

МЕЖДУНАРОДНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ МАТЕМАТИКА И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В
ЕСТЕСТВОЗНАНИИ»

МАЛИНСКАЯ В.П. АХМЕТХАНОВ Р.М.

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА
КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Уфа-2011

УДК 544.77(075.32)

Учебное пособие издано при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-01-06828-моб-г), а также при финансовой поддержке Башгосуниверситета.

Рецензенты:

зав. кафедрой химии Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы д-р. хим. наук., профессор И.М. Борисов;
профессор кафедры физической химии и химической экологии Башкирского государственного университета д-р. хим. наук Зимин Ю.С.

Малинская В.П., Ахметханов Р.М.

Получения и свойства коллоидных растворов: Учебное пособие. Уфа, 2011, 80 с.

В учебном пособии представлены лабораторные работы по получению и изучению некоторых свойств лиофобных золь. К каждой работе дано теоретическое введение и задания для самостоятельной работе, задания включающие контрольные вопросы и тесты с подробным объяснением. Пособие рекомендовано для студентов химического и биологического факультетов.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между молекулярными и грубодисперсными системами. Это определяет два возможных пути их получения:

- 1) измельчение крупных частиц до коллоидной дисперсности - *диспергационные методы*;
- 2) укрупнение частиц при агрегации молекул или ионов - *конденсационные методы*.

При получении лиофобных коллоидных систем обязательно должны присутствовать вещества, образующие вокруг частиц защитные оболочки и препятствующие их слипанию (коагуляции) – электролиты, ПАВ, белковые соединения и т.п.

1. Диспергационные методы

Процесс диспергирования осуществляют методами механического дробления вещества в машинах-измельчителях различной конструкции (получение муки, сухих красок, крахмала, пряностей, кофе, какао), электродуговым распылением металлов (золи металлов), дроблением вещества с помощью ультразвука (лекарственные препараты, коллоидные растворы графита). Эффект диспергирования усиливается при введении в дисперсионную среду ПАВ (эффект Ребиндера).

Если поверхностное натяжение на границе дисперсная фаза - дисперсионная среда очень мало ($\sigma < 10^{-3}$ Н/м), то возможно самопроизвольное диспергирование с образованием термодинамически устойчивой (лиофильной) коллоидной системы. К таким системам относят водные растворы эмульсолов - углеводов с большим содержанием мылоподобных ПАВ. Примером самопроизвольного диспергирования может служить самодиспергирование жиров в желудке под действием желчи.

2. Конденсационные методы

Методы конденсации основаны на образовании в гомогенной среде новой фазы, имеющей коллоидную дисперсность.

Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние под действием различных физических факторов (*физическая конденсация*): при замене растворителя, охлаждении расплава, пара или насыщенного раствора.

Метод замены растворителя основан на том, что раствор вещества понемногу прибавляют к жидкости, которая хорошо смешивается с растворителем, но в которой растворенное вещество настолько малорастворимо, что выделяется в виде высокодисперсной фазы. Например, при постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным способом может быть получен гидрозоль серы.

Образование туманов и облаков обусловлено конденсацией водяных паров из атмосферы при понижении температуры.

Получение коллоидных растворов в результате химических реакций (гидролиз, окисление, восстановление, реакции двойного обмена), в которых образуются труднорастворимые вещества, относят к *химической конденсации*. Стабилизатором обычно служит одно из реагирующих веществ. Чтобы образовался коллоидный раствор, а не выпал осадок, необходимо чтобы скорость образования зародышей была больше скорости их роста. Это достигается при введении достаточно концентрированного раствора одного реагента в очень разбавленный раствор другого реагента. При этом высокая концентрация первого вещества обеспечивает необходимое пересыщение и большую скорость возникновения зародышей, а малая концентрация второго вещества ограничивает скорость роста образовавшихся зародышей вследствие медленной диффузии из разбавленного раствора.

Таким образом, можно сформулировать следующие необходимые условия для образования коллоидных растворов в ходе химической реакции:

- 1) в результате реакции должно образовываться малорастворимое соединение (обеспечивается пересыщение и выделение вещества новой фазы – агрегата);
- 2) раствор с большей концентрацией добавляют к раствору с меньшей концентрацией (вследствие ограничения роста частиц достигаются необходимая степень дисперсности и кинетическая устойчивость);

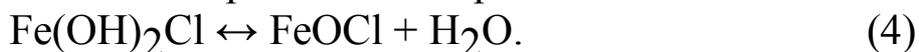
- 3) необходим небольшой избыток одного из реагентов (электролит, играющий роль стабилизатора, образует на поверхности частиц двойной электрический слой и обеспечивает их агрегативную устойчивость);
- 4) недопустимы присутствие посторонних электролитов и большой избыток реагента (для предотвращения коагуляции).

В качестве примера рассмотрим получение коллоидного раствора гидроксида железа (III) посредством гидролиза соли FeCl_3 .

Гидролиз соли FeCl_3 происходит по стадиям, причем скорость и степень гидролиза возрастают при повышении температуры и увеличении разведения:



Так как на каждой ступени гидролиза выделяется HCl , то равновесие на последней стадии сдвинуто влево, т.е. гидролиз не протекает до конца и в системе присутствуют как Fe(OH)_3 , так и $\text{Fe(OH)}_2\text{Cl}$. Дигидрохлорид железа (III) при нагревании подвергается дегидратации:



Образующаяся соль FeOCl играет роль стабилизатора.

Элементарная частица золя называется мицеллой.

Основу мицеллы составляет нерастворимый в данной дисперсионной среде агрегат: $[\text{Fe(OH)}_3]_m$, где m - число молекул (атомов), входящих в агрегат.

Поверхность агрегата может заряжаться благодаря избирательной адсорбции ионов из среды или диссоциации молекул поверхностного слоя.

В соответствии с правилом Пескова-Фаянса (Фаянса-Панета) на поверхности адсорбируются ионы, входящие в состав агрегата, либо специфически взаимодействующие с ним. Ионы, адсорбирующиеся на поверхности агрегата и придающие ему заряд, называются потенциалопределяющими (ПОИ). Заряженный агрегат составляет ядро мицеллы. В нашем примере ядро золя гидроксида железа $[\text{Fe(OH)}_3]_m n\text{FeO}^+$ имеет положительный поверхностный заряд за счет адсорбции ионов FeO^+ из раствора, где n -число адсорбированных ионов. Заряд ядра компенсируется эквивалентным зарядом противоположных ионов (противоионов), находящихся в объеме среды. Противоионы, располагающиеся вблизи поверхности на расстояниях, близких к диаметру ионов, помимо электростатических сил испытывают силы адсорбционного

взаимодействия. Поэтому они прочно связаны с ядром, практически не участвуют в тепловом движении и носят название противоионов адсорбционного слоя (их число $n-x$). Остальные противоионы образуют диффузный слой. Толщина диффузного слоя определяется соотношением сил электростатического взаимодействия (притяжение ПОИ и противоионов и отталкивание одинаково заряженных противоионов) и тепловым движением. Число противоионов диффузионного слоя $x=n-(n-x)$.

Мицелла гидрофобного золя является электронейтральной. Формулу мицеллы золя гидроксида железа (III), полученного методом гидролиза соли $FeCl_3$, можно записать следующим образом:



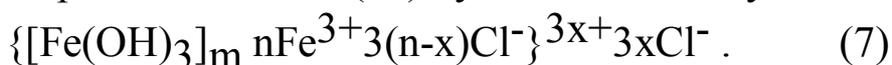
где $[Fe(OH)_3]_m$ - агрегат; $[Fe(OH)_3]_m nFeO^+$ - ядро; $\{[Fe(OH)_3]_m nFeO^+(n-x)Cl^-\}^{+x}$ - коллоидная частица (гранула); $nFeO^+(n-x)Cl^-$ - адсорбционный слой; xCl^- - диффузный слой; FeO^+ - ПОИ; $(n-x)Cl^-$ - противоионы адсорбционного слоя; xCl^- - противоионы диффузного слоя.

Толщина адсорбционного слоя δ (<1 нм), толщина диффузного слоя λ существенно больше (может быть >10 нм) и зависит от концентрации электролита и температуры. Заряд коллоидной частицы всегда совпадает со знаком заряда ПОИ (т.е. со знаком заряда ядра) и меньше по величине заряда ядра на число противоионов адсорбционного слоя.

При получении золя $Fe(OH)_3$ по реакции:



Мицелла гидроксида железа (III) будет иметь следующее строение:



В этом примере ПОИ будут ионы Fe^{3+} , так как при комнатной температуре и достаточно высокой концентрации соли $FeCl_3$ ее гидролизом можно пренебречь.

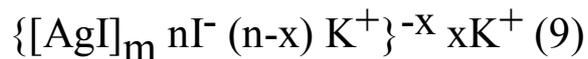
Рассмотрим еще один пример получения золь по реакции двойного обмена.

Галогениды серебра очень трудно растворимы в воде, за исключением AgF , и при смешении $AgNO_3$ и хорошо растворимой соли галогена обычно выпадают в осадок. Однако если смешивать разбавленные растворы и брать одно вещество в избытке, то соль не выпадет в осадок, а образуется коллоидный раствор. Таким путем можно получить золи иодистого, бромистого и хлористого серебра. Растворимости иодистого, бромистого и

хлористого серебра равны соответственно: $9,7 \cdot 10^{-9}$; $6,6 \cdot 10^{-7}$; $1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Устойчивость полученных золей тем больше, чем меньше растворимость вещества, образующего частицы дисперсной фазы, т.е. наиболее устойчивыми будут золи AgI. От того, какой из реагентов взят в избытке, зависят строение мицелл и многие физические и химические свойства полученного коллоидного раствора. Если, например, прибавляют AgNO₃ к KI так, чтобы в системе осталось некоторое количество непрореагированного KI, то получают золи с отрицательно заряженными частицами. Если же в избытке был взят раствор AgNO₃, то частицы золя будут заряжены положительно. В обоих случаях заряд объясняется преимущественной адсорбцией одноименного иона, находящегося в избытке в растворе, окружающем AgI. Обычно устойчивость отрицательно заряженных золей AgI выше, чем положительно заряженных, это объясняется тем, что I⁻ адсорбируется сильнее, чем ион Ag⁺.



а) избыток KI. I⁻ – ПОИ, K⁺ – противоионы



б) избыток AgNO₃. Ag⁺ – ПОИ, NO₃⁻ - противоионы



Таким образом, можно предложить следующий алгоритм написания формул мицелл лиофобных золей:

1) написать уравнение химической реакции, обозначив стрелкой (или подчеркнув) формулу труднорастворимого соединения – это основа агрегата.

2) написать формулу реагента, взятого в избытке, определить ПОИ - ионы, либо непосредственно входящие в состав агрегата, либо родственные ему, и противоионы – ионы реагента, взятого в избытке, имеющие знак противоположный ПОИ.

3) написать формулу мицеллы: агрегат из m молекул нерастворимого соединения, слой ПОИ, адсорбционный и диффузный слой противоионов.

3. Метод пептизации (физико-химический метод диспергирования)

В отдельную группу выделяют метод пептизации, заключающийся в дезагрегации осадка золя (коагулята) на первичные частицы – процесс противоположный коагуляции. Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной, т.е. когда не произошло полного вытеснения прослойки дисперсионной среды между частицами и их срачивания. Различают непосредственную (прямую) и опосредованную (косвенную) пептизацию.

Непосредственная пептизация происходит при добавлении к коагуляту раствора электролита, содержащего ПОИ. В результате специфической адсорбции ПОИ на поверхности частиц их заряд увеличивается, и толщина двойного электрического слоя возрастает. Это приводит к тому, что силы отталкивания между частицами начинают преобладать над силами притяжения и происходит дезагрегация осадка из слипшихся частиц (пептизация) на отдельные коллоидные частицы. Гель переходит в золь.

Косвенная (химическая) пептизация происходит при добавлении в систему вещества, химическое взаимодействие которого с коагулятом приводит к высвобождению ПОИ. Например, коагулят гидроксида железа (III) можно перевести в золь (пептизировать) добавлением в систему либо соли железа (прямая пептизация), либо соляной кислоты (косвенная пептизация).

Пептизацию можно провести с помощью поверхностно-активных веществ, а также промыванием осадка.

Экспериментальная часть

Лабораторная работа «Получение коллоидных систем»

Цель работы: ознакомиться с методами получения лиофобных золей, научиться писать формулы мицелл.

В отчете должны быть приведены метод получения коллоидного раствора (например, химическая конденсация, пептизация и т.п.), уравнение реакции получения труднорастворимого соединения с указанием условий протекания реакций (температура, избыток реагента и пр.), наблюдаемые результаты (цвет золя) и формулу мицеллы золя. Отчет удобно представить в виде таблицы, занимающей разворот тетради. В первой графе – название метода, во второй – уравнение реакции с необходимыми пояснениями, в третьей – название золя, его цвет, в четвертой – формулу мицеллы.

I. Получение коллоидных систем методом конденсации

1. Получение гидрозолей серы и канифоли методом замены растворителя

Сера, канифоль растворяются в изопропиловом спирте, образуя истинный раствор. В воде сера и канифоль практически не растворяются, поэтому при добавлении воды к их спиртовому раствору молекулы конденсируются в более крупные агрегаты.

Насыщенный раствор серы и канифоли в изопропиловом спирте вливают по каплям в две пробирки с дистиллированной водой при взбалтывании. Получается молочно-белый опалесцирующий золь. Золь серы стабилизирован пентатионовой кислотой $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, образующейся при окислении серы кислородом воздуха.

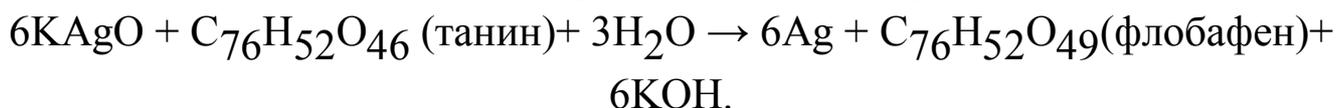
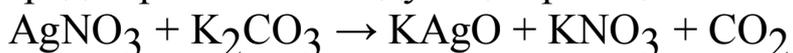
2. Получение золя гидроксида железа посредством гидролиза

25 мл дистиллированной воды нагревают до кипения. В кипящую воду по каплям добавляют 2-5 мл 2 % раствора FeCl_3 . Получается коллоидный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$ интенсивно красно-коричневого цвета. Этот раствор подвергают диализу. Через 15-20 мин в отдельной порции воды из диализатора берут пробу Cl^- с AgNO_3 . При написании формулы мицеллы учтите, что вследствие гидролиза соли ионов Fe^{3+} в растворе нет.

3. Получение золя серебра

В стакан с 15 мл дистиллированной воды добавляют 1 мл 0,01 н AgNO_3 , 3-4 капли раствора K_2CO_3 , 2-3 капли раствора танина. Раствор принимает желто - коричневую окраску, которая при слабом нагревании становится более интенсивной.

В щелочной среде протекают следующие реакции:



4. Получение золя галогенидов серебра

В две пробирки пипеткой наливают по 5 мл 0,01 н раствора KI и затем медленно по каплям добавляют в первую пробирку 3,5 мл, во вторую – 4 мл раствора AgNO_3 . Тот же опыт повторяют с той разницей, что в пробирки наливают по 5 мл AgNO_3 , а добавляют 0,01 н раствор KI , в тех же количествах, как указано для AgNO_3 . Если вместо KI взять KBr или KCl , то образуется более грубодисперсный и менее устойчивый золь.

5. Получение золя диоксида марганца путем восстановления

В пробирку пипеткой вносят 1 мл 1,5 %-ного раствора KMnO_4 и разбавляют дистиллированной водой до 10 мл. Половину приготовленного разбавленного раствора отливают в чистую пробирку (раствор сравнения). В одну из пробирок по каплям вводят 1 % раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до образования вишнево-красного золя. Стабилизатором золя служит избыток KMnO_4 .

II. Метод пептизации

1. Получение золя гидроксида железа

В коническую колбу наливают 100 мл дистиллированной воды и добавляют 5 мл насыщенного раствора FeCl_3 . Гидроксид железа (III) осаждают, вводя небольшой избыток водного аммиака до образования рыхлого осадка. Путем многократной декантации осадок отмывают от избытка осадителя (до исчезновения запаха аммиака), доводят объем воды в колбе до 200 мл и добавляют пептизатор – 2 мл насыщенного FeCl_3 .

Содержимое колбы нагревают, периодически взбалтывая, до исчезновения осадка. Получается вишнево-красный золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При написании формулы мицеллы примите во внимание, что в условиях эксперимента гидролиз насыщенного раствора FeCl_3 практически не идет.

2. Получение золя берлинской лазури

В стакан или пробирку вносят 1,5 мл 20 % раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и прибавляют 0,5 мл насыщенного раствора FeCl_3 . Выпавший осадок берлинской лазури переносят на фильтр, промывают водой и после удаления промывных вод заливают на фильтре 0,1 н раствором щавелевой кислоты. Осадок быстро нейтрализуется и через фильтр проходит синий золь берлинской лазури. При написании формулы мицеллы берлинской лазури учтите, что щавелевая кислота помимо косвенной (химической) пептизации может вызвать и прямую (физическую) пептизацию вследствие большой адсорбционной способности оксалат ионов.

Контрольные вопросы.

1. Назовите основные методы получения дисперсных систем. Приведите примеры.
2. В чем заключается различие между лиофобными и лиофильными дисперсными системами?
3. Каким образом можно уменьшить работу измельчения и повысить дисперсность измельчаемого материала?
4. Назовите и обоснуйте условия, необходимые для получения золь методом химической конденсации.
5. В чем состоит сущность получения золь методом пептизации? Какие виды пептизации Вы знаете? Приведите примеры.
6. Какова роль ПАВ при получении дисперсных систем диспергационными и конденсационными методами?
7. Как можно регулировать размер частиц лиофобных золь, получаемых методом конденсации?
8. Чем отличаются процессы гомогенного и гетерогенного зародышеобразования? Каковы причины возникновения метастабильного состояния в пересыщенных системах?

9. Предложите способы получения золя карбоната бария с положительно и отрицательно заряженными коллоидными частицами. Напишите формулы мицелл.
10. Чем определяется заряд коллоидной частицы?
11. В чем состоит различие между коллоидной частицей и мицеллой?
12. По утрам в осенне-весенний период выпадают туманы. К какому типу образования дисперсных систем относится это явление?
13. В чем состоит сущность методов диспергирования? В чем заключаются недостатки диспергационных методов?
14. Какова роль модификаторов I и II рода (по классификации Ребиндера) при получении дисперсных систем?
15. Какие методы очистки дисперсных систем Вы знаете?
16. В чем состоят особенности процессов диализа, электродиализа, ультрафильтрации?
17. Сформулируйте условия, необходимые для получения золя:
а) с положительно заряженными коллоидными частицами;
б) с отрицательно заряженными частицами.
- Ответ проиллюстрируйте примером.
18. В чем состоит различие между работой диспергирования и работой измельчения?
19. Какой из механизмов образования зародышей новой фазы (гомогенный и гетерогенный) реализуется чаще? Почему?
20. В каких пределах изменяется работа гетерогенного образования зародышей новой фазы по сравнению с работой гомогенного образования?
21. В чем состоит различие роста зародышей новой фазы в кинетическом и диффузионном режимах?

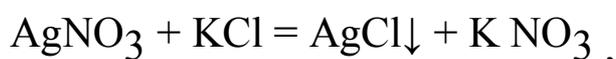
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1. Образование и строение двойного электрического слоя

Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности связано с переходом ионов из одной фазы в другую, что обусловлено различием в величине их химических потенциалов μ в граничащих фазах. Ионы переходят из фазы с большим значением химического потенциала в фазу, где величина μ имеет меньшее значение. При этом на границе раздела фаз возникает скачок потенциала, препятствующий дальнейшему переходу ионов из одной фазы в другую.

В зависимости от соотношения химических потенциалов ионы могут переходить как из раствора на поверхность, так и с поверхности в раствор. В обоих случаях поверхность приобретает избыточный заряд, который компенсируется ионами противоположного знака – на поверхности раздела фаз возникает ДЭС. Первый способ образования ДЭС называют адсорбционным, второй – поверхностной диссоциацией (поверхностным растворением).

Рассмотрим адсорбционный путь образования ДЭС на примере адсорбции ионов на кристалле AgCl , образованном при взаимодействии растворов AgNO_3 и KCl :



причем одно из реагирующих веществ (например, KCl) взято в избытке.

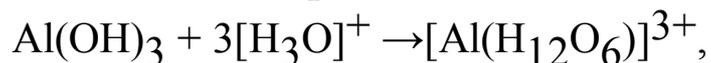
Образующиеся кристаллы труднорастворимого соединения находятся в растворе, содержащем ионы K^+ , Cl^- и NO_3^- . При условии $\mu_{\text{Cl}^-}^{(\text{ж})} > \mu_{\text{Cl}^-}^{(\text{т})}$ (химический потенциал ионов Cl^- в жидкой фазе больше, чем в твердой) ионы Cl^- будут переходить из раствора в твердую фазу (адсорбироваться на поверхности кристаллов AgCl) до тех пор, пока на границе раздела фаз не возникнет необходимый для установления равновесия скачок потенциала. Поверхность кристалла приобретает при этом отрицательный заряд.

Согласно правилу адсорбции (правилу Фаянса-Панета) на кристалле адсорбируются ионы, образующие с его ионами труднорастворимые соединения и изоморфные с ним (т.е. ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку).

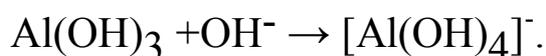
Оставшиеся в растворе ионы K^+ электростатически притягиваются к поверхности и восстанавливают нарушенную электронейтральность системы.

Очевидно, если реакцию между AgNO_3 и KCl проводить в избытке AgNO_3 , то на поверхности кристалла будут адсорбироваться ионы Ag^+ .

Примером образования ДЭС путем поверхностной диссоциации является ДЭС, возникающий на поверхности стекла в воде, за счет перехода в раствор ионов K^+ и Na^+ . Растворение материала поверхности и возникновение на ней ДЭС можно вызвать, добавив в раствор вещество, способное реагировать с поверхностью. Например, амфотерный гидроксид алюминия в присутствии кислоты заряжается положительно.



в щелочной среде его поверхность приобретает отрицательный заряд



Согласно современным представлениям, ДЭС – это образующийся на границе двух фаз тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных ионов противоположного заряда (потенциалоопределяющих ионов ПОИ и противоионов). ДЭС следует рассматривать как единую систему, в целом электронейтральную, так как сумма зарядов потенциалообразующих ионов (ПОИ) равна сумме зарядов противоионов. ПОИ, фиксированные на твердой поверхности, придают поверхности свой знак заряда и создают на ней поверхностный или ϕ_0 -потенциал (фи-потенциал). Знак ϕ_0 -потенциала совпадает со знаком ПОИ и его величина пропорциональна числу зарядов этих ионов на поверхности. С точки зрения термодинамики, ϕ_0 -потенциал равен работе переноса единичного заряда из бесконечно удаленной точки объема раствора на поверхность твердой фазы, т.е. представляет собой потенциал твердой поверхности.

Согласно предложенной Штерном модели строения ДЭС, внешняя обкладка ДЭС (слой противоионов), состоит из двух частей: плотной и диффузной (рис. 1).

Часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя так называемый слой Гельмгольца (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой, т.н. слой Гуи.

Второй потенциал, характеризующий ДЭС, называют электрокинетическим или ξ -потенциалом (дзетта-потенциалом). Он представляет собой электрический потенциал в двойном слое на границе между частицей, способной к движению в электрическом поле, и окружающей жидкостью. ξ -потенциал является потенциалом поверхности

скольжения. Однако в ДЭС точное расстояние от твердой поверхности до поверхности скольжения неизвестно. Поэтому приближенно можно принять, что поверхность скольжения проходит по границе между адсорбционным и диффузным слоем. Следовательно, ξ -потенциал близок, хотя и не совсем равен, адсорбционному потенциалу, φ_d -потенциалу на границе адсорбционного и диффузного слоев. Термодинамически ξ -потенциал можно определить как работу по переносу единичного заряда из бесконечно удаленного объема раствора на поверхность скольжения. Знак ξ -потенциала обычно совпадает со знаком φ_0 -потенциала. Величина ξ -потенциала непосредственно связана с числом противоионов в диффузном слое и изменяется пропорционально этому числу, т.е. с увеличением толщины диффузной части ДЭС ξ -потенциал повышается, при сжатии ДЭС – уменьшается.

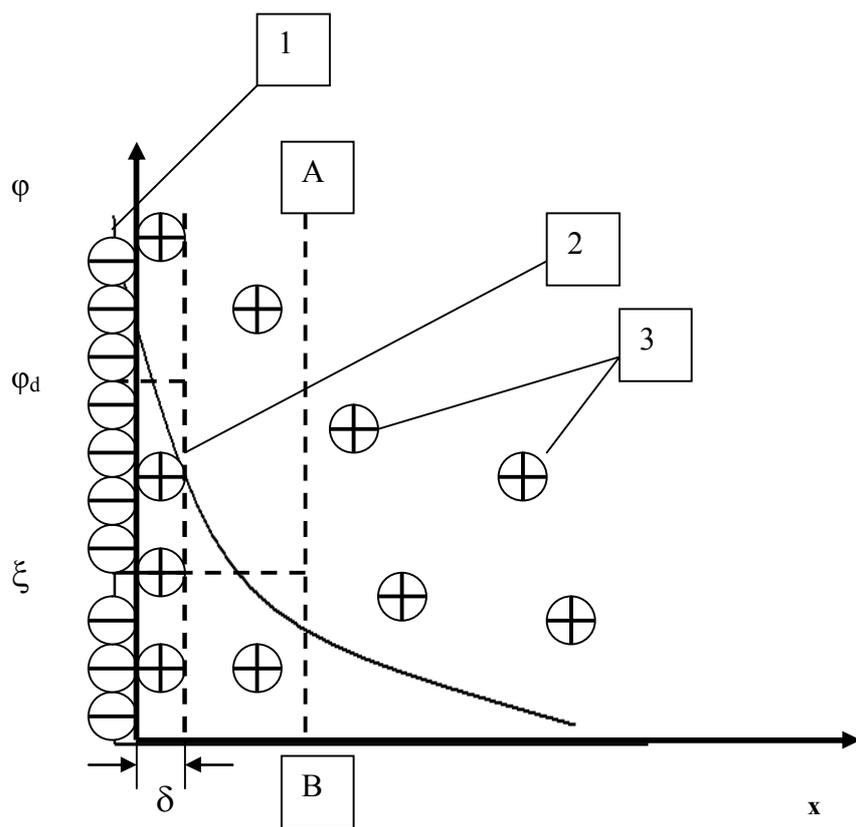


Рис. 1. Строение ДЭС по Штерну. 1 – слой потенциалопределяющих ионов (ПОИ). 2, 3 – противоионы в адсорбционном (2) и диффузном (3) слоях; δ – толщина адсорбционного слоя; АВ – граница скольжения; $\varphi_0, \varphi_d, \xi$ – термодинамический, адсорбционный и электрокинетический потенциалы, соответственно.

2. Электрокинетические явления

Если поместить золь в постоянное электрическое поле, то, как и в растворах электролитов, заряженные частицы будут двигаться к противоположно заряженным электродам: коллоидная частица с адсорбированными на ней ПОИ и противоионами – в одну сторону, противоионы диффузного слоя – в другую. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле относительно дисперсионной среды называется электрофорезом. Явление электрофореза можно наблюдать, поместив в U-образную трубку какой-либо окрашенный золь, на поверхность которого налит не смешивающийся с золем бесцветный электролит. Если опустить в электролит электроды и наложить разность потенциалов, то граница окрашенного золя в одном из колен трубки будет подниматься, а в другом – опускаться. Если поместить в U-образную трубку пористую перегородку (например, мелкий кварцевый песок) и заполнить ее водой, то при наложении разности потенциалов в одном колене будет наблюдаться подъем уровня жидкости, а в другом – опускание. Движение дисперсионной среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы называется электроосмосом. Явления электрофореза и электроосмоса получили общее название электрокинетических явлений первого рода.

Обратные электрофорезу и электроосмосу электрокинетические явления (т.н. электрокинетические явления второго рода) называются соответственно потенциал седиментации и потенциал протекания. Потенциал седиментации (эффект Дорна) – возникновение разности потенциалов при движении частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды. Потенциал протекания (эффект Квинке) – явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.

Таким образом, все электрокинетические явления связаны с относительным передвижением дисперсной фазы и дисперсионной среды, осуществляемым по границе скольжения. Их интенсивность определяется значением ξ -потенциала.

Рассмотрим передвижение отдельной частицы в постоянном электрическом поле (рис.2).

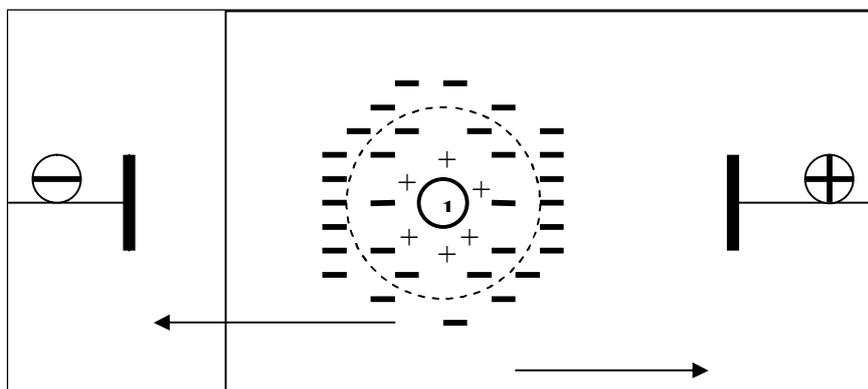


Рис.2. Схема возникновения электрофореза.

1- коллоидная частица; граница скольжения обозначена пунктирной линией. Верхняя стрелка показывает направление движения положительно заряженной частицы к отрицательному электроду, нижняя – направление движения противоионов диффузного слоя.

Относительность движения дисперсной фазы и дисперсионной среды определяется силами f_1 и f_2 . Сила f_1 возникает в результате взаимодействия избытка зарядов потенциалобразующего слоя по отношению к адсорбционному слою; она характеризует заряд диффузного слоя и направлена параллельно границе скольжения, противодействуя силе трения. Сила f_1 определяется по формуле:

$$f_1 = Eq, \quad (1)$$

где E – напряженность или градиент внешнего поля, q – плотность заряда поверхности.

Сила f_2 определяет трение жидкости при ее перемещении

-20-

$$f_2 = \eta v/h, \quad (2)$$

где η – коэффициент трения (вязкость) жидкости, v – скорость движения жидкости, h – расстояние (зазор) между заряженными частицами.

При установившемся движении эти силы равны, т.е.

$$Eq = \eta v/h \quad \text{или} \quad v = qhE/\eta. \quad (3)$$

Формула (3) определяет скорость взаимного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды. Удельный заряд можно связать с ξ -потенциалом:

$$q = \varepsilon_a \xi/h. \quad (4)$$

Подставляя равенство (4) в формулу (3), получим

$$v = \varepsilon_a \xi E/\eta. \quad (5)$$

Скорость движения в расчете на единицу напряженности электрического поля называют электрофоретической подвижностью, которая определяется по формуле:

$$v_E = v/E = \varepsilon_a \xi / \eta K, \quad (6)$$

где v – скорость электрофореза, м/с; v_E – электрофоретическая подвижность, м²/сВ; K – коэффициент, зависящий от формы частиц; ξ – дзетта-потенциал, В; E – напряженность или градиент внешнего электрического поля, В/м.

Коэффициент K учитывает форму частиц и их ориентацию в электрическом поле. Для шарообразных частиц коэффициент K равен 1/5-6 (в зависимости от конструкции прибора), для цилиндрических, ориентированных вдоль силовых линий внешнего электрического поля – 1.

Абсолютная диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon_a = \varepsilon \varepsilon_0$, где ε – относительная диэлектрическая проницаемость; ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, или диэлектрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ К²/Нм² ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

С учетом значения абсолютной диэлектрической проницаемости, формулы (5), (6) можно представить в виде

$$v = \varepsilon \varepsilon_0 \xi E / \eta K \quad (7)$$

или, решив относительно величины ξ – потенциала,

$$\xi = \eta v K / \varepsilon \varepsilon_0 E. \quad (8)$$

Экспериментально найденные значения подвижностей часто оказываются меньше расчетных. Несовпадение этих величин объясняется в основном тем, что теория Гельмгольца – Смолуховского не учитывает два явления: релаксационный эффект и электрофоретическое торможение. Первый из этих эффектов вызывается нарушением симметрии диффузного слоя вокруг частицы при ее движении в электрическом поле. Второй эффект обусловлен добавочным трением электрической природы при движении частиц и противоионов в противоположные стороны.

Экспериментальная часть

Лабораторная работа «Исследование электрофореза гидрофобных золь»

Цель работы: определение электрокинетического потенциала золя гидроксида железа методом электрофореза.

Изучать количественно электрофорез можно двумя способами: 1) наблюдая скорость передвижения границы коллоидный раствор – боковая жидкость (чтобы избежать поляризации электродов, перезарядки и коагуляции коллоидных частиц у электродов и других побочных процессов при количественных измерениях, электроды, подводящие ток, погружают не в золь, а в жидкость, непосредственно граничащую с золем; эта жидкость носит название боковой жидкости); 2) наблюдая за движением частиц в ультрамикроскоп или микроскоп, смотря по тому, из каких частиц состоит дисперсная система.

Для изучения электрофореза по методу наблюдения за передвигающейся границей применяется прибор, который представляет собой широкую U – образную трубку, к которой припаяна, снабженная краном узкая трубка с воронкой, служащая для заполнения прибора исследуемым золем (рис.3). Перед началом работы прибор очень тщательно промывают дистиллированной водой, чтобы избежать коагуляции золя. В узкую трубку прибора через воронку наливают золь

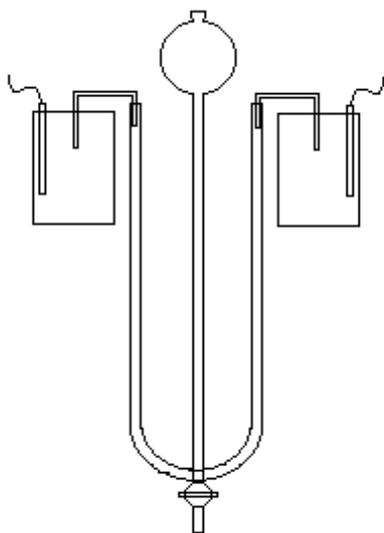


Рис.3

гидроксида железа. Слегка открыв кран, заполняют его просвет золем, чтобы в просвете не осталось пузырьков воздуха и, чтобы золь не попал в нижнюю часть U – образной трубки. Кран закрывают. В U- образную трубку наливают

$\frac{1}{4}$ часть объема трубки раствор KCl 0,001 н. В пробирки с раствором CuSO₄ погружают зачищенные наждачной бумагой медные электроды. Вставляют сифоны (П – образные стеклянные трубки, заполненные агар-агаром) для соединения электродов с боковой жидкостью. Затем осторожно, приоткрыв кран, очень медленно вводят в U – образную трубку золь.

В качестве источника постоянного тока используется выпрямитель. Во время опыта по вольтметру необходимо следить за постоянством напряжения. Перед включением тока отмечают границу золь – боковая жидкость (по линейке и на листке бумаги, помещенном за электрофоретической трубкой). Включают ток и наблюдают за движением окрашенной границы, производя измерения пройденного пути через каждые 10-15 минут. Делают 3-4 измерения. Выключают ток и, не вынимая электродов и сифонов, измеряют нитью расстояние между границами раствора серноокислой меди в правой и левой боковых трубках по всей длине прибора. Измеряют длину нити линейкой – это расстояние между электродами L. Разбирают прибор (вынимают электроды и сифоны), выливают золь и ополаскивают прибор дистиллированной водой.

Результаты записывают в таблицу по следующей форме: Напряжение U, (В); расстояние между электродами L, (м); напряженность E, В/м.

Время t, с	Расстояние, пройденное золев S, м	Скорость электрофореза v, м/с	Электрофоретическая подвижность, v_E м ² /сВ	Электрокинетический потенциал ξ , В

Вычисляют и вносят в таблицу следующие данные: напряженность поля (градиент потенциала $E = U/L$; скорость электрофореза $v = S/t$; электрофоретическую подвижность $v_E = v/E$; величину электрокинетического потенциала $\xi = \eta v K / \epsilon \epsilon_0$, В, здесь $\eta = 10^{-3}$ Па·с – вязкость среды, принимается равной вязкости воды, $\epsilon = 80,1$ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ К²/Нм² ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м) – электрическая постоянная, вводится для получения результатов в единицах измерения СИ. K – коэффициент формы.

В отчете необходимо привести:

1. Рисунок прибора, поясняющий сущность метода изучения электрофореза.
2. Таблицу со всеми результатами.
3. Формулу мицеллы золя. Золь гидроксида железа (III) получен гидролизом хлорида железа (III).
4. Знак коллоидной частицы и ξ -потенциала, направление движения частиц золя в постоянном электрическом поле.

Контрольные вопросы.

1. Каковы причины, приводящие к появлению скачка потенциалов на границе раздела фаз?
2. Какие возможные пути образования ДЭС Вы знаете? Приведите примеры.
3. Может ли одна и та же поверхность иметь как положительный, так и отрицательный заряд? Отчего это зависит?
4. Чем определяется скачок φ_0 - потенциала? Дайте определение φ_0 - потенциала.
5. В чем заключается сущность теории строения ДЭС по Штерну?
6. Чем различаются противоионы адсорбционного и диффузного слоев?
7. Дайте определение ξ – потенциала. В чем состоит отличие ξ – потенциала от φ_0 - потенциала?
8. Какие факторы влияют на величину ξ – потенциала?
9. В чем заключается сущность электрокинетических явлений? Какие электрокинетические явления Вы знаете?
10. Чем отличается электрофорез от электролиза?
11. Как экспериментально определяют величину ξ – потенциала?
12. Что такое электрофоретическая подвижность?
13. В каких пределах лежит экспериментально определяемое значение ξ – потенциала? Чем обусловлены нижний и верхний предел ξ – потенциала?
14. В чем заключается сущность явлений релаксационного эффекта и электрофоретического торможения?
15. Выведите размерность ξ – потенциала.

УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1. Агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем

Под агрегативной устойчивостью лиофобной Д.С. понимают её способность противостоять процессам, приводящим к изменению размеров частиц дисперсной фазы в результате их слияния (коалесценция), переноса вещества между ними (изотермическая перегонка) или объединения в более или менее рыхлые агрегаты (коагуляция). Устойчивость Д.С. характеризуется временем её жизни в практически неизменном состоянии. Агрегативная устойчивость лиофобных Д.С. может иметь как термодинамическую, так и кинетическую природу.

Выделяют следующие факторы, способствующие устойчивости дисперсных систем.

1. Электростатическое отталкивание диффузных частей двойных электрических слоёв (электростатическая составляющая расклинивающего давления).
2. Лиофилизация поверхности за счёт адсорбции ПАВ.
3. Эффективная упругость плёнок с адсорбционными слоями ПАВ (эффекты Гиббса и Марангони-Гиббса).
4. Энтропийный фактор, проявляющийся в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объёму системы под действием теплового движения.
5. Вязкое сопротивление прослойки среды, препятствующее её утоньшению.
6. Структурно-механический барьер по Ребиндеру, связанный с тем, что на разрушение плёнок, образующихся на поверхности частиц и обладающих упругостью и механической прочностью, требуется энергия и время.
7. Смешанный фактор – агрегативная устойчивость обеспечивается действием нескольких факторов одновременно.

Особенности устойчивости и разрушения Д.С. (относительная роль различных факторов стабилизации) связаны с фазовым состоянием дисперсной фазы и дисперсионной среды.

1. Аэрозоли – Д.С. с газовой дисперсионной средой и твёрдой или жидкой дисперсной фазой принципиально лиофобны и не могут быть стабилизированы эффективным образом. Их устойчивость имеет кинетический характер.

2. Пены – Д.С. с газовой дисперсной фазой в жидкой дисперсионной среде – также относятся к типичным лиофобным системам. Однако их устойчивость по своей природе коренным образом отличается от устойчивости аэрозолей. Все выше перечисленные факторы устойчивости могут играть весьма существенную роль, причём соотношение между ними зависит от природы пенообразователя, концентрации пены, её возраста, преобладающего механизма разрушения.

3. Эмульсии – Д.С., состоящие из двух жидких фаз. Устойчивость эмульсий и механизм их разрушения в значительной мере зависят от концентрации дисперсной фазы. Разбавленные эмульсии могут быть стабилизированы за счёт образования на поверхности капель двойных электрических слоёв. Концентрированные эмульсии обладают устойчивостью лишь при наличии толстой структурированной адсорбционной оболочки, предельно сольватированной со стороны дисперсионной среды; такая оболочка механически препятствует слиянию капель. Высококонцентрированные эмульсии – структурированные Д.С. с ярко выраженными твёрдообразными свойствами.

4. Суспензии и золи – Д.С. с твёрдой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой – при малых концентрациях дисперсной фазы могут быть агрегативно устойчивы за счёт перекрывания диффузных частей двойных электрических слоёв.

2. Основы современной теории устойчивости дисперсных систем (ДЛФО)

Основные положения современной теории устойчивости Д.С. были изложены в работах Дерягина и Ландау в 1937-1941 гг. Несколько позднее и независимо от них к аналогичным выводам пришли голландские физико-химики Фервей и Овербек. В честь этих учёных она названа ДЛФО. Согласно теории ДЛФО между частицами дисперсной фазы действуют силы молекулярного притяжения и силы отталкивания. Баланс этих сил (энергий) определяет результат встречи двух частиц дисперсной фазы.

Взаимодействие двух частиц дисперсной фазы можно охарактеризовать с помощью потенциальных кривых – зависимостей суммарной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними (рис.1).

Наиболее значимой составляющей молекулярных сил притяжения являются дисперсионные взаимодействия. Гамакер, основываясь на представлениях об аддитивности и ненасыщаемости дисперсионных сил, показал, что энергия молекулярного притяжения двух тел, представляющих собой плоские параллельные полубесконечные пластины, находящиеся на небольших расстояниях друг от друга ($h < 5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$), может быть рассчитана по уравнению:

$$U_m = -\frac{A}{12\pi h^2}, \quad (1)$$

где A – константа Гамакера, связанная с константой Ван-дер-Ваальса B соотношением

$$A = \frac{\pi^2 N^2 B}{V_m^2}, \quad (2)$$

здесь N – постоянная Авогадро; V_m – молярный объём.

Для перехода от энергии взаимодействия пластин к энергии взаимодействия искривлённых поверхностей (сферических частиц) пользуются соотношением, выведенным

Дерягиным:

$$U^S = \pi r \int_h^\infty U(h) dh, \quad (3)$$

где U^S – энергия взаимодействия сферических частиц радиуса r ; $U(h)$ – функция, описывающая взаимодействие плоских единичных поверхностей.

Интегрируя уравнение (3), получают выражения для энергии молекулярного притяжения U_m^S сферических частиц радиуса r :

$$\text{для } h < 5 \cdot 10^{-8} \text{ м: } \quad U_m^S = -\frac{Ar}{12h} \quad (4)$$

$$\text{для } h > 5 \cdot 10^{-8} \text{ м:} \quad U_m^S = -\frac{A\pi r}{2h^2}. \quad (5)$$

Подставляя в уравнение (4) уравнение (1), получим

$$U_m^S = \pi r h U_m. \quad (6)$$

Сила притяжения двух сферических частиц

$$F_m^S = \frac{U_m^S}{h} = \frac{Ar}{12h^2} = \pi r U_m. \quad (7)$$

Сила отталкивания (положительное расклинивающее давление по Дерягину) складывается из двух составляющих: электростатической и структурной (или сольватационной):

$$P = P_{эл.} + P_{стр.}. \quad (8)$$

Их действие обусловлено наличием двух факторов агрегативной устойчивости: электростатического, связанного с электростатическим отталкиванием ДЭС, возникающем при их перекрывании (при $h < 2r$), и структурного (или сольватационного), обусловленного наличием сольватных и адсорбционно-сольватных слоев, имеющих на поверхности частиц дисперсной фазы. Для типичных гидрофобных золь можно принять, что

$$P_{эл.} \gg P_{стр.}. \quad (9)$$

Теория ДЛФО даёт для расчёта энергии электростатического отталкивания следующие зависимости:

1) плоские слабо заряжённые поверхности

2) ($\varphi_0 < 25 \text{ мВ}$)

$$U_{эл.} = 2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_0\alpha e^{-\alpha h} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right]; \quad (10)$$

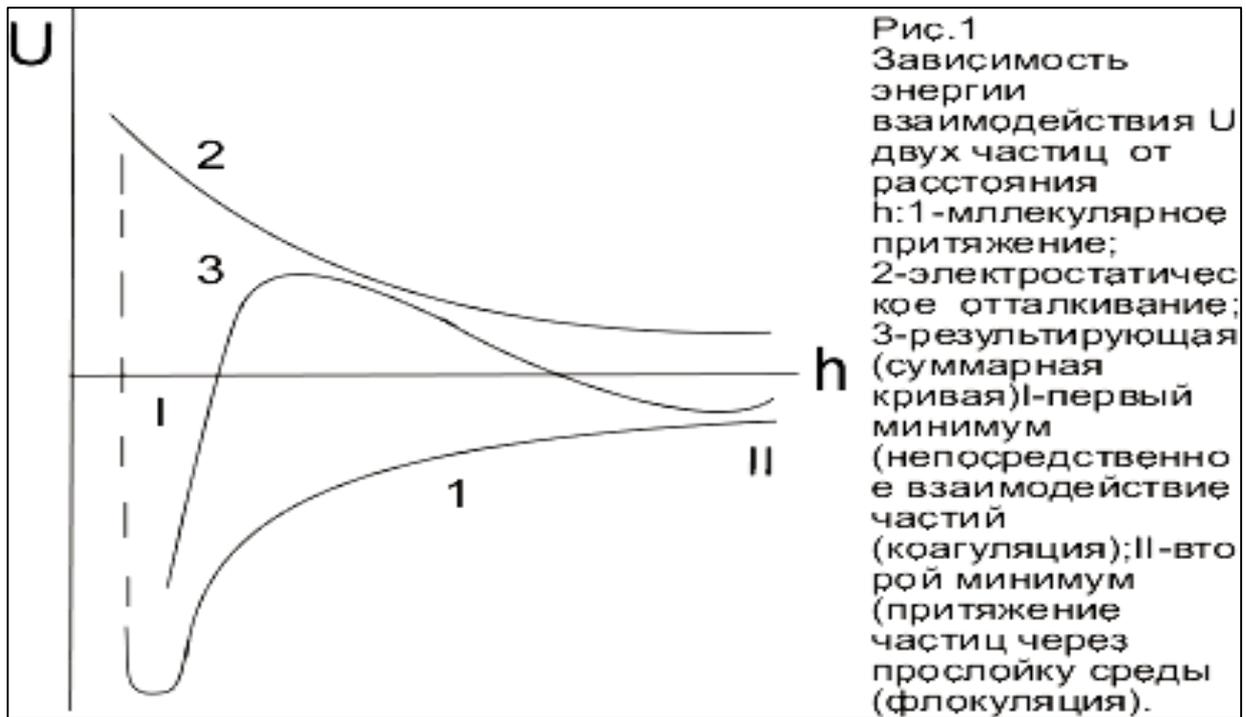
3) сферические слабо заряжённые частицы радиуса r ($\varphi_0 < 25 \text{ мВ}$)

$$U_{эл.}^S = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r \varphi_0 \ln(1 + e^{-\alpha h}) [\text{Дж}]; \quad (11)$$

4) сферические сильно заряжённые частицы ($\varphi_0 > 80 \text{ мВ}$)

$$U_m^S = 32\pi\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{kT}{Ze} \right)^2 e^{-h\alpha} [\text{Дж}]. \quad (12)$$

Таким образом, энергия отталкивания между заряжёнными частицами убывает с расстоянием по экспоненциальному закону, а энергия притяжения обратно пропорционально (квадрату расстояния (для $h > 5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$) и расстоянию в первой степени (для $h < 5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$). Это приводит к тому, что суммарная энергия взаимодействия частиц отрицательна на близких и дальних расстояниях (преобладает энергия притяжения) и может быть положительна (преобладает энергия отталкивания) на средних расстояниях (рис. 1).



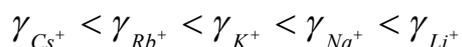
Максимум на кривой отвечает потенциальному барьеру, который необходимо преодолеть частицам для их дальнейшего сближения. Высота барьера зависит от величины ξ -потенциала коллоидной частицы. Первый минимум I соответствует непосредственному соприкосновению частиц (коагуляция), второй II – притяжению частиц, между которыми имеются прослойки среды. Понятно, что чем выше высота потенциального барьера (больше величина ξ -потенциала), тем выше агрегативная устойчивость Д.С., и все факторы, вызывающие уменьшение высоты барьера (уменьшение ξ -потенциала), будут приводить к потере агрегативной устойчивости и в конечном результате к коагуляции.

3. Электролитная коагуляция зелей

Коагуляция лиофобных зелей может происходить в результате различных внешних воздействий, например при механическом воздействии (ультразвука), действии электрического поля, при нагревании и замораживании системы, при сильном разбавлении или концентрировании. Наибольший интерес представляет коагуляция зелей под действием электролитов.

При изучении коагуляции зелей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей, которые известны под названием правил коагуляции:

1. Коагуляцию может вызвать любой электролит.
2. Коагулирующим действием обладает не весь электролит в целом, а только тот ион, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, т.е. одинаков по знаку со знаком заряда противоионов.
3. При добавлении электролита к золю коагуляция наступает не сразу, а только при достижении определённой концентрации. Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию, получила название порога коагуляции. Она обычно обозначается греческой буквой γ и выражается в $\text{моль}/\text{м}^3$ ($\text{моль}/\text{л}$ или $\text{ммоль}/\text{л}$). Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью.
4. Коагуляция наступает не в изоэлектрическом состоянии золя (когда $\xi = 0$), а при достижении некоего критического значения ξ -потенциала. Для многих лиофобных систем $\xi_{кр} = 0,03В$.
5. Величина порога коагуляции зависит от заряда иона-коагулятора, причём, чем выше заряд иона, тем ниже величина порога коагуляции. Значения порогов коагуляции для одно-, двух- и трёхзарядных ионов примерно обратно пропорциональны 6-й степени их зарядности – правило Шульце-Гарди, или правило значности.
6. Коагулирующая способность катионов и анионов одинакового заряда возрастает по мере уменьшения радиуса сольватированного (для водных растворов гидратированного) иона. Например, для катионов щелочных металлов получен ряд:

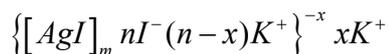


7. Коагулирующая способность многих органических ионов выше коагулирующей способности неорганических ионов.
8. Для многозарядных ионов может наблюдаться явление неправильных рядов, заключающееся в том, что

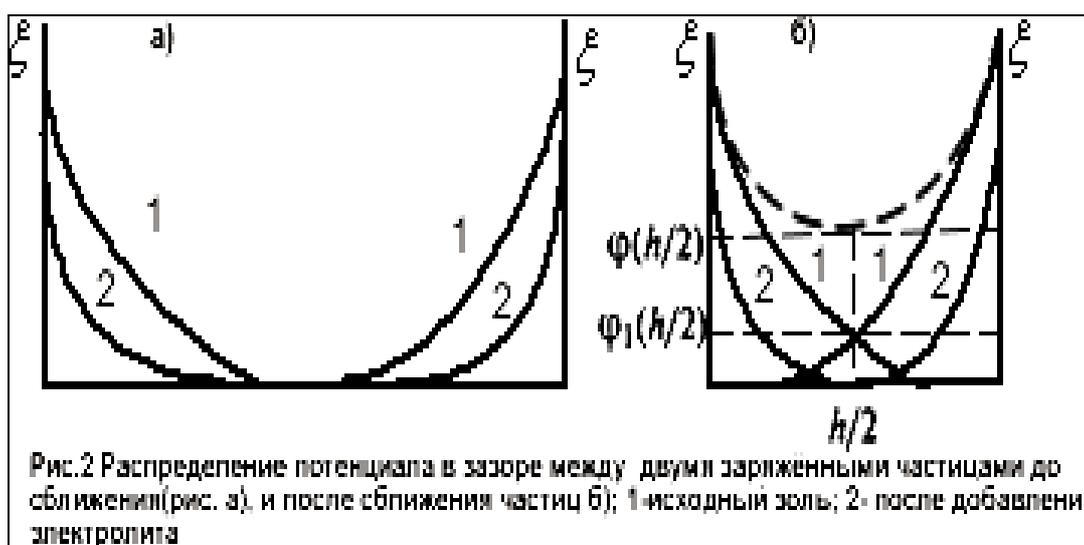
9. коагуляция наблюдается лишь при концентрациях намного превышающих величину критического порога коагуляции, вычисленного в соответствии с правилом Шульце-Гарди.

Теория ДЛФО и знание механизма действия электролитов на строение двойного электрического слоя (ДЭС) позволяют объяснить все отмеченные закономерности.

Разберём коагуляцию золь электролитами на примере золь AgI, частицы которого заряжены отрицательно. Мицелла золь имеет следующее строение



где $[AgI]_m$ - агрегат, состоящий из m молекул AgI; n - число потенциалопределяющих ионов I^- ; $(n-x)$ и x - число противоионов K^+ в адсорбционном и диффузном слоях $n > (n-x)$ - частица заряжена отрицательно. При рассмотрении влияния электролитов на строение ДЭС и агрегативную устойчивость золь можно считать, что заряд частицы (в нашем примере - « x ») пропорционален величине ξ -потенциала. Чем меньше величина $(n-x)$, т.е. чем меньше число противоионов в адсорбционном слое, тем выше значение ξ -потенциала и больше толщина диффузного слоя. Когда частицы находятся на расстояниях, больших по сравнению с толщиной ДЭС ($>10^{-7}$ м), их сближению ничего не препятствует. Однако при сближении заряженных частиц до расстояний, соизмеримых с толщиной ионной атмосферы $\delta = 1/\kappa$ происходит перекрывание диффузных частей ДЭС и в центре зазора появляется минимум потенциала (рис.2).



Так возникает электростатическая составляющая расклинивающего давления. Понятно, что чем больше толщина ДЭС, тем на больших

расстояниях наступает перекрывание диффузионных слоёв, и чем больше величина ξ -потенциала, тем больше значение $\varphi(h/2)$ в зазоре между частицами и следовательно, выше потенциальный барьер на кривой $U = f(h)$ (рис.1).

Если высота барьера больше кинетической энергии самых быстрых частиц, то они не смогут подойти друг к другу ближе и слипнуться – ДЭС будет агрегативно устойчива. Необходимое для этого значение потенциального барьера, рассчитанное из теоретических соображений должно быть более $15 \div 20kT$, что соответствует величине ξ -потенциала около 100 мВ. При добавлении индифферентного электролита (например KNO_3) концентрация противоионов K^+ в объёме возрастает и противоионы из диффузного слоя начинают переходить в адсорбционный. Это приводит к сжатию ДЭС и снижению ξ -потенциала (кривые 2, рис 2). Электростатическое отталкивание будет проявляться уже на меньших расстояниях и частично смогут подойти к друг другу. При снижении ξ -потенциала до 30 мВ высота потенциального барьера снижается до нескольких kT и часть частиц может преодолевать этот барьер и приблизиться к друг другу на расстояние 10^{-8} - 10^{-10} м, где преобладают силы молекулярного взаимодействия (минимум 1, рис.1) и происходит коагуляция. Это так называемая медленная коагуляция, поскольку коагулируют только самые быстрые частицы. Дальнейшее добавление электролита приводит к ещё большему сжатию ДЭС и падение ξ -потенциала до нуля. При этом потенциальный барьер в зазоре исчезает и каждое столкновение частиц приводит к коагуляции – это быстрая коагуляция (рис.3).

Уравнение для порога быстрой коагуляции выводится на основании следующих условий:

$$\left. \begin{aligned} U_{эл.} + (-U_m) &= 0 \\ \frac{dU}{dh} &= 0 \end{aligned} \right\} . \quad (13)$$

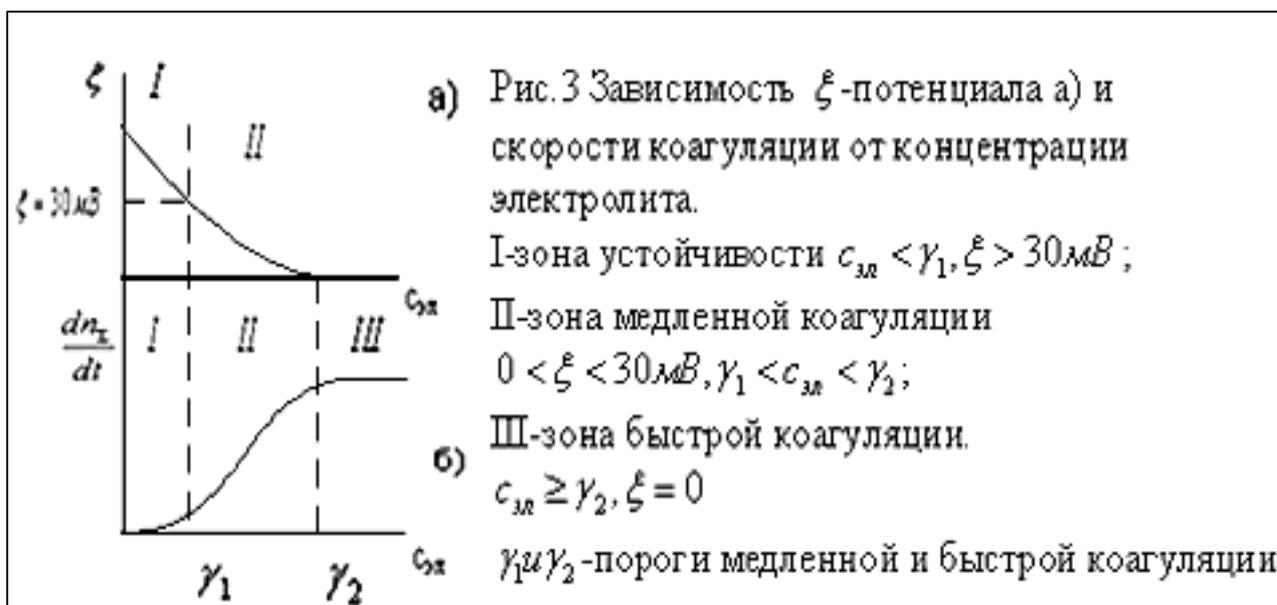
Решение системы уравнений для сильно заряженных частиц даёт следующее выражение для порога быстрой коагуляции

$$\gamma = \text{const} / Z^6, \quad (14)$$

где Z -заряд иона-коагулятора.

При $\xi = 0$ формула мицеллы имеет вид

$$\{ [AgI]_m nI^- nK^+ \}^0 .$$

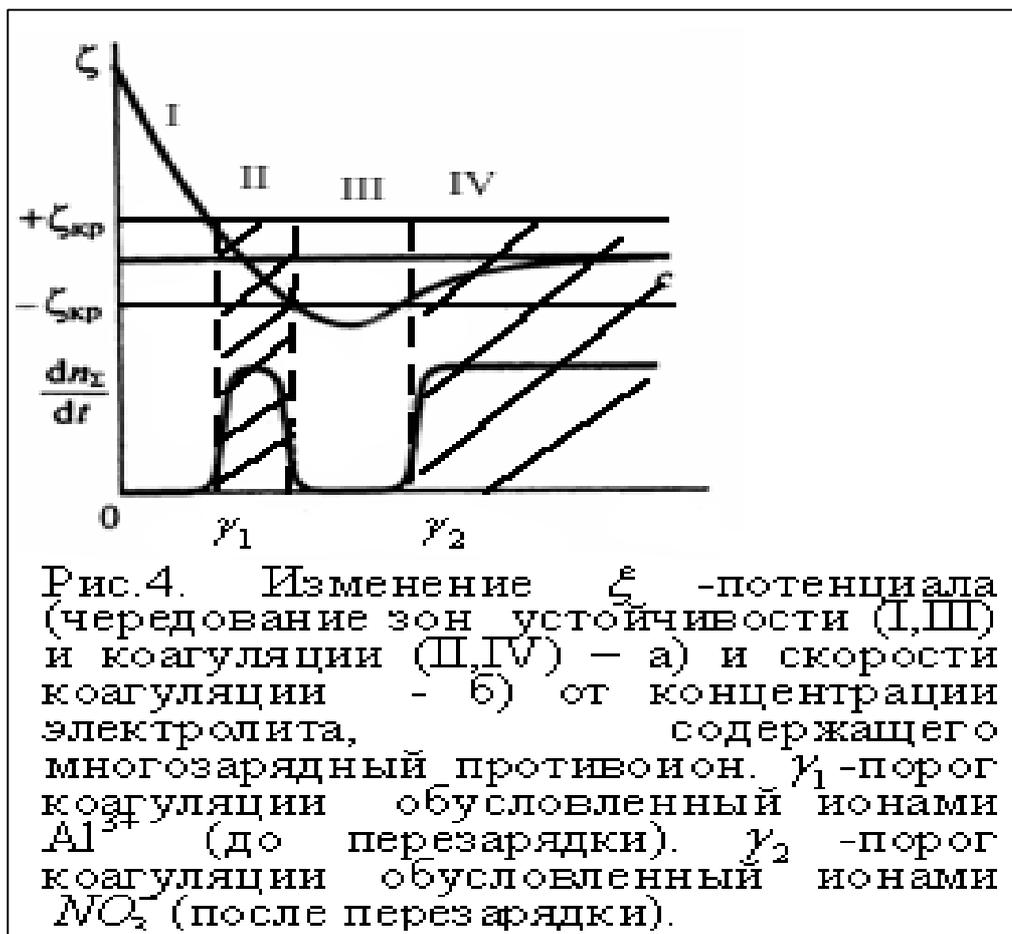


Если в золь вводить электролит, содержащий не катионы K^+ , а какие-либо другие катионы, то наряду с сжатием ДЭС будет проходить обмен между противоионами мицеллы и катионами прибавляемого электролита. Способность ионов входить в адсорбционную часть ДЭС определяется их адсорбционным потенциалом, который зависит от заряда иона и его радиуса. Чем сильнее ион сжимает ДЭС, тем большей адсорбционной способностью он обладает, тем выше его коагулирующая способность. Рассмотренный вид коагуляции носит название концентрационной коагуляции, поскольку причиной коагуляции является увеличение концентрации противоионов и уменьшения заряда поверхности здесь не происходит.

При добавлении к золю неиндифферентного электролита, в случае, когда ионы, входящие в кристаллическую решётку агрегата, имеют знак противоположный ПОИ, происходит нейтрализационная коагуляция, обусловленная снижением заряда (потенциала) поверхности. Так, при добавлении к золю AgI с отрицательно заряжёнными частицами электролита $AgNO_3$ произойдёт связывание ПОИ I^- с ионами Ag^+ с образованием дополнительного числа молекул AgI . В системе не будет ионов, способных адсорбироваться на поверхности частиц, и поверхность станет электронейтральной. При столкновении таких частиц произойдёт коагуляция. Помимо неиндифферентных электролитов, коагуляцию по нейтрализационному механизму может вызвать любой противоион, образующий с ПОИ нерастворимое соединение. Для полной нейтрализационной коагуляции неиндифферентный электролит должен быть добавлен в строго эквивалентном количестве.

При введении в систему электролита с многозарядным противоионом (для отрицательно заряженного золя AgI – это $Al(NO_3)_3, Ti(NO_3)_3, V(NO_3)_5$)

возможна перезарядка коллоидной частицы со сменой знака ξ -потенциала. Это приводит чередованию зон устойчивости и коагуляции (рис. 4).



Второй порог коагуляции существенно превышает значение, предсказываемое правилом Шульце-Гарди. Так как, при первых исследованиях этого явления первоначальная область коагуляции не была замечена, это явление получило название неправильных рядов.

Экспериментальная часть

Лабораторная работа «Коагуляция золя гидроксида железа (III) электролитами»

Цель работы: ознакомиться с визуальным методом определения порога коагуляции; изучить влияние заряда и радиуса ионов на порог коагуляции.

В визуальном методе исследования порог коагуляции определяют по помутнению золя в данный промежуток времени при сопоставлении контрольной и исследуемой пробирок. В соответствующих таблицах отмечают значение коагуляции знаком плюс, отсутствие коагуляции знаком минус.

Перед началом работы пробирки и пипетки необходимо тщательно вымыть и сполоснуть дистиллированной водой.

Порог коагуляции определяют при добавлении к золю гидроксида железа (III) солей KCl , KI , K_2SO_4 и $K_3[Fe(CN)_6]$.

Для определения порога коагуляции золя $Fe(OH)_3$ электролитами KCl и KI в две пробирки наливают по 2 мл золя и по каплям добавляют 2 н раствор исследуемой соли. Отмечают при каком минимальном количестве соли наступает коагуляция. Объём одной капли принимают равным 0,05 мл.

Порог коагуляции рассчитывают по формуле:

$$\gamma = \frac{C_{эл.} V_{эл.}}{V_з. + V_{эл.}}, \quad (1)$$

где $V_з.$ – объём золя; $C_{эл.}$, $V_{эл.}$ – концентрация и объём электролита соответственно.

Для солей K_2SO_4 и $K_3[Fe(CN)_6]$ порог коагуляции определяют следующим образом. Берут одиннадцать одинаковых пробирок в шесть из которых наливают по 2 мл золя, в оставшихся пяти пробирках готовят растворы исследуемой соли с убывающей концентрацией путём разбавления исходного раствора водой с соотношением соль:вода равным 1:1, 1:2, 1:4, 1:8, 1:16. В пять пробирок с золем добавляют по 1 мл раствора соли с соответствующим разбавлением и перемешивают встряхиванием. В шестую пробирку с золем добавляют 1 мл дистиллированной воды (контрольный опыт). Пробирки располагают в штативе в ряд последовательно, переходя от раствора с высокой концентрацией соли к низкой, т.е. пять пробирок с золем ставят в первый ряд, а растворы соли – во второй. Через пять минут определяют, где произошла коагуляция: выпадение осадка или помутнение раствора путём сравнения цвета раствора в контрольной и исследуемой пробирках. Отмечают в таблице знаком плюс (+)

растворы солей, для которых произошла коагуляция и знаком минус (-) её отсутствие. Затем тщательно моют пробирки (контрольный опыт оставить!) и готовят вторую серию разбавлений так, чтобы исследуемые концентрации находились в промежутке между концентрациями, где произошла коагуляция и где она не наступила. Порог коагуляции определяют аналогично предыдущему опыту.

Для получения более точного значения порога коагуляции проводят третью серию разбавлений.

Результаты наблюдений записывают в таблицу.

Разберём пример на определение и вычисление порога коагуляции.

Пусть для электролита K_2SO_4 в первой серии разбавлений коагуляция наблюдалась при добавлении к 2 мл исследуемого золь 1 мл раствора соли с разбавлениями 1:1, 1:2, 1:4 и 1:8 и отсутствовала для разбавления 1:16. Отмечают в таблице знаком плюс (+) наличие коагуляции, знаком минус (-) её отсутствие (см. таблицу).

Таблица

Электролит K_2SO_4 , 0,005н	Первая серия разбавлений				
	1:1	1:2	1:4	1:8	1:16
	+	+	+	+	-
	Вторая серия разбавлений				
	1:8	1:10	1:12	1:14	1:16
	+	-	-	-	-
	Третья серия разбавлений				
	1:8	1:8,5	1:9	1:9,5	1:10
	+	+	-	-	-

Из результатов первой серии разбавлений следует, что порог коагуляции находится в промежутке между разбавлениями 1:8 и 1:16. Оставляют пробирки с растворами этих солей (они могут понадобиться при повторении опыта в случае необходимости) и готовят вторую серию разбавлений: 1:10, 1:12, и 1:14 (см. табл.). Добавляют к 2 мл золь по 1 мл раствора соли с соответствующими разбавлениями и определяют наличие и отсутствие коагуляции аналогично первому опыту. Пусть во второй серии разбавлений коагуляция наблюдалась для разбавления 1:8 и отсутствовала для разбавления 1:10. Следовательно, в третьей серии разбавлений необходимо приготовить растворы солей с разбавлениями от 1:8 до 1:10 (см. табл.). Допустим, что в этой серии эксперимента коагуляция отмечалась при разбавлении 1:8,5 – её и принимают за порог коагуляции.

При вычислении порога коагуляции для электролитов K_2SO_4 и $K_3[Fe(CN)_6]$ необходимо учесть изменение концентрации соли при разбавлении и при смешении с золей:

$$\gamma = \frac{C_{эл.} \cdot V_{эл.}}{(V_{з.} + V_{эл.})(1+n)}, \quad (2)$$

где n – максимальный объём воды, добавленный к 1 мл исходного раствора электролита, при котором наблюдалась коагуляция (номер разбавления в третьей серии, где ещё наблюдалось помутнение раствора). (В рассматриваемом примере $C_{эл.}=0,005$ н; $V_{эл.}=1$ мл; $V_{з.}=2$ мл; $n=8,5$)

$$\gamma = \frac{0,005 \cdot 1}{(2+1)(1+8,5)} = 1,96 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 1,96 \cdot 10^{-1} \text{ ммоль/л}$$

Вычислив отношение порогов коагуляции для исследуемых электролитов, определяют относительную коагулирующую способность ионов.

В отчёте необходимо привести.

1. Определение терминов коагуляция и порог коагуляции.
2. Сущность визуального метода определения порога коагуляции.
3. Экспериментальные данные: объёмы электролитов, вызвавших коагуляцию (число капель и мл) для KCl и KI заполненные таблицы для K_2SO_4 и $K_3[Fe(CN)_6]$.
4. Результаты вычислений: пороги коагуляции и относительная коагулирующая способность ионов.
5. Формулу мицеллы золя $Fe(OH)_3$.
6. Выводы: объяснение зависимости порога коагуляции от природы электролита с учётом строения мицеллы; необходимо указать, выполняются ли правила Шульце-Гарди и лиотропных рядов.

Контрольные вопросы

1. Назовите виды устойчивости дисперсных систем в соответствии с классификацией Пескова.
2. Как и почему изменяются агрегативная и седиментационная устойчивость Д.С. при увеличении степени дисперсности?
3. Какова роль теплового движения в седиментационной и агрегативной устойчивости?
4. Назовите факторы агрегативной устойчивости Д.С.
5. Дайте определение явлению коагуляция. Какие факторы могут вызвать коагуляцию?

6. В чём заключается сущность электролитной коагуляции?
7. Что такое порог коагуляции? Как влияет заряд и радиус иона-коагулятора на порог коагуляции?
8. Приведите и поясните график зависимости скорости коагуляции от концентрации электролита.
9. Что называют медленной и быстрой коагуляции? При каких значениях ξ -потенциала она наблюдается?
10. При изучении скорости коагуляции было установлено в одном случае $K_{\text{экс.}} < K_{\text{теор.}}$, в другом $K_{\text{экс.}} > K_{\text{теор.}}$. Как это можно объяснить? ($K_{\text{теор.}}$ - константа скорости быстрой коагуляции по Смолуховскому).
11. От чего зависит константа скорости быстрой коагуляции в соответствии с теорией Смолуховского?
12. В чём заключается различие между нейтрализационной и концентрационной коагуляцией золью электролитами? Приведите примеры.
13. В результате аварии на заводе в воду попали высокодисперсные частицы хлорида свинца. Какой из электролитов - $Al(NO_3)_3$ или K_3PO_4 , будет более экономичным коагулятором, если известно, что частицы заряжены отрицательно?
14. В чём заключается защитное действие и сенсбилизация?
15. Какие случаи коагуляции смесью электролитов Вы знаете?
16. Что такое гетерокоагуляция и гетероадагуляция?
17. Назовите эмпирические закономерности, обнаруженные при коагуляции золью электролитами.
18. В чём заключаются сущность явления неправильных рядов при коагуляции?
19. В чём состоит различие между ортокинетической и перикинетической коагуляцией.
20. Приведите примеры потенциальных кривых взаимодействия между частицами Д.С. с различной степенью устойчивости.
21. Каковы особенности коагуляции частиц в первом и втором минимумах в соответствии с теорией ДЛФО?
22. Как экспериментально определяют константу скорости коагуляции?
23. В чём заключаются правила Шульце-Гарди и Эйлера-Корфа? В каких видах коагуляции они выполняются?
24. Может ли электростатическая составляющая расклинивающего давления стать фактором дестабилизации, а молекулярная – фактором устойчивости?
25. Назовите процессы, которые могут приводить к потере агрегативной устойчивости Д.С.?

ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ С ОБЪЯСНЕНИЯМИ И ОТВЕТАМИ

1. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.

Установите соответствие между признаком, лежащим в основе классификации дисперсных систем (ДС), и названием ДС.

Признаки классификации:

- А. характер распределения фаз;
- Б. характер взаимодействия между частицами дисперсной фазы;
- В. размер частиц дисперсной фазы;
- Г. фракционный состав частиц дисперсной фазы;
- Д. характер взаимодействия дисперсных частиц с дисперсионной средой;
- Е. агрегатное состояние фазы и среды.

Название ДС:

- 1. ультрадисперсные, высокодисперсные и грубодисперсные;
- 2. монодисперсные и полидисперсные;
- 3. лиофобные и лиофильные;
- 4. свободнодисперсные и связнодисперсные;
- 5. золи, эмульсии, пены, аэрозоли;
- 6. континуальные и биконтинуальные.

Объяснение:

В зависимости от размера частиц дисперсной фазы d выделяют три группы ДС:

- 1. ультрадисперсные или наносистемы, $d=1-10$ нм;
- 2. высокодисперсные системы, $d=10$ нм-1 мкм;
- 3. грубодисперсные системы, $d=1-100$ мкм.

В зависимости от однородности размеров (фракционного состава) дисперсных частиц выделяют две группы ДС: 1) монодисперсные системы с частицами одинакового размера, 2) полидисперсные системы, в которых

размер частиц изменяется от минимального (d_{\min}) до максимального (d_{\max}). Отношение $d_{\max}/d_{\min} = \Pi$ называется степенью полидисперсности.

В зависимости от характера взаимодействия между частицами различают 1) свободнодисперсные системы и 2) связнодисперсные системы. В свободнодисперсных системах частицы находятся на больших расстояниях, не взаимодействуют друг с другом и представляют собой самостоятельные кинетические единицы. По молекулярно-кинетическим свойствам такие системы сходны с обычными растворами. В связнодисперсных системах большинство частиц контактируют друг с другом с образованием коллоидных структур различного типа. Механические и реологические свойства связнодисперсных систем резко отличаются от свойств свободнодисперсных систем.

По характеру взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой ДС классифицируют на лиофобные и лиофильные. Лиофобные системы отличаются слабым межмолекулярным взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды, поэтому удельная свободная поверхностная энергия границы раздела фаз достаточно велика ($\sigma=10-100$ мДж/м²) Такие системы самопроизвольно не образуются и агрегативно не устойчивы. В лиофильных системах межмолекулярное взаимодействие на границе раздела фаз достаточно сильное, поэтому межфазная поверхностная энергия мала - σ ниже 10^{-2} мДж/м². Примерами лиофильных ДС являются мицеллярные растворы ПАВ и критические микроэмульсии.

По характеру распределения фаз различают континуальные и биконтинуальные системы. В континуальных ДС дисперсионная среда представляет сплошную (континуальную) макроскопическую фазу- газ,

жидкость или твердое тело, в которой находятся частицы дисперсной фазы. В биконтинуальных системах дисперсионная среда состоит из сообщающихся друг с другом тонких прослоек (каналов), размеры которых малы и соответствуют размерам дисперсных частиц. В таких системах обе фазы являются дисперсными, причем дисперсная фаза является не дискретной (как в обычных ДС), а континуальной. Примером биконтинуальной системы является пористая среда с частицами и пораами дисперсных размеров.

В зависимости от агрегатного состояния фазы и среды различают:

- 1) аэрозоли - Т/Г (дым) и Ж/Г (туман). Здесь и далее в числителе агрегатное состояние фазы в знаменателе - среды.
- 2) золи (коллоидные растворы $d < 0.1$ мкм), суспензии ($d > 1$ мм); гели (биконтинуальные системы) - ДС типа Т/Ж;

- 3) эмульсии - Ж/Ж;
 - 4) пены Г/Ж;
 - 5) композитные материалы, минералы- Т/Т;
 - 6) пористые среды - Ж/Т;
 - 7) Г/Т - пористые среды, минералы и мембраны.
- Следовательно, правильный ответ - А6, Б4, В1, Г2, Д3, Е5.

2.

Коллоидные растворы в отраженном свете окрашиваются в ... цвет.

1. желтый;
2. красный;
3. зеленый;
4. голубой.

Объяснение:

При рассматривании коллоидных растворов в проходящем и отраженном свете наблюдается опалесценция –

различие окраски. Так, гидрозоль хлорида серебра, серы и канифоли в проходящем свете имеют желтоватый оттенок, а при наблюдении сбоку - голубоватый. Это объясняется тем, что красные и желтые лучи (длинноволновая часть спектра) рассеиваются слабо и проходят через золь, а фиолетовые и синие лучи (коротковолновая часть спектра) рассеиваются сильно.

Следовательно, правильный ответ – 4.

3.

Условиями выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера для коллоидных растворов являются (два ответа) ...

1. наличие в растворе светопоглощающих частиц только одного типа;
2. полидисперсность системы;
3. высокая концентрация дисперсных частиц;
4. монохроматичность излучения.

Объяснение:

Многие коллоидные растворы имеют яркую окраску, т.е. поглощают свет в определенной области спектра - золь всегда окрашен в цвет, дополнительный к поглощенному. Так, поглощая синюю часть спектра (435-480нм), золь оказывается окрашенным в красный цвет, при поглощении синевато-зеленой части (450-500нм) приобретает красную окраску. Оптические свойства коллоидных растворов, способных к поглощению света,

можно характеризовать по изменению интенсивности света при прохождении через раствор, используя уравнение Бугера- Ламберта-Бера:

$$I_{\text{пр}}=I_0e^{-klc} \quad (1.6.1)$$

или в логарифмической форме

$$\ln(I_0/I) = klc \quad (1.6.2).$$

Здесь I_0 и $I_{\text{пр}}$ - интенсивность падающего и прошедшего через раствор света, соответственно k - коэффициент поглощения, l -толщина слоя золя, c -концентрация золя. Величину $\ln(I_0/I)$ называют оптической плотностью или экстинкцией. При работе с монохроматическим светом обязательно указывают,

при какой длине волны была определена оптическая плотность. При изменении размера частиц длина волны поглощаемого света изменяется, следовательно, изменяется и окраска золя. Таким образом, условиями применимости закона Бугера-Ламберта-Бера к коллоидным частицам является монохроматичность излучения и присутствие в растворе коллоидных частиц только одного типа.

Следовательно, правильный ответ - 1 и 4.

4.

Механизм броуновского движения коллоидных частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде заключается в том, что ...

1. частицы дисперсной фазы движутся в поле тяжести;
2. частицы сталкиваются между собой и передают импульс в произвольном направлении;
3. молекулы дисперсионной среды сталкиваются с частицами и передают им импульс;
4. молекулы дисперсионной среды сталкиваются между собой и передают импульс частицам.

Объяснение:

Броуновское движение - беспорядочное, непрекращающееся движение частиц дисперсной фазы, вызываемое тепловым движением молекул дисперсионной среды. Молекулы дисперсионной среды (жидкости или газов) сталкиваются с частицами дисперсной фазы, в результате чего последняя получает огромное число ударов со всех сторон. Если частица имеет сравнительно большой размер, то число таких ударов со всех сторон велико. И результирующий импульс оказывается равным нулю. Такая частица не будет двигаться под действием теплового движения молекул. Частицы

меньшего размера получают меньшее число ударов от молекул дисперсионной среды, поэтому вероятность неравномерного распределения импульса увеличивается. Это происходит как вследствие неодинакового числа ударов с разных сторон, так и вследствие различной энергии молекул, сталкивающихся с частицей.

Следовательно, правильный ответ - 3.

5.

Мерой интенсивности броуновского движения коллоидных частиц является...

1. сумма всех смещений частицы по всем направлениям в единицу времени;
2. среднее арифметическое значение всех смещений;
3. среднее арифметическое значение проекций смещения на произвольно выбранную ось;
4. среднее арифметическое значение квадратов смещений частиц.

Объяснение:

Вследствие беспорядочности движения частиц необходимо усреднять не сами смещения или их проекции, а квадраты этих величин, так как смещения одинаковой величины, но противоположные по знаку равновероятны. Уравнение для определения среднеквадратичного смещения $\Delta x^2_{\text{ср}}$ шарообразной частицы выведено А. Эйнштейном и М. Смолуховским:

$$\Delta x^2_{\text{ср}} = RTt/3\pi\eta N_A, \quad (1.6.3)$$

где η -вязкость дисперсионной среды; r -радиус коллоидной частицы; N_A -число Авогадро; t - время наблюдения; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Следовательно, правильный ответ - 4.

6.

Осмотическое давление коллоидных растворов по сравнению с осмотическим давлением истинных растворов равной молярной концентрации ...

1. меньше;
2. больше;
3. одинаково;
4. отсутствует.

Объяснение:

Для коллоидных растворов осмотическое давление вычисляют по формуле:

$$\pi = \nu kT, \quad (1.6.4)$$

где ν – частичная концентрация.

Для истинных растворов:

$$\pi = C_M RT = nkT, \quad (1.6.5)$$

где n – число молекул растворенного вещества.

Так как $\nu < n$, то $\pi_{\text{кол}} < \pi_{\text{ист. раст.}}$.

Следовательно, правильный ответ – 1.

7.

Отметьте ошибочное утверждение: коллоидные растворы ...

1. проходят через бумажные фильтры;
2. подвергаются диализу;
3. седиментационно устойчивы;
4. термодинамически устойчивы.

Объяснение:

Коллоидные растворы – лиофобные дисперсные системы, в которых взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой слабо выражено, поэтому они термодинамически неустойчивы, самопроизвольно не образуются и не могут существовать без стабилизатора.

Следовательно, правильный ответ – 4.

8.

Необязательным условием получения коллоидных растворов является ...

1. образование нерастворимого соединения;
2. небольшой избыток одного из реагентов;
3. присутствие ПАВ;
4. отсутствие посторонних электролитов.

Объяснение:

Коллоидные растворы – это микрогетерогенные системы, поэтому образование нерастворимого соединения (агрегата) необходимое условие. Небольшой избыток одного из реагентов необходим для образования на поверхности агрегата двойного электрического слоя (ДЭС) – основного

фактора агрегативной устойчивости зольей. Отсутствие посторонних электролитов необходимо для предотвращения коагуляции. Присутствие ПАВ не обязательно.

Следовательно, правильный ответ – 3.

9.

Для золя кремниевой кислоты, полученного по реакции $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{изб}) + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{NaCl}$, потенциалоопределяющими ионами будут ионы ...

1. SiO_3^{2-} ; 2. H^+ ; 3. Na^+ ; 4. Cl^- .

Объяснение:

Потенциалоопределяющими ионами (ПОИ) могут быть ионы, способные достраивать кристаллическую решетку агрегата. Агрегат образован молекулами H_2SiO_3 . Следовательно, ПОИ могут быть либо ионы H^+ , либо ионы SiO_3^{2-} . Na_2SiO_3 – в избытке, ионы H^+ (из HCl) полностью расходуются на образование H_2SiO_3 . Следовательно, ПОИ – ионы SiO_3^{2-} , ионы Na^+ – противоионы.

Следовательно, правильный ответ – 1.

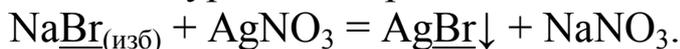
10.

Золь AgBr получен смешением 8 мл 0,05н раствора NaBr и 10 мл 0,02н AgNO_3 . Напишите формулу мицеллы золя.

Объяснение:

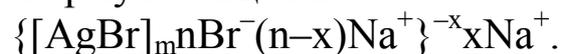
Необходимо определить, какой из реагентов был взят в избытке: для NaBr $N \cdot V = 0,05 \cdot 8 = 0,4$, для AgNO_3 $N \cdot V = 0,02 \cdot 10 = 0,2$. $0,4 > 0,2$, т.е. NaBr взят в избытке.

Запишем уравнение реакции:



ПОИ – ионы Br^- , противоионы – ионы Na^+ (см. вопрос 9).

Формула мицеллы:



11.

Мицелла золя $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученного при смешении растворов AlCl_3 и $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{изб})}$, будет иметь заряд ...

1. положительный;
2. электронейтральный;
3. отрицательный;
4. любой.

Объяснение:

Мицелла представляет собой коллоидную частицу (гранулу), окруженную диффузным слоем противоионов. Суммарный заряд противоионов диффузного слоя всегда равен заряду коллоидной частицы. Поэтому мицелла всегда электронейтральна.

Следовательно, правильный ответ – 2.

12.

Установите соответствие между составляющими частями мицеллы
 $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m n\text{FeO}^+(n-x)\text{Cl}^-\}^{+x} x\text{Cl}^-$

- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1. агрегат; | А. $n\text{FeO}^+$; |
| 2. ядро мицеллы; | Б. $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$; |
| 3. потенциалопределяющие ионы; | В. $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m n\text{FeO}^+$; |
| 4. противоионы адсорбционного слоя; | Г. $x\text{Cl}^-$; |
| 5. противоионы диффузного слоя; | Д. $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m n\text{FeO}^+(n-x)\text{Cl}^-\}^{+x}$; |
| 6. коллоидная частица. | Е. $(n-x)\text{Cl}^-$. |

Объяснение:

Мицеллы содержат нерастворимое в дисперсионной среде соединение. Микрокристалл этого соединения, состоящий из m молекул вещества $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$, называется агрегатом. Поверхность кристалла обладает избыточной поверхностной энергией, поэтому при контакте с раствором электролита на поверхности кристалла происходит специфическая адсорбция ионов из раствора. На поверхности кристалла предпочтительно адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку или изоморфные с ним (правило Панетта-Фаянса). Эти ионы придают частице дисперсной фазы положительный или отрицательный заряд и поэтому их называют потенциалопределяющими ионами. В нашем случае это ионы FeO^+ , n -число потенциалопределяющих ионов. Ядром называется агрегат с адсорбированными потенциалопределяющими ионами - $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m n\text{FeO}^+$. Заряженное ядро притягивает к себе из раствора ионы противоположного знака - противоионы. Так образуется двойной электрический слой (ДЭС). В нашем случае это ионы Cl^- . Часть противоионов $(n-x)\text{Cl}^-$ прочно связывается с ядром электростатическими и адсорбционными силами и они вместе с

потенциалопределяющими ионами образуют адсорбционный слой. Агрегат с ионным слоем, образованным потенциалопределяющими ионами и противоионами, называется коллоидной частицей или гранулой. Заряд гранулы меньше заряда ядра на величину заряда противоионов адсорбционного слоя: $x = n - (n - x)$. Так как $n > n - x$, то ядро и коллоидная частица заряжены одноименно. Оставшаяся часть противоионов xCl формирует диффузный слой, нейтрализуя заряд гранул. Поэтому мицелла всегда электронейтральна.

Следовательно, правильный ответ - 1Б, 2В, 3А, 4Е, 5Г, 6Д.

13.

Седиментационная устойчивость дисперсных систем зависит от ...

1. величины φ^0 -потенциала;
2. величины ζ -потенциала;
3. радиуса частиц;
4. всех перечисленных факторов.

Объяснение:

Седиментационная устойчивость дисперсных систем – это способность противостоять осаждению под действием силы тяжести (mg).

$$m = \rho V = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi r^3.$$

Таким образом, седиментационная (кинетическая) устойчивость зависит от радиуса частиц.

Следовательно, правильный ответ – 3.

14.

Агрегативная устойчивость коллоидных растворов возрастает при ...

1. добавлении электролита;
2. понижении температуры;
3. перемешивании раствора;
4. добавлении ПАВ.

Объяснение:

Агрегативная устойчивость – способность дисперсных систем противостоять снижению поверхностной энергии, т.е. процессу коагуляции. Электролиты понижают агрегативную устойчивость, вызывая коагуляцию. ПАВ, образуя на частицах адсорбционный слой, частично лиофилизуют поверхность (снижают σ), кроме того адсорбционный слой может обладать повышенной вязкостью и механической прочностью, что придает золям дополнительную стабильность. Такие ПАВ и ВМС называются «защитные

коллоиды», а явление повышения агрегативной устойчивости – коллоидная защита.

Следовательно, правильный ответ – 4.

15.

Установите соответствие:

Название:	Физический смысл:
1. коагуляция;	а. перемещение частиц в электрическом поле;
2. пептизация;	б. переход геля в золь;
3. седиментация;	в. переход золя в гель;
4. коалесценция;	г. слияние мелких капель;
5. электрофорез.	д. осаждение частиц в центрифуге.

Объяснение:

Коагуляция – переход золя в гель; пептизация – переход геля в золь (процесс обратный коагуляции); седиментация – осаждение коллоидных частиц в поле тяжести (в том числе в центрифуге); коалесценция – слияние мелких капель в крупные. Перемещение частиц в электрическом поле – электрофорез.

Следовательно, правильный ответ -1 в, 2 б, 3 д, 4 г, 5 а.

16.

Установите соответствие ...

1. потенциал границы раздела фаз – это...
2. потенциал диффузного слоя – это...
3. электрокинетический потенциал – это...
4. изоэлектрическая точка – это...
5. критический ζ потенциал – это...

- А. потенциал на границе скольжения.
- Б. потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоя.
- В. потенциал на границе дисперсной фазы с дисперсионной средой.
- Г. потенциал коллоидной частицы, при котором медленная коагуляция переходит в быструю.
- Д. потенциал коллоидной частицы, при котором начинается коагуляция.

Объяснение:

Потенциал границы раздела фаз - это потенциал на границе раздела дисперсной фазы с дисперсионной средой, определяется числом потенциалопределяющих ионов, связанных с твердой частицей хемосорбционными силами и равномерно распределенных по поверхности.

Потенциал диффузного слоя – это потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоя.

Электрокинетический потенциал – это потенциал на границе скольжения - линии разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз во внешнем электрическом поле. Плоскость скольжения лежит или на границе между адсорбционным и диффузным слоем, либо в диффузном слое вблизи этой границы.

Критический ζ потенциал – значение ζ потенциала, при котором начинается коагуляция $\zeta_{кр.} = 25-40$ мВ. При $\zeta = \zeta_{кр}$ $kT \leq \Delta U_k$, т.е. потенциальный барьер коагуляции соизмерим с кинетической энергией частиц, поэтому некоторые столкновения частиц приводят к их слипанию (медленная коагуляция).

Изоэлектрической точке (изоэлектрическому состоянию) соответствует $\zeta=0$. При этом $kT \gg \Delta U_k$ и поэтому каждое столкновение приводит к коагуляции, Медленная коагуляция переходит в быструю.

Следовательно, правильный ответ - 1В, 2Б, 3А, 4Г, 5Д.

17.

Индифферентным электролитом для золя сульфида мышьяка является ...

1. NaNO_3 ;
2. KMnO_4 ;
3. CaCl_2 ;
4. все три электролита.

Объяснение:

Индифферентный (безразличный) электролит – электролит, не содержащий ионов, способных дотраивать кристаллическую решетку агрегата. В нашем случае агрегат $[\text{As}_2\text{S}_3]_m$. Ни один из электролитов не содержит ни ионов As^{3+} , ни ионов S^{2-} .

Следовательно, правильный ответ – 4.

18.

Неиндифферентным электролитом для золя AgJ является ...

1. KJ ;
2. AgNO_3 ;
3. ни один из электролитов;
4. оба электролита.

Объяснение:

Неиндифферентный (небезразличный) электролит – электролит, содержащий ионы, способные достраивать кристаллическую решетку агрегата. Агрегат золя – $[AgJ]_m$. Следовательно, неиндифферентными электролитами будут все электролиты, содержащие ионы J^- , либо ионы Ag^+ . По условию задачи – это KJ и $AgNO_3$.

Следовательно, правильный ответ – 4.

19.

Коагуляцию золя, полученного по реакции $AgNO_{3(изб)} + KJ = AgJ\downarrow + KNO_3$, вызывают ...

- | | |
|-------------------|----------------------|
| 1. молекулы воды; | 2. катионы; |
| 3. анионы; | 4. катионы и анионы. |

Так как золь AgJ получен в избытке $AgNO_3$, то ПОИ – $Ag^{\bar{}}$, противоионы – NO_3^- . Коагуляцию вызывают ионы, заряд которых совпадает с зарядом противоионов.

Следовательно, правильный ответ – 3.

20.

С увеличением заряда ионов их коагулирующая способность ...

- | | |
|-------------------|-----------------------------|
| 1. не изменяется; | 2. возрастает; |
| 3. уменьшается; | 4. изменяется неоднозначно. |

Объяснение:

С увеличением заряда ионов возрастает их адсорбционная способность, они сильнее сжимают диффузный слой, вытесняют противоионы с меньшим зарядом из адсорбционного слоя и встают на их место. Это приводит к уменьшению заряда коллоидной частицы (снижению ζ -потенциала) и потере агрегативной устойчивости.

Следовательно, правильный ответ – 2.

21.

Для золя $Mn(OH)_2$ с отрицательно заряженными коллоидными частицами наименьший порог коагуляции будет иметь электролит ...

1. Na_2SO_4 ; 2. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 3. $\text{K}_4[(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3]$; 4. AlCl_3 .

Объяснение:

Коагуляцию вызывают ионы, заряд которых противоположен заряду коллоидных частиц, т.е. одинаков с зарядом противоионов. Гранулы золя $\text{Mg}(\text{OH})_2$ заряжены отрицательно, следовательно, противоионы имеют положительный заряд. Таким образом, коагуляцию золя будут вызывать катионы. Коагулирующая способность ионов возрастает с увеличением их заряда (правило Шульце-Гарди). Рассмотрим катионы, входящие в состав электролитов: Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Al^{3+} . Наибольший заряд имеет ион Al^{3+} . Следовательно, коагулирующая способность электролита AlCl_3 наибольшая, а порог коагуляции – наименьший.

Следовательно, правильный ответ – 4.

22.

При адсорбции ПАВ на поверхности частиц латекса происходит гидрофилизация поверхности полимера. Это приводит к ... агрегативной устойчивости и ... порога коагуляции.

1. повышению; 2. понижению.

Объяснение:

Гидрофилизация поверхности (т.е. уменьшение $\sigma_{\text{ТЖ}}$) приводит к повышению агрегативной устойчивости и, следовательно, к повышению порога коагуляции.

Следовательно, правильный ответ - 1.

23.

При возрастании радиусов противоионов, имеющих одинаковый заряд, увеличивается их способность сжимать двойной электрический слой и коагулирующее действие благодаря (2 ответа) ...

1. уменьшению степени гидратации ионов;
2. возрастанию дипольного момента ионов;
3. увеличению адсорбционной способности;
4. уменьшению адсорбционной способности.

Объяснение:

С увеличением кристаллического радиуса ионов возрастает их адсорбционная способность, соответственно, способность сжимать двойной электрический слой. Эта закономерность объясняется тем, что чем больше радиус иона, тем слабее он гидратируется водой. Гидратная оболочка уменьшает его притяжение к противоположно заряженным ионам на твердой поверхности.

Следовательно, правильный ответ - 1 и 3.

24.

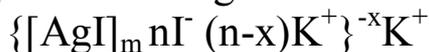
Явление «неправильных рядов», наблюдаемое при коагуляции зольей электролитами, содержащими многозарядные ионы, обусловлено ...

1. коллоидной защитой;
2. пептизацией;
3. перезарядкой коллоидной частицы;
4. резким сжатием ДЭС.

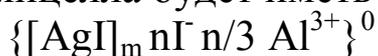
Объяснение:

Явление «неправильных рядов» заключается в том, что коагуляция золя происходит при концентрациях электролита, намного превышающих величину критического порога коагуляции, вычисленного в соответствии с правилом Шульце-Гарди. Явление наблюдается при коагуляции зольей электролитами с многозарядными противоионами (например, для отрицательно заряженного золя AgI – это электролиты $Al(NO_3)_3$, $Ti(NO_3)_4$), и связано с перезарядкой коллоидной частицы со сменой знака ζ -потенциала. Адсорбционная способность ионов возрастает с увеличением их заряда. Это может привести к тому, что при введении в систему электролита с многозарядными противоионами суммарный заряд противоионов адсорбционного слоя станет больше суммарного заряда потенциалобразующих ионов. При этом не только не будет наблюдаться коагуляция, но коллоидная частица изменит знак.

Пусть изначально мицелла золя AgI имела следующее строение



При добавлении электролита $Al(NO_3)_3$ ионы Al^{3+} будут вытеснять ионы K^+ из адсорбционного слоя и вставать на их место. Это приведет к быстрому сжатию ДЭС и потере частицей агрегативной устойчивости. При полной потере устойчивости ($\zeta = 0$) мицелла будет иметь строение:



Концентрация электролита $Al(NO_3)_3$ при этом будет соответствовать порогу коагуляции в соответствии с правилом Шульце-Гарди (первый порог коагуляции, $C_{кр.1}$).

Однако если мы добавим электролит $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в концентрации большей, чем $C_{\text{кр.1}}$, число ионов Al^{3+} в адсорбционном слое возрастет и коллоидная частица будет иметь строение: $\{[\text{AgI}]_m n\Gamma(n+x)/3 \text{Al}^{3+}\}^{+x}$.

Коагуляцию таких положительно заряженных частиц будут обуславливать анионы – в нашем случае NO_3^- . Второй порог коагуляции ($C_{\text{кр.2}}$) существенно превышает значение, предсказываемое правилом Шульце-Гарди. Так как при первых исследованиях этого явления первоначальная зона коагуляции ($C_{\text{кр.1}}$) не была замечена, явление получило название «неправильных рядов».

Следовательно, правильный ответ – 3.

25.

Константа скорости быстрой коагуляции зависит от ...

1. вязкости среды и температуры;
2. концентрации электролита и температуры;
3. величины потенциального барьера;
4. природы золь и температуры.

Объяснение:

Теория быстрой коагуляции М. Смолуховского рассматривает быструю коагуляцию как результат столкновения коллоидных частиц в броуновском движении при полной потере ими агрегативной устойчивости. При этом каждое столкновение приводит к слипанию частиц. Такое представление процесса коагуляции позволяет рассматривать ее как аналог бимолекулярной реакции и применить для количественного описания кинетическое уравнение реакции второго порядка. Частота столкновений и, следовательно, константа скорости быстрой коагуляции будет определяться коэффициентом диффузии, т.е. зависеть только от вязкости дисперсионной среды и абсолютной температуры T :

$$K=8RT/3N_A\eta. \quad (1.6.5)$$

Следовательно, правильный ответ – 1.

26.

Установите соответствие между видом коагуляции и электролитом ...

Вид коагуляции

1. концентрационная;

2. нейтрализационная;
3. быстрая;
4. медленная.

Электролиты

- а. неиндифферентный электролит;
- б. индифферентный электролит;
- в. электролит, содержащий ионы, химически взаимодействующие с потенциалопределяющими ионами с образованием нерастворимого соединения;
- г. любой электролит при снижении ζ -потенциала частицы до 30 мВ;
- д. любой электролит при снижении ζ -потенциала до нуля.

Объяснение:

По механизму действия электролитов на ДЭС различают концентрационную и нейтрализационную коагуляцию. Концентрационная коагуляция происходит под действием индифферентного электролита вследствие сжатия диффузного слоя противоионов (перехода противоионов из диффузного слоя в адсорбционный) и уменьшения величины ζ – потенциала. Нейтрализационная коагуляция происходит при введении неиндифферентного электролита, у которого ионы, способные достраивать кристаллическую решетку, имеют знак заряда противоположный потенциалопределяющим ионам (ПОИ), либо электролита, содержащего ионы, химически взаимодействующие с ПОИ с образованием нерастворимого соединения. При этом происходит уменьшение заряда поверхности, следовательно, уменьшение, термодинамического и электрокинетического потенциалов вплоть до нуля.

Быстрая коагуляция – это коагуляция полностью дестабилизированных частиц ($\zeta = 0$), когда каждое столкновение частиц приводит к их слипанию. Медленная коагуляция обусловлена неполной эффективностью столкновений вследствие существования энергетического барьера ($\zeta \approx 30$ мВ). Потенциальный барьер соизмерим с кинетической энергией коллоидных частиц, причем с увеличением концентрации электролита он уменьшается, а скорость коагуляции возрастает до максимального значения. При $\zeta = 0$ медленная коагуляция переходит в быструю и дальнейшее увеличение концентрации электролита уже не оказывает влияния на скорость коагуляции.

Следовательно, правильный ответ – 1 б; 2 а, в; 3 д; 4 г.

Химическую пептизацию свежего осадка карбоната бария вызовет электролит ...

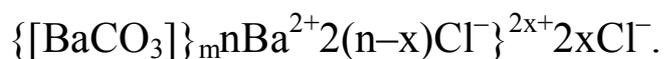
1. CaCl_2 ; 2. BaCl_2 ; 3. Na_2CO_3 ; 4. HCl ;

Объяснение:

При химической пептизации ПОИ образуются за счет химического взаимодействия вещества агрегата с добавляемым электролитом (частичного растворения осадка). BaCO_3 растворяется в HCl с образованием BaCl_2 :



Следовательно, Ba^{2+} - ПОИ, Cl^- - противоионы. Мицелла будет иметь строение:



Следовательно, правильный ответ – 4.

2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

1.

Равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия молекул поверхностного слоя направлена ...

1. тангенциально к поверхности раздела фаз;
2. вдоль поверхности раздела фаз;
3. перпендикулярно к поверхности раздела фаз в сторону фазы с меньшим межмолекулярным взаимодействием;
4. перпендикулярно к поверхности раздела фаз в сторону фазы с большим межмолекулярным взаимодействием.

Объяснение:

Рассмотрим систему, состоящую из жидкости и газа (воздуха, содержащего пары жидкости). Молекулы жидкости в объеме жидкой фазы окружены со всех сторон такими же молекулами. Силы межмолекулярного взаимодействия при этом взаимно уравниваются. На молекулы, находящиеся на межфазной поверхности, с одной стороны действуют молекулы жидкости с силой межмолекулярного взаимодействия $F_{ж-ж}$, а с другой стороны - молекулы газа с силой межмолекулярного взаимодействия $F_{г-г}$. Так как $F_{ж-ж} \gg F_{г-г}$, то результирующая сила P направлена вглубь жидкости. Эту силу, отнесенную к единице площади поверхности, называют внутренним давлением.

Следовательно, правильный ответ – 4.

2.

Молекулы поверхностного слоя обладают ...

1. меньшей энергией по сравнению с молекулами в объеме фазы;
2. одинаковой энергией с молекулами в объеме фазы;
3. большей энергией по сравнению с молекулами в объеме фазы;
4. в зависимости от природы вещества могут обладать большей, меньшей или одинаковой энергией.

Объяснение:

Повышенная по сравнению с молекулами в объеме фазы энергия молекул поверхностного слоя связана с нескомпенсированностью

межмолекулярных сил: у молекул (атомов, ионов) на поверхности жидкости (твердого тела) число ближайших «своих» соседей меньше, чем в объеме.

Следовательно, правильный ответ – 3.

3.

Единицы измерения поверхностного натяжения ...

- | | | |
|------------------------|------------------------|-------------|
| 1. Дж/м ² ; | 2. Дж/м ³ ; | 3. Дж/м; |
| 4. Н/м ² ; | 5. Н/м; | 6. Дж/моль. |

Объяснение:

Исходя из энергетического (термодинамического) определения: поверхностное натяжение равно избыточной свободной энергии (энергии Гельмгольца) единицы площади поверхности жидкости при определенной температуре.

Согласно силовому (механическому) определению: поверхностное натяжение – это сила, действующая на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкости, направленная тангенциально поверхности раздела фаз и стремящаяся уменьшить площадь поверхности.

Следовательно, правильный ответ – 1 и 5.

4.

С повышением температуры поверхностное натяжение чистых жидкостей ...

- | | |
|-------------------|-----------------------------|
| 1. возрастает; | 2. уменьшается; |
| 3. не изменяется; | 4. изменяется экстремально. |

Объяснение:

С повышением температуры возрастает скорость движения молекул, это приводит к ослабеванию межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, к уменьшению поверхностного натяжения. Для однокомпонентных жидкостей зависимость $\sigma=f(T)$ близка к линейной.

Следовательно, правильный ответ – 2.

5.

Поверхностное натяжение жидкости тем больше, чем ...

1. больше межмолекулярное взаимодействие внутри жидкости;

2. меньше межмолекулярное взаимодействие внутри жидкости;
3. выше температура;
4. больше площадь межфазной поверхности.

Объяснение:

Чем больше межмолекулярные взаимодействия внутри жидкости, тем больше внутреннее давление. Следовательно, тем большую работу необходимо совершить по его преодолению для образования единицы площади поверхности и тем больше затратить энергии. Эта энергия запасается молекулами поверхностного слоя и называется избыточной поверхностной энергией. Отнесенная к единице площади поверхности ($\text{Дж}/\text{м}^2$) она называется поверхностным натяжением, т.е. поверхностное натяжение не зависит от площади межфазной поверхности. С увеличением температуры поверхностное натяжение уменьшается (см. вопрос 4).

Следовательно, правильный ответ – 1

6.

Расположите жидкости: гептан, уксусная кислота, изопропиловый спирт, вода в ряд по возрастанию величины поверхностного натяжения.

Объяснение:

Так как поверхностное натяжение есть результат нескомпенсированности межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое, то чем больше межмолекулярные взаимодействия в объеме жидкости, тем больше σ . Силы взаимодействия, определяющие поверхностное натяжение, могут иметь разную природу: дисперсионные, водородные, диполь-дипольные, диполь-индуцированные, электростатические. В первом приближении поверхностное натяжение представляет сумму вкладов всех видов взаимодействий:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_n. \quad (1.5.1)$$

Дисперсионные взаимодействия существуют для всех веществ. Для неполярных жидкостей (углеводородов и их галогенпроизводных) $\sigma_n=0$ и $\sigma=\sigma_d$. для полярных жидкостей существенен вклад σ_n . Поэтому с увеличением полярности жидкости поверхностное натяжение возрастает.

Следовательно, правильный ответ: $\sigma_{\text{гепт}} < \sigma_{\text{изопр. спирт}} < \sigma_{\text{укс.кислоты}} < \sigma_{\text{воды}}$.

7.

Минимальным межфазным поверхностным натяжением характеризуется двухфазная система ...

1. вода-бензол;
2. вода-анилин;
3. вода-гексан;
4. вода-толуол.

Объяснение:

Межфазное поверхностное натяжение равно работе образования единицы площади раздела конденсированных фаз. Следовательно, чем больше различие в поверхностных натяжениях (σ_1 и σ_2) индивидуальных жидкостей (чем больше различие полярностей жидкостей) тем больше их межфазное натяжение ($\sigma_{1,2}$). И наоборот, чем меньше различие в полярностях жидкостей, тем меньше их межфазное натяжение. Согласно эмпирическому правилу Антонова, межфазное поверхностное натяжение ($\sigma_{1,2}$) численно равно разности поверхностных натяжений более полярной ($\sigma_{1(2)}$) и менее полярной жидкости ($\sigma_{2(1)}$) в условиях их взаимного насыщения:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_{1(2)} - \sigma_{2(1)} \quad (1.5.2)$$

Из рассматриваемых двухфазных жидких систем минимальным различием в полярностях жидкостей обладает система вода-анилин, следовательно, она будет обладать наименьшим поверхностным натяжением.

Следовательно, правильный ответ – 2.

8.

Притяжение атомов, молекул, ионов в объеме фазы называется ...

1. адгезией;
2. адсорбцией;
3. смачиванием;
4. когезией.

Объяснение:

Адгезия – явление, заключающееся в возникновении механической прочности при контакте поверхностей двух различных веществ. Адсорбция – концентрирование вещества, снижающего поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Смачивание – явление, происходящее при контакте жидкости с поверхностью твердых тел или другой жидкостью, нерастворимой в первой. При образовании поверхности необходимо затратить энергию на разрыв сил сцепления между молекулами внутри фазы. Эта величина называется работой когезии $W_k = 2\sigma$.

Следовательно, правильный ответ – 4.

9.

К поверхностным явлениям, сопровождающимся уменьшением поверхностного натяжения, относятся ...

1. адсорбция;
2. пептизация;
3. расслоение эмульсии;
4. смачивание.

Объяснение:

Адсорбция - процесс самопроизвольного концентрирования в поверхностном слое (на границе раздела фаз) компонента, сглаживающего различие в полярности сосуществующих фаз, т.е. уменьшающего межфазное натяжение.

Пептизация - процесс перехода свежес выпавшего осадка (геля) во взвешенное состояние с одновременным дроблением агрегатов на отдельные частицы (золь).

Расслоение эмульсии - разрушение эмульсии с выделением ее компонентов в чистом виде, приводящее к уменьшению площади межфазной поверхности.

Смачивание – физико-химическое явление, происходящее при контакте жидкости с поверхностью твердых тел. Если $\sigma_{т,г} > \sigma_{т,ж}$, то капля жидкости стремится занять большую поверхность и частично закрыть поверхность твердого тела.

Следовательно, правильный ответ – 1 и 4.

10.

Шар по сравнению с кубом того же объема имеет ...

1. меньшую площадь поверхности;
2. большую площадь поверхности;
3. одинаковую площадь поверхности.

Объяснение:

Объем шара $V_{ш} = (\pi/6) \cdot d^3$, объем куба $V_{к} = l^3$, где d – диаметр шара, l – ребро куба. По условию задания $V_{ш} = V_{к}$. Тогда $d^3 = 6/\pi \cdot l^3$ и $d = 1,24 \cdot l$. Площадь поверхности шара $S_{ш} = \pi \cdot d^2 = \pi \cdot (1,24 \cdot l)^2 = 4,86 l^2$. Площадь поверхности куба $S_{к} = 6 \cdot l^2$, т.е. $S_{ш} < S_{к}$.

Поэтому капля жидкости в невесомости стремится принять сферическую форму, так как поверхностная энергия $F_{пов} = \sigma S$ в этом случае минимальна.

Большинство плодов, ягод, корнеплодов имеют шарообразную форму или близкую к ней. А какую форму имеют планеты?

Следовательно, правильный ответ – 1.

11.

К поверхностным явлениям, сопровождающимся уменьшением площади межфазной поверхности не относятся ...

1. стремление капель жидкости принять сферическую форму;
2. растекание жидкости по поверхности твердого тела или другой жидкости;
3. слияние мелких капель в более крупные (коалесценция);
4. рост кристаллов.

Объяснение:

Проанализируем рассмотренные явления.

Стремление капель жидкости (или пузырьков газа) принять сферическую форму связано с тем, что сферические частицы имеют самую маленькую удельную поверхность $S_{уд}$. По определению $S_{уд}=6/d=6D$, где d – размер частиц, $D=1/d$ – дисперсность. Слияние мелких капель в более крупные, равно как и рост кристаллов, ведут к росту d , т.е. уменьшению межфазной поверхности. Поведение капли жидкости на поверхности твердого тела определяется соотношением между $\sigma_{т,г}$, $\sigma_{т,ж}$ и $\sigma_{ж,г}$. Если $\sigma_{т,г} > \sigma_{т,ж}$, то системе выгодно, чтобы жидкость закрыла часть твердой поверхности (смачивание), так как при этом проходит частичная замена поверхности с большей поверхностной энергией поверхностью с меньшей поверхностной энергией. Если выполняется условие $\sigma_{т,г} > \sigma_{т,ж} + \sigma_{ж,г}$ жидкость будет растекаться по поверхности твердого тела тонкой (1-10нм) пленкой. Таким образом, растекание жидкости по поверхности твердого тела или другой жидкости не связано с уменьшением площади межфазной поверхности, а обусловлено снижением поверхностной энергии.

Следовательно, правильный ответ – 2.

12.

К процессам, протекающим при постоянных давлениях и температуре, в дисперсных системах самопроизвольно, относятся (два ответа) ...

1. диспергирование;
2. изотермическая перегонка;
3. адсорбция;
4. эмульгирование.

Объяснение:

Из химической термодинамики вы знаете, что самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии системы. Процесс, протекающий при постоянных давлении и температуре, должен сопровождаться уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Если процесс, протекающий на границе раздела фаз, не сопровождается химической реакцией и состав системы остается постоянным, то можно записать $G = \sigma \cdot S_{1,2}$. Откуда следует, что $\Delta G = \sigma \cdot dS_{1,2} + S_{1,2} d\sigma$. Таким образом, самопроизвольный процесс ($\Delta G < 0$) должен сопровождаться либо уменьшением площади границы раздела фаз ($dS_{1,2} < 0$), либо уменьшением поверхностного натяжения ($d\sigma_{1,2} < 0$). Изотермическая перегонка (перенос вещества от мелких капель к крупным) сопровождается ростом размера частиц, площадь удельной поверхности при этом уменьшается ($dS_{1,2} < 0$). Адсорбция сопровождается уменьшением поверхностного натяжения ($d\sigma_{1,2} < 0$). Диспергирование и эмульгирование сопровождаются увеличением площади межфазной поверхности, и могут протекать самопроизвольно лишь в лиофильных системах, в которых прирост свободной энергии компенсируется возрастанием энтропии вследствие участия частиц в броуновском движении.

Следовательно, правильный ответ -2 и 3.

13.

При частичном погружении стеклянного капилляра в воду мениск в капилляре (А, Б, В), уровень жидкости в капилляре (Г, Д, Е) по сравнению с уровнем жидкости в сосуде ...

А – выпуклый; Б – вогнутый; В – плоский;
Г – выше; Д – одинаков; Е – ниже.

Объяснение:

Вода смачивает стекло. При смачивании поверхностная энергия на границе жидкости с твердой поверхностью ($\sigma_{ТЖ}$) меньше поверхностной энергии на границе твердого тела – газ ($\sigma_{ТГ}$): $\sigma_{ТЖ} < \sigma_{ТГ}$. Следовательно, мениск будет вогнутый. Давление жидкости под вогнутой поверхностью меньше, чем под плоской $p_r < p_0$. Поэтому жидкость будет подниматься по капилляру, пока разность давлений (капиллярное давление) $p_\sigma = p_r - p_0$ не уравновесится гидростатическим давлением столба жидкости.

Следовательно, правильный ответ - Б, Г.

14.

Если в сосуд с водой частично опустить два стеклянных капилляра с различающимися радиусами, то уровень жидкости будет ...

1. одинаков в обоих капиллярах;
2. выше в капилляре с большим радиусом;
3. выше в капилляре с меньшим радиусом;
4. ниже, чем в стакане.

Объяснение:

При условии смачивания жидкостью материала узкой трубки уровень жидкости в трубке имеет вогнутую форму, т.е. образуется вогнутый мениск. В вогнутом мениске давление p_r меньше, чем под плоской поверхностью в широком сосуде на величину капиллярного давления. Перепад давления является причиной капиллярного поднятия жидкости. Высота подъема жидкости определяется равенством $p_\sigma = p_n$, где p_σ - капиллярное давление. В соответствии с законом Лапласа $p_\sigma = 2\sigma \cos\theta/r$, где r - радиус кривизны мениска, связанный с радиусом капилляра r_0 соотношением $r = r_0/\cos\theta$, $p_n = (\rho_{ж} - \rho_r)gH$ - гидростатическое давление, создаваемое столбом жидкости высотой H . Из условия $p_\sigma = p_n$, получим уравнение высоты подъема жидкости в капилляре:

$$H = 2\sigma \cos \theta / (\rho_{ж} - \rho_r) g r_0 \quad (1.5.3).$$

Согласно уравнению (1.5.3), чем меньше радиус капилляра, тем выше уровень капиллярного подъема жидкости.

Следовательно, правильный ответ - 3.

15.

Установите соответствие для различных случаев контактного смачивания ...

- | | | |
|--|--------------------------|--|
| А. Смачивание | 1. $\theta > 90^\circ$; | 6. $\cos \theta < 0$; |
| Б. Несмачивание | 2. $\theta < 90^\circ$; | 7. $\sigma_{ТЖ} > \sigma_{ТГ}$; |
| В. Полное смачивание
или растекание | 3. $\theta = 0^\circ$; | 8. $\sigma_{ТЖ} < \sigma_{ТГ}$; |
| | 4. $\cos \theta > 0$; | 9. $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ}$. |
| | 5. $\cos \theta = 1$; | |

Ответ дать в виде комбинации букв и соответствующих цифр.

Объяснение:

Смачивание – физико-химическое явление, происходящее при контакте жидкостей с поверхностью твердых тел. В зависимости от поверхностных свойств твердого тела и жидкости степень смачивания может различаться очень сильно (сравните поведение капли воды на чистом стекле и парафине). Количественной характеристикой смачивания служит краевой угол θ , который измеряют по наклону касательной к поверхности капли. Величина краевого угла находится на линии контакта всех фаз, участвующих в смачивании (линия смачивания или линия трехфазного контакта).

Краевой угол определяется законом Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}} . \quad (1.5.4)$$

Краевой угол всегда откладывается в сторону жидкости (контактное смачивание), при избирательном смачивании - в сторону более полярной жидкости.

На основе закона Юнга построена классификация различных случаев контактного взаимодействия жидкостей с поверхностью твердых тел.

Несмачивание: $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$. Из уравнения Юнга (1.5.4) следует, что это будет иметь место, если $\sigma_{тж} > \sigma_{тг}$. Самопроизвольное растекание жидкости термодинамически невозможно, так как это приведет к повышению поверхностной энергии.

Смачивание: $\theta < 90^\circ$, $\cos \theta > 0$. В соответствии с законом Юнга, имеем $\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$, жидкость стремится занять большую площадь.

Полное смачивание или растекание $\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$. Этот случай реализуется при выполнении условия $\sigma_{тг} > \sigma_{тж} + \sigma_{жг}$. В этом случае $(\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг} > 1$. Это означает, что равновесный угол сформироваться не может и капля растекается по поверхности тонкой пленкой.

Следовательно, правильный ответ – А – 2, 4, 8; Б – 1, 6, 7; В – 3, 5, 9.

16.

В условиях контактного смачивания углеводороды ...

1. смачивают полярные твердые поверхности;
2. смачивают неполярные твердые поверхности;
3. смачивают любые поверхности;
4. практически не смачивают твердые поверхности.

Объяснение:

Для ответа на вопрос воспользуемся уравнением Юнга (1.5.4). Из уравнения следует, чем меньше поверхностное натяжение $\sigma_{жг}$, тем больше $\cos\theta$, т.е. меньше угол θ , откладываемый в сторону смоченной поверхности. Следовательно, чем меньше поверхностное натяжение жидкости, тем она лучше смачивает твердую поверхность. Таким образом, в условиях контактного смачивания все поверхности олеофильны.

Следовательно, правильный ответ – 3.

17.

Шероховатость поверхности ...

1. улучшает смачивание;
2. ухудшает смачивание;
3. не влияет на смачивание;
4. улучшает для лиофильных и ухудшает для лиофобных;
5. улучшает для лиофобных и ухудшает для лиофильных.

Объяснение:

При шероховатости поверхности площадь реальной поверхности больше поверхности идеальной (гладкой) поверхности. Отношение $S_{ш}/S_{ид} = K$ называют коэффициентом шероховатости. По определению $K > 1$. Шероховатость увеличивает площадь поверхности твердое тело – газ и твердое тело – жидкость и не влияет на площадь поверхности жидкость – газ. Поэтому уравнение Юнга с учетом шероховатости преобразуется к виду:

$$\cos\theta''' = K \cos\theta^\circ \quad (1.5.5)$$

Уравнение (1.5.5) называют уравнением Венцеля – Дерягина. Из уравнения следует, что для смачивающих жидкостей ($\cos\theta > 0$) шероховатость приводит к уменьшению краевого угла ($\cos\theta''' > \cos\theta^\circ$). При $K \cos\theta^\circ = 1$ смачивание перейдет в растекание. В случае несмачивания поверхности шероховатость приводит к увеличению краевых углов:

$\cos\theta''' < \cos\theta^\circ$, ($\theta''' > \theta^\circ$). Характерный пример: ворсинки на перьях водоплавающих птиц значительно увеличивают шероховатость их поверхности; это способствует тому, что перья практически не смачиваются водой.

Следовательно, правильный ответ - 4.

18.

Выберите среди перечисленных веществ ПАВ, ПНВ и ПИВ по отношению к воде: гидроксид натрия, глюкоза, пальмитат калия, бутановая кислота, нитрат калия, серная кислота, желчные кислоты, сахароза, стеарат натрия, белки, амиловый спирт, хлорид аммония, крахмал.

Ответ дать в виде:

ПАВ _____ ;
вещества

ПНВ _____ ;
вещества

ПИВ _____ ,
вещества

т.е. классифицировать указанные в задании вещества по их поверхностной активности.

Объяснение:

ПАВ – вещества, снижающие поверхностное натяжение раствора. Они плохо растворимы в растворителе, менее полярные, чем вода, имеют амфильное (дифильное) строение. Благодаря этому они адсорбируются на поверхности, ориентируясь полярной группой в воду, а углеводородным радикалом – в неполярную фазу.

ПНВ – вещества, не влияющие на поверхностное натяжение. Они хорошо растворимы и имеют одинаковую полярность с растворителем.

ПИВ – вещества, вызывающие увеличение поверхностного натяжения. На границе вода-воздух поверхностно инактивны электролиты, т.е. вещества более полярные, чем вода. Они хорошо растворимы в воде, незначительное повышение поверхностного натяжения обусловлено возрастанием межмолекулярных

взаимодействий в объеме фазы вследствие гидратации ионов.

Следовательно, правильный ответ:

ПАВ – пальмитат калия, бутановая кислота, желчные кислоты, стеарат натрия, белки, амиловый спирт;

ПНВ – глюкоза, сахароза, крахмал;

ПИВ – гидроксид натрия, нитрат калия, серная кислота, хлорид аммония.

19.

Изотерма поверхностного натяжения – это зависимость ...

1. $\sigma=f(c)$ в заданном интервале температур;
2. $\sigma=f(c)$ при $T=\text{const}$;
3. $\sigma=f(\Gamma)$ при $T=\text{const}$;
4. нет верного ответа (дайте свой ответ).

Объяснение:

Изотерма поверхностного натяжения – это зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора при $T=\text{const}$ (так как от температуры зависит величина σ). Обычно изотермы поверхностного натяжения строят для растворов ПАВ.

Следовательно, правильный ответ – 2.

20.

Правило Траубе-Дюкло справедливо ...

1. в области больших концентраций ПАВ;
2. при любых концентрациях ПАВ;
3. в области малых концентраций ПАВ;
4. в области средних концентраций ПАВ.

Объяснение:

При малых концентрациях ПАВ углеводородные радикалы лежат горизонтально на поверхности жидкости. Поэтому чем больше длина углеводородного радикала, тем сильнее снижается поверхностное натяжение. Согласно правилу Траубе-Дюкло, $G_{n+1}/G_n=3\div 3,5$, $G = -(d\sigma/dc)_{c\rightarrow 0}$ – поверхностная активность. В области средних концентраций углеводородные радикалы расположены под углом к поверхности, это приводит к уменьшению различий в поверхностной активности от длины углеводородного радикала. В области больших концентраций, когда углеводородные радикалы расположены вертикально к поверхности, поверхностная активность не зависит от длины углеводородного радикала.

Следовательно, правильный ответ – 3.

21.

С увеличением длины углеводородного радикала адсорбция ПАВ из полярных растворителей ...

- | | |
|-------------------|-----------------------------|
| 1. возрастает; | 2. уменьшается; |
| 3. не изменяется; | 4. проходит через максимум. |

Объяснение:

Адсорбция ПАВ из полярных растворителей (воды) обусловлена невыгодностью нахождения углеводородного радикала в полярной фазе.

Следовательно, правильный ответ – 1.

22.

Для членов гомологического ряда ПАВ с увеличением длины углеводородного радикала величина предельной адсорбции ...

- | | |
|-------------------|-----------------------------|
| 1. уменьшается; | 2. постоянна; |
| 3. увеличивается; | 4. изменяется экстремально. |

Объяснение:

При предельной адсорбции ($\Gamma = \Gamma_{\infty}$) молекулы ПАВ

-77-

образуют на поверхности плотный мономолекулярный слой типа частокола. Углеводородные радикалы расположены вертикально к поверхности, поэтому Γ_{∞} не зависит от длины углеводородного радикала.

Следовательно, правильный ответ – 2

Литература

1. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2004.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1995.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1989.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под ред. Фролова Ю.Г. и Гродского А.С. – М. Химия, 1986.
5. Практикум по коллоидной химии. Под ред. Лаврова И.С. . – М.: Высшая школа, 1983.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ	3
Дисперсионные методы	3
Конденсационные методы	4
Метод пептизации	8
Экспериментальная часть	9
Контрольные вопросы	11
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	13
Образование и строение двойного электрического слоя	13
Электрокинетические явления	16
Экспериментальная часть	19
Контрольные вопросы	21
УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	22
Агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем	22
Основы современной теории устойчивости дисперсных систем (ДЛФО)	24
Электролитная коагуляция зольей	27
Экспериментальная часть	32
Контрольные вопросы	34
Тестовые вопросы с объяснениями и ответами	36
Литература	67

Научно-учебное издание

Малинская Вера Петровна

Ахметханов Ринат Маснавиевич

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА
КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Учебное пособие

МЕЖДУНАРОДНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ МАТЕМАТИКА И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В
ЕСТЕСТВОЗНАНИИ»

Редактор Г.Г. Синайская
Корректор А.И. Николаева

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР №021319 от 05.01.99*

Подписано в печать 01.02.2011 г.
Бумага офсетная. Формат 60x84/16. Гарнитура Times.
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 13,57. Уч.-изд. л. 14,16
Тираж . 100 экз. Изд. № .199 Заказ .54
Цена договорная.

Редакционно-издательский центр
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32