойства. В производстве шоколада, шоколадных глазурей и т.п. добавка эмульгатора снижает вязкость шоколадных масс, улучшает их текучесть за счет влияния на кристаллизацию какао-масла. Добавка эмульгаторов в сухое молоко, сухие сливки, супы и т. п. позволяет уменьшить размер жировых шариков и их распределение, что ускоряет и облегчает разведение сухих продуктов в воде. Эмульгаторы применяют для равномерного распределения нерастворимых в воде ароматизаторов, эфирных масел, экстрактов пряностей в напитках и пищевых продуктах. Лецитины (Е 322) являются классическими «природными» эмульгаторами и антиокислителями в яйце, сливках и сливочном масле.

Пены - высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсная фаза - газ, а дисперсионная среда - жидкость, вытянутая в тонкие пленки.

Пенообразование – процесс образования пены путем пропускания газа (обычного воздуха) через раствор пенообразователя или путем интенсивного механического перемешивания раствора пенообразователя.

Пенообразующая способность - способность раствора образовывать устойчивую пену, свойственная растворам ПАВ. Такие вещества называют *пенообразователями*.

В качестве пенообразователей используют различные ПАВ. Пенообразователи бывают двух типов:

1) первого рода (низшие спирты и кислоты), которые находятся в объеме раствора в адсорбционном слое в молекулярном состоянии. Пены, содержащие эти ПАВ, быстро распадаются;

2) второго рода – мыла, мицеллярные растворы ПАВ. Пены с этими ПАВ устойчивы, так как на поверхностях раздела образуются прочные гелеобразные пленки.

Твердые пены (пенопласты) - пены, получаемые в присутствии в качестве стабилизаторов полимеризующихся веществ, которые вызывают отверждение пены.

Пеногасители (антивспениватели) - вещества, способные вытеснять в результате более высокой поверхностной активности пенообразователи из адсорбционного слоя. Внедрение пеногасителей в поверхностные слои вызывает снижение поверхностной вязкости и существование пены становится невозможным. В качестве пеногасителей можно использовать спирты, сложные эфиры.

Микрогетерогенные системы с газообразной дисперсионной средой

Аэрозоли - свободно-дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и дисперсной фазой, состоящей из твердых или жидких частиц.

По агрегатному состоянию частиц аэрозоли классифицируют на *туманы* (ж/г) – дисперсная фаза состоит из капелек жидкости, *дымы* (т/г) – аэрозоли с твердыми частицами конденсационного происхождения, *пыли* (т/г) твердые частицы, образованные путем диспергирования. Возможны системы смешанного типа, когда на твердых частицах конденсируется влага. Так возникает «смог»; именно такие аэрозоли присутствуют в атмосфере крупных промышленных городов. Размеры твердых частиц дыма находятся в пределах 10^{-9} - 10^{-5} м, частицы пыли имеют размеры свыше 10^{-5} м, размеры капелек туманов от 10^{-7} до 10^{-5} м. Аэрозоли с жидкой дисперсной фазой (иногда их называют *спреями*) возникают при распаде струй или пленок жидкости, например, при распылении жидкого топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Для аэрозолей характерны следующие особые свойства:

- термофорез – самопроизвольное удаление частиц аэрозоля от нагретых тел;
- термопреципитация – осаждение частиц аэрозоля на холодных участках
неравномерно нагретой поверхности;

- фотофорез – явление передвижения частиц аэрозоля при одностороннем освещении.

Порошки (аэрогели) - концентрированные аэрозоли с твердой дисперсной фазой. Размеры частиц порошков колеблются в широких пределах от 10^{-8} м (сажа) до 10^{-3} м (мука 3-его сорта). Дисперсность порошков оказывает очень сильное влияние на их свойства и практическое применение.

Порошки характеризуются следующими свойствами:

1. Насыпная плотность – масса единицы объема порошка, свободно насыпанного в какую-либо емкость. Сюда входит объем внутренних пор частиц и промежуточное пространство между ними.

2. Слипаемость – это склонность частиц порошка к образованию агрегатов. Это свойство обусловлено когезионным взаимодействием частиц порошка друг с другом.

3. Сыпучесть (текучесть) – это подвижность частиц порошка относительно друг друга и способность перемещаться под действием внешней силы. Сыпучесть зависит от размера частиц, влажности и степени уплотнения.

4. Гигроскопичность и смачиваемость порошков – это способность поглощать влагу из окружающей среды, что приводит к изменению свойств порошка.

5. Абразивность порошков и пылей, характеризующая твердость частиц, их форму, размер и плотность, имеет значение в технологических процессах для расчетов времени износа оборудования и разработки мер предупреждения истирания стенок аппаратов и трубопроводов.

6. Электрическая проводимость характеризуется величиной удельного электрического сопротивления слоя порошка, которое равно электрическому сопротивлению при прохождении тока через куб порошка со стороной, равной 1 м. Электрическая проводимость порошков зависит от влажности, температуры, химического состава, размера и плотности упаковки частиц.

7. Горючесть и взрываемость характеризуются температурой самовоспламенения в слое порошка, температурой вспышки, максимальное давление взрыва, минимальное взрывоопасное содержание кислорода в пыли.

8. Гранулирование – процесс образования в порошкообразной массе конгломератов (гранул) шарообразной или цилиндрической формы, однородных по

величине. Гранулированные продукты имеют положительные качества – меньшая распыляемость и слеживаемость, большая стойкость при хранении, удобство расфасовки и дозирования.

Многие продукты пищевых производств выпускаются в виде порошков: мука, крахмал, сахарный песок, сахарная пудра, специи, молотые кофе и какао, сухое молоко и сливки, различные крупы и др. Некоторые пищевые продукты выпускаются в виде гранул и таблеток, например, гранулированные чай и кофе.

Многие виды пищевого сырья в технологических процессах используются в виде порошков: мука, крахмал, сухое молоко и сухие сливки, сахарная пудра, какао-порошок, поваренная соль, размолотые пряности, горчица и др. Качество получаемых продуктов во многом зависит от степени дисперсности используемого порошка и его предварительной подготовки. Так, своеобразная нежность шоколадных изделий определяется степенью размола какао-порошка. Для получения высококачественного шоколада исходный какао-порошок должен содержать частицы размером не более 10-16 мкм.

Для образования теста нормальной консистенции мука должна обладать определенной влагопоглощательной способностью, которая возрастает с увеличением тонкости помола муки. Кроме того, мука подвергается предварительной подготовке. Ее выдерживают в темном помещении при температуре не ниже 12°C, а затем просеивают. При этом мука освобождается от посторонних частиц и аэрируется, что оказывает благоприятное влияние на процессы брожения. Кроме того, при просеивании разрушаются комки, образующиеся при хранении муки за счет слипания частиц. И в домашних условиях при приготовлении теста рекомендуется предварительно просеивать муку. Если вместо муки используется манная крупа, которую получают в результате гораздо более грубого помола пшеницы, то технология приготовления теста (манника) изменяется, она включает в себя стадию предварительного набухания крупы.

Микрогетерогенные системы с твердой дисперсионной средой

Наименее изученными, несмотря на свое огромное практическое значение, являются системы с твердой дисперсионной средой (твердые золи). Они обладают особыми по сравнению с другими дисперсными системами свойствами. Частицы этих зольей практически не участвуют в броуновском движении. Отсутствие столкновений частиц дисперсной фазы делает твердые золи очень устойчивыми. Для твердых зольей не характерны электрокинетические явления, поскольку их частицы чаще всего не имеют поверхностного заряда. Из типичных коллоидных свойств у твердых зольей наиболее выражены оптические свойства. Впервые явление светорассеивания было обнаружено при изучении свойств полудрагоценного камня - опала, откуда и получило свое название - опалесценция. Образование и разрушение твердых зольей происходит обычно через расплав.

Наибольшее распространение имеет группа твердых зольей с твердой дисперсной фазой. К этому типу зольей относятся драгоценные и полудрагоценные камни, цветные стекла, эмали, минералы, сплавы.

Наиболее редко встречаются твердые эмульсии. В качестве примера твердой эмульсии можно привести черный фосфор. К твердым золям с газообразной дисперсной фазой относят твердые пены, пористые вещества (пемза, пеностекла и пенобетоны, пенопласты и др.).

Раздел 9

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС) И ИХ РАСТВОРЫ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ВМС В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Высокомолекулярные соединения – это химические вещества с большой молекулярной массой, молекулы которых состоят из огромного числа атомов, соединенных между собой ковалентными связями.

Макромолекулы большинства полимеров построены из одинаковых, много раз повторяющихся групп атомов, которые называются *элементарными звеньями*.

Число элементарных звеньев в макромолекуле n является одной из важнейших характеристик полимера и называется *степенью полимеризации*.

Между степенью полимеризации и молекулярной массой полимера M_n имеется следующая связь: $n = M_n / m$, или $M_n = n \cdot m$, где m – молекулярная масса элементарного звена.

Свойства полимеров неразрывно связаны не только с их составом и структурой, но и с молекулярной массой. Обычно к полимерам относят вещества, имеющие молекулярную массу свыше 5000. Полимеры с меньшей молекулярной массой называют олигомерами. Если для обычных соединений молекулярная масса есть величина постоянная, то для полимеров молекулярная масса величина среднестатистическая. Это связано с тем, что полимерное вещество состоит из молекул с разной степенью полимеризации, т.е. представляет собой смесь полимергомологов. Поэтому для характеристики полимера пользуются понятием средней молекулярной массы – M . Таким образом, полимеры – это высокомолекулярные вещества, молекулы которых состоят из огромного числа структурных звеньев, взаимодействующих друг с другом посредством ковалентных связей.

Классификация полимеров

1. По происхождению полимеры делятся на группы:

- неорганические полимеры: алмаз, красный фосфор, сера пластическая, асбест, кремневая кислота и др.
- природные (биополимеры): натуральный каучук, крахмал, целлюлоза, шелк, шерсть, белки, нуклеиновые кислоты (РНК, ДНК) и др.;
- искусственные, химически модифицированные природные полимеры: вискоза, ацетатный шелк и др.;
- синтетические: полиэтилен, синтетический каучук, резина, и др.;

2. По химическому составу основной цепи макромолекул делятся на три группы:

- карбоцепные полимеры, макромолекулярные цепи которых состоят только из атомов углерода;
- гетероцепные полимеры, в состав цепей которых входят, кроме атомов углерода, еще и атомы кислорода, серы, азота;
- элементарноорганические полимеры, в основные цепи которых могут входить атомы кремния, алюминия и других элементов.

3. По строению полимерной цепи

- макромолекулы могут иметь линейное, разветвленное и сетчатое строение

4. По отношению к температуре:

- термопластичные, которые обратимо меняют свои свойства под влиянием температуры;
- термореактивные, которые необратимо меняют свои свойства под влиянием температуры.

5. По отношению к механическим нагрузкам:

- эластомеры, которые при небольших нагрузках деформируются на сотни процентов, часто обратимо;
- пластомеры, которые при больших нагрузках деформируются незначительно.

6. По природе элементарных звеньев цепи:

- гомополимеры, состоящие из одинаковых элементарных звеньев;
- сополимеры, состоящие из разных элементарных звеньев (обычные, привитые и блок-сополимеры).

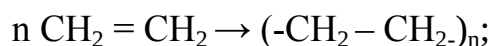
7. По характеру размещения элементарных звеньев в макромолекулярной цепи:

- регулярные полимеры с правильно повторяющимся пространственным расположением звеньев цепи и атомов;
- нерегулярные (атактические) полимеры, с произвольным пространственным расположением звеньев цепи и атомов. Регулярные полимеры склонны к плотной упаковке, обладают способностью кристаллизоваться и имеют целый ряд других полезных свойств.

ВМС получают с помощью:

1) *реакций полимеризации*

например, реакция образования полиэтилена из этилена



2) *реакций поликонденсации*

например, реакция образования фенол-формальдегидной смолы из фенола и формальдегида



В реакциях полимеризации рост полимерной цепи осуществляется за счет разрыва двойных или тройных связей в молекуле мономера. В реакциях поликонденсации образование макромолекулы происходит за счет взаимодействия функциональных групп, при этом всегда образуются побочные продукты.

В связи с большими размерами молекул ВМС обладают *особыми свойствами*:

- Молекулы ВМС полимолекулярны, т.е. молекулы ВМС имеют разную длину.
- Молекулы ВМС могут иметь линейное и разветвленное строение. ВМС с пространственной структурой неспособны растворяться (вулканизированный каучук – резина). Линейные ВМС обладают эластичностью, способностью образовывать пленки и нити, набухать, давать при растворении вязкие растворы.
- Молекулы линейных полимеров обладают гибкостью.
- ВМС нелетучи и неспособны перегоняться. При повышении температуры ВМС постепенно размягчаются (у них нет определенной температуры плавления), а температура кипения больше температуры разложения, т.е. они могут находиться только в конденсированном состоянии.

- Молекулы ВМС распадаются под действием самых незначительных количеств кислорода и других деструктирующих агентов.

ВМС не могут быть газами, могут иметь кристаллическое строение, но большинство полимеров имеют структуру жидкости, причем как в истинно жидком, так и в твердом состоянии (*аморфное состояние*).

Аморфные полимеры с линейными молекулами в зависимости от условий могут находиться в трех физических состояниях: *стеклообразном, высокоэластичном, вязкотекучем*.

Переход из одного физического состояния в другое происходит не при определенной температуре, а в интервале температур. Полимеры, способные переходить при повышении температуры в пластичное состояние, называются *термопластичными*. Полимеры, образующие пространственные сетки и неспособные размягчаться, называются *термореактивными*.

Свойства ВМС можно изменять путем изменения их структуры. Одним из важных методов структурной модификации полимеров является *пластификация* – введение в полимер различных веществ (пластификаторов), улучшающих эластичность ВМС и облегчающих их переработку. Физико-химическая сущность пластификации состоит в изменении вязкости системы, увеличении гибкости и подвижности молекул, что приводит к повышению температур стеклования и текучести, а также к изменению всех свойств материалов – прочности, диэлектрических потерь, хрупкости и др. В качестве пластификаторов применяют обычно низкомолекулярные высококипящие жидкости, реже кристаллические вещества.

Растворение ВМС с линейными молекулами сопровождается набуханием. *Набухание* – это первая стадия растворения полимера, заключающаяся в поглощении растворителя без потери однородности системы. При набухании ВМС значительно увеличивается его масса и объем (в 10-15 раз), изменяются механические свойства. Причиной набухания является то, что при растворении происходит не только диффузия молекул растворяемого вещества в растворитель, но и проникновение молекул растворителя в пространство между макромолекулами. Размеры молекул растворителя значительно меньше, подвижность их больше, скорость диффузии в

пространство между макромолекулами больше. Поэтому в начальный момент растворения происходит набухание полимера. Затем, в результате ослабления связи между макромолекулами начинается интенсивный переход их в объем растворителя. Таким образом, набухание можно рассматривать как специфическое проявление замедленной кинетики смешения двух жидких фаз.

Набухание характеризуется *степенью набухания*:

$$\alpha = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0},$$

где ω – масса полимера.

Пример 1. Определить степень набухания, если масса сухой древесины 20, а набухшей – 35 кг. Степень набухания определяется по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \text{ где } m_0 - \text{масса сухого полимера; } m - \text{масса набухшего полимера.}$$

Решение $\alpha = \frac{35 - 20}{20} \cdot 100\% = 75\%$

Пример 2 Определить, сколько растворителя поглотит 5 кг каучука при степени набухания 250%.

Решение. Количество поглощенного растворителя равно

$$m - m_0 = \frac{\alpha \cdot m_0}{100\%} = \frac{250 \cdot 5}{100\%} = 12,5 \text{ кг}$$

Чем меньше молекулярная масса полимера, тем меньше степень набухания. Полимеры со сферическими молекулами практически не набухают. Легче всего набухают и растворяются полимеры в вязкотекучем и высокоэластичном состоянии, значительно труднее полимеры в стеклообразном состоянии. Наиболее трудно растворимы кристаллические полимеры. Набухание не всегда заканчивается растворением. Причиной является ограниченная растворимость данного полимера в данном растворителе. Вследствие этого в конце процесса в системе образуется две фазы – насыщенный раствор ВМС в растворителе (собственно раствор) и насыщенный раствор растворителя в полимере (гель, студень).

Типичные коллоидные системы очень чувствительны к действию электролитов. Однако их устойчивость можно повысить при введении в систему высокомолекулярных соединений, которые адсорбируются на поверхности коллоидных частиц. Поскольку растворы ВМС являются истинными и термодинамически устойчивыми, устойчивость коллоидной системы повышается. Такое явление получило название *коллоидной защиты*. Защитное действие растворов ВМС зависит от многих факторов и имеет специфический характер.

Для количественной характеристики растворов ВМС используют условные специфические показатели, называемые «золотое», «железное», «рубиновое» и *т.п. числа*. Они равны максимальному числу миллиграмм сухого вещества, способного защитить от коагуляции 10 мл того или иного золя при введении в систему 1 мл раствора электролита определенной концентрации.

Иногда введение в коллоидную систему очень малых количеств ВМС приводит не к стабилизации, а наоборот, к уменьшению порога коагуляции при введении коагулянта. Это явление является частным случаем взаимной коагуляции, которая возникает при взаимодействии двух противоположно заряженных зольей. Иногда к тому же результату приводит адсорбция отдельных фрагментов макромолекулы полимера на поверхности разных коллоидных частиц, что приводит к их слипанию. ВМС, используемые для ускорения коагуляции коллоидных систем, называются *флокулянтами*.

Натуральный и синтетические каучуки, нитраты и ацетаты целлюлозы, полиэтилен, полипропилен и многие другие ВМС не имеют ионогенных групп и не способны в растворах распадаться на ионы. Однако существуют ВМС, способные диссоциировать на ионы и легко растворяться в полярных растворителях. Такие полимеры называют *полиэлектролитами*.

К поликислотам относятся гуммиарабик, растворимый крахмал, агар-агар; к основаниям — некоторые синтетические полимеры; наиболее известными представителями третьей группы являются белки.

Контрольные задания

Теоретический раздел

1. Понятие о поверхностной энергии и поверхностном натяжении. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение.
2. Методы определения поверхностного натяжения.
3. Капиллярные явления их значение. Давление Лапласа.
4. Влияние кривизны поверхности и природы жидкости на ее внутреннее давление? Проанализируйте причины поднятия или опускания жидкостей в капиллярах.
5. Капиллярная конденсация.
6. Адгезия и когезия. Работа адгезии и когезии.
7. Смачивание твердой поверхности. Уравнение Юнга и его анализ.
8. Теплота смачивания и ее взаимосвязь с адсорбционной активностью поглотителя.
9. Факторы, влияющие на смачиваемость. Как увеличить смачиваемость гидрофобной поверхности?
10. Растекание. Коэффициент растекания.
11. Поверхностная активность. Поверхностно - активные и поверхностно - неактивные вещества.
12. Классификация ПАВ. Правило Дюкло - Траубе.
13. Понятие о гидрофильно-лиофильном балансе (ГЛБ) молекул ПАВ.
14. Физико-химические основы моющего действия ПАВ.
15. Применение ПАВ в пищевой промышленности.
16. Адсорбция. Виды адсорбции. Дать определение понятиям адсорбция, адсорбент, адсорбат (адсорбтив), сорбция, хемосорбция.
17. Удельная адсорбция и факторы, влияющие на нее.
18. Перечислите виды сорбционных процессов. Каков по знаку тепловой эффект адсорбции? Как влияет на адсорбцию повышение и понижение температуры?
19. Адсорбционные явления. Адсорбция на границе раздела жидкость – газ. Уравнение адсорбции Гиббса.
20. Правило уравнивания полярностей П. Ребиндера для адсорбции из растворов.
21. Понятия адсорбционный объем, адсорбционный потенциал, характеристическая кривая?

22. Напишите уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха. Покажите, как рассчитать его константы графическим методом.
23. Уравнения Генри, Ловица и их значение.
24. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра: основные положения и уравнение.
25. Приведите график, отвечающий изотерме по Ленгмюру. Напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра и покажите, как рассчитать его константы графическим методом. Каков физический смысл этих констант?
26. Теория полимолекулярной адсорбции Поляни.
27. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ: основные положения и уравнение.
28. Понятие о хемосорбции.
29. Ионообменная адсорбция и ее значение.
30. Метод хроматографии. Виды хроматографии и ее применение.
31. Какие системы называют дисперсными? Основные характеристики дисперсных систем: характеристический размер, дисперсность, удельная поверхность. Приведите примеры.
32. Классификация дисперсных систем по дисперсности. Примеры.
33. Классификация дисперсных систем по характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды. Примеры.
34. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Примеры.
35. Классификация дисперсных систем по степени взаимодействия частиц дисперсной фазы.
36. Методы получения дисперсных систем. Методы механического диспергирования.
37. Методы получения дисперсных систем. Методы физического диспергирования (ультразвук и электрические методы).
38. Методы получения дисперсных систем. Физико-химическое диспергирование (пептизация). Адсорбционная пептизация.

39. Методы получения дисперсных систем. Физико-химическое диспергирование (пептизация). Диссолюционная пептизация.
40. Методы получения дисперсных систем. Физико-химическое диспергирование (пептизация). Метод промывания осадка растворителем.
41. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности. Определите тип системы по этой классификации: гидрозоль, аэрозоль, суспензия, эмульсия.
42. Строение коллоидных мицелл. Правило Фаянса – Пескова о выборе потенциалопределяющих ионов.
43. Строение мицеллы. Напишите формулу мицеллы в гидрозоле AgCl , стабилизированном избытком KCl . Подписать все составные части мицеллы.
44. Конденсационные методов получения дисперсных систем. Метод физической конденсации (методы Бредига и Рогинского и Шальникова).
45. Конденсационные методов получения дисперсных систем. Метод физико-химической конденсации (метод замены растворителя).
46. Конденсационные методов получения дисперсных систем. Методы химической конденсации. Привести примеры реакций.
47. Методы очистки дисперсных систем (диализ, электродиализ, ультрафильтрация).
48. Какие электрокинетические свойства проявляют дисперсные системы?
Назовите общие и отличительные признаки электрофореза и потенциала седиментации.
49. Образование двойного электрического слоя мицеллы (ДЭС).
50. φ (фи) и ζ (дзета) – потенциалы мицеллы и их характеристика (места их расположения, заряд и величина).
51. Факторы, влияющие на ζ (дзета) – потенциал.
52. Измерение электрокинетического потенциала из явлений электрофореза и электроосмоса. Уравнения Гельмгольца – Смолуховского.
53. Основные положения, лежащие в основе теорий о строении ДЭС. Основные положения теории Штерна. Строение ДЭС по Штерну.

54. Влияние индифферентных и неиндифферентных электролитов на величины электрического, электрокинетического и потенциала диффузного слоя.
55. Явление перезарядки коллоидных частиц.
56. Изoeлектрическое состояние золя.
57. Проблема устойчивости дисперсных систем. Виды устойчивости. Факторы агрегативной устойчивости.
58. Кинетика коагуляции. Медленная и быстрая коагуляция. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита. Кривые быстрой кинетики коагуляции по Смолуховскому.
59. Правила электролитной коагуляции. Порог коагуляции. Правило Шульце – Гарди.
60. Теория устойчивости лиофобных дисперсных систем ДЛФО. Значение теории ДЛФО (Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека).
61. Особые случаи коагуляции, явление неправильных рядов или чередование зон устойчивости, совместное действие электролитов, привыкание коллоидных систем.
62. Защита коллоидных систем. Защитные числа.
63. Структурообразование. Коагуляционные структуры. Тиксотропия. Синерезис. Конденсационно-кристаллизационные структуры и их принципиальное отличие от коагуляционных структур.
64. Оптические свойства дисперсных систем Рассеяние света. Уравнение Релея. Анализ уравнения Релея.
65. Абсорбция света. Окраска золей.
66. Оптические методы исследования коллоидных систем. Ультрамикроскопия.
67. Оптические методы исследования коллоидных систем. Нефелометрия.
68. Молекулярно – кинетические свойства дисперсных систем Причины молекулярно-кинетических свойств. Броуновское движение. Уравнение Эйнштейна.
69. Диффузия. Коэффициент диффузии.
70. Осмос в дисперсных системах и его особенности.
71. Седиментационное равновесие. Уравнение Лапласа-Перрена.

72. Дайте определение понятий “вязкость” и “текучесть”. Как вязкость дисперсной системы зависит от концентрации дисперсной фазы? Напишите и проанализируйте уравнение Эйнштейна для вязкости.
73. Суспензии. Агрегативная и седиментационная устойчивость. Высококонцентрированные суспензии (пасты).
74. Эмульсии. Методы получения. Прямые и обратные эмульсии, разбавленные и концентрированные. Агрегативная и седиментационная устойчивость. Коалесценция.
75. Стабилизаторы (эмульгаторы). Правило Банкрофта и примеры эмульгаторов для различных типов эмульсий.
76. Механизм стабилизации эмульсий порошками. Укажите стабилизаторы эмульсий типа в/м и м/в среди следующих веществ: мел, сажа, желатин, олеат натрия, гипс, стеарат кальция.
77. ГЛБ эмульгатора. С каким значением ГЛБ эмульгатор пригоден для стабилизации эмульсий типа в/м и м/в?
78. Явление обращения фаз. Методы разрушения эмульсий.
79. Способы определения типа эмульсий.
80. Пены. Методы получения. Стабилизаторы – пенообразователи.
81. Методы повышения устойчивости и разрушения пен.
82. Аэрозоли. Опишите физические свойства и применение аэрозолей.
83. Классификация аэрозолей. Методы получения. Устойчивость. Оптические и реологические свойства. Практическое значение. Методы разрушения аэрозолей.
84. Причины взрывоопасности и электризации аэрозолей, в том числе сахарной и угольной пыли, талька, муки. Как ускорить седиментацию аэрозолей?
85. Порошки. Отличие от аэрозолей, суспензий. Слеживаемость и распыляемость порошков.
86. Дисперсность. Ситовой анализ. Псевдосжиженное состояние. Гранулирование.
87. Образование и практическое применение кипящего слоя порошков.
88. Суспензии и пасты. Классификацию суспензий. Опишите их применение.
89. Напишите уравнение для скорости оседания частиц суспензий и проанализируйте его. Перечислите факторы, повышающие устойчивость суспензий.

90. Строение ВМС. Мономер, полимер, элементарное звено. Природные и синтетические ВМС. Белки, целлюлоза, крахмал.
91. Приведите примеры различных методов получения высокомолекулярных веществ.
92. Структура, фазовые и физические состояния высокомолекулярных веществ.
93. Общие свойства растворов высокомолекулярных веществ и коллоидных растворов. Причины сходства.
94. Отличия свойств растворов высокомолекулярных веществ, золь и растворов низкомолекулярных веществ.
95. Набухание полимеров. Степень набухания. Набухание в технологии пищевых производств.
96. Давление набухания. Приведите уравнение и опишите прибор Позняка для определения давления набухания.
97. Высаливание. Коацервация. Факторы, вызывающие эти явления.
98. Динамическая и кинематическая вязкости жидкостей. Текучесть. Приведите уравнения Ньютона и Пуазейля и проанализируйте их.
99. Какими методами можно измерить вязкость жидкостей? Как вычисляют относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкости растворов ВМВ?
100. Опишите вискозиметрический метод определения молярной массы высокомолекулярных веществ
101. Общая характеристика растворов полимеров: осмотическое давление и вязкость. Закон Вант-Гоффа и уравнение Штауденгера. Высаливание и коацервация.
102. Мембранное равновесие. Уравнение Доннана.
103. Застудневание и факторы, влияющие на него. Приведите лиотропный ряд ионов, влияющих на застудневание.
104. Какие системы называются студнями и гелями? Приведите их классификацию. Опишите практическое применение студней и гелей.
105. Опишите тиксотропию, синерезис и особенности диффузии в студнях и гелях. Что такое гель-фильтрация?

Задачи к разделу 1

Поверхностные явления

1. Имеются три жидкости: А, В и С. Плотности жидкостей А и В меньше, а плотность жидкости С больше плотности воды. Используя данные справочной таблицы (приложение 2) поверхностного и пограничного натяжения жидкостей, решите следующие задачи.

1) Выясните, растекаются ли жидкости А и В по воде. Если жидкости не растекаются по воде, то вычислите краевой угол смачивания.

2) Выясните, растекается ли вода по жидкости С. Если вода нет, вычислите краевой угол смачивания.

3) Вычислите работу адгезии между жидкостями А, В и водой.

Поверхностное натяжение воды равно $72,75 \text{ мДж/м}^2$. Взаимной растворимостью воды и жидкостей пренебречь.

Вариант	Жидкость		
	А	В	С
1	гексан	октан	дибромэтан
2	гептан	декан	анилин
3	бензол	циклогексан	нитробензол
4	толуол	декалин	хлорбензол
5	декалин	гептан	нитробензол
6	керосин	октан	ацетофенон
7	масло оливковое	декан	хлороформ
8	октан	гептан	анилин
9	декан	бензол	нитробензол
10	циклогексан	гексан	хлорбензол
11	керосин	бензин	дибромэтан
12	тетралин	керосин	хлороформ
13	гептан	циклогексан	ацетофенон
14	толуол	октан	нитробензол
15	октан	бензол	хлорбензол

Задачи к разделу 2

Адсорбция

1. Получены опытные данные по изменению поверхностного натяжения $\sigma \cdot 10^3$ Дж/м² водного раствора ПАВ с ростом концентрации от C_1 до C_2 моль/л при 20°C. Рассчитайте величину адсорбции Γ .

№	1		2		3		4		5	
ПАВ	Пентанол				Гексанол				Гептанол	
C ₁ C ₂	3,98	6,31	1,58	2,51	0,39	1,26	2,51	3,98	0,50	0,80
σ ₁ σ ₂	68,6	67,2	69,9	69,4	70,0	67,9	64,4	60,5	68,2	67,2

2. Рассчитайте адсорбцию a (моль/г) вещества из раствора при равновесной концентрации C моль/л, если навеску угля массой m г поместили в V мл раствора с концентрацией C_0 моль/л.

Вариант	C_0	C	m , г	V , мл	Вариант	C_0	C	m	V , мл
6.	1,29	1,126	2,0	63	9.	1,21	1,097	11,6	151
7.	1,28	1,238	3,2	74	10.	1,17	1,123	74	1,17
8.	1,27	1,216	4,4	85	11.	1,16	1,100	85	1,16

3. При адсорбции a моль/г, характеризуемой константой равновесия b , установилась равновесная концентрация C моль/л. Полное насыщение составляет a_∞ моль/г. Произведите вычисления и определите неизвестные величины.

Вариант	a , моль/г	a_∞ , моль/г	b , л/моль	C , моль/л
12.	?	$1,57 \cdot 10^{-3}$	5,8	1,024
13.	?	$1,65 \cdot 10^{-3}$	6,2	1,005
14.	$1,50 \cdot 10^{-3}$	?	6,6	0,985
15	$1,33 \cdot 10^{-3}$	?	8,2	1,135

Задачи к разделу 3 Дисперсные системы

5. Дана дисперсная система с массой дисперсной фазы m , плотностью дисперсной фазы ρ , с частицами дисперсной фазы определенной формы и размера: r – радиус шара, L – длина ребра куба (варианты заданий приведены в табл.).

1. Рассчитайте дисперсность системы D и удельную поверхность $S_{уд}$.
2. Рассчитайте параметры частицы дисперсной фазы: объем V_0 , поверхность S_0 , массу m_0 .
3. Рассчитайте общую поверхность всех частиц S и число частиц N в дисперсной системе.

Вариант	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Форма частиц	$r (L), \text{м}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$m, \text{кг}$
1	сера	вода	куб	$2 \cdot 10^{-8}$	2,07	1
2	платина	вода	куб	$4 \cdot 10^{-8}$	21,4	2
3.	пыль угольная	воздух	шар	$8 \cdot 10^{-5}$	1,8	10
4.	бензол	вода	шар	$8 \cdot 10^{-7}$	0,86	5
5.	ртуть	вода	шар	$6 \cdot 10^{-8}$	13,55	4
6.	пыль мучная	воздух	шар	$5 \cdot 10^{-5}$	0.82	8
7.	платина	вода	куб	$9 \cdot 10^{-9}$	21,4	6
8.	серебро	вода	куб	$4 \cdot 10^{-8}$	10,5	0,1
9.	вода	воздух	шар	$2 \cdot 10^{-7}$	0.997	5
10.	сера	вода	куб	$1 \cdot 10^{-7}$	2,07	3
11.	масло растительное	вода	шар	$4 \cdot 10^{-6}$	0,92	4
12.	пудра сахарная	воздух	шар	$6 \cdot 10^{-5}$	0,85	5
13.	камфара	вода	шар	$1 \cdot 10^{-6}$	0,99	1
14.	золото	вода	шар	$8 \cdot 10^{-9}$	19,3	2
15.	глина	вода	шар	$5,6 \cdot 10^{-6}$	2,7	0,04

Задачи к разделу 5

Электрические свойства дисперсных систем

6. Написать формулы мицелл, полученных в реакциях обмена при смешении равных объемов веществ указанных в таблице концентраций.

1. Напишите уравнение реакции и определите, какой из продуктов реакции образует гидрозоль. Используйте таблицу растворимости (приложение 4).
2. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя, укажите заряд коллоидной частицы (гранулы).

№ варианта	Реагирующие вещества и их концентрации	
1.	0,5 M AsCl_3	0,25 M H_2S
2.	0,01 M ZnSO_4	0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
3	0,05 M Na_2SiO_3	0,2 M HCl
4.	0,3 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,5 M KI
5	2 M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,2 M Na_2SO_4
6	3 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	0,15 M K_2S
7	0,6 M Na_2CO_3	0,5 M CaCl_2
8	0,005 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,05 M NaOH
9	0,0001 M MgCl_2	0,5 M NaOH
10	0,02 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,4 M NaOH
11	3 M CrCl_3	5 M NaOH
12	0,6 M NiCl_2	0,7 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
13	0,25 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,5 M NaOH
14	1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	4 M KI
15	0,35 M Na_2SiO_3	0,55 M HCl

Задачи к разделу 6

Устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем

7. Пользуясь данными таблицы, рассчитайте величины, обозначенные знаком «?».

№	Дисперсная фаза золя	Объем золя, мл	Порог коагуляции, моль/л	Электролит-коагулятор (ЭК), мл	Объем ЭК, мл	Концентрация ЭК, моль/л	Коагулирующая способность, л/моль
1.	Гидроксид железа	100	$1,18 \cdot 10^{-3}$	Сульфат натрия	?	0,1	?
2.	Бромид серебра	40	?	Хлорид железа	3	0,2	?
3.	Диоксид марганца	10	?	Бромид калия	5	0,1	?
4.	Гидроксид алюминия	1000	?	Сульфат меди	?	0,05	273,4
5.	Сера	100	?	Иодид калия	15	0,01	?
6.	Берлинская лазурь	150	?	Нитрат серебра	8	0,02	?
7.	Оксид алюминия	70	$5 \cdot 10^{-2}$	Хлорид кальция	?	0,05	?
8.	Сульфид марганца	60	?	Бромид натрия	1,5	0,5	?
9.	Хромат бария	20	$1,25 \cdot 10^{-2}$	Сульфат калия	?	0,1	?
10.	Иодид свинца	100	?	Хлорид бария	?	0,03	344,8
11.	Фосфат серебра	50	?	Хлорид железа	4	0,1	?
12.	Хромат свинца	100	?	Хлорид алюминия	2	0,01	?
13.	Сульфид кадмия	50	?	Иодид калия	?	0,1	147,3
14.	Хромат серебра	10	?	Сульфат меди	0,5	0,03	?
15.	Хлорид серебра	100	?	Сульфат калия	1,5	0,3	?

Задачи к разделу 9

Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы. Использование дисперсных систем и ВМС в пищевой промышленности

8. Определить, сколько растворителя поглотит указанное количество высокомолекулярного соединения при заданной степени набухания.

№ п/п	Высокомолекулярное вещество	Растворитель	Степень набухания α , %
1.	0,1 кг желатина	Вода	120
2.	0,2 кг резины	Бензол	150
3.	0,3 кг каучука	Бензол	180
4.	0,4 кг полистирола	Бензол	30
5.	0,5 кг метилметакрилата	Хлороформ	50
6.	0,6 кг гороха	Вода	110
7.	0,7 кг бобов	Вода	210
8.	0,8 кг сои	Вода	130

9. Вычислить степень набухания, если известна масса сухого полимера m_0 и набухшего m .

№ п/п	m_0 , кг	m , кг	Высокомолекулярное вещество
9.	0,05	0,12	Каучук
10.	0,10	0,30	Резина
11.	0,15	0,45	Желатин
12.	0,20	0,30	Полистирол
13.	0,25	0,40	Полиметилакрилат
14.	0,30	0,50	Горох
15.	0,35	0,80	Фасоль

Варианты контрольной работы

№ варианта	Номера теоретических заданий	Номера задач
1	1, 16, 42, 45, 61, 76, 91.	1, 2, 5, 6, 7, 8.
2	2, 17, 43, 44, 62, 77, 92.	1, 2, 5, 6, 7, 8.
3	3, 18, 46, 48, 63, 78, 93.	1, 2, 5, 6, 7, 8.
4	4, 19, 47, 49, 64, 79, 94.	1, 2, 5, 6, 7, 8.
5	5, 20, 41, 50, 65, 80, 95.	1, 2, 5, 6, 7, 8.
6	6, 21, 40, 51, 66, 81, 96.	1, 3, 5, 6, 7, 8.
7	7, 22, 39, 52, 67, 82, 97.	1, 3, 5, 6, 7, 8.
8	8, 23, 38, 53, 68, 83, 98.	1, 3, 5, 6, 7, 8.
9	9, 24, 37, 54, 69, 84, 99.	1, 3, 5, 6, 7, 9.
10	10, 25, 36, 55, 70, 85, 100.	1, 3, 5, 6, 7, 9.
11	11, 26, 35, 56, 71, 86, 101.	1, 3, 5, 6, 7, 9.
12	12, 27, 34, 57, 72, 87, 102.	1, 4, 5, 6, 7, 9.
13	13, 28, 33, 58, 73, 88, 103.	1, 4, 5, 6, 7, 9.
14	14, 29, 32, 59, 74, 89, 104.	1, 4, 5, 6, 7, 9.
15	15, 30, 31, 60, 75, 90, 105.	1, 4, 5, 6, 7, 9.

Каждый обучающийся решает задачи указанного номера в соответствии со своим вариантом.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Некоторые единицы международной системы (СИ)

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
масса	кг	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
молярная масса	кг/моль	$1 \text{ кг/моль} = 10^3 \text{ г/моль}$
объем	м^3	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
давление	Па	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0.987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$
		$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ Торр}$
		$1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт ст} = 133.32 \text{ Па}$
температура	К	$273 \text{ °K} = 1 \text{ °C}$
время	с	$1 \text{ мин} = 60 \text{ сек}$ $1 \text{ ч} = 3600 \text{ сек}$
Энергия, работа, количество теплоты	Дж	$1 \text{ Дж} = 2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж}$
		$1 \text{ кал} = 4.1868 \text{ Дж}$ $1 \text{ ккал} = 4186.8 \text{ Дж}$
Сила, вес	Ньютон (н)	$1 \text{ н} = 0.101971 \text{ кг}$
мощность	Ватт (Вт)	
Количество электричества	Кулон (Кл)	
Электрическое напряжение, электрический потенциал, ЭДС	Вольт (В)	
плотность	кг/м^3	
Сила электрического тока	Ампер (А)	

Кратные или дольные единицы

10^{12}	тера	Т
10^9	гига	Г
10^6	мега	М
10^3	кило	к
10^2	гекто	г
10^{-1}	деци	Д
10^{-2}	санти	с
10^{-3}	милли	м
10^{-6}	микро	мк
10^{-9}	нано	н

Поверхностное натяжение воды при различных температурах

t, °C	σ, мДж/м²	t, °C	σ, мДж/м²
10	74.22	24	72.13
12	73.93	26	71.82
14	73.64	28	71.50
16	73.34	30	71.18

Поверхностное и пограничное натяжение жидкостей при 20°C

Жидкость	Поверхностное натяжение на границе с воздухом, мДж/м²	Пограничное натяжение на границе с водой, мДж/м²
Гексан	18,41	50,96
Гептан	20,29	51,0
Октан	21,78	51,05
Декан	23,9	51,24
Циклогексан	27,3	51,0
Бензол	28,9	35,0
Толуол	28,5	35,7
Декалин	29,9	51,7
Тетралин	36,3	38,8
Аналин	43,7	4,8
Ацетофенон	38,0	12,08
Бензин	24,0	48,0
Дибромэтан	37,5	37,2
Керосин	26,6	48,3
Масло оливковое	33,0	18,2
Нитробензол	42,5	26,0
Хлорбензол	33,2	38,0
Хлороформ	27,14	31,5
Спирт бутиловый	24,6	1,8
Спирт изоамиловый	24,0	5,4
Спирт октиловый	27,5	8,7

Приложение 3

		I		Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева												VII		VIII			
1	1	H 1,00794 водород													(H)	2 He 4,002602 гелий	 Периодический закон открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г.				
		II	III	IV	V	VI															
2	2	Li 6,941 литий	3 Be 9,01218 бериллий	4 B 10,811 бор	5 C 12,011 углерод	6 N 14,0067 азот	7 O 15,9994 кислород	8 F 18,998403 фтор	9 Ne 20,179 неон												
3	3	Na 22,98977 натрий	11 Mg 24,305 магний	12 Al 26,98154 алюминий	13 Si 28,0855 кремний	14 P 30,97376 фосфор	15 S 32,066 сера	16 Cl 35,453 хлор	17 Ar 39,948 аргон												
4	4	K 39,0983 калий	19 Ca 40,078 кальций	20 Sc 44,95591 скандий	21 Ti 47,88 титан	22 V 50,9415 ванадий	23 Cr 51,9961 хром	24 Mn 54,9380 марганец	25 Fe 55,847 железо	26 Co 58,932 кобальт	27 Ni 58,69 никель										
5	5	29 Cu 63,546 медь	30 Zn 65,39 цинк	31 Ga 69,723 галлий	32 Ge 72,59 германий	33 As 74,9216 мышьяк	34 Se 78,96 селен	35 Br 79,904 бром	36 Kr 83,80 криптон												
6	6	37 Rb 85,4678 рубидий	38 Sr 87,62 стронций	39 Y 88,9059 иттрий	40 Zr 91,224 цирконий	41 Nb 92,9064 ниобий	42 Mo 95,94 молибден	43 Tc [98] технеций	44 Ru 101,07 рутений	45 Rh 102,9055 родий	46 Pd 106,42 палладий										
7	7	47 Ag 107,8682 серебро	48 Cd 112,41 кадмий	49 In 114,82 индий	50 Sn 118,710 олово	51 Sb 121,75 сурьма	52 Te 127,60 теллур	53 I 126,9045 йод	54 Xe 131,29 ксенон												
8	8	55 Cs 132,9054 цезий	56 Ba 137,33 барий	57 La* 138,9055 лантан	58 Hf 178,49 гафний	59 Ta 180,9479 тантал	60 W 183,85 вольфрам	61 Re 186,207 рений	62 Os 190,2 осмий	63 Ir 192,22 иридий	64 Pt 195,08 платина										
9	9	79 Au 196,9665 золото	80 Hg 200,59 ртуть	81 Tl 204,383 таллий	82 Pb 207,2 свинец	83 Bi 208,9804 висмут	84 Po [209] полоний	85 At [210] астат	86 Rn [222] радон												
10	10	Fr [223] франций	88 Ra [226] радий	Ac** [227] актиний	90 Rf [261] резерфордий	91 Db [262] дубний	92 Sg [263] сиборгий	93 Bh [262] борий	94 Hs [263] гасий	95 Mt [266] мэйтнерий	96 Ds [271] дармштадтий										
11	11	111 Rg [272] рентгений	112 Uub [285] унубий	113 Uut [] унунтрий	114 Uuq [287] унуналлий	115 Uup [] унунпентий	116 Uuh [292] унунгексий	117 Uus [] унунсептий	118 Uuo [293] унуноктий												

* Лантаноиды

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
140,12	140,907	144,24	[145]	150,36	151,96	157,25	158,9254	162,50	164,93034	167,26	168,93421	173,04	174,967
перий	празеодим	неодим	прометий	самарий	европий	гадолиний	тербий	диспрозий	гольмий	эрбий	тулий	иттербий	лютеций

* * А к т и н о и д ы

Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
232, 231	[231]	238, 089	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[260]
торий	протактиний	уран	нептуний	плутоний	америций	курий	берклий	калий-ферми	эйлштейний	фермий	менделевий	нобелий	лоуренсий

Целое число в скобках – массовое число наиболее устойчивого изотопа

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}
OH^-		P	P	P	–	P	M	M	H	H	H	H	H	H	–	–	H	H	H	H
NO_3^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P	P	P
F^-	P	P	P	P	P	M	H	M	P	M	P	P	M	P	–	M	M	H	M	M
Cl^-	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
Br^-	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P
I^-	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	–	H	H	P	–	P	P
S^{2-}	P	P	P	P	H	–	–	–	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	–	–
SO_3^{2-}	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	–	H	–	–	–	M	–	–	–
SO_4^{2-}	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P
CO_3^{2-}	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	–	–	H	–	–	H	H	–	–	–
SiO_3^{2-}	H	–	P	P	H	H	H	H	H	H	H	–	H	–	–	–	H	–	–	–
PO_4^{3-}	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH_3COO^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Васюкова А.Н., Задачаина О.П., Насонова Н.В., Перепелкина Л.И. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии – Благовещенск: издательство ДальГАУ, 2012. – 103 с.
2. Гельфман, М.И. Коллоидная химия [Текст] / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – 5-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2010. – 332, [4] с.: ил. – (Учебники для вузов. Специальная литература).
3. Заплишний В.Н. Физическая и коллоидная химия: учебник для с/х. вузов. – Краснодар, ГУП «Печатный двор Кубани», 2001.
4. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия: учебник для вузов, 3-е изд. – М.: АГАР, 2001.
5. Родин, В.В. Основы физической, коллоидной и биологической химии: курс лекций [Электронный ресурс]. – Изд-во: СтГАУ (Ставропольский государственный аграрный университет), 2012. – 124 с. / www.e.lanbook.com.
6. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии [Электронный ресурс]. – Изд-во: «Лань», 2010. – 416 с. / www.e.lanbook.com.