

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

Н. И. ЛАРИЧКИНА, А. В. КАДИМОВА

# ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

## СБОРНИК ЗАДАЧ И ЗАДАНИЙ

Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК  
2023

УДК 544+544.77](075.8)  
Л253

Рецензенты:

канд. хим. наук, доцент *В. Ю. Александров*  
канд. техн. наук, научный сотрудник  
института катализа СО РАН *А. С. Милюшина*

Работа подготовлена на кафедре инженерных проблем экологии для студентов всех форм обучения направлений 20.03.01 – Техносферная безопасность и 05.03.06 – Экология и природопользование

**Ларичкина Н. И.**

Л253 Физическая и коллоидная химия. Сборник задач и заданий: учебное пособие / Н. И. Ларичкина, А. В. Кадимова. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2023. – 98 с.

ISBN 978-5-7782-4874-8

Пособие состоит из восьми разделов, раскрывающих наиболее важные аспекты коллоидной и физической химии. Каждый из разделов содержит теоретический материал, примеры решения задач, а также задачи для самостоятельного решения.

Основная задача настоящего пособия состоит в закреплении теоретических знаний по разделу «Физическая и коллоидная химия», дисциплины – «Химия», освоении основных понятий, правил, законов и закономерностей термодинамически неустойчивых коллоидных систем, а также важнейших термодинамических и кинетических характеристик химических процессов.

Пособие ориентировано на студентов экологических направлений, дальнейшая профессиональная деятельность которых будет связана с решением вопросов в области охраны окружающей природной среды.

УДК 544+544.77](075.8)

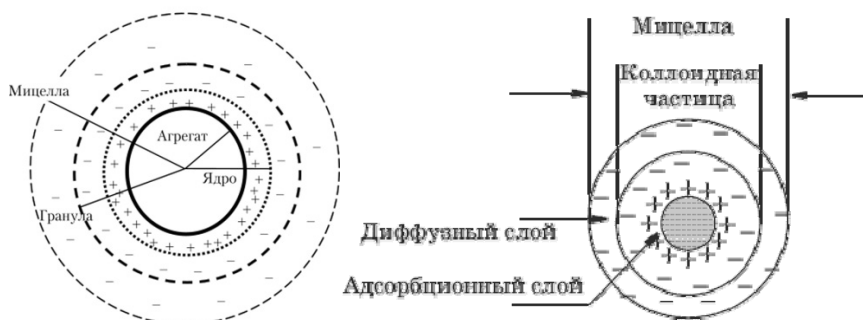
ISBN 978-5-7782-4874-8

© Ларичкина Н. И., Кадимова А. В., 2023  
© Новосибирский государственный  
технический университет, 2023

## 1. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ ЛИОФОБНОГО ЗОЛЯ

Согласно современному пониманию коллоидные частицы представляют собой образования со сложной структурой – *мицеллы* (от лат. *mi-cella* – крошка, крупинка) [3].

Мицелла состоит из *электронейтрального агрегата* и *ионогенной части* (см. рисунок).



Строение мицеллы

Масса коллоидной частицы сосредоточена главным образом в агрегате, состоящем из сотен атомов и молекул.

*Пример. Средняя масса мицеллы гидрозоль гидроксид железа(III) равна 56 500 г/моль, а гидрозоль кремниевой кислоты – 49 000 г/моль. Следовательно, в первом случае в частицу входит 530 атомов железа, во втором – 630 атомов кремния.*

*Агрегат* может иметь как аморфное, так и кристаллическое строение.

*Ионогенная часть* мицеллы делится на *адсорбционный* и *диффузионный* слои.

Агрегат в результате избирательной адсорбции ионов или ионизации поверхностных молекул приобретает заряд. Ионы, определяющие

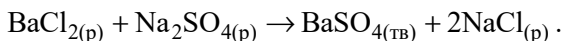
заряд агрегата, называют *потенциалопределяющими*. Выбор потенциалопределяющего иона проводится с учетом избирательности адсорбции на поверхности агрегата (микрофазы). Согласно правилу Панета – Фаанса потенциалопределяющие ионы способны достраивать кристаллическую решетку агрегата, т. е. они входят в её состав. Эти ионы изоморфны или образуют малорастворимое соединение с ионами, составляющими кристаллическую решетку, и находятся в системе в избытке. Изоморфизм – это способность частиц, имеющих одинаковый размер, замещать друг друга [3–4, 17]. Следует отметить, что помимо потенциалопределяющих ионов на твердой фазе хорошо адсорбируются поверхностно-активные вещества (ПАВ) и их ионы [11].

Агрегат и потенциалопределяющие ионы образуют *ядро*. С заряженной поверхностью ядра устойчиво связано некоторое число ионов противоположного знака – *противоионов*. Под действием электростатических сил притяжения к заряженной поверхности ядра притягиваются противоположно заряженные ионы, которые, так же как и потенциалопределяющие ионы, в растворе находятся в избытке. *Слой противоионов* состоит из двух качественно неодинаковых слоев. Первый слой состоит из противоионов, находящихся под максимальным воздействием электрического поля потенциалопределяющих ионов, а поэтому и менее подвижных. Второй слой состоит из противоионов, удаленных от поверхности ядра, а поэтому более подвижных, в силу чего этот слой ионов называют *подвижным*, или *диффузионным*. Слой потенциалопределяющих ионов и противоионов, прочно связанных с ними, называется *адсорбционным* [3].

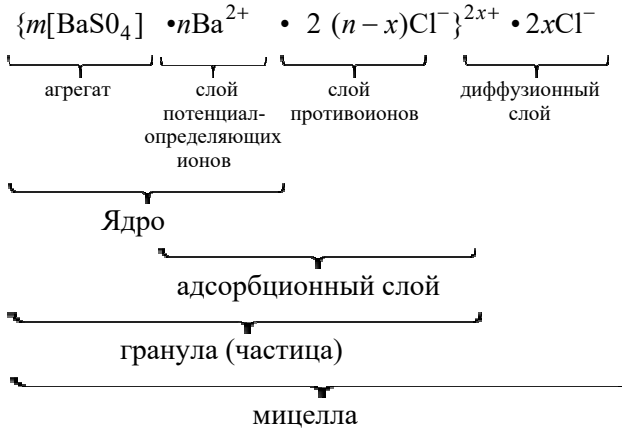
Агрегат вместе с адсорбционным слоем называют *гранулой* (частицей). Заряд гранулы равен сумме зарядов прочно связанных противоионов и потенциалопределяющих ионов.

Строение структурной единицы лиофобных коллоидов – мицеллы может быть показано схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава.

Рассмотрим строение мицелл гидрозоля сульфата бария ( $\text{BaSO}_4$ ), который получается в результате взаимодействия раствора хлорида бария ( $\text{BaCl}_2$ ) с раствором сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (метод химической конденсации):



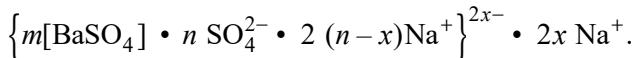
Пусть в избытке взят хлорид бария. Трудно растворимый сульфат бария ( $\text{BaSO}_4$ ) образует кристаллический агрегат, состоящий из  $m$  молекул  $\text{BaSO}_4$ . На поверхности агрегата адсорбируется произвольное количество ( $n$ ) ионов бария ( $\text{Ba}^{2+}$ ). С поверхностью ядра связано  $2(n-x)$  хлорид ионов ( $\text{Cl}^-$ ). Остальные противоионы (хлорид ионы) распределяются в диффузионном слое:



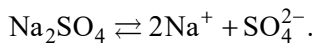
Значение коэффициента два берется из уравнения диссоциации соли  $\text{BaCl}_2$ , взятой в избытке,



Строение мицеллы золя сульфата бария ( $\text{BaSO}_4$ ), полученного при избытке сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), записывается в виде



Аналогично значение коэффициента два взято из уравнения диссоциации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , который берется в избытке:



Из рассмотренных примеров видно, что знак заряда коллоидных частиц зависит от условий получения коллоидного раствора.

Так как мицелла электронейтральна, значит, заряд гранулы должен быть скомпенсирован зарядом противоионов диффузионного слоя. Например, если заряд гранулы, как в первом примере, равен  $2x^+$ , то и заряд противоионов должен соответствовать этому значению только с противоположным знаком, т. е.  $2x^-$ .

Распределение противоионов между слоем прочно связанных ионов с потенциалопределяющими ионами и слоем противоионов, определяющих диффузионный слой, происходит самопроизвольно и зависит от свойств реагентов, взятых для получения коллоидного раствора. Поэтому принято считать, что со слоем потенциалопределяющих ионов из общего количества  $n$  противоионов связывается  $n - x$  ионов. Остальные  $x$ -противоионы располагаются в диффузионном слое. Коэффициенты перед этими показателями берутся из уравнений диссоциации веществ, взятых в избытке.

### **Вопросы и задания для подготовки к семинару**

1. Дайте определение мицеллы и назовите основные её структурные части.
2. Чем определяется масса мицеллы?
3. Величина какого структурного слоя мицеллы влияет на её размер?
4. Какими ионами определяется заряд гранулы?
5. Имеет ли мицелла заряд? Ответ поясните на примере.
6. Сформулируйте правило Панета – Фаянса. Покажите применение этого правила при написании формулы мицеллы.

### **Условия для самостоятельного выполнения задания**

Предложите уравнение реакции для получения частиц золя на основе агрегата заданного химического состава. Объясните выбор реакции.

Приведите названия составных частей мицеллы.

Формула соединения, образующего агрегат, и заряд гранулы золя представлены в таблице.

### Формула агрегата и заряд гранулы золя

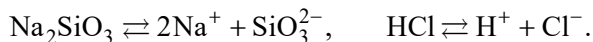
Номер варианта	Формула агрегата	Заряд гранулы	Номер варианта	Формула агрегата	Заряд гранулы
1	AgCl	Отрицательный (-)	14	CuS	Отрицательный (-)
2	AgBr	Положительный (+)	15	CuF <sub>2</sub>	Положительный (+)
3	Ag <sub>2</sub> S	Отрицательный (-)	16	HgS	Отрицательный (-)
4	AgI	Положительный (+)	17	HgCO <sub>3</sub>	Положительный (+)
5	BaSO <sub>4</sub>	Положительный (+)	18	Pb(OH) <sub>2</sub>	Положительный (+)
6	BaSiO <sub>3</sub>	Отрицательный (-)	19	PbI <sub>2</sub>	Положительный (+)
7	Zn(OH) <sub>2</sub>	Положительный (+)	20	PbS	Отрицательный (-)
8	ZnS	Положительный (+)	21	Fe(OH) <sub>3</sub>	Положительный (+)
9	Mn(OH) <sub>2</sub>	Отрицательный (-)	22	FeS	Отрицательный (-)
10	MnS	Положительный (+)	23	FeCO <sub>3</sub>	Положительный (+)
11	MnSO <sub>3</sub>	Отрицательный (-)	24	FeSiO <sub>3</sub>	Отрицательный (-)
12	MnCO <sub>3</sub>	Положительный (+)	25	FePO <sub>4</sub>	Отрицательный (-)
13	Cu(OH) <sub>2</sub>	Отрицательный (-)	26	Al(OH) <sub>3</sub>	Положительный (+)

При выполнении данного задания необходимо:

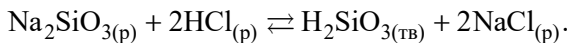
- по таблице растворимости неорганических соединений (см. приложение 1) выбрать два хорошо растворимых в воде соединения, одно из которых содержит катион агрегата, а другое – анион;
- в зависимости от заряда гранулы мицеллы указать то вещество, которое берется в избытке;
- написать структурную формулу мицеллы, указав её составные части.

### Пример выполнения задания

Для получения золя кремниевой кислоты с отрицательным («-») зарядом гранулы используются два компонента, хорошо растворимых в воде, а именно: силикат натрия (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) и соляная кислота (HCl). Так как эти компоненты хорошо растворимы в воде, значит они диссоциируют на составляющие их ионы:

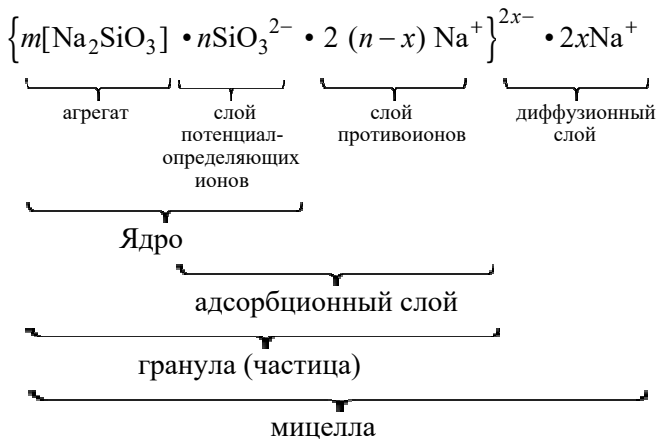


В результате взаимодействия этих компонентов образуется кремниевая кислота ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), которая нерастворима в воде:



Согласно правилу Панета – Фаянса потенциалоопределяющие ионы должны достраивать кристаллическую решетку агрегата, т. е. входить в состав молекулы агрегата и образовывать с ним малорастворимое соединение ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ). Поэтому при образовании коллоидного раствора кремниевой кислоты потенциалоопределяющими ионами могут быть либо протоны водорода ( $\text{H}^+$ ), либо силикат-анионы ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ). Учитывая, что заряд гранулы должен быть отрицательным, в избытке берется то соединение, которое содержит в своем составе силикат-анионы, т. е. в избытке берется силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

Исходя из вышесказанного структурную формулу мицеллы, с указанием названий её составных частей, можно представить как





## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. По способу достижения коллоидной степени дисперсности различают методы *диспергационные* и *конденсационные* [2–4, 16, 17].

*Диспергационные методы* (от лат. *dispergire* – измельчать) – это получение частиц дисперсной фазы путем дробления более крупных частиц.

*Конденсационные методы* (от лат. *condensire* – укрупнять) – это получение частиц дисперсной фазы путем объединения атомов, молекул, ионов.

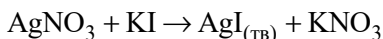
В некоторых случаях образование коллоидных систем может происходить в результате самопроизвольного диспергирования дисперсной фазы в дисперсионной среде [2]. Такой метод получения коллоидных систем называется *пептизацией*. Следует отметить, что методом пептизации можно получить только свежеприготовленные системы.

Основными условиями получения коллоидных систем являются нерастворимость или достаточно малая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде, наличие в системе веществ, способных стабилизировать образующиеся частицы, а в случае конденсационных методов и замедлять (приостанавливать) их рост. Такими веществами могут быть как чужеродные вещества, специально вводимые в систему, так и соединения, образующиеся при взаимодействии дисперсной фазы с дисперсионной средой.

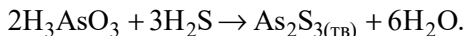
### *Химическая конденсация*

При *химической конденсации* вещество дисперсной фазы образуется в результате химических реакций всех известных типов, протекающих с образованием малорастворимых соединений. Это реакции обмена, восстановления, окисления, гидролиза, нейтрализации и т. д. [2, 6, 7, 9, 11, 20].

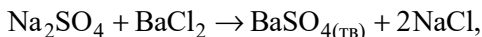
Получение лиофобных золей в результате обменных реакций наиболее часто встречается на практике. Например, получение золей йодида серебра (AgI)



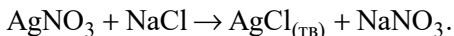
и сульфида мышьяка ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ):



В аналитической химии при проведении качественного и количественного анализа используются реакции, где анализируемый компонент образует осадки в виде сульфата бария ( $\text{BaSO}_4$ ):

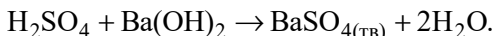


или хлорида серебра ( $\text{AgCl}$ ):



В определенных условиях они приводят к получению почти прозрачных, слегка мутноватых зольей, из которых в дальнейшем могут выпадать осадки.

Золь сульфата бария, как впрочем и некоторых других лиофобных зольей, можно получить нейтрализацией кислых растворов (например, раствор серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )) щелочными (например, раствор гидроксида бария ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ )):



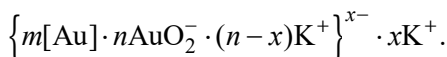
Получение зольей золота *путем восстановления* аурата калия формальдегидом согласно методу Зигмонди происходит в две стадии. На первой стадии при взаимодействии тетрахлораурата(III) водорода ( $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и карбоната калия ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) в водном растворе образуется аурат калия ( $\text{KAuO}_2$ ):



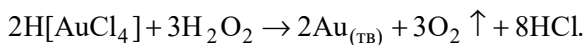
Полученный раствор нагревают и к нему по каплям добавляют слабый раствор формальдегида ( $\text{HCHO}$ ):



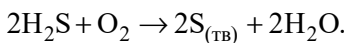
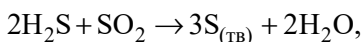
Получается золь золота красного цвета, мицеллу которого можно представить формулой



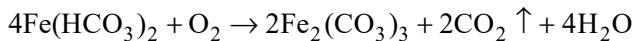
Золь золота можно получить с использованием в качестве восстановителя пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):



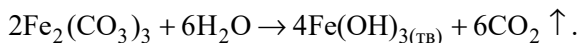
Наряду с восстановительными процессами в природе широко распространены процессы окисления. Например, образование золя серы в гидротермальных водах происходит за счет окисления сероводорода, образующегося в результате дифференциации магмы при её извержении, сернистым газом ( $\text{SO}_2$ ) или кислородом ( $\text{O}_2$ ):



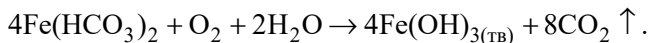
Другим примером, имеющим место в природных поверхностных и подземных водах, может служить процесс окисления водорастворимых соединений двухвалентного железа ( $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ) до трехвалентного ( $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ ):



с последующим гидролизом образующихся солей:

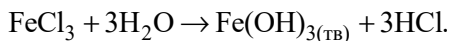


Суммарно протекающий в две стадии процесс образования гидроксида железа(III), можно описать следующим уравнением:

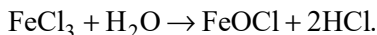


Получающийся золь гидроксида железа(III) придает красно-коричневую окраску природным водам и зонально отлагается в нижних слоях почвы.

Золь гидроксида железа(III) можно получить и в лабораторных условиях путем добавления хлорида железа(III) ( $\text{FeCl}_3$ ) в кипящую воду:



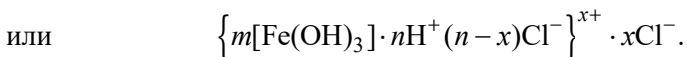
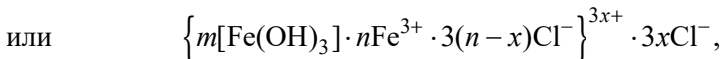
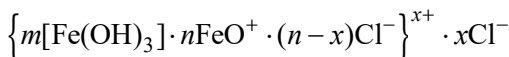
Под воздействием температуры процесс гидролиза усиливается, и в результате кипячения из системы удаляются пары соляной кислоты (HCl). Стабилизатором в этом случае может выступать оксихлорид железа(III) (FeOCl), который образуется в результате неполного гидролиза FeCl<sub>3</sub>:



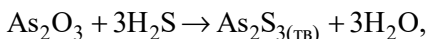
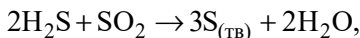
Если получать золь гидроксида железа(III) путем удаления HCl диализом, то роль стабилизатора золя может выполнять и хлорид железа(III) (FeCl<sub>3</sub>).

С учетом того, что образующийся золь гидроксида железа(III) на своей поверхности содержит значительное количество гидроксильных групп (OH<sup>-</sup>), способных адсорбировать катионы водорода, то стабилизатором может выступать HCl.

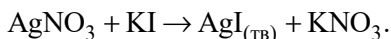
Таким образом, мицелла золя гидроксида железа(III) в зависимости от того, какое химическое соединение является стабилизатором, может быть выражена следующими формулами:



Следует отметить, что образующиеся лиозоли более устойчивы, если в процессе их получения не образуются индифферентные электролиты, которые дестабилизируют систему. В связи с этим такие реакции, как

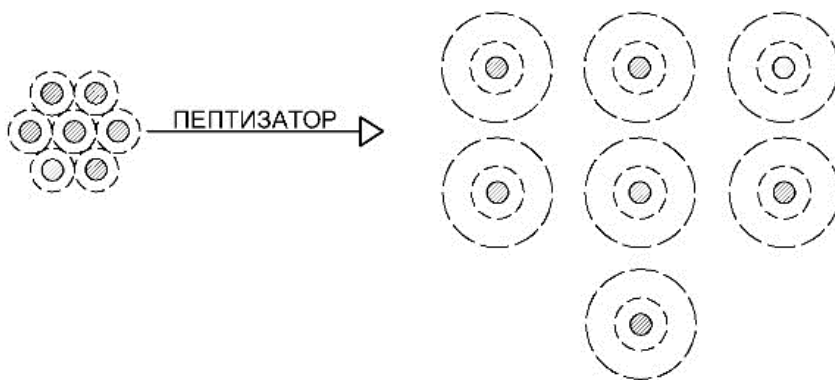


предпочтительнее в получении устойчивых коллоидных систем, чем, например, реакция [2]



## Пептизация

Термин «пептизация» введен в коллоидную химию Т. Грэмом на основании внешнего сходства этого процесса с переходом осажденных белков в раствор в результате их расщепления на низкомолекулярные осколки под действием пепсина [2, 3]. *Пептизацией* называется процесс перехода свежеполученного при коагуляции осадка в золь под действием веществ, называемых *пептизаторами*. Пептизация представляет собой процесс, обратный коагуляции, который происходит в результате дезагрегации частиц осадка до отдельных коллоидных частиц (см. рисунок).



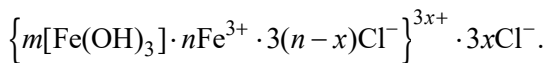
Механизм пептизации

Пептизаторами могут быть как электролиты, так и неэлектролиты. Ионы и молекулы пептизаторов, адсорбируясь на коллоидных частицах осадка, образуют двойной электрический слой или сольватную оболочку вокруг частиц, что и приводит к преодолению молекулярного сцепления между ними.

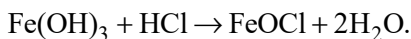
Различают *адсорбционную* и *диссолюционную пептизацию*.

Примером адсорбционной пептизации может служить переход в золь свежеполученного и промытого водой осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при добавлении к нему небольших количеств раствора  $\text{FeCl}_3$ . При этом частицы осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  избирательно сорбируют ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , которые сообщают частицам положительный электрический заряд. Вследствие этого между частицами возникают силы электростатического отталкивания,

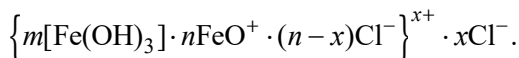
и осадок переходит во взвешенное состояние – золь. Строение образующейся при этом мицеллы можно представить следующим образом:



Пример диссолюционной пептизации – это переход в золь осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при добавлении небольших объемов раствора соляной кислоты ( $\text{HCl}$ ), который сам не является пептизатором, но химически взаимодействует с поверхностью осадка с образованием собственно пептизатора, которым является оксихлорид железа(III) ( $\text{FeOCl}$ ):



Строение образующейся при этом мицеллы может быть представлено следующим образом:



Длительное хранение уменьшает способность осадка к пептизации, так как в процессе рекристаллизации происходит укрупнение (срастание) частиц осадка, т. е. старение осадка. Установлено, что способность осадка к пептизации при постоянном количестве пептизатора с ростом массы осадка вначале возрастает, а затем уменьшается. Известны случаи перехода в золь отфильтрованного осадка при промывании фильтра водой. В результате промывания из осадка удаляется избыток коагулирующего электролита, вследствие чего возрастает толщина диффузионного слоя, и частица осадка переходит в золь.

### Вопросы для подготовки к семинару

1. Что такое дисперсные системы?
2. Классификация дисперсных систем по размеру частиц, агрегатному состоянию, межфазному взаимодействию, структуре.
3. Что общего у дисперсных систем с истинными растворами и чем они отличаются от них?
4. Что такое лиофобные и лиофильные коллоидные растворы? Приведите примеры.
5. Перечислите методы получения лиофобных зелей.
6. Перечислите основные этапы приготовления лиофобных зелей.

7. Назовите основные отличия в получении истинных и коллоидных растворов.

8. Что такое диспергационные методы получения дисперсных систем? Приведите примеры.

9. Что такое конденсационные методы? Приведите примеры.

10. Приведите примеры получения коллоидных растворов методом химической конденсации.

11. Метод пептизации: сущность, разновидности пептизации. Ответ пояснить на примерах получения лиофобных золей.

12. Приведите примеры применения пептизации в технологических процессах.

### Примеры решения задач

*Задача 1.* Золь бромида серебра получен смешиванием 18 мл 0,0096 М раствора бромида калия (KBr) и 25 мл 0,008 М раствора нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ). Определить знак заряда частицы полученного золя и написать формулы его мицеллы [15].

#### *Решение*

Для ответа на вопрос, какой заряд будет иметь коллоидная частица золя бромида серебра, необходимо определить, какой из реагентов был взят в избытке.

Количество вещества бромида калия и нитрата серебра в ммольях ( $n$ ) рассчитываем по формуле

$$n = 1000C_{\text{м}}V,$$

где  $C_{\text{м}}$  – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л;  $V$  – объем раствора, л.

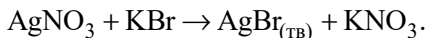
По приведенной выше формуле рассчитываем количество KBr и  $\text{AgNO}_3$  :

$$n(\text{KBr}) = 1000 \cdot 0,0096 \text{ моль/л} \cdot 0,018 \text{ л} = 0,173 \text{ ммоль},$$

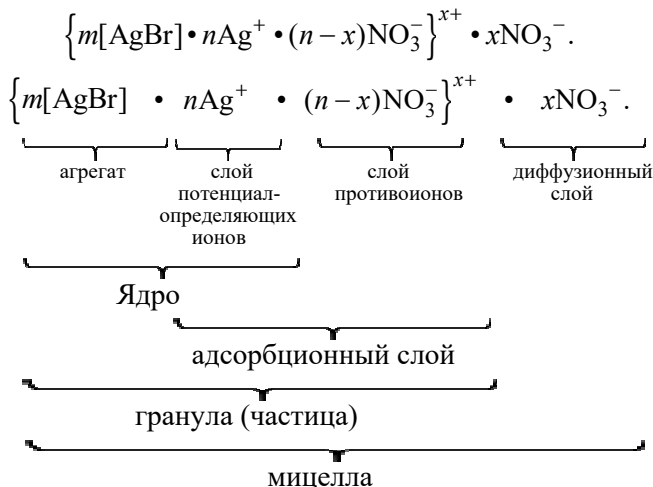
$$n(\text{AgNO}_3) = 1000 \cdot 0,008 \text{ моль/л} \cdot 0,025 \text{ л} = 0,200 \text{ ммоль},$$

так как количество молей нитрата серебра больше, чем иодида калия, следовательно, нитрат серебра взят в избытке.

Взаимодействие реагентов протекает согласно реакции



Бромид серебра – малорастворимое соединение, он будет образовывать ядро мицеллы –  $m[\text{AgBr}]$ . Так как в избытке находится раствор азотнокислого серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), при диссоциации которого образуются ионы серебра ( $\text{Ag}^+$ ) и нитрат-ионы ( $\text{NO}_3^-$ ), то агрегат на своей поверхности будет адсорбировать ионы серебра ( $\text{Ag}^+$ ). Согласно правилу Панета – Фаянса «на поверхности агрегата адсорбируются только те ионы, которые входят в состав агрегата и способны достраивать кристаллическую решетку агрегата, либо они образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата, изоморфны с ионами агрегата и содержатся в некотором избытке». Эти ионы являются потенциалопределяющими ионами и они будут определять заряд гранулы. Таким образом, гранула будет иметь положительный заряд. Нитрат-ионы ( $\text{NO}_3^-$ ) будут компенсировать её заряд, образуя два слоя противоионов, где  $(n-x)(\text{NO}_3^-)$  – количество противоионов в неподвижном слое и  $x(\text{NO}_3^-)$  – количество ионов в диффузионном слое. Образующаяся мицелла золя бромида серебра электронейтральна и схематически её можно представить следующим образом:

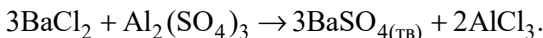




*Задача 2.* Какой объем 0,002 н. раствора хлорида бария ( $\text{BaCl}_2$ ) надо добавить к 0,03 л 0,0006 н. раствора сульфата алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), чтобы получить золь сульфата бария ( $\text{BaSO}_4$ ), частицы которого имели бы положительный заряд. Напишите формулу мицеллы золя сульфата бария [15].

*Решение*

Золь  $\text{BaSO}_4$  образуется при взаимодействии растворов хлорида бария и сульфата алюминия:



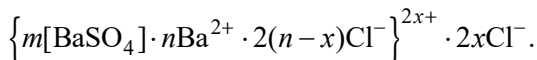
Если бы вещества взаимодействовали в эквимольярных количествах, тогда согласно следствию закона эквивалентов объем 0,002 н. раствора  $\text{BaCl}_2$  можно рассчитать следующим образом [9]:

$$V(\text{BaCl}_2) = \frac{C_3(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)V(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{C_3(\text{BaCl}_2)}.$$

Подставляя значения концентраций и объемов реагентов, проводим расчет:

$$\begin{aligned} V(\text{BaCl}_2) &= \frac{0,0006 \text{ моль-экв/л} \cdot 0,03 \text{ л}}{0,002 \text{ моль-экв/л}} = \\ &= \frac{6 \cdot 10^{-4} \text{ моль-экв/л} \cdot 3 \cdot 10^{-2} \text{ л}}{2 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв/л}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 9 \text{ мл}. \end{aligned}$$

Для получения положительно заряженных частиц золя  $\text{BaSO}_4$  в растворе должен быть избыток  $\text{BaCl}_2$ , так как при диссоциации этого вещества  $\text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$  образуются ионы бария ( $\text{Ba}^{2+}$ ), которые согласно правилу Панета – Фаянса достраивают кристаллическую решетку агрегата. Следовательно, нужно взять более 9 мл 0,002 н. раствора  $\text{BaCl}_2$ , чтобы частицы золя  $\text{BaSO}_4$  имели положительный заряд. Формулу мицеллы образующегося золя можно представить как



### Задачи для самостоятельной работы [15]

1. Золя  $\text{BaSO}_4$  получен смешиванием некоторых объемов одинаковой концентрации  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Напишите формулу мицеллы, если в электрическом поле гранула перемещается к аноду. Какой электролит взят в избытке?

2. Золя  $\text{AgI}$  получен смешиванием 8 мл 0,05 М раствора  $\text{KI}$  и 10 мл 0,02 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Напишите формулу образовавшейся мицеллы и объясните, к какому электроду будет двигаться гранула в электрическом поле.

3. Золя  $\text{Al}(\text{OH})_3$  получен смешением равных объемов растворов  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{NaOH}$ . Напишите формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы движутся к катоду?

4. Золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  получен методом гидролиза  $\text{FeCl}_3$ . Напишите формулу мицеллы, если считать, что стабилизатором золя является оксихлорид железа.

5. Золя  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  получен смешением равных объемов растворов  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{NaOH}$ . Напишите формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если частицы движутся к катоду?

6. В каком объемном отношении следует смешать 0,029 %-й раствор  $\text{NaCl}$  ( $\rho = 1$  г/мл) и 0,001 н. раствор  $\text{AgNO}_3$ , чтобы получить отрицательно заряженные частицы золя  $\text{AgCl}$ ? Напишите формулу мицеллы.

7. Напишите формулу мицеллы, если в растворе при образовании золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  присутствуют ионы  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Cl}^-$ . Укажите знак заряда гранулы.

8. В каком порядке следует сливать растворы  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ , чтобы получить коллоидную систему с частицами, имеющими положительные электрические заряды? Напишите формулу мицеллы.

9. В каком порядке следует сливать растворы  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{K}_2\text{S}$ , чтобы получить коллоидную систему с частицами, заряд которых отрицателен? Напишите формулу мицеллы.

10. Для получения золя  $\text{AgCl}$  смешали 10 мл 0,02 н. раствора  $\text{KCl}$  и 10 мл 0,05 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . Напишите формулу мицеллы этого золя и укажите направление движения частиц при электрофорезе.

11. После неполного титрования раствора KBr раствором  $\text{AgNO}_3$  образуется коллоидный раствор. Напишите уравнение реакции получения лиофобного золя и схему строения мицеллы.

12. Напишите схему строения мицеллы карбоната кальция, полученного при взаимодействии 20 мл 0,005 М раствора нитрата кальция с 25 мл 0,002 М раствора карбоната натрия. Укажите направление движения частиц при электрофорезе.

13. Напишите схему строения мицеллы золя кремниевой кислоты, полученного при взаимодействии 10 мл раствора силиката натрия с 10 мл раствора соляной кислоты равной молярной концентрации. Укажите направление движения частиц при электрофорезе.

14. 1 мл 20 %-го раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ( $\rho = 1,6$  г/мл) разбавили водой до 10 мл. К этому разбавленному раствору добавили при взбалтывании 0,02 мл 30 %-го раствора  $\text{AlCl}_3$  ( $\rho = 2,44$  г/мл). Образуется бесцветный опалесцирующий золь гидроксида алюминия. Напишите уравнение реакции получения коллоидного раствора и схему строения мицеллы.

15. К 1 мл 1,5 %-го раствора  $\text{KMnO}_4$  в пробирке добавили 10 мл воды. По каплям внесли 0,5 мл 1 %-го раствора тиосульфата натрия. Напишите окислительно-восстановительную реакцию получения золя оксида марганца(IV) и схему строения мицеллы.

16. Напишите схему строения мицеллы гидроксида хрома(III), полученного при добавлении к 20 мл 0,01 М раствора сульфата хрома(III) 2 мл 0,02 М раствора гидроксида натрия. Напишите уравнение реакции получения коллоидного раствора и схему строения мицеллы. Укажите направление движения коллоидных частиц при электрофорезе.

17. Золь сернокислого серебра получен смешением равных объемов растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Напишите формулу мицеллы. Одинаковы ли исходные концентрации растворов, если частицы золя перемещаются к катоду?

18. Составьте схему строения мицеллы сульфата бария, полученного при смешивании 1 л 0,0001 н. раствора  $\text{BaCl}_2$  с таким же объемом 0,001 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ответ поясните.

19. При действии на свежееосажденный осадок гидроксида железа(III) хлоридом железа(III) получают гидрозоль гидроксида железа(III). Какой заряд будет иметь гранула? Укажите схему строения мицеллы.

20. Составьте схему строения мицеллы гидрозоля бромида серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора азотнокислого серебра с избытком раствора бромида калия. Как изменится строение мицеллы, если гидрозоль бромида серебра получать при взаимодействии сильноразбавленного раствора бромида калия с раствором азотнокислого серебра, взятым в избытке?

### 3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

*Молекулярно-кинетическими* называют свойства, обусловленные хаотическим тепловым движением частиц, образующих те или иные системы. С точки зрения молекулярно-кинетической теории коллоидные растворы – частный случай истинных растворов. Дисперсная фаза рассматривается как растворенное вещество, а дисперсионная среда – как растворитель. Такое допущение позволяет объяснить явление осмоса, диффузии, броуновского движения, седиментационного равновесия [2, 3, 16, 17].

Необходимо отметить, что различия между молекулярно-кинетическими свойствами истинных и коллоидных растворов носят только количественный характер.

#### 3.1. Броуновское движение

Английский ботаник Р. Броун, изучая цветочную пыльцу под микроскопом, в 1827 году обнаружил, что её частицы, взвешенные в воде, совершают интенсивное непрерывное хаотичное движение. Было высказано предположение о связи этого движения с процессами жизнедеятельности цветочной пыльцы. В процессе дальнейшего исследования экспериментально было установлено, что интенсивность хаотичного движения, названного по имени первооткрывателя *броуновским*, зависит от *размеров частиц, температуры и вязкости жидкости*.

Броуновское движение присуще частицам, размеры которых не превышают  $10^{-6}$  м. Частицы, размер которых составляет от 4 до 5 мкм, только колеблются. При размерах частиц меньше 4 мкм у них происходит беспорядочно-поступательное движение. При размерах частиц,

соответствующих коллоидным ( $d = 10^{-9} \dots 10^{-7}$  м), их движение становится интенсивным зигзагообразно-поступательным, и они способны изменять направление движения приблизительно  $10^{14}$  раз за одну секунду (рис. 3.1).

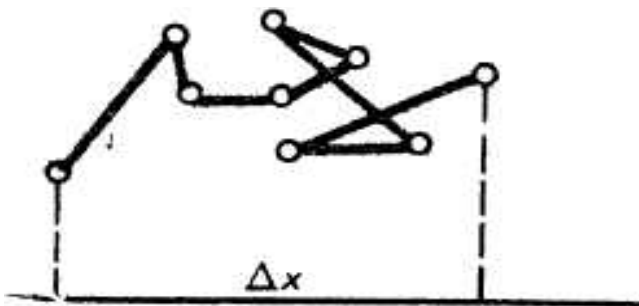


Рис. 3.1. Поступательные положения коллоидной частицы при броуновском движении:

$\Delta X$  – проекция траектории на ось  $X$

Установлено, что скорость движения частиц возрастает с увеличением температуры. Напротив, с ростом вязкости среды скорость движения частиц уменьшается.

На основании молекулярно-кинетических представлений А. Эйнштейн и М. Смолуховский объяснили природу броуновского движения. Было установлено, что частицы дисперсной фазы, находящиеся в тепловом движении, в единицу времени испытывают огромное число ударов со стороны молекул дисперсионной среды и получают постоянно меняющийся импульс движения. По предложению А. Эйнштейна за меру, характеризующую интенсивность броуновского движения, было принято среднее квадратичное проекции смещения частицы, равное

$$\Delta \bar{X} = \sqrt{\frac{ktT}{3\pi r\eta}},$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $t$  – время, с;  $T$  – температура, К;  $r$  – радиус частицы, м;  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды, Н · с/м<sup>2</sup>.

Данное соотношение, названное уравнением Эйнштейна – Смолуховского, было экспериментально подтверждено исследованиями Ж.Б. Перрена и Т. Сведберга.

### 3.2. Диффузия

Для коллоидных частиц, обладающих тепловым движением, присущи также явления диффузии. *Диффузия* – это самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации. Диффузия коллоидных растворов, как и истинных, описывается законом Фика, согласно которому *скорость диффузии прямо пропорциональна площади поверхности, через которую проходит вещество, и градиенту его концентрации:*

$$\frac{dm}{dt} = -Ds \frac{dc}{dx},$$

где  $dm$  – масса вещества (кг), прошедшего за время  $dt$  (с) через поверхность площадью  $s$  ( $\text{м}^2$ );  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $dc/dx$  – градиент концентрации,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-4}$ .

Известно [2, 3], что коэффициент диффузии сферических частиц прямо пропорционален абсолютной температуре и обратно пропорционален радиусу частицы и вязкости среды:

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

где  $k$  – константа Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $T$  – температура, К;  $r$  – радиус диффундирующей частицы, м;  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды,  $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ ;  $N_A$  – число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ );  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,314$  Дж/моль  $\cdot$  К).

Это уравнение позволяет объяснить малую скорость диффузии коллоидных частиц. Размеры коллоидных частиц приблизительно в 100 раз больше размеров атомов, молекул и ионов низкомолекулярных веществ. Следовательно, коэффициент диффузии коллоидных частиц во столько

же раз меньше коэффициента диффузии частиц низкомолекулярных соединений в истинных растворах. Экспериментально определив коэффициент диффузии, с помощью данного уравнения можно вычислить размеры диффундирующих частиц.

### 3.3. Осмотическое давление

**Осмоз** – это односторонняя диффузия вещества через полупроницаемую мембрану. Характерным признаком, отличающим коллоидные системы от истинных растворов низкомолекулярных веществ, является очень медленная скорость диффузии и низкое осмотическое давление [2, 3].

Осмотическое давление коллоидных растворов подчиняется закону И. Вант-Гоффа:

$$\pi_{\text{осм}} = kc_v T,$$

где  $c_v$  – частичная концентрация,  $\text{м}^{-3}$ ;  $T$  – температура, К.

Таким образом, осмотическое давление коллоидного раствора пропорционально числу частиц дисперсной фазы в единице объема и температуре.

Частичная концентрация – это число частиц в единице объема. Она определяется отношением массы дисперсной фазы ( $m_d$ ), находящейся в объеме системы ( $V$ ) к массе коллоидной частицы ( $m$ ):

$$c_v = \frac{m_d}{mV}.$$

Из-за большого размера частиц дисперсной фазы и малых значений частичной концентрации осмотическое давление коллоидного раствора приблизительно в 1000 раз меньше осмотического давления истинного раствора той же массовой доли. Принимая, что коллоидная частица имеет шаровидную форму с радиусом ( $r$ ), и считая, что плотность дисперсной фазы равна  $\rho$ , получаем:

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

Подставляем значения  $c_v$  и получаем, что осмотическое давление коллоидного раствора можно представить в следующем виде:

$$\pi_{\text{осм}} = \frac{3m_d kT}{4\pi r^3 V\rho}.$$

Из последнего уравнения видно, что осмотическое давление коллоидного раствора с увеличением радиуса коллоидной частицы уменьшается. Кроме того, оно позволяет объяснить, почему в отличие от истинных растворов осмотическое давление многих зелей во времени падает. Это объясняется тем, что со временем агрегативная устойчивость коллоидных частиц падает, размер этих частиц возрастает, и частичная концентрация их в растворе соответственно уменьшается. Кроме того, ускоряется оседание частиц.

### 3.4. Седиментационное равновесие

В коллоидных системах вопреки диффузии и тепловому движению наблюдается своеобразное распределение коллоидных частиц по высоте. Связано это с их перемещением под действием гравитационного поля. Наиболее заметно это явление имеет место в грубодисперсных системах и наблюдается даже в небольших объёмах в виде осаждения (седиментации) относительно более крупных и тяжёлых частиц под действием силы тяжести [2, 3, 16, 17].

*Седиментацией* (от лат *sedimenturn* – оседание) называется оседание частиц дисперсной фазы под действием сил разной природы (гравитационной, центростремительной, электрической). Такие системы кинетически (седиментационно) неустойчивы. В истинных растворах низкомолекулярных веществ седиментация совершенно ничтожна и проявляется только в очень больших объёмах. Коллоидные растворы (золи) занимают в этом ряду промежуточное положение, но так как размеры коллоидных частиц очень малы, то коллоидные системы, так же как истинные растворы, являются кинетически (седиментационно) устойчивыми, т. е. в них не происходит осаждения дисперсной фазы.

Однако с течением времени в зависимости от соотношения плотностей частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды коллоидные частицы определённым образом распределяются в объёме дисперсионной среды: более тяжёлые частицы оказываются в нижней части сосуда,



более лёгкие концентрируются в верхних слоях. Такое распределение частиц называется *седиментационным равновесием*.

Под действием силы тяжести частицы дисперсной фазы оседают. Согласно закону Архимеда эта сила может быть вычислена по формуле

$$F_T = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g,$$

где  $F_T$  – сила тяжести кг·м/с<sup>2</sup>;  $r$  – радиус частицы дисперсной фазы, м;  $\rho$  – плотность дисперсной фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_0$  – плотность дисперсионной среды, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение силы тяжести (ускорение свободного падения), равно 9,80665 м/с<sup>2</sup>. В процессе осаждения отмечаются укрупненные частицы твердой фазы золя (рис. 3.2).

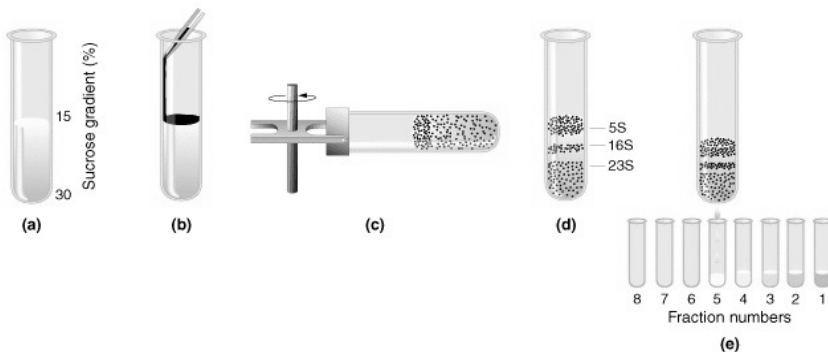


Рис. 3.2. Процесс разделения частиц дисперсной фазы по размеру

Движению частицы в вязкой среде препятствует сила трения. Сила трения, действующая на сферическую частицу, согласно закону Стокса пропорциональна её радиусу ( $r$ ), скорости движения ( $u$ ) и вязкости среды ( $\eta$ ):

$$F_{\text{тр}} = 6\pi r\eta u.$$

Так как оседание частиц в растворе происходит с постоянной скоростью, то сила тяжести уравновешивается силой трения ( $F_T = F_{\text{тр}}$ ):

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi r\eta u.$$

Решая это уравнение относительно скорости оседания частицы, получаем:

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

Из последнего уравнения видно, что скорость оседания частиц под действием силы тяжести прямо пропорциональна квадрату радиуса частицы, разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды и обратно пропорциональна вязкости среды, в которой она оседает. Из этого следует, что частицы с большим значением радиуса (например, грубодисперсные системы) оседают с большей скоростью, чем частицы, радиус которых незначителен. Частицы коллоидной степени дисперсности под действием силы тяжести практически не оседают. *Например, время, необходимое для оседания в воде частицам кварца с радиусом  $10^{-8}$  м на расстояние  $10^{-2}$  м, равняется 359 дням.*

Определение скорости оседания положено в основу *седиментационного анализа*, с помощью которого можно определить размеры частиц и их фракционный состав (рис. 3.2).

### Вопросы для подготовки к семинару

1. Какие свойства растворов называются молекулярно-кинетическими?
2. Что общего и в чем отличие в молекулярно-кинетических свойствах истинных и коллоидных растворов?
3. Каким частицам присуще броуновское движение в коллоидных растворах?
4. Что влияет на скорость движения частицы в коллоидном растворе?
5. Напишите уравнение, отражающее значение среднеквадратичного смещения частицы в растворе.
6. Что такое диффузия? Сформулируйте закон Фика.
7. Как температура и вязкость дисперсионной среды, а также размер частицы влияют на процесс диффузии последних?
8. Каким законом описывается осмотическое давление коллоидных растворов? Напишите математическое выражение этого закона.
9. Что такое частичная концентрация?
10. Что такое седиментация? Чем она характеризуется в кинетически неустойчивых системах?

11. Что такое седиментационное равновесие?
12. Какие параметры влияют на скорость осаждения частиц в коллоидных системах, достигших седиментационного равновесия?
13. Что такое седиментационный анализ? Приведите примеры его практического применения.
14. Какой из основных параметров дисперсной фазы можно определить исходя из молекулярно-кинетических свойств коллоидных растворов?

### Задачи для самостоятельной работы [6, 11, 15, 20]

1. Вычислить эффективный радиус ( $r$ ) частиц суспензии глины в воде, если скорость их оседания  $4 \cdot 10^{-5}$  м/с, плотность глины  $2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость воды  $0,001$  Н·с/м<sup>2</sup>, а плотность воды  $1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.
2. Средний эффективный радиус частиц водной суспензии арсената кальция ( $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ) равен  $1 \cdot 10^{-5}$  м. Вычислить скорость оседания частиц этой суспензии, если плотность арсената кальция  $3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость воды  $0,001$  Н·с/м<sup>2</sup>, её плотность равна  $1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.
3. Среднеквадратичное значение проекции сдвига частицы гидрозоля  $\text{SiO}_2$  за три секунды составляет 8 мкм. Определите радиус частицы, если вязкость дисперсионной среды равна  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с при 293 К.
4. Определите проекцию среднего сдвига для частиц гидрозоля за время 10 с, если радиус частиц 0,05 мкм, температура опыта 293 К, вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.
5. По данным Сведберга, коэффициент диффузии коллоидных частиц золота в воде при 298 К равен  $2,7 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/сут. Определите дисперсность частиц гидрозоля золота. Вязкость воды при 298 К равна  $8,94 \cdot 10^{-3}$  Па·с.
6. Определите частичную концентрацию золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  исходя из следующих данных: массовая концентрация 0,3 г/л, коэффициент диффузии сферических частиц золя  $2 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/сут., плотность частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4 г/см<sup>3</sup>, вязкость среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, температура 293 К.

7. Определите высоту, на которой после установления диффузионно-седиментационного равновесия концентрация частиц гидрозоля  $\text{SiO}_2$  уменьшится вдвое. Частицы золя сферические, дисперсность частиц: а)  $0,2 \text{ нм}^{-1}$ ; б)  $0,1 \text{ нм}^{-1}$ ; в)  $0,01 \text{ нм}^{-1}$ . Плотность  $\text{SiO}_2$   $2,7 \text{ г/см}^3$ , плотность воды  $1 \text{ г/см}^3$ , температура  $298 \text{ К}$ .

8. Осмотическое давление гидрозоля золота (форма частиц сферическая) с концентрацией  $2 \text{ г/л}$  при  $293 \text{ К}$  равно  $3,74 \text{ Па}$ . Рассчитайте коэффициент диффузии частиц гидрозоля при тех же условиях, если плотность золота  $19,3 \text{ г/см}^3$ , а вязкость дисперсионной среды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

9. Рассчитайте отношение осмотических давлений двух гидрозолей (форма частиц сферическая) при условии: одинаковая массовая концентрация, но различная дисперсность частиц –  $d_1 = 40 \text{ мкм}^{-1}$  и  $d_2 = 20 \text{ мкм}^{-1}$ ; 2) одинаковая дисперсность, но различная массовая концентрация –  $c_1 = 7 \text{ г/л}$  и  $c_2 = 3,5 \text{ г/л}$ .

10. Рассчитайте размер частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания на расстояние  $1 \text{ см}$  составляет: а)  $30 \text{ с}$ ; б)  $60 \text{ мин}$ ; в)  $100 \text{ ч}$ . Плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды составляет соответственно  $2,7$  и  $1,1 \text{ г/см}^3$ , вязкость дисперсионной среды  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

11. Рассчитайте время, за которое сферические частицы стекла в воде оседают на расстояние  $1 \text{ см}$ , если дисперсность частиц составляет: а)  $0,1 \text{ мкм}^{-1}$ ; б)  $1 \text{ мкм}^{-1}$ ; в)  $10 \text{ мкм}^{-1}$ . Плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно  $2,4$  и  $1,0 \text{ г/см}^3$ . Вязкость дисперсионной среды  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

12. Рассчитайте радиус мицелл ПАВ в водной среде, считая их сферическими, по следующим данным: коэффициент диффузии мицелл при  $313 \text{ К}$  равен  $0,69 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ , вязкость среды  $8 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

13. Рассчитайте среднее квадратичное смещение аэрозольной частицы за  $15 \text{ с}$  по следующим данным: радиус частицы  $10^{-8} \text{ м}$ , вязкость среды  $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$ , температура  $298 \text{ К}$ .

14. Определите, за какое время осядет частица бентонита, находящаяся у поверхности жидкости, если высота столба жидкости  $0,1 \text{ м}$ , плотность частицы  $2,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , плотность жидкости  $1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

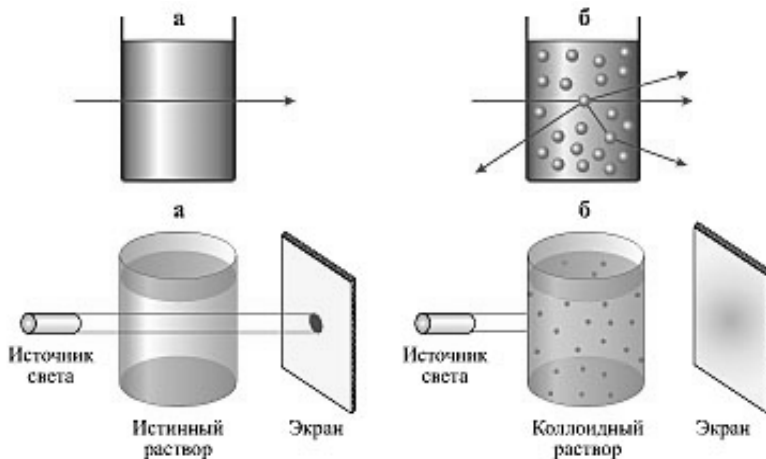
15. Зо́ль диокси́да кремни́я в воде содержит частицы, ради́ус кото́рых равен  $2 \cdot 10^{-8}$  м. Определе́те, на ка́кой высоте от нача́льного уровня концентра́ция части́ц умень́шится в 2 раза (плотность части́ц  $2,1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, плотность среды  $1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, температура 298 К).

16. Определе́те ради́ус части́ц зо́ля иоди́да серебра, используя сле́дующие дан́ные: коэффи́циент диффу́зии  $1,2 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, вязко́сть среды  $1 \cdot 10^{-3}$  Н·с/м<sup>2</sup>, температура 298 К.

17. Определе́те коэффи́циент диффу́зии красите́ля «конго краси́ый» в водо́м раство́ре, если при гради́енте концентра́ций  $0,5$  кг/м<sup>3</sup> на  $1$  м за  $2$  часа́ через  $2,5 \cdot 10^{-4}$  м прохо́дит  $4,9 \cdot 10^{-7}$  г веще́ства.

## 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Известно [2], что опти́ческие сво́йства дисперсных систе́м отлича́ются от опти́ческих сво́йств исти́нных раство́ров (рис. 4.1).



*Рис. 4.1.* Иллюстрация прохождения пучка света через истинный и коллоидный раствор

Как показывают проводимые исследования, особые оптические свойства дисперсных систем обусловлены их дисперсностью и гетерогенностью, что приводит к взаимодействию электромагнитного излучения, обладающего определенной энергией, с частицами дисперсной фазы. Особенности оптических свойств дисперсных систем определяются природой частиц, их размерами, соотношением между длиной волны электромагнитного излучения и размерами частиц.

При попадании луча света на дисперсную систему могут наблюдаться следующие явления:

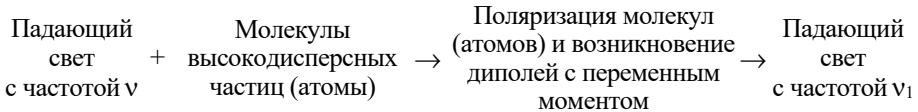
- прохождение света через систему (для прозрачных систем молекулярной или ионной степени дисперсности: газ, большинство индивидуальных жидкостей и истинных растворов, аморфные и кристаллические тела);
- преломление света частицами дисперсной фазы;
- отражение света частицами дисперсной фазы;
- рассеяние света (дифракция, которая проявляется в виде опалесценции);
- абсорбция (поглощение) света дисперсной фазой с превращением световой энергии в тепловую [2].

Преломление и отражение света всегда отличаются у микрогетерогенных систем (грубых суспензий и эмульсий), что объясняет их мутность, наблюдаемую как в проходящем (прямом), так и в отраженном (боковом) свете.

## 4.1. Рассеивание света

Рассеиванием света называется явление отклонения света по всевозможным направлениям при прохождении его через среду с оптическими неоднородностями. Рассеивание света бывает двух видов, а именно: рассеивание мутными средами (явление Тиндаля) и молекулярное. Молекулярное рассеивание возникает из-за оптических неоднородностей, возникающих в результате флуктуаций (колебаний) плотности однородной среды. Флуктуации плотности являются следствием неравномерного хаотического теплового движения молекул вещества. Рассеивание мутными средами можно наблюдать при прохождении узкого пучка солнечных лучей сквозь запыленную атмосферу: свет рассеивается на пылинках, и весь пучок становится видимым [2–4, 16, 17].

Способностью к светорассеиванию обладают не только частицы, но и ассоциаты молекул, макромолекулы, включения, нарушающие однородность среды. Рассеивание заключается в преобразовании веществом света, которое сопровождается изменением направления света. Схематически процесс рассеяния света выглядит так:



Светорассеяние коллоидными системами первым наблюдал М. Фарадей в 1857 г. при исследовании золей золота. Подробно это явление описал Тиндаль в 1868 г. В дальнейшем было установлено, что светорассеяние может иметь место и в газах, чистых жидкостях, а также в истинных растворах, в которых имеются флуктуации плотностей и концентрации, связанные с непрерывным возникновением и исчезновением ассоциатов [3].

В проходящем свете золи не отличаются от истинных растворов и ведут себя как прозрачные тела. Однако если свет пропускать через коллоидную систему сбоку, тогда внутри коллоидной системы на темном фоне образуется сфокусированный ярко светящийся конус, известный в литературе под названием *конус Фарадея–Тиндаля* (рис. 4.2). Причиной образования светящегося конуса является светорассеяние.

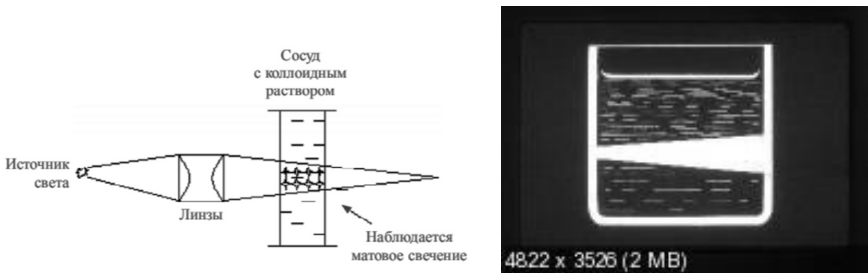


Рис. 4.2. Иллюстрация эффекта Фарадея – Тиндаля

*Эффект Тиндаля* возникает при рассеянии на взвешенных частицах, размеры которых превышают размеры атомов в десятки раз. При укрупнении частиц взвеси до размеров порядка  $1/20$  длины световых волн (примерно от 25 нм и выше), рассеяние становится *полихромным*,

т. е. свет начинает рассеиваться равномерно во всём видимом диапазоне цветов – от фиолетового до красного. В результате эффект Тиндаля пропадает. Вот почему густой туман или кучевые облака кажутся нам белыми. Ведь они состоят из плотной взвеси водяной пыли с диаметром частиц от микронов до миллиметров, что значительно выше порога рассеивания по Тиндалю. *Эффект Тиндаля*, по существу, то же, что опалесценция. Традиционно первый термин (эффект Тиндаля) относят к интенсивному рассеянию света в ограниченном пространстве по ходу луча, а второй (опалесценция) – к слабому рассеянию света всем объемом наблюдаемого объекта. Этот эффект воспринимается невооруженным глазом как равномерное свечение некоторой части объема рассеивающей свет системы. Свет исходит от отдельных точек – *дифракционных пятен*, хорошо различимых под оптическим микроскопом при достаточно сильном освещении разбавленного золя. Интенсивность рассеянного в данном направлении света (при постоянных параметрах падающего света) зависит от числа рассеивающих частиц и их размера.

Чем крупнее частицы, тем слабее они рассеивают свет в коротковолновой и сильнее в длинноволновой областях спектра. Поэтому при изменении размеров частиц системы, рассеивающей свет, происходит перемена окраски золя. Это доказывает, что оптические свойства дисперсных систем являются функцией их степени дисперсности. Основываясь на цвете рассеиваемого света, можно судить о размерах частиц дисперсной фазы (рис. 4.3).

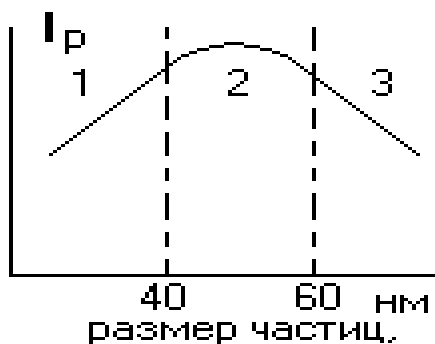


Рис. 4.3. Зависимость интенсивности рассеивания ( $I_p$ ) от размера частиц ( $r$ )



Область 1 на графике соответствует ионно-молекулярной степени дисперсности. В этой области преобладает поглощение света дисперсной системой. На участке 2 при коллоидной степени дисперсности преобладает светорассеяние, а на участке 3, соответствующем микрогетерогенным системам, светорассеяние падает, но возрастает интенсивность отраженного света. Последний эффект логично связать со значительными размерами частиц дисперсной фазы, соразмерными или выше длины волны падающего света [16, 17].

По мере укрупнения частиц интенсивность рассеяния света в коротковолновой области спектра уменьшается, а в длинноволновой увеличивается. Отражение света, наоборот, в области коротких волн увеличивается, а в области длинных волн уменьшается.

Световая волна вызывает поляризацию молекул, не проводящих и не поглощающих свет частиц. Возникающий при этом дипольный момент определяется по уравнению:  $\mu = \beta E$ , где  $\beta$  – поляризуемость;  $E$  – напряженность возбужденного электрического поля, образованного падающим светом.

Возникающие диполи колеблются с частотой падающего света и создают вторичное излучение во всех направлениях. В однородной среде свет, излучаемый всеми диполями вследствие интерференции, распространяется прямолинейно. В неоднородной среде, к которой относятся высокодисперсные системы с различным показателем преломления фазы и среды, интерференция отсутствует и испускается некомпенсированное излучение в виде рассеянного света.

Если энергия поглощенного кванта света ( $h\nu$ ) равна энергии испускаемого кванта ( $h\nu_1$ ), то рассеяние будет *рэлеевским* (упругим). Оно реализуется, когда размеры частиц дисперсной фазы ( $r$ ) намного меньше длины волны света ( $\lambda$ ) ( $r < 0,1\lambda$ ). Рэлеевское светорассеяние характерно для неэлектропроводных, оптически однородных и прозрачных частиц («белых золь») и описывается уравнением, выведенным английским физиком Рэлеем:

$$I_p = I_0 k_p \frac{c_v r^6}{\lambda^4},$$

где  $I_p$ ,  $I_0$  – интенсивность рассеянного и падающего света, Вт/м<sup>2</sup>;  $k_p$  – константа Рэля, зависящая от соотношения показателей прелом-

ления дисперсной фазы и дисперсионной среды,  $m^3$ ;  $c_v$  – частичная концентрация золя,  $m^{-3}$ ;  $\lambda$  – длина волны падающего света,  $m$ ;  $r$  – радиус частицы,  $m$ .

Из уравнения Рэлея следует, что интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна интенсивности падающего света, частичной концентрации золя и квадрату объема коллоидной частицы и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света. Следует отметить, что уравнение Рэлея справедливо для монодисперсных разбавленных коллоидных растворов при размерах частиц дисперсной фазы от 40 до 70 нм. Для частиц большего размера интенсивность рассеивания изменяется обратно пропорционально не четвертой, а меньшей степени [2, 3].

Используя уравнение Рэлея, нетрудно объяснить смещение спектра рассеянного света в коротковолновую область. При освещении коллоидного раствора смешанным (белым) светом фиолетовые (длина волны 0,38...0,45 мкм) и синие (0,45...0,50 мкм) лучи будут рассеиваться значительно интенсивнее, чем красные (0,62...0,76 мкм), оранжевые (0,59...0,62 мкм) и желтые (0,56...0,59 мкм). Это означает, что из солнечного света рассеиваются сильнее короткие волны – голубые, синие, фиолетовые, а длинные – красные, оранжевые будут проходить в направлении падающего света. Это наблюдается в природе: голубой цвет неба и красный цвет зари. Меньшее рассеяние красных лучей привело к использованию красного цвета в сигнализации.

Установлено, что интенсивность рассеянного света зависит от показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды:

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

где  $v_q$  – численная концентрация дисперсной фазы;  $V$  – объем частиц (для шарообразной частицы, равный  $4\pi r^3 / 3$ ),  $m^3$ ;  $n_1$ ,  $n_0$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Если  $n_1 = n_2$ , рассеяния не происходит, т. е. в однородных средах светорассеяния не наблюдается. При значительной концентрации частиц, когда расстояние между частицами меньше длины волны падающего света, уравнение Рэлея теряет смысл.

## 4.2. Поглощение света

*Поглощением (абсорбцией) света* называется явление, сопровождающееся потерей энергии световой волной, проходящей через вещество. Поглощение излучения веществом является результатом взаимодействия молекул вещества с электромагнитной энергией излучения. В результате поглощения интенсивность света при прохождении через вещество уменьшается [2, 16].

В 1760 г. Ламбертом, а ещё ранее Бугером (в 1729 г.) было показано, что в растворах с прозрачным, бесцветным растворителем свет поглощается только растворенным веществом (рис. 4.4).

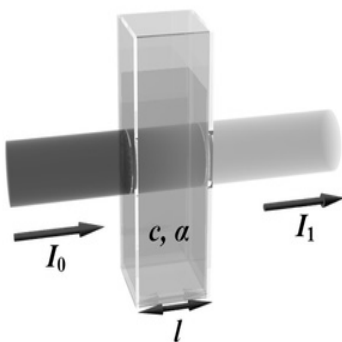


Рис. 4.4. Наглядная иллюстрация Закона Бугера – Ламберта

Для таких систем интенсивность поглощенного света описывается уравнением

$$I_1 = I_0 e^{-kl},$$

где  $I_1$  и  $I_0$  – интенсивность прошедшего и падающего света;  $k$  – коэффициент поглощения;  $l$  – толщина поглощающего слоя.

Закон читается следующим образом: *поток лучей монохроматического света при прохождении через однородную поглощающую среду ослабляется по экспоненциальному закону.*

Это значит, что если толщина слоя среды растет в арифметической прогрессии, то интенсивность прошедшего света уменьшается в геометрической. Таким образом, поглощение происходит во всех слоях,

на которые условно можно разделить данную среду, происходит таким образом, что каждый последующий слой поглощает ту же долю проходящего света, что и предыдущий.

Бэром было установлено, что коэффициент поглощения растворов с абсолютно бесцветным и прозрачным растворителем ( $k$ ) пропорционален молярной концентрации растворенного вещества ( $c$ ):  $k = \alpha c$ .

Согласно этому закону *величина коэффициента  $k$ , характеризующего поглощение света растворами с абсолютно бесцветным и прозрачным растворителем, пропорциональна молярной концентрации растворенного вещества, способного поглощать свет.*

Подставляя значение коэффициента поглощения  $k$  в уравнение Бугера – Ламберта, получаем математическое выражение закона Бугера – Ламберта – Бэра:

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha c l}.$$

Данный закон устанавливает зависимость интенсивности прошедшего света от толщины слоя и концентрации растворенного вещества. Логарифмируя это математическое выражение, получаем

$$\ln \frac{I_0}{I_1} = \alpha c l.$$

Величину  $\ln(I_0 / I_1)$  называют *оптической плотностью* раствора ( $D$ ) или *экстинкцией*, а отношение интенсивности прошедшего света к интенсивности падающего света ( $I_1 / I_0$ ) называют *светопропусканием* раствора или *относительной прозрачностью* раствора.

Левую часть выражения

$$\frac{I_0 - I_1}{I_0} = 1 - e^{-\alpha c l},$$

принято называть *относительным поглощением* раствора.

Значение молярного коэффициента поглощения, который является величиной постоянной для данного вещества, при  $c = 1$  и  $l = 1$  можно рассчитать по формуле

$$\alpha = \ln \frac{I_0}{I_1}.$$

Молярный коэффициент поглощения  $\alpha$  зависит от длины волны абсорбируемого света, температуры, природы растворенного вещества и растворителя и, как правило, не зависит от концентрации раствора.

На рис. 4.5 представлена типичная зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от длины волны света  $\lambda$ .

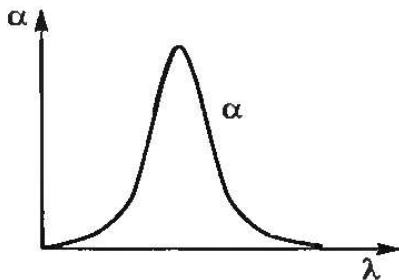


Рис. 4.5. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны света

Зависимость коэффициента поглощения от длины волны падающего света объясняется окрашенностью поглощающих тел.

Однако возможны исключения, когда  $\alpha$  изменяется при разбавлении раствора. Это связано с изменением химических свойств системы, а именно, когда в системе происходит гидролиз растворенного вещества или образование гидратов, а также при протекании процессов ассоциации растворенного вещества.

Если  $\epsilon = 1$ , раствор не абсорбирует свет, и уравнение Бугера – Ламберта – Бэра примет вид  $I_1 = I_0$ , т. е. интенсивность прошедшего света будет равна интенсивности падающего света.

Закон Бугера – Ламберта – Бэра, выведенный для однородных систем, применим для зольей высокой степени дисперсности при условии, что толщина слоя жидкости и концентрация раствора не очень большая.

### Вопросы и задания для подготовки к семинару

1. Что общего между оптическими свойствами истинных и коллоидных растворов и в чем их отличие?
2. Какие явления могут наблюдаться при попадании луча света на дисперсную систему?

3. Что такое рассеивание света? Какие факторы являются определяющими для этого процесса в дисперсных системах?
4. Как схематически можно представить процесс рассеивания света?
5. Что является причиной образования светящегося конуса (*конуса Фарадея–Тиндаля*) в дисперсных системах? Поясните физическую сущность этого светового эффекта.
6. Что такое опалесценция? Для каких растворов характерно это явление и почему?
7. Что такое *рэлеевское* (упругое) рассеивание света и для каких систем оно характерно?
8. Какие факторы (параметры) влияют на интенсивность рассеивания в дисперсных системах?
9. Напишите уравнение, показывающее влияние показателей преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды на интенсивность рассеивания?
10. Используя уравнение Рэля, поясните почему смещение спектра рассеянного света происходит в коротковолновую область?
11. Что такое поглощение (абсорбция) света? Для каких систем это свойственно и почему? Приведите примеры.
12. Сформулируйте законы Бугера–Ламберта и Бугера–Ламберта–Бэра? Что в них общего и в чем их отличие?
13. Для каких систем можно применять закон Бугера–Ламберта–Бэра и почему?
14. Что такое оптическая плотность раствора и от чего она зависит?
15. Что такое светопропускание или относительная прозрачность раствора?
16. Какие параметры системы в большей степени влияют на значение молярного коэффициента поглощения?

### Пример решения задач [15]

*Задача.* Поток света с длиной волны 528 нм, проходя через эмульсию четыреххлористого углерода ( $\text{CCl}_4$ ) в воде толщиной 5 см, ослабляется в результате светорассеяния в два раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы ( $r$ ), если её объемное содержание равно 0,8 %, показатель преломления  $\text{CCl}_4$  равен 1,460, а воды – 1,333. Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэля и ослабляется по закону Бугера–Ламберта–Бэра.

### Решение

Для расчета радиуса частиц дисперсной фазы  $r$  запишем уравнение Рэлея, описывающее изменение интенсивности света, рассеиваемого единицей объема дисперсной системы во всех направлениях:

$$I_p = I_0 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{V^2 v_{\text{ч}}}{\lambda^4} = I_0 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{4\pi r^3}{3} \frac{c_V}{\lambda^4} = \tau I_0.$$

После преобразования данного уравнения получаем:

$$I_0 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{4\pi r^3}{3} \frac{c_V}{\lambda^4} = \tau I_0.$$

Разделив левую и правую часть уравнения на  $I_0$ , получим:

$$24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{4\pi r^3}{3} \frac{c_V}{\lambda^4} = \tau.$$

Из данного равенства расчет радиуса частицы дисперсной фазы будет проводиться по следующей формуле:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda^4}{32\pi^4 c_V} \left( \frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2}.$$

Известно, что интенсивность света при прохождении через белый золь уменьшается в соответствии с уравнением Бугера – Ламберта – Бэра:

$$D = \ln \frac{I_0}{I_{\text{п}}} = \tau l.$$

Данная формула при расчете через десятичный логарифм имеет вид

$$D = 2,31g \frac{I_0}{I_{\text{п}}} = \tau l.$$

Таким образом, формулу для расчета  $\tau$  коллоидного раствора можно представить как

$$\tau = \frac{2,31 \lg I_0 / I_{\Pi}}{l}.$$

По условию задачи поток света, проходя через эмульсию четыреххлористого углерода ( $\text{CCl}_4$ ) в воде, ослабляется в результате светорассеяния в два раза, т. е.  $I_0 / I_{\Pi} = 2$ , тогда

$$\tau = \frac{2,31 \lg I_0 / I_{\Pi}}{l} = \frac{2,31 \lg 2}{0,05} = 13,85.$$

Подставляя найденное значение  $\tau$  и значение других переменных в формулу для расчета радиуса частицы дисперсной фазы ( $r$ ), получаем:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda^4}{32 \pi^4 c_V} \left( \frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2} =$$

$$= \sqrt[3]{\frac{13,85 (5,28 \cdot 10^{-7})^4}{32 \cdot 3,14^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} \left( \frac{1,46^2 + 21,333^2}{1,46^2 - 1,333^2} \right)^2} = 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 22,3 \text{ нм}.$$

*Ответ:*  $r = 22,3$  нм.

### Задачи для самостоятельной работы [11, 15]

1. Определите диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме  $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3$  подсчитано 87 частиц аэрозоля (дыма мартеновских печей). Концентрация аэрозоля  $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$ , плотность дисперсной фазы  $2 \text{ г/см}^3$ , форма частиц сферическая.

2. С помощью уравнения Рэлея сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола ( $n_1 = 1,501$ ) в воде и н-пентана ( $n_2 = 1,357$ ) в воде. Показатель преломления воды  $n_0 = 1,333$ .



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

4. Золь гумуса освещается в одном случае светом с  $\lambda = 4000$  Å, в другом случае светом с  $\lambda = 7000$  Å. Где интенсивность рассеянного света больше? Во сколько раз?

5. Золь серы был получен добавлением 5 мл раствора серы в спирте к 10 мл дистиллированной воды. Каким методом получен данный золь? Чем объясняется, что в проходящем свете золь обладает красновато-оранжевым оттенком, а в отраженном – голубым?

6. Два пучка монохроматического света равной начальной интенсивности с  $\lambda_1 = 440$  нм (синий свет) и  $\lambda_2 = 630$  нм (красный свет) проходят через эмульсию бензола в воде. Рассчитайте отношение интенсивностей прошедшего света, если толщина слоя эмульсии равна: а) 1 см; б) 5 см; в) 10 см. Содержание дисперсной фазы 0,10 % (об.), средний радиус частиц эмульсии 40 нм, показатель преломления бензола и воды соответственно  $n_1 = 1,501$  и  $n_2 = 1,333$ . При расчете примите, что ослабление света происходит только в результате светорассеяния и показатели преломления не зависят от длины волны света.

7. Свет с длиной волны 540 нм и начальной интенсивностью  $I_0$  проходит через слой эмульсии тетралина в воде толщиной: а) 5 см; б) 10 см; в) 15 см; г) 20 см. Рассчитайте долю прошедшего света  $I_{\text{п}} / I_0$  и постройте график её зависимости от радиуса частиц дисперсной фазы, изменяющегося в результате коалесценции от 10 до 50 нм. Содержание дисперсной фазы 0,05 % (масс.), показатель преломления тетралина и воды  $n_1 = 1,540$ ,  $n_0 = 1,333$ .

8. Для 1 %-го коллоидного раствора серы получены следующие данные по светорассеянию:

$\lambda$ , нм	574	566	532
$I_p$	50	60	72

Какое из уравнений – Рэлея или Клаузиуса – более точно соответствует эксперименту?

Уравнение Клаузиуса:  $I_p = \frac{k}{\lambda^2}$ , где  $k = I_p \lambda^2$ .

9. В опыте было установлено, что интенсивность светорассеяния зависит от толщины слоя коллоидного раствора:

$I_p$	28,5	52,2	74,5	91,8	100,9	106,0
$l$ , мм	2,5	4,5	6,5	8,5	9,5	10,0

Соответствуют ли эти данные уравнению Рэлея?

10. Как изменится интенсивность рассеянного света, если фруктовый сок, являющийся дисперсной системой, подвергнуть воздействию света длиной волны  $\lambda_1 = 530$  нм и  $\lambda_2 = 780$  нм?

11. Вычислите значение молярного коэффициента поглощения при прохождении света (длина волны 470 нм) через слой коллоидного раствора гидроксида железа концентрации  $C = 0,1$  % при толщине слоя  $l = 2,5 \cdot 10^{-3}$  м.

## 5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Наличие частиц дисперсной фазы и высокоразвитой поверхности раздела фаз в дисперсных системах обуславливает своеобразие их электрических свойств и, прежде всего, возникновение специфических, так называемых *электрокинетических явлений*, связанных с особенностями распределения заряда вблизи поверхности раздела фаз при адсорбции электролитов [2–4, 6, 7, 15–17].

Специфика адсорбции электролитов связана с относительно более дальнедействующим характером электростатических (кулоновских) взаимодействий ионов по сравнению с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями молекул. Это вызывает большую «размазанность» межфазных слоев, образованных ионами, благодаря чему поверхность разрыва приобретает заметную (иногда макроскопическую) толщину. С таким диффузным характером ионизированных адсорбционных слоев и связано возникновение электрокинетических явлений.

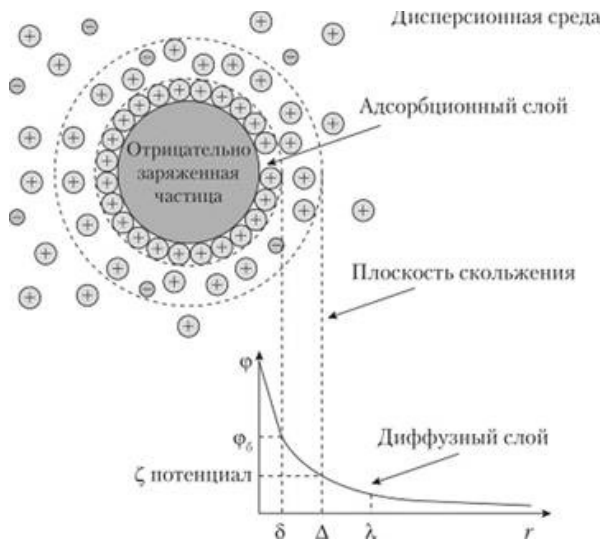
Вместе с тем диффузность строения адсорбционных слоев ионов играет важную роль в обеспечении устойчивости дисперсных систем. Поэтому исследования электрокинетических явлений, с одной стороны, открывают путь к анализу строения диффузных ионных слоев, с другой – создают фундамент для рассмотрения одного из основных факторов устойчивости дисперсных систем и объяснения влияния электролитов на их устойчивость. Изучение электрокинетических явлений интересно само по себе, так как эти явления лежат в основе ряда важных областей применения дисперсных систем.

Электрические свойства коллоидных систем впервые обнаружил в 1907 г. профессор Московского университета Ф.Ф. Рейс: он воздействовал постоянным электрическим током на дисперсную фазу (глину) в дисперсионной среде (воде). Он установил эффект перемещения частиц дисперсной фазы и молекул дисперсионной среды к разным полюсам электродов. Это говорит о том, что в коллоидной системе частицы дисперсионной среды имеют заряд, противоположный зарядам частиц дисперсной фазы.

## 5.1. Двойной электрический слой (ДЭС)

При исследовании структуры заряженной поверхности коллоидной частицы Рейс установил, что на границе твердая поверхность – жидкость происходит адсорбция ионов электролита, которая сопровождается перераспределением зарядов между фазами. Вследствие этого на границе раздела фаз возникают два слоя противоположно заряженных ионов, называемых двойным электрическим слоем (ДЭС) (см. рисунок). Электрические свойства дисперсных систем связаны с существованием ДЭС, и поскольку они проявляются при движении в дисперсной системе, их чаще называют электрокинетическими свойствами или явлениями [3, 4, 16].

Разность потенциалов в ДЭС называют электротермодинамическим потенциалом гетерофазной поверхности (он обозначается греческой буквой  $\phi$  –  $\phi$ ). Часть скачка потенциала, обусловленная размерами диффузного слоя, непосредственно примыкающего к адсорбционному, называют электрокинетическим или дзетта-потенциалом (обозначается как  $\xi$ -потенциал). Величина  $\xi$ -потенциала зависит от концентрации дисперсной фазы, величины заряда его поверхности (или строения потенциалопределяющих ионов), концентрации и строения противоионов, формирующих диффузный слой, и температуры.



Строение двойного электрического слоя (ДЭС)

### *Механизмы образования ДЭС*

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии может осуществляться различными путями, один из которых связан с превращением поверхностной энергии в электрическую. Это приводит к образованию на поверхности раздела фаз двойного электрического слоя (ДЭС) [16, 17].

Различают три возможных механизма образования ДЭС. В одном из них двойной электрический слой образуется в результате поверхностной ионизации, т. е. перехода ионов или электронов из одной фазы в другую.

Согласно другому механизму образование ДЭС происходит в результате адсорбции ионов. При наличии в системе разных ионов возможна избирательная адсорбция ионов одного типа или заряда.

Если вещества, составляющие соприкасающиеся фазы, не имеют возможности обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образоваться благодаря взаимному ориентированию полярных молекул. В этом состоит третий механизм образования ДЭС, его могут образовывать также и неполярные молекулы, способные поляризоваться в силовом поле поверхности раздела.

## 5.2. Электрокинетические явления

Электрокинетическими называют такие явления, которые возникают при воздействии электрического поля на дисперсные системы, а также в результате перемещения частиц дисперсной фазы или дисперсионной среды. Существуют две группы электрокинетических явлений, а именно электрокинетические явления первого рода и электрокинетические явления второго рода [2, 4, 17].

К электрокинетическим явлениям первого рода относятся электрофорез и электроосмос, к явлениям второго рода – потенциал седиментации (эффект Дорна) и потенциал течения (эффект Квинке).

Явление перемещения жидкости в пористых телах под действием электрического поля получило название электроосмоса, а явление перемещения частиц – электрофореза. В 1859 г. Квинке обнаружил явление, обратное электроосмосу, т. е. при течении жидкости через пористое тело под действием перепада давлений возникает разность потенциалов. Это явление получило название потенциала течения.

В 1878 г. Дорном было выполнено количественное исследование эффекта, обратного электрофорезу. Явление возникновения разности потенциалов при осаждении дисперсной фазы получило название потенциала седиментации (или потенциала оседания).

Несмотря на различие электрокинетических явлений все они связаны с наличием двойного электрического слоя и определяются электрокинетическим потенциалом. Значение электрокинетического потенциала при электрофорезе или электроосмосе можно рассчитать по уравнениям Гельмгольца – Смолуховского.

При электрофорезе измеряют скорость движения частиц твердой фазы, которая определяется величиной  $\xi$ -потенциала [3]:

$$U_0 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta \varphi \xi}{k_{\phi} \pi \eta l},$$

где  $U_0$  – скорость электрофореза, м/с;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8,9 \cdot 10^{-12}$  А · с/В · м;  $\Delta \varphi (E)$  – разность потенциалов от внешнего источника, В;  $\xi$  – электрокинетический потенциал, В;  $k_{\phi}$  – коэффициент, значение которого зависит от формы частиц, для частиц сферической формы  $k_{\phi} = 6$ , для частиц цилиндрической формы  $k_{\phi} = 4$ ;  $\pi$  – число

Пифагора;  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды,  $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ ;  $l$  – расстояние между электродами, м.

Скорость электрофореза изменяется пропорционально напряженности электрического поля, поэтому не является характеристикой частиц дисперсной фазы. Для этого используют значение электрофоретической подвижности ( $U_{\text{эф}}$ ), которая определяется скоростью движения частиц при электрофорезе при градиенте потенциала ( $H$ ), равном  $1 \text{ В}/\text{м}$ , и рассчитывается по формуле

$$U_{\text{эф}} = \frac{U_0}{H} = \frac{U_0}{\Delta\varphi/l} = \frac{U_0 l}{\Delta\varphi} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\xi}{k_{\text{ф}}\pi\eta}.$$

Значение градиента потенциала электрического поля ( $H$ ) и  $\xi$ -потенциала определяются по формулам:

$$H = \frac{\Delta\varphi}{l}; \quad \xi = \frac{k_{\text{ф}}\pi\eta U_{\text{эф}}}{\varepsilon\varepsilon_0}.$$

С помощью электрофореза можно определить знак заряда частиц дисперсной фазы и численное значение электрокинетического потенциала.

Уравнение, по которому проводится расчет  $\xi$ -потенциала для процессов электроосмоса, имеет вид [3]

$$\xi = \frac{U_{\text{зо}} k_{\text{ф}} \pi \eta l}{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta \varphi S},$$

где  $U_{\text{зо}}$  – объемная скорость движения дисперсионной среды (жидкости) через мембрану площадью  $S$ ,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

### 5.3. Практическое значение электрокинетических явлений

Электрокинетические явления имеют большое практическое значение. Используя их, можно определить весьма важную характеристику дисперсных систем –  $\xi$ -потенциал, а с помощью электрофореза можно

разделять на фракции и характеризовать такие сложные смеси, как природные белки и другие высокомолекулярные электролиты [2–7, 11, 16, 17, 20].

Электрокинетические явления широко используются в технике, а также в научных исследованиях – нанесение покрытий на различные поверхности электрофоретическим методом. Данный метод, обеспечивающий высокую кроющую способность, позволяет получить равномерное покрытие на деталях сложной конфигурации. При электрофоретическом методе нанесения покрытий, как правило, одним из электродов служит деталь, на которой формируется покрытие, другим – ёмкость с суспензией, дисперсная фаза которой наносится на поверхность детали.

Электрофоретический метод широко применяется также для покрытия катодов радиоламп, полупроводниковых деталей, нагревателей и т. д. Электрофорез используется в медицине, в биологии при выявлении биохимической и физиологической роли различных высокомолекулярных соединений. Этот метод используется также для фракционирования полимеров и минеральных дисперсий.

Явление электроосмоса лежит в основе способа удаления влаги при осушке объектов (стен зданий, сыпучих материалов и т. д.) и способа пропитки материалов различными веществами. Всё большее значение приобретает электроосмотическая фильтрация, сочетающая в себе два процесса: фильтрацию под действием приложенного давления и электроосмотический перенос жидкости в электрическом поле. Применение электроосмоса ограничено большим потреблением электроэнергии.

Явление потенциала течения и седиментации наблюдается в производствах, в которых осуществляется транспортировка жидкостей (перекачка технологических растворов, жидкого топлива), осаждение суспензий и эмульсий при разделении фаз. На концах трубопроводов и аппаратов могут возникать высокие разности потенциалов, которые являются причиной искровых разрядов, вызывающих пожары и взрывы.

### **Вопросы и задания для подготовки к семинару**

1. Результаты каких экспериментов показали, что частицы дисперсной фазы и дисперсионной среды имеют разные заряды? Ответ поясните схемами проводимых опытов.
2. На примере любой мицеллы покажите строение двойного электрического слоя (ДЭС). Поясните механизм образования ДЭС.

3. Перечислите известные вам механизмы образования ДЭС. Приведите примеры.
4. Какие явления называются электрокинетическими и почему?
5. Какие процессы относятся к электрокинетическим явлениям первого рода? Приведите примеры.
6. Какие процессы относятся к электрокинетическим явлениям второго рода? Приведите примеры.
7. Что такое электрофорез? Приведите формулу расчетов значения  $\xi$ -потенциала для этого процесса. Как между собой связаны значения двух кинетических потенциалов, а именно  $\xi$ - и  $\varphi$ ?
8. Что такое электроосмос? Приведите формулу расчетов значения  $\xi$ -потенциала для этого процесса.
9. Что такое потенциал оседания?
10. Что характеризует электрофоретическая подвижность в дисперсных системах? Выведите значение этого параметра через скорость электрофореза.
11. Какие параметры дисперсной системы влияют на движение жидкости при электроосмосе?
12. Что такое электроосмотическая подвижность, от чего она зависит?
13. Выведите уравнение объемной скорости движения частиц дисперсионной среды. Как эта величина связана с  $\xi$ -потенциалом при электроосмосе?
14. Приведите примеры практического применения электрокинетических явлений первого рода.
15. Приведите примеры практического применения электрокинетических явлений второго рода.

### Пример решения задач

*Задача.* Вычислить  $\xi$ -потенциал частиц золя гидроксида железа(III), используя следующие данные опыта: внешняя ЭДС ( $\Delta\varphi$ ) 200 В, расстояние между электродами ( $l$ ) 23 см, граница золя ( $h$ ) сместилась на 1,5 см за 12 мин ( $\tau$ ). Диэлектрическая проницаемость равна 81 ( $\epsilon$ ), вязкость 0,001005 Н·с/м<sup>2</sup> ( $\eta$ ). Форму частиц считать сферической.



### Решение

Уравнение Гельмгольца – Смолуховского, описывающее связь  $\xi$ -потенциала со скоростью движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле (скоростью электрофореза) можно представить как

$$\xi = \frac{U_0 k_\phi \pi \eta l}{\epsilon \epsilon_0 \Delta \phi},$$

где  $U_0$  – скорость электрофореза, м/с;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8,9 \cdot 10^{-12}$  А · с/В · м;  $\Delta \phi (E)$  – разность потенциалов от внешнего источника, В;  $\xi$  – электрокинетический потенциал, В;  $k_\phi$  – коэффициент, значение которого зависит от формы частиц, для частиц сферической формы  $k_\phi = 6$ ;  $\pi$  – число Пифагора;  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды, Н · с/м<sup>2</sup>;  $l$  – расстояние между электродами, м.

Согласно данным, представленным в условии задачи, можно рассчитать линейную скорость движения частицы дисперсной фазы по формуле

$$U_0 = \frac{h}{\tau} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}}{12 \cdot 60 \text{ с}} = 0,00208 \cdot 10^{-2} \text{ м/с} = 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}.$$

Зная значение линейной скорости электрофореза, подставив значения всех переменных в формулу расчета  $\xi$ -потенциала, можно рассчитать его значение:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{U_0 k_\phi \pi \eta l}{\epsilon \epsilon_0 \Delta \phi} = \frac{2,08 \cdot 10^{-5} \cdot 6 \cdot 3,14 \cdot 1,001 \cdot 10^{-3} \cdot 0,23}{81 \cdot 8,9 \cdot 10^{-12} \cdot 200} = \\ &= 0,00006257 \cdot 10^4 \text{ В} = 0,6257 \text{ В} \approx 0,63 \text{ В}. \end{aligned}$$

Ответ:  $\xi = 0,63 \text{ В}$ .

### Задачи для самостоятельной работы [6, 11, 15]

1. Электрокинетический потенциал частиц гидрозоля 50 мВ. Приложенная внешняя ЭДС равна 250 В, а расстояние между электродами 40 см. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя, если они имеют цилиндрическую форму. Вязкость воды  $0,001 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ , а диэлектрическая проницаемость среды равна 81.

2. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя золота, если градиент потенциала равен  $1000 \text{ В}/\text{м}$ , а  $\xi$ -потенциал составляет 58 мВ. Вязкость среды  $0,00114 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ , а диэлектрическая проницаемость равна 81. Частицы имеют цилиндрическую форму.

3. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя сернистого мышьяка(III), если  $\xi$ -потенциал частиц равен 89,5 мВ; разность потенциалов между электродами составляет 240 В, расстояние между электродами равно 20 см. Вязкость –  $0,001 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$  и диэлектрическая проницаемость равна 81. Форму частиц принять цилиндрической.

4. Вычислить электрофоретическую скорость частиц глины, если  $\xi$ -потенциал частиц 48,8 мВ. Разность потенциалов между электродами равна 220 В, а расстояние между ними 44 см, вязкость  $0,001 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ , диэлектрическая проницаемость 81. Форма частиц – сферическая.

5. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя золота, если градиент потенциала равен  $1000 \text{ В}/\text{м}$ , а  $\xi$ -потенциал составляет 58 мВ. Вязкость среды  $0,00114 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ , а диэлектрическая проницаемость 81. Частицы имеют цилиндрическую форму.

6. Электрофорез золя гидроксида железа(III) проходил при следующих условиях: градиент потенциала  $500 \text{ В}/\text{м}$ , перемещение частиц за 10 мин происходит на 12 мм, диэлектрическая проницаемость воды равна 81, вязкость  $0,001 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ . Вычислить  $\xi$ -потенциал частиц золя.

7. Электрофорез гидрозоля железа осуществлялся при следующих условиях: разность потенциалов на электродах 150 В. Расстояние между электродами 30 см, перемещение частиц за 20 мин произошло на расстояние 24 мм. Диэлектрическая постоянная воды 81, вязкость 0,1 пауз. Вычислить  $\xi$ -потенциал частиц золя.

8. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц кварцевого стекла, а также толщину диффузного ионного слоя, если скорости передвижения этих частиц в водных растворах NaCl концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  и

$67 \cdot 10^{-3}$  моль/л равны соответственно 2,2 и 0,4 мкм/с при постоянной напряженности электрического поля 100 В/м. Вязкость растворов  $1,14 \cdot 10^{-3}$  Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 82, температура 288 К.

9. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  по данным электрофореза: внешняя ЭДС 170 В, расстояние между электродами 0,45 м, смещение границы золя к катоду составило 12 мм за 30 мин, температура опыта 298 К, вязкость дисперсионной (водной) среды  $8,94 \cdot 10^{-4}$  Па·с и относительная диэлектрическая проницаемость 78,2.

10. Вычислить градиент потенциала, если  $\xi$ -потенциал частиц золя гидроксида железа(III) равен 52,5 мВ, электрофоретическая скорость частиц  $3,74 \cdot 10^{-4}$  см/с. Вязкость среды  $0,001005$  Н·с/м<sup>2</sup>, а диэлектрическая проницаемость равна 81. Форма частиц – цилиндрическая.

11. Вычислить  $\xi$ -потенциал частиц золя трехсернистого мышьяка, если при измерении электрофоретической скорости частиц приложенная внешняя ЭДС равна 240 В, расстояние между электродами – 30 см, перемещение частиц за 10 мин на 14,36 мм, диэлектрическая проницаемость равна 81, вязкость дисперсионной среды составляет  $0,001005$  Н·с/м<sup>2</sup>.

12. Вычислить  $\xi$ -потенциал частиц золя трехсернистого мышьяка, если при измерении электрофоретической скорости частиц приложенная внешняя ЭДС равна 220 В, расстояние между электродами – 20 см, перемещение частиц за 15 мин на 16,38 мм, диэлектрическая проницаемость равна 81, вязкость дисперсионной среды  $0,001003$  Н·с/м<sup>2</sup>. Форма частиц – цилиндрическая.

13. Вычислить  $\xi$ -потенциал частиц гидроксида железа(III), используя следующие данные опыта: внешняя ЭДС 200 В, расстояние между электродами 22 см, смещение границы золя происходит на 2 см за 15 мин. Диэлектрическая проницаемость равна 81, вязкость  $0,001$  Н·с/м<sup>2</sup>. Форму частиц считать сферической.

14. Вычислить  $\xi$ -потенциал частиц суспензии, если электрофоретическая скорость частиц равна  $1,99 \cdot 10^{-4}$  см/с. Падение потенциала составляет 0,57 В/см, диэлектрическая проницаемость равна 81, вязкость среды  $0,001$  Н·с/м<sup>2</sup>. Частицы считать цилиндрической формы.

15. Вычислить  $\xi$ -потенциал частиц глины, если при градиенте потенциала 10 В/см частицы проходят 5 делений шкалы за 5 с (60 делениям шкалы соответствует 1 мм). Вязкость среды  $0,001 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ , диэлектрическая проницаемость 81.

16. Вычислить величину электрокинетического потенциала, если известно, что под действием постоянного тока с напряжением 95 В, в течение 300 с смещение золя составило 0,5 см, расстояние между электродами – 30 см. Диэлектрическая проницаемость равна 81, вязкость  $0,001 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ . Форму частиц считать сферической.

17. Вычислить электрофоретическую скорость частиц глины, если  $\xi$ -потенциал частиц составляет 35,7 мВ. Разность потенциалов между электродами равна 240 В, а расстояние между ними – 29 см. Вязкость среды  $0,001 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ , а диэлектрическая проницаемость 81. Форма частиц – цилиндрическая.

18. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя золота, если градиент потенциала равен 1000 В/м, а  $\xi$ -потенциал составляет 58 мВ. Вязкость среды  $0,00114 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ ,  $\epsilon = 81$ . Форма частиц – сферическая.

## **6. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

### **6.1. Виды устойчивости**

Известно [2–4, 11, 15–17, 20], что коллоидные растворы являются термодинамически неустойчивыми системами. Причиной их неустойчивости является большая межфазная поверхность, характеризующаяся энергией Гиббса. Поэтому в коллоидных растворах процессы, приводящие к уменьшению поверхности раздела фаз, а следовательно, и поверхностной энергии, протекают самопроизвольно и приводят к агрегации частиц.

Почему же коллоидные растворы, являясь термодинамически неустойчивыми системами, обладают способностью сохранять в течение определенного времени, иногда длительного, свое состояние и свойства неизменными?

Для понимания этой способности необходимо рассмотреть баланс сил, действующих на коллоидную частицу.

С одной стороны, на коллоидную частицу действуют силы молекулярного притяжения, приводящие к агрегации частиц. Эти силы действуют на расстояниях, соизмеримых с размерами коллоидных частиц. С другой – в результате броуновского движения этих частиц при их сближении может произойти перекрытие диффузных слоев, приводящее к перераспределению зарядов. Между коллоидными частицами начинают действовать силы электростатического отталкивания. Очевидно, что расстояние, на котором проявляется электростатическое отталкивание, зависит от толщины диффузного слоя. При большой толщине диффузных слоев их перекрытие и электростатическое отталкивание проявляются на расстояниях, при которых молекулярное притяжение слабое и коллоидные частицы не притягиваются друг к другу. Напротив, при малых толщинах диффузных слоев частицы сближаются до расстояний, на которых молекулярное притяжение настолько велико, что наблюдается их слипание (агрегация).

Под устойчивостью дисперсных систем, в том числе и коллоидных растворов, понимают их способность сохранять свое состояние и свойства неизменными в течение длительного времени.

Известный советский исследователь М.П. Песков показал, что для понимания динамики дисперсных систем важно различать два вида устойчивости: кинетическую (седиментационную) и агрегативную [2, 4, 7, 17].

*Кинетической*, или седиментационной, устойчивостью называется способность системы сохранять равномерное распределение дисперсной фазы во всем объеме. Она определяется кинетическими свойствами частиц, их броуновским движением, которое имеет тепловую природу, а также силой тяжести частиц. Если размер частиц дисперсной фазы менее 1 мкм, то такая дисперсная система обладает высокой кинетической устойчивостью. В таких системах устанавливается седиментационное равновесие. При нарушении кинетической устойчивости происходит отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды.

*Агрегативная* устойчивость – это способность системы противостоять самопроизвольной коагуляции, связанной со стремлением дисперсной фазы снизить поверхностную энергию за счет уменьшения поверхности при объединении частиц. Следует иметь в виду, что при нарушении агрегативной устойчивости степень дисперсности, определяемая как отношение общей поверхности частиц дисперсной фазы к их суммарному объему (удельная поверхность), остается практически неиз-

менной. В то же время степень дисперсности, определяемая как величина, равная обратному среднему диаметру кинетически активных частиц дисперсной фазы, уменьшается.

Факторы, определяющие агрегативную устойчивость дисперсных систем, представлены двумя группами – это термодинамические и кинетические.

Поскольку движущей силой коагуляции является избыточная поверхностная энергия, к термодинамическим факторам устойчивости относят факторы, снижающие межфазное (поверхностное) натяжение. К *термодинамическим факторам* агрегативной устойчивости относятся: адсорбционно-молекулярный, электрический, энтропийный, а также расклинивающее давление [2, 5].

Обычно агрегативная устойчивость системы обеспечивается сразу несколькими факторами. Особенно высокая устойчивость наблюдается при совместном действии термодинамических и кинетических факторов.

Нарушение агрегативной устойчивости приводит к явлению коагуляции.

## 6.2. Коагуляция. Правило Шульца – Гарди

**Коагуляцией** (от лат. *coagulatio* – свертывание, сгущение) **называется потеря коллоидными системами агрегативной устойчивости.** Коагуляция коллоидных растворов может быть вызвана воздействием различных факторов: концентрированием дисперсной фазы, механическим воздействием, изменением температуры, воздействием электрического и электромагнитного полей, добавлением электролитов и т. д. [2–4, 16, 17].

При коагуляции коллоидных растворов происходит изменение размеров и количества кинетически активных частиц. Поэтому о коагуляции можно судить по изменению тех свойств, которые зависят от размеров и количества частиц дисперсной фазы. Процесс коагуляции можно разделить на две фазы: ***скрытую и явную.***

*Скрытой коагуляцией* называется стадия агрегации, при которой не наблюдается каких-либо внешних изменений золя. О скрытой стадии судят по изменению таких свойств, как осмотическое давление, скорость диффузии, интенсивность броуновского движения, интенсивность светорассеяния, скорость электрофореза.

*Явной коагуляцией* называется такой процесс агрегации коллоидных частиц, который можно обнаружить невооруженным глазом. О явной коагуляции судят по изменению цвета, помутнению коллоидного раствора, выпадению осадка. Необходимо отметить, что начавшийся процесс агрегации коллоидных частиц золя, как правило, переходит в явную коагуляцию.

При разрушении золя наибольшее теоретическое и практическое значение имеет влияние электролитов.

В работах Г. Шульца, У. Гарди, Г. Пиктана, О. Линдера, Г. Френдлиха, Н.П. Пескова, А.В. Думанского, Г.А. Ребиндера, Б.В. Дерягина и других ученых приведен обширный экспериментальный материал, который позволил установить закономерности коагуляции электролитами. Эти закономерности известны под названием правил коагуляции электролитами [2, 3, 17].

Любой сильный электролит, добавленный к золю в достаточном количестве, вызывает его коагуляцию. Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется *порогом коагуляции* ( $C_{\Pi}$ , ммоль-экв/л) и рассчитывается по формуле

$$C_{\Pi} = \frac{C_{\text{э}} V_{\text{эл}} 1000}{V_{\text{з}} + V_{\text{эл}}},$$

где  $C_{\text{эл}}$  – концентрация электролита, ммоль-экв/л;  $V_{\text{эл}}$  – объем электролита, мл;  $V_{\text{з}}$  – объем золя, мл.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью ( $V_{\text{кс}}$ ) и рассчитывается по формуле

$$V_{\text{кс}} = \frac{1}{C_{\Pi}}.$$

Чем меньше порог коагуляции, тем больше коагулирующая способность электролита.

Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион называют *ионом-коагулянтom*.

Коагулирующая способность иона-коагулянта тем больше, чем больше заряд иона. Количественно эта закономерность описывается *эмпирическим правилом Шульца – Гарди*: коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона,

*а коагулирующим действием обладает тот ион, заряд которого противоположен заряду гранулы.*

Отношение коагулирующих способностей одно-, двух- и трехвалентных противоионов приблизительно равно 1 : 60 : 700.

Установлено, что энергетический барьер между коллоидными частицами исчезает при достижении критической концентрации электролита ( $C_k$ ), которая обратно пропорциональна шестой степени заряда иона-коагулятора (закон 6-й степени):

$$C_k = \frac{\text{const}}{z^6}.$$

Таким образом для одно(I)-, двух(II)- и трехзарядных(III) ионов-коагуляторов типично лиофобных зелей соотношение пороговой (критической) концентрации этих ионов можно представить в виде

$$C_k^I : C_k^{II} : C_k^{III} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729}.$$

Коагулирующая способность иона при одинаковом заряде тем больше, чем больше эффективный радиус иона. Коагулирующая способность органических ионов больше по сравнению с неорганическими. С увеличением радиуса иона возрастает его адсорбционная способность. Это связано с большой поляризуемостью таких ионов и, следовательно, с их способностью притягиваться поверхностью, состоящей из ионов или полярных молекул. Чем больше радиус иона, тем меньше (при одном и том же значении заряда) гидратация иона. Гидратация препятствует адсорбции иона, поскольку наличие гидратной оболочки уменьшает электрическое взаимодействие.

Ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности связывать среду, называют *лиотропными рядами*, или *рядами Гофмейстера* [2].

Одновалентные катионы можно поставить в следующий ряд по возрастающей адсорбционной способности:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ . В этой же последовательности возрастает и их коагулирующая способность.

Для двухвалентных катионов этот ряд будет представлен следующими ионами:  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ .



Одновалентные анионы по их возрастающей способности адсорбироваться располагаются в следующей последовательности:  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{CNS}^-$ .

Коагуляция под воздействием электролитов наступает не в изоэлектрической точке, когда  $\xi$ -потенциал равен нулю, а при уменьшении  $\xi$ -потенциала до некоторого значения, равного 25...40 мВ. Это значение  $\xi$ -потенциала называют критическим [2].

#### *Виды коагуляции электролитами*

При коагуляции лиофобных зольей электролитами различают концентрационную и нейтрализационную коагуляцию [3].

*Концентрационная коагуляция* происходит под действием индифферентных электролитов, т. е. электролитов, не способных к специфической адсорбции. В соответствии с правилом Панета – Фаянса ионы этих электролитов не могут быть потенциалопределяющими. Следовательно, добавление индифферентных электролитов не может изменить потенциал поверхности ( $\varphi_0$ ), однако приводит к изменению толщины диффузного слоя [2–4].

На диффузный слой мицеллы влияют только те ионы добавляемого электролита, заряд которых совпадает с зарядом противоионов мицеллы. Именно эти ионы сжимают ДЭС, что приводит к перемещению ионов из диффузного в адсорбционный слой, уменьшению  $\xi$ -потенциала и коагуляции. Так как причиной коагуляции является увеличение концентрации противоионов, она называется *концентрационной*.

Таким образом, добавление индифферентных электролитов вызывает сжатие ДЭС. Чем больше заряд противоиона, тем сильнее сжимается ДЭС.

*Нейтрализационная (адсорбционная) коагуляция* вызывается индифферентными электролитами, содержащими ионы, способные адсорбироваться твердой поверхностью агрегата мицеллы и нейтрализовать заряды потенциалобразующего слоя. Это приводит к снижению потенциала поверхности ( $\varphi_0$ ) и величины  $\xi$ -потенциала. В результате ослабляются силы электростатического отталкивания и происходит слипание частиц.

Так как причиной коагуляции в данном случае является нейтрализация потенциалопределяющих ионов, такую коагуляцию называют *нейтрализационной*.

Для полной нейтрализации неиндифферентный электролит следует добавить в строго эквивалентном количестве. При избытке электролита происходит перезарядка коллоидных частиц (явление неправильных рядов). Перезарядка поверхности под влиянием неиндифферентного электролита сопровождается изменением знака термодинамического потенциала ( $\Phi_0$ ).

Количество адсорбируемого вещества при специфической адсорбции повышается с увеличением заряда адсорбируемого иона. Поэтому вклад нейтрализационной коагуляции растет при переходе к электролитам с многовалентными ионами [2–4, 16, 17].

При добавлении к коллоидным растворам электролитов с многозарядными ионами наблюдается *чередование зон коагуляции*. Это явление сводится к тому, что при постепенном увеличении концентрации электролита вначале происходит явная коагуляция, а затем частицы полученного осадка снова переходят в золь. Этот переход объясняется перезарядкой частиц в результате адсорбции коагулирующих противоионов.

При коагуляции зольей смесями электролитов наблюдают различные закономерности коагуляции: усиление коагулирующего действия (синергизм), суммирование коагулирующего действия (аддитивность), вычитание коагулирующего действия (антагонизм) [3, 9].

Если электролит в коллоидный раствор вводят не сразу, а небольшими порциями через определенные промежутки времени, наблюдается явление привыкания. *Привыканием называется повышение устойчивости золя к коагулирующему действию электролита при уменьшении скорости его поступления* [2, 3].

При смешении двух коллоидных растворов с разноименно заряженными частицами нередко происходит образование осадка, вызванного *взаимной коагуляцией*. Разноименно заряженные коллоиды вызывают коагуляцию друг друга только в том случае, когда суммарный заряд частиц одного золя нейтрализует суммарный заряд другого.

### Вопросы и задания для подготовки к семинару

1. Что такое устойчивость дисперсных систем?
2. Поясните, почему коллоидные растворы, являясь термодинамически неустойчивыми системами, обладают способностью сохранять в течение определенного времени свое состояние и свойства неизменными?

3. Виды устойчивости коллоидных растворов. Что общего и в чем их различие?

4. Перечислите термодинамические факторы устойчивости дисперсных систем. Ответ поясните на примере мицеллы конкретного строения.

5. Перечислите кинетические факторы устойчивости дисперсных систем. Ответ поясните на примере мицеллы конкретного строения.

6. Что такое коагуляция дисперсных систем?

7. Перечислите основные стадии коагуляции коллоидных растворов. Какими методами их можно определить?

8. Что такое порог коагуляции?

9. Какой ион является коагулирующим? Приведите примеры.

10. Как определяется коагулирующая способность и от чего она зависит?

11. Перечислите эффекты коагуляции. Приведите примеры.

12. Сформулируйте правило Шульце – Гарди. Поясните это правило на конкретных примерах.

13. Что такое концентрационная коагуляция?

14. Что общего и в чем отличие концентрационной коагуляции от нейтрализационной (адсорбционной) коагуляции?

15. Какие явления можно наблюдать при коагуляции коллоидных растворов смесью электролитов? Приведите примеры.

16. Перечислите причины коагуляции. Ответ обоснуйте на конкретном примере.

17. Какими методами можно определить скрытую коагуляцию золя?

18. В каком случае возможна взаимная коагуляция коллоидных растворов?

19. Что называют перезарядкой зольей?

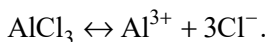
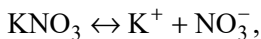
20. Что такое привыкание зольей?

### Примеры решения задач [15]

*Задача 1.* Коагуляция золя сульфида мышьяка ( $As_2S_3$ ) вызывается катионами. Пороги коагуляции для электролитов  $KNO_3$ ,  $MgCl_2$  и  $AlCl_3$  равны соответственно 50,0; 0,72 и 0,093 ммоль-экв/л золя. Как соотносятся между собой коагулирующие способности электролитов, имеющие разные заряды ионов-коагуляторов?

### Решение

Для коагуляции золя сульфида мышьяка используются следующие электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуются ионы:



По условию задачи коагулирующим действием в этих электролитах обладают катионы, заряд которых изменяется от единицы ( $\text{K}^+$ ) до трех ( $\text{Al}^{3+}$ ). Известно [3], что коагулирующая способность ионов ( $V_{\text{кк}}$ ) – величина, обратная порогу коагуляции ( $C_{\text{п}}$ ):

$$V_{\text{кк}} = \frac{1}{C_{\text{п}}}.$$

Если коагулирующую способность однозарядного иона принимают равной единице, тогда коагулирующую способность иона большего заряда ( $S$ ) можно рассчитать по формуле [15]

$$S = \frac{C_1}{C_{\text{п}}},$$

где  $C_1$  и  $C_{\text{п}}$  – пороги коагуляции одно- и  $n$ -зарядного иона соответственно.

Коагулирующие способности двухзарядного иона магния и трехзарядного иона алюминия соответственно будут равны:

$$S(\text{Mg}^{2+}) = \frac{50 \text{ ммоль/л}_1}{0,72 \text{ ммоль/л}} = 69,44, \quad S(\text{Al}^{3+}) = \frac{50 \text{ ммоль/л}}{0,093 \text{ ммоль/л}} = 537,63.$$

Таким образом, коагулирующие способности ионов калия, магния и алюминия между собой будут соотноситься как 1 : 69 : 538, что соответствует правилу Шульце – Гарди.

*Правило Шульце–Гарди:* коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы, причем его коагулирующая способность выражается тем выше, чем больше его заряд.

*Задача 2.* В каждую из трех колб налито по 0,01 л золя хлорида серебра (AgCl). Для коагуляции золя в первую колбу добавлено 0,002 л 1 М раствора нитрата натрия ( $\text{NaNO}_3$ ), во вторую – 0,012 л 0,01 н. раствора нитрата кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), а в третью – 0,007 л 0,001 н. раствора нитрата алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ). Вычислите пороги коагуляции электролитов, определите знак заряда частиц золя.

*Решение*

Минимальное количество электролита, прибавляемого к золю, которое может вызвать его коагуляцию, называют порогом коагуляции.

Порог коагуляции ( $C_{\text{п}}$ , ммоль-экв/л) рассчитывают по формуле [20]

$$C_{\text{п}} = \frac{C_3 V_{\text{эл}} 1000}{V_3 + V_{\text{эл}}},$$

где  $C_3$  – моль-эквивалентная концентрация электролита, моль-экв/л;  $V_{\text{эл}}$  и  $V_3$  – соответственно объем электролита и золя, л.

Согласно формуле пересчета молярной концентрации рассчитаем моль-эквивалентную концентрацию 1 М раствора нитрата натрия:

$$C_3 = \frac{C_{\text{м}}}{f_{\text{экв}}}.$$

Так как фактор эквивалентности нитрата натрия равен  $f_{\text{экв}} = \frac{1}{1 \cdot 1} = 1$ , значит,  $C_3 = C_{\text{м}} = 1$  моль-экв/л.

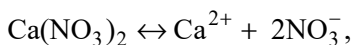
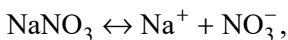
Рассчитываем пороги коагуляции добавленных к золю электролитов:

$$C_{\text{п}}(\text{NaNO}_3) = \frac{1 \text{ моль-экв/л} \cdot 0,002 \text{ л} \cdot 1000}{(0,01 + 0,002) \text{ л}} = 166,67 \text{ ммоль-экв/л},$$

$$C_{\text{п}}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,01 \text{ моль-экв/л} \cdot 0,012 \text{ л} \cdot 1000}{(0,01 + 0,012) \text{ л}} = 5,45 \text{ ммоль-экв/л},$$

$$C_{\text{п}}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = \frac{0,001 \text{ моль-экв/л} \cdot 0,007 \text{ л} \cdot 1000}{(0,01 + 0,007) \text{ л}} = 0,41 \text{ ммоль-экв/л}.$$

Добавленные в качестве коагулянтов электролиты в растворе диссоциируют на ионы:



Каждый электролит содержит один и тот же нитрат-анион ( $\text{NO}_3^-$ ) и катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) разной зарядности. Так как значение порога коагуляции с увеличением заряда катиона изменяется, значит, коагулирующим действием в составе каждого электролита обладает катион. Согласно правилу Шульце – Гарди коагулирующим действием обладает ион, заряд которого противоположен заряду гранулы (частицы), следовательно, частицы золя хлорида серебра заряжены отрицательно.

*Ответ:*  $C_{\text{п}}(\text{NaNO}_3) = 166,67$  моль-экв/л;  $C_{\text{п}}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 5,45$  моль-экв/л;  $C_{\text{п}}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,41$  моль-экв/л. Заряд частицы золя ( $\text{AgCl}$ ) – отрицательный.

### **Задачи для самостоятельной работы [6, 15, 20]**

1. Золя иодида серебра получен смешением равных объемов растворов иодида калия и нитрата серебра. Пороги коагуляции (ммоль-экв./л) для различных электролитов имеют следующие значения:  $C_{\text{п}}(\text{NaCl}) = 300$ ;  $C_{\text{п}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 20$ ;  $C_{\text{п}}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 315$ ;  $C_{\text{п}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,6$ ;  $C_{\text{п}}(\text{AlCl}_3) = 320$ . Какой из растворов ( $\text{KI}$  или  $\text{AgNO}_3$ ) взят в большей концентрации для приготовления золя. Ответ поясните.

2. Золя хлорида серебра получен смешиванием равных объемов 0,0095 М раствора хлорида калия и 0,012 М раствора нитрата серебра.

Какой из электролитов:  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$  или  $MgSO_4$  будет иметь наибольший порог коагуляции для данного золя?

3. Золь получен смешиванием одинаковых объемов 0,1 М раствора  $Na_2S_2O_3$  и 0,01 М раствора  $H_2SO_4$ . Написать схему мицеллы и решить, для какого из приведенных электролитов будет больший порог коагуляции:  $KCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $AlCl_3$ .

4. Пороги коагуляции электролитами для исследуемого золя оказались равными (ммоль-экв/л):  $C_{п}(Na_2SO_4) = 290$ ;  $C_{п}(MgCl_2) = 25$ ;  $C_{п}(AlCl_3) = 0,5$ ;  $C_{п}(NaNO_3) = 300$ . Какие ионы из состава электролитов являются ионами коагуляторами? Ответ поясните.

5. К 5 мл золя  $Fe(OH)_3$  для начала явной коагуляции необходимо добавить один из следующих растворов: 4 мл 3 М раствора хлорида калия ( $KCl$ ); 0,5 мл 0,01 н. раствора сульфата калия ( $K_2SO_4$ ); 3,9 мл 0,0005 н. раствора гексацианоферрата(II) калия ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ). Вычислить порог коагуляции для этих электролитов. Во сколько раз коагулирующая способность  $K_4[Fe(CN)_6]$  выше, чем у  $K_2SO_4$  и  $KCl$ ?

6. В три колбы влили по 20 мл золя  $Fe(OH)_3$ . Для коагуляции золя потребовалось добавить в первую колбу 2,1 мл 1 М  $KCl$ ; во вторую – 12,5 мл 0,1 н.  $Na_2SO_4$ ; в третью – 7,4 мл 0,001 н.  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Вычислить пороги коагуляции золя данными электролитами и определить заряд частиц золя.

7. В три колбы было налито по 100 мл золя  $Fe(OH)_3$ . Чтобы вызвать коагуляцию золя, потребовалось добавить в первую колбу 10,5 мл 1 М хлорида калия, во вторую – 62,5 мл 0,01 н. сульфата натрия, в третью – 37,0 мл 0,001 н. фосфата натрия. Вычислить порог коагуляции каждого электролита и определить знак заряда частиц золя.

8. Коагуляция золя сульфида мышьяка(III) вызывается катионами. Пороги коагуляции для электролитов  $KNO_3$ ,  $MgCl_2$  и  $AlCl_3$  равны соответственно 50,0; 0,72 и 0,093 ммоль-экв./л. Как соотносятся между собой коагулирующие силы ионов-коагуляторов разной валентности?

9. Пороги коагуляции электролитов (ммоль-экв./л) для гидрофобного золя оказались равны:  $C_{п}(KNO_3) = 50,0$ ;  $C_{п}(MgSO_4) = 0,810$ ;  $C_{п}(MgCl_2) = 0,717$ ;  $C_{п}(Al(NO_3)_3) = 0,095$ ;  $C_{п}(NaCl) = 51,0$ ;  $C_{п}(AlCl_3) = 0,093$ . Определите знак заряда частиц золя и вычислите коагулирующую силу каждого иона-коагулятора.

10. Пороги коагуляции золя сульфида мышьяка(III) для электролитов  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  равны соответственно 50,0; 0,72 и 0,093 ммоль-экв/л. Как соотносятся между собой коагулирующие силы ионов-коагуляторов различной валентности?

11. Пороги коагуляции золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  для электролитов  $\text{KI}$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  соответственно равны 10,0 и 0,195 ммоль-экв/л. Во сколько раз коагулирующая способность бихромата калия больше, чем у иодида калия?

12. Для золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  пороги коагуляции 0,1 моль/л растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в среднем равны 21 ммоль-экв/л. Растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с концентрацией 0,1 моль/л также имеют близкие пороги коагуляции, в среднем – 0,2 ммоль-экв/л. Определите знак заряда коллоидной частицы и коагулирующую силу ионов-коагуляторов.

13. Гидрозоль  $\text{AgCl}$  получен путем смешивания равных объемов 0,008 М раствора  $\text{KCl}$  и 0,01 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Какой из двух электролитов  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  будет иметь больший порог коагуляции для данного золя?

14. Написать формулу мицеллы золя золота, стабилизированного  $\text{KAuO}_2$ . У какого из электролитов:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  порог коагуляции будет иметь наименьшую величину?

15. Вычислите порог коагуляции раствора золя, если добавление 0,003 л 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  вызывает коагуляцию 0,015 л золя.

16. Привести схему мицеллы золя оксида марганца(IV). Какой из приведенных электролитов –  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или  $\text{AlCl}_3$  будет иметь меньший порог коагуляции?

17. Какой объем 0,0002 М раствора нитрата железа(III) требуется для коагуляции 0,025 л золя сульфида мышьяка, если порог коагуляции электролита равен 0,067 ммоль-экв/л.

18. Золь хлорида серебра получен смешиванием равных объемов 0,0095 М раствора хлорида калия и 0,012 М раствора нитрата серебра. Какой из электролитов –  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или  $\text{MgSO}_4$  будет иметь наименьший порог коагуляции для данного золя?

19. Пороги коагуляции электролитов (ммоль-экв/л) для данного золя оказались равными:  $C_{\text{п}}(\text{KNO}_3) = 50,0$ ;  $C_{\text{п}}(\text{MgCl}_2) = 0,717$ ;



$C_{\text{п}}(\text{AlCl}_3) = 0,093$ ;  $C_{\text{п}}(\text{NaCl}) = 51,0$ ;  $C_{\text{п}}(\text{MgSO}_4) = 0,810$ ;  $C_{\text{п}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 0,095$ . Определить знак заряда частицы золя.

20. Пороги коагуляции электролитов для золя иодида серебра (ммоль-экв/л) имеют следующие значения:  $C_{\text{п}}(\text{KCl}) = 265,0$ ;  $C_{\text{п}}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 6,0$ ;  $C_{\text{п}}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,067$ ;  $C_{\text{п}}(\text{KNO}_3) = 260,0$ ;  $C_{\text{п}}(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 7,0$ . Определить знак заряда частиц данного золя и вычислить коагулирующую способность каждого из электролитов.

21. Золь кремниевой кислоты ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) был получен взаимодействием растворов силиката калия ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) и соляной кислоты ( $\text{HCl}$ ). Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду? Какие ионы коагулянта вызовут коагуляцию образующегося золя?

22. Чтобы вызвать коагуляцию золя сульфида мышьяка(III) объемом 10 мл потребовалось: в первом случае прилить 0,25 мл 2 М раствора хлорида натрия; во втором – 1,3 мл 0,01 М раствора хлорида кальция; в третьем – 2,76 мл 0,001 М раствора хлорида алюминия. Чему равен порог коагуляции каждого электролита?

23. Коагуляция золя иодида серебра, частицы которого заряжены отрицательно, вызывается катионами добавляемых электролитов. Порог коагуляции  $\text{LiNO}_3$  для этого золя равен 165 ммоль-экв/л. Вычислите пороги коагуляции для этого золя следующими электролитами:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

24. Как изменится порог коагуляции электролита для золя бромида серебра, частица которого заряжена положительно, если для коагуляции 0,1 л золя вместо 0,0015 л 0,1 н. раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  взять раствор  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ?

25. Определить порог коагуляции золя, зная, что коагуляция наступает, когда к 10 мл золя добавляют 3 мл 0,01 М раствора электролита  $\text{KCl}$ ?

26. Порог коагуляции отрицательно заряженного гидрозоль  $\text{As}_2\text{S}_3$  под действием  $\text{KCl}$  равен  $4,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Рассчитайте пороги коагуляции, вызываемой следующими электролитами:  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

## 7. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

*Химическая термодинамика* изучает взаимные превращения теплоты и энергии в химических системах и описывает состояние химического равновесия. Она позволяет определить условия, при которых может протекать та или иная химическая реакция [5, 14, 18, 19, 21].

*Первое начало термодинамики* – закон сохранения энергии для термодинамических процессов. Он гласит: энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а только переходит из одной формы в другую.

Энергия бывает разной. В химии важнее внутренняя энергия веществ (энергия движения их молекул и атомов). Изменение внутренней энергии веществ в ходе химических реакций гораздо больше изменения их потенциальной и кинетической энергии. Часть внутренней энергии, связанная с движением электронов в атомах, называется химической энергией.

Кроме того, в химических реакциях важно знать тепловую энергию веществ, именно так называют суммарную энергию атомов в молекуле и молекул в целом. Мерой тепловой энергии является температура тела. Кроме того, она зависит и от агрегатного состояния вещества, и от типа молекул. Тепловая энергия выделяется, например, когда химическая энергия исходных веществ в ходе химической реакции больше, чем энергия продуктов.

Оказывается, немаловажную роль играет также и то, как энергия распределена в веществах – равномерно или собрана где-то в одном месте. Самопроизвольные процессы сопровождаются рассеиванием энергии и превращением ее в более неупорядоченную форму. Степень беспорядка характеризуется специальной величиной, которая называется энтропия ( $S$ ). В термодинамике это означает меру необратимого рассеивания энергии, меру отклонения реального процесса от идеального. Чем равномернее распределение всех свойств системы (энергии, давления, температуры и других), тем больше энтропия. В направлении увеличения энтропии и происходят все самопроизвольные процессы.

*Второе начало термодинамики* формулируется так: в изолированных системах самопроизвольные процессы могут протекать только с увеличением энтропии. При обратимых процессах энтропия не изменяется.

*Третье начало термодинамики* (теорема Нернста): энтропия любой системы при абсолютном нуле температуры всегда может быть принята равной нулю.

Существует также примечание к началам, или *нулевой закон термодинамики*: для каждой изолированной термодинамической системы существует состояние термодинамического равновесия, которого она при фиксированных внешних условиях с течением времени самопроизвольно достигает.

## 7.1. Тепловой эффект химических реакций

Энергия химических соединений сосредоточена главным образом в химических связях. Чтобы разрушить связь между двумя атомами, требуется затратить энергию. Когда химическая связь образуется, энергия выделяется. Любая химическая реакция заключается в разрыве одних химических связей и образовании других. Когда в результате химической реакции при образовании новых связей выделяется энергии больше, чем потребовалось для разрушения «старых» связей в исходных веществах, то избыток энергии высвобождается в виде тепла [5, 14, 18, 21].

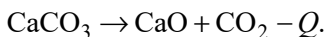
*Тепловой эффект ( $Q$ )* – количество теплоты, выделившееся или поглощенное химической системой при протекании в ней химической реакции. Химические реакции бывают *экзотермические* и *эндотермические*.

*Экзотермическая реакция* – реакция, которая происходит с выделением теплоты ( $Q > 0$ ). Тепловой эффект таких реакций положительный.

Например: при сгорании в кислороде воздуха природного газа (метана) выделяется большое количество энергии:

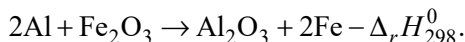


*Эндотермическая реакция* – реакция, которая происходит с поглощением теплоты ( $Q < 0$ ). Тепловой эффект таких реакций отрицательный. Например:



Если тепловой эффект реакции определяется при постоянном давлении, температуре, то он будет соответствовать **стандартной энтальпии**

**реакции**, обозначаемой  $\Delta_r H_{298}^0$ , которая противоположна по знаку величине теплового эффекта реакции ( $Q$ ). Например, при взаимодействии **алюминия (Al)** и **оксида железа(III) ( $Fe_2O_3$ )** реакция протекает с выделением тепла ( $+Q$ , энергии) и является экзотермической:



Это объясняется тем, что выделяющаяся в процессе экзотермической реакции энергия теряется системой ( $-\Delta_r H_{298}^0$ ), а при эндотермических процессах, наоборот, приобретается ( $+\Delta_r H_{298}^0$ ). Величина ( $\Delta H$ ) называется **энтальпией системы**. Часто её называют также **теплосо-держанием** или **теплотой образования** данного вещества. В расчётах применяют справочные значения тепловых эффектов образования или сгорания одного моля вещества, определенные при температуре 298 К (25 °С) и давлении, равном 101,325 кПа (1 атм). Эти условия считаются стандартными, а используемые значения тепловых эффектов называются **стандартными теплотами образования** ( $\Delta_f H_{298}^0$ ) или сгорания ( $\Delta_c H_{298}^0$ ) вещества.

Уравнение химической реакции, в котором указан тепловой эффект этой реакции, называется **термохимическим уравнением реакции**.

## 7.2. Закон Гесса и его следствия

Основной закон термохимии сформулирован русским химиком Германом Гессом в 1840 г. Этот закон является частным случаем первого начала термодинамики (применительно к химическим реакциям) [5, 14, 18, 19, 21].

Он гласит: *тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания*. Иными словами, количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при каком-либо процессе, всегда одно и то же независимо от того, протекает ли данное химическое превращение в одну или в несколько стадий (при условии, что температура, давление и агрегатные состояния веществ одинаковы).

Очень важны следствия из закона.

Первое следствие: энтальпия любой реакции ( $\Delta_r H_{298}^0$ ) равна сумме энтальпий образования продуктов ( $\sum i \Delta_f H_{298(\text{продуктов})}^0$ ) за вычетом суммы энтальпий образования реагентов ( $\sum i \Delta_f H_{298(\text{реагентов})}^0$ ) с учётом стехиометрических коэффициентов ( $i$ ):

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum i \Delta_f H_{298(\text{продуктов})}^0 - \sum i \Delta_f H_{298(\text{реагентов})}^0,$$

где  $\Delta_f H_{298}^0$  – теплота образования, стандартная мольная энтальпия образования – количество теплоты, выделенное или поглощенное системой при образовании одного моля сложного вещества из простых веществ.

Второе следствие: энтальпия реакции ( $\Delta_r H_{298}^0$ ) равна сумме энтальпий сгорания реагентов ( $\sum i \Delta_c H_{298(\text{реагентов})}^0$ ) за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов ( $\sum i \Delta_c H_{298(\text{продуктов})}^0$ ) с учетом стехиометрических коэффициентов ( $i$ ):

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum i \Delta_c H_{298(\text{реагентов})}^0 - \sum i \Delta_c H_{298(\text{продуктов})}^0,$$

где  $\Delta_c H_{298}^0$  – теплота сгорания – энтальпия полного окисления вещества – количество теплоты, выделяемое при полном сгорании одного моля вещества в токе кислорода до его высших оксидов.

Для расчёта теплоты процесса, протекающего при иных условиях, необходимо использовать и другие законы термодинамики, например, закон Кирхгофа, описывающий зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Если начальное и конечное состояние химической реакции (реакций) совпадают, то ее (их) тепловой эффект равен нулю.

Значимость закона Гесса состоит в том, что можно рассчитать тепловой эффект практически любой химической реакции, несмотря на то, как протекает реакция.

Устойчивость любой системы определяется соотношением энтальпийного и энтропийного параметров, поэтому целесообразно было ввести такую функцию состояния, которая бы учитывала совместное

влияние обоих факторов. Эта функция состояния называется энергией Гиббса ( $\Delta_r G_{298}^0$ ):

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0,$$

где  $\Delta_r G_{298}^0$  – это максимальная полезная работа, которая может быть произведена системой в самопроизвольном процессе и характеризует отклонение системы от равновесия.

Изменение энергии Гиббса для реакции также можно рассчитать, если известны стандартные энергии Гиббса реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum i \Delta_f G_{298}^0(\text{продуктов}) - \sum i \Delta_f G_{298}^0(\text{реагентов}).$$

В изобарно-изотермических условиях самопроизвольно протекают процессы с уменьшением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ):  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$  [14].

Для изобарно-изотермических процессов:

- если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ , то имеет место самопроизвольный процесс;
- если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$ , то самопроизвольный процесс невозможен.

Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , то возможны два варианта:

- при температурах, близких к абсолютному нулю,  $|\Delta H| > |T \Delta S|$  и  $\Delta G > 0$ , самопроизвольный процесс невозможен;
- при высоких температурах  $|\Delta H| > |T \Delta S|$  и  $\Delta G < 0$  имеет место самопроизвольный процесс.

Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то также возможны два варианта:

- при температурах, близких к абсолютному нулю,  $|\Delta H| > |T \Delta S|$  и  $\Delta G < 0$ , имеет место самопроизвольный процесс;
- при высоких температурах при  $|\Delta H| > |T \Delta S|$  и  $\Delta G > 0$  самопроизвольный процесс невозможен.

При изменении независимых параметров состояния системы равновесие в изобарно-изотермических процессах достигается при  $\Delta G = 0$ . Это заключение можно использовать для определения температуры, при которой происходит смена знака  $\Delta G$ . При достижении равновесия

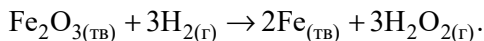
вышеуказанное уравнение приобретает вид  $0 = \Delta H - T\Delta S$ . Отсюда  $T = \Delta H / \Delta S$ .

### Вопросы и задания для подготовки к семинару

1. Сформулируйте первое начало термодинамики.
2. Дайте формулировку Закона Гесса и его следствиям. Приведите примеры применения следствий Закона Гесса.
3. Чему равна стандартная энтальпия образования? Почему эти величины для большинства сложных веществ отрицательны?
4. Что называется теплотой (энтальпией) образования вещества? Как она соотносится с теплотой его разложения?
5. Какие переменные называют функциями состояния? Относятся ли к ним: внутренняя энергия, работа, энтальпия, энтропия, теплота, свободная энергия Гиббса?
6. Какая из термодинамических функций системы характеризует тепловой эффект реакции?
7. Определите, какие из следующих процессов происходят с выделением тепла: а) плавление льда; б) переход сурьмы из аморфного состояния в кристаллическое; в) испарение брома; г) конденсация паров воды; д) сублимация (возгонка) иода.
8. В чем состоит суть второго начала термодинамики?
9. Что называют термодинамической вероятностью и как она связана с энтропией?
10. Какая из термодинамических функций системы характеризует степень ее упорядоченности?
11. Приведите примеры процессов, в которых энтропия возрастает или уменьшается.
12. Какая из термодинамических функций системы характеризует возможность самопроизвольного протекания процесса в изобарно-изотермических условиях?
13. При каких условиях возможны самопроизвольно протекающие процессы?

### Примеры решения задач [14]

*Задача 1.* Вычислить при стандартных условиях тепловой эффект реакции ( $\Delta_r H_{298}^0$ ):



*Решение*

Тепловой эффект реакции при изобарно-изотермических условиях равен изменению энтальпии реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum i \Delta_f H_{298}^0 \text{продуктов} - \sum j \Delta_f H_{298}^0 \text{реагентов}.$$

Зная, что теплоты образования простых веществ  $H_{2(g)}$  и  $Fe_{(тв)}$  равны нулю (см. приложение 2), получаем

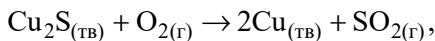
$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \sum i \Delta_f H_{298}^0 \text{продуктов} - \sum j \Delta_f H_{298}^0 \text{реагентов} = 3 \Delta_f H_{298}^0 (H_2O_{(г)}) - \\ &- \Delta_f H_{298}^0 (Fe_2O_{3(тв)}) = 3(-241,98) - (-822,7) = +96,76 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

*Ответ:*  $\Delta_r H_{298}^0 = 96,8$  кДж/моль. Так как тепловой эффект реакции  $\Delta_r H_{298}^0 > 0$ , т. е. идет с поглощением тепла, значит процесс эндотермический.

*Задача 2.* Сколько теплоты выделится при кислородном обжиге 1,00 кг сульфида меди(I), если при этом образуется медь и диоксид серы?

*Решение*

Рассчитаем тепловой эффект реакции



который при изобарно-изотермических условиях равен изменению энтальпии реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum i \Delta_f H_{298}^0 \text{продуктов} - \sum j \Delta_f H_{298}^0 \text{реагентов}.$$

Зная, что теплоты образования простых веществ  $O_{2(г)}$  и  $Cu_{(тв)}$  равны нулю (см. приложение 2), получаем

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \sum i \Delta_f H_{298}^0 \text{продуктов} - \sum j \Delta_f H_{298}^0 \text{реагентов} = \Delta_f H_{298}^0 (SO_{2(г)}) - \\ &- \Delta_f H_{298}^0 (Cu_2S_{(тв)}) = (-296,9) - (-82,0) = -214,9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$



Такое количество теплоты выделится при обжиге 1 моль  $\text{Cu}_2\text{S}$ , т. е. 159,1 г.

В 1,00 кг  $\text{Cu}_2\text{S}$  содержится

$$n = \frac{m(\text{Cu}_2\text{S})}{M(\text{Cu}_2\text{S})} = \frac{1000 \text{ г}}{(2 \cdot 63,5 + 32,1) \text{ г/моль}} = \frac{1000 \text{ г}}{159,1 \text{ г/моль}} = 6,29 \text{ моль},$$

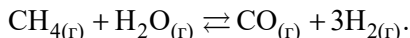
следовательно, количество выделившейся теплоты:

$$Q = -\Delta_r H_{298}^0 \cdot n = -(-214,9 \text{ кДж/моль} \cdot 6,29 \text{ моль}) = 1352 \text{ кДж}.$$

Ответ:  $Q = 1352 \text{ кДж}$ .

### Задачи для самостоятельной работы [12, 14 – 15, 19 - 21]

1. Вычислите изменение энтропии при стандартных условиях в газообразной системе в результате протекания реакции:



2. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций:  $\text{MeO}_{(\text{тв})} + \text{Ca}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{Me}_{(\text{тв})} + \text{CaO}_{(\text{тв})}$ , где Me = Cu, Zn или Fe. Расположите оксиды металлов в порядке уменьшения их окислительной активности.

3. Какое количество теплоты выделится или поглотится при образовании 49 г серной кислоты из триоксида серы и паров воды?

4. Вычислите тепловой эффект реакции гидратации сульфата магния ( $\text{MgSO}_4$ ), если известно, что при растворении 100 г безводного  $\text{MgSO}_4$  выделяется 70,5 кДж, а при растворении 1,00 кг  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  поглощается 64,6 кДж теплоты.

5. В каком направлении при стандартных условиях может самопроизвольно протекать реакция  $8\text{Al}_{(\text{тв})} + 3\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} \rightleftharpoons 9\text{Fe}_{(\text{тв})} + 4\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$  ?

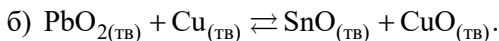
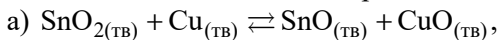
6. В каком направлении при стандартных условиях может самопроизвольно протекать реакция  $2\text{PbO}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{PbO}_{2(\text{тв})}$  ?

7. В каком направлении при стандартных условиях может самопроизвольно протекать реакция  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(\text{тв})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$  ?

8. В каком направлении при стандартных условиях может самопроизвольно протекать реакция  $\text{MgO}_{(\text{тв})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Mg}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  ?

Ответ дайте на основании расчетов изменения энергии Гиббса реакции.

9. Рассчитайте значение энергии Гиббса следующих реакций:

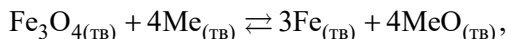


Возможно ли протекание этих реакций при стандартных условиях? Расположите оксиды  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  в порядке усиления их окислительной способности.

10. Можно ли получить кислород в стандартных условиях по реакции  $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{Г})} \rightleftharpoons 4\text{HCl}_{(\text{Г})} + \text{O}_{2(\text{Г})}$ ?

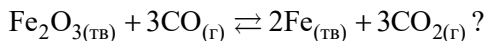
11. Определите, какие из оксидов:  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$  могут быть восстановлены водородом до свободных металлов при 800 К? Почему?

12. Расположите металлы: железо, медь, магний, цинк в порядке возрастания восстановительной активности на основании расчетов энергии Гиббса соответствующих реакций:



где  $\text{Me} = \text{Cu}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ . Каким из этих металлов нельзя восстановить железо из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ?

13. При какой температуре возможно восстановление железа в доменной печи, если процесс протекает по уравнению



14. Определите, в какую сторону будет протекать реакция при температуре 500 К:  $2\text{NO}_{2(\text{Г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{Г})} + \text{O}_{2(\text{Г})}$ .

15. При взаимодействии 10 г натрия с водой выделяется 36,46 кДж теплоты. Какое количество теплоты выделилось, если в результате реакции образовались 200 г гидроксида натрия?

## 8. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Химическая кинетика** – раздел физической химии, изучающий скорости протекания химических реакций и их механизм [1, 5, 8, 12, 14, 18, 19, 21].

### 8.1. Скорость гомогенных химических реакций

В гомогенных системах столкновения между реагирующими молекулами происходят во всем объеме системы, поэтому скорость реакции относят к единице объема. Под средней скоростью гомогенной реакции понимают изменение количества какого-либо вещества, участвующего в реакции, за единицу времени в единице объема. Для произвольной реакции  $aA + bB \rightarrow dD + eE$  среднюю скорость процесса можно определить по любому веществу, участвующему в реакции:

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda_i V} \left| \frac{\Delta n_i}{\Delta \tau} \right|,$$

где  $\Delta n_i$  – изменение количества одного из участвующих в реакции веществ, моль;  $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$  – промежуток времени, за который произошло это изменение, с;  $\lambda_i$  – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции для данного вещества ( $a, b, d, e$ );  $V$  – объем системы, л.

Известно, что изменение количества вещества в единице объема есть не что иное, как изменение молярной концентрации:  $\frac{\Delta n_i}{V} = \Delta C_i$ .

В связи с этим скорость химической реакции по изменению концентрации любого вещества можно рассчитать по формуле  $\bar{v} = \frac{1}{\lambda_i} \left| \frac{\Delta C_i}{\Delta \tau} \right|$ .

Таким образом, средняя скорость гомогенной реакции есть изменение концентрации какого-либо вещества, участвующего в реакции, за единицу времени. Размерность её – моль на литр в секунду [моль/(л · с)]. Средняя скорость определяется за определенный промежуток времени.

При его уменьшении ( $\Delta \tau \rightarrow 0$ ) отношение  $\frac{\Delta C_i}{\Delta \tau}$  превращается в произ-

водную концентрации по времени, определяющую значение скорости в данный момент. Это мгновенная, или *истинная, скорость реакции*:

$$v = \frac{1}{\lambda_i} \left| \frac{\Delta C_i}{\Delta \tau} \right|.$$

## 8.2. Закон действующих масс

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ была сформулирована в 1867 г. К. Гульдбергом и П. Вааге и независимо от них русским ученым Н.Н. Бекетовым в 1875 г. и получила название **закона действующих (действия) масс**, который стал основным законом формальной химической кинетики: *при постоянной температуре скорость протекающих в одну стадию элементарных реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, показателями которых являются стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции*. Этот закон строго выполняется только для гомогенных реакций, протекающих в разбавленных растворах, или при взаимодействии газов, близких по свойствам к идеальным, т.е. находящихся при низком давлении.

Физический смысл **константы скорости химической реакции** ( $k$ ) заключается в том, что она численно равна скорости реакции ( $v = k$ ) при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л. В общем виде для реакции:  $aA + bB \rightarrow dD + eE$  закон действующих масс выражается соотношением

$$v = kC_{(A)}^a C_{(B)}^b,$$

где  $v$  – скорость реакции;  $C_{(A)}$ ,  $C_{(B)}$  – концентрации веществ А и В;  $a$ ,  $b$  – стехиометрические коэффициенты;  $k$  – константа скорости реакции. Учитывая, что при расчете скорости химической реакции концентрация всех веществ должна быть молярной (моль/л) закон действующих масс для указанной выше реакции лучше представлять в виде

$$v = k[A]^a [B]^b.$$

Следует отметить, что константа скорости реакции зависит от температуры, природы реагирующих веществ и катализатора, но не зависит от концентрации.

В наиболее общем виде закон действующих масс выражается кинетическим уравнением

$$v = k[A]^{P_A}[B]^{P_B}.$$

Показатель степени в кинетическом уравнении называется порядком реакции по данному веществу:  $P_A$  – порядок реакции по веществу А;  $P_B$  – порядок реакции по веществу В. Общий порядок реакции есть сумма степеней или порядков по всем реагентам:  $P_A + P_B$ . Порядок реакции определяют экспериментально и по результатам судят о механизме его протекания. Порядок реакции может быть целым, дробным, равным нулю. Реакции с порядком выше трех неизвестны. Если реакция протекает через ряд последовательных стадий, то общая скорость определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии.

### 8.3. Скорость гетерогенных реакций

Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз. Поэтому в гетерогенных реакциях изменение количества реагирующих веществ  $\Delta n_i$  относят к единице поверхности раздела фаз  $S$ . Средняя скорость гетерогенной реакции за промежуток времени  $\Delta \tau$  определяется выражением

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda_i S} \left| \frac{\Delta n_i}{\Delta \tau} \right|,$$

а истинная скорость

$$v = \frac{1}{\lambda_i S} \left| \frac{dn_i}{d\tau} \right|.$$

Таким образом, скорость гетерогенных реакций измеряется в моль на квадратный метр в секунду [моль/(м<sup>2</sup>·с)] и от величины поверхности не зависит. Однако при практическом использовании гетерогенных процессов стремятся увеличить поверхность раздела фаз, поскольку производительность реакционного аппарата прямо пропорциональна ее величине.

Гетерогенные реакции всегда многостадийны. При протекании таких реакций можно выделить три основные стадии:

- 1) диффузия молекул вещества подвижной фазы к поверхности раздела фаз;
- 2) химическое взаимодействие на поверхности;
- 3) диффузия продуктов реакции от поверхности.

Общая скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Так как скорость диффузии прямо пропорциональна концентрации, то такие реакции можно считать реакциями первого порядка.

Если лимитирующей является вторая стадия, т. е. химическое взаимодействие, то для реакции применим закон действующих масс. Поскольку количество частиц кристаллического вещества на единице поверхности постоянно, концентрацию кристаллического вещества следует считать также постоянной. Она учитывается в константе скорости, но не входит в выражение закона действующих масс. Например, для реакции  $\text{CaO}(к) + \text{SO}_3(г) = \text{CaSO}_4(к)$  получим  $v = kC_{(\text{SO}_3)}$ . Концентрация твердого вещества не влияет на скорость гетерогенной реакции и в выражение закона действующих масс не входит.

## 8.4. Зависимость скорости реакции от температуры

Константа скорости реакции и, следовательно, скорость реакции интенсивно возрастают с увеличением температуры. Зависимость скорости реакции от температуры приближенно отражает **правило Вант-Гоффа**: для большинства реакций повышение температуры на каждые 10 градусов приводит к увеличению скорости реакции в 2-4 раза:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{10^{\frac{T_2 - T_1}{10}}},$$

где  $v_1$  и  $k_1$  – скорость и константа скорости реакции при температуре  $T_1$ ;  $v_2$  и  $k_2$  – скорость и константа скорости реакции при температуре  $T_2$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции.

Величина температурного коэффициента  $\gamma$  каждой реакции принимает определенное значение и обычно находится в интервале от 2 до 4.

Если  $T_2 - T_1 = 10$ , то  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}$ .

Так как скорость реакции обратно пропорциональна времени ее протекания, правило Вант-Гоффа можно записать через соотношение времени протекания реакций:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – время протекания реакции при температурах соответственно  $T_1$  и  $T_2$ .

*Правило Вант-Гоффа применимо лишь для ограниченного числа реакций и в узком диапазоне температур.* При увеличении температуры скорость реакции возрастает значительно более интенсивно, чем увеличение числа соударений молекул. Это объяснила теория активных соударений Аррениуса (1889).

Не всякое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к образованию новых молекул продуктов реакций, поскольку необходимо сначала разорвать или ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ. На это надо затратить определенную энергию. Если энергия сталкивающихся молекул недостаточна, то столкновение будет неэффективным и образования новых молекул не произойдет. *Избыточная энергия (по сравнению со средней энергией при данной температуре), которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию, называется энергией активации данной реакции,  $E_a$ .* Активных молекул немного, но с увеличением температуры их доля резко возрастает, что приводит к интенсивному увеличению скорости реакции. Переходное состояние, в котором молекулы находятся в контакте и между ними возникает химическое взаимодействие, называется **активированным комплексом**. Ход любой реакции можно представить схемой: исходные вещества  $\rightarrow$  активированный комплекс (переходное состояние)  $\rightarrow$  продукты реакции.

Количественно зависимость скорости реакции (или константы ее скорости) от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции;  $A$  – предэкспоненциальный множитель, учитывающий долю результативных столкновений молекул в данной реакции;  $e = 2,718$  – основание натурального логарифма;  $T$  – абсолютная температура, К;  $R = 8,314$  Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная;  $E_a$  – энергия активации химической реакции, Дж/моль.

Из уравнения Аррениуса следует, что с ростом температуры константа скорости, а следовательно, и скорость химической реакции увеличиваются экспоненциально.

Энергия активации процесса зависит от природы реагирующих веществ.

Для определения  $E_a$  и  $A$  достаточно измерить скорость реакции при двух значениях температуры, представить уравнение Аррениуса в логарифмической форме для значений температуры  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\ln v_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}, \quad \ln v_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

и решить систему из этих двух уравнений с двумя неизвестными  $E_a$  и  $A$ .

Формулу для вычисления энергии активации можно получить, если записать уравнение Аррениуса два раза – для температуры  $T_1$  и температуры  $T_2$ , и разделить второе уравнение на первое, а затем прологарифмировать. После проведенных преобразований получим формулу

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – время реакции.

Из уравнения Аррениуса следует, что предэкспоненциальный множитель равен константе скорости реакции при величине энергии активации, равной нулю ( $E_a = 0$ ). При такой величине энергии активации можно было бы предположить, что каждое столкновение частиц должно приводить к химической реакции. Однако, как показал опыт, этого не происходит. Имеется еще одно условие протекания реакций – ориентация молекул.



Катализаторы не влияют на положение равновесия и способствуют более быстрому его достижению. Катализатор пропорционально увеличивает скорость прямой и обратной реакции, не изменяя константы равновесия и не влияя на положение равновесия.

## 8.5. Химическое равновесие

Большинство химических реакций являются обратимыми, т.е. протекают одновременно в двух противоположных направлениях и не доходят до конца. Для этих реакций характерно состояние динамического химического равновесия, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. При химическом равновесии концентрации веществ остаются неизменными и называются *равновесными концентрациями*. В случае взаимодействия газов равновесные концентрации могут быть заменены равновесными парциальными давлениями.

Состояние химического равновесия количественно характеризуется константой равновесия ( $K_p$ ), математическое выражение которой приводится в законе действующих масс.

Для реакции  $mA + nB \rightleftharpoons pC + dD$  константа равновесия равна

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^d}{[A]^m [B]^n},$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скоростей прямой и обратной реакции соответственно; в квадратных скобках указаны равновесные концентрации веществ (A, B, C и D).

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре является величиной постоянной (названной константой равновесия  $K_p$ ).

В выражение константы равновесия входят только концентрации газов растворенных веществ, а концентрации твердых веществ не входят. Чем больше значение константы равновесия, тем больше выход продуктов реакции. Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от их концентрации.

Смещение химического равновесия определяется принципом Ле Шателье – Брауна: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменяются концентрации веществ, температура или давление в реакционной системе), то оно способствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая уменьшает это воздействие.*

Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещают равновесие в сторону прямой реакции.

Влияние температуры на смещение химического равновесия зависит от вида термохимической реакции, а именно эндотермические реакции – реакции, протекающие с поглощением теплоты, и экзотермические реакции, протекающие с выделением теплоты.

Если процесс протекает с поглощением тепла:

а) увеличение температуры смещает равновесие в сторону продуктов реакции;

б) уменьшение температуры смещает равновесие в сторону реагентов (обратной реакции).

В реакции, протекающей с выделением тепла:

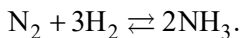
а) увеличение температуры смещает равновесие в сторону реагентов (обратной реакции);

б) уменьшение температуры смещает равновесие в сторону продуктов (прямой реакции) [1].

Увеличение давления (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т. е. к образованию меньшего числа молей газообразных веществ). Если реакция протекает без изменения объема или числа молей веществ, изменение давления не влияет на состояние ее равновесия.

### Примеры решения задач [14]

*Задача 1.* Напишите выражение константы равновесия реакции



Вычислите равновесную и исходную концентрацию азота, если константа равновесия равна 0,1 и равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л.

*Решение*

Значение константы равновесия данной реакции можно представить в виде

$$K_p = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3},$$

Для определения равновесной концентрации азота подставим имеющиеся данные в выражение константы равновесия и получим

$$0,1 = \frac{0,8^2}{[\text{N}_2]0,2^3}.$$

Отсюда равновесная концентрация азота будет равна

$$[\text{N}_2] = \frac{0,0064}{0,1 \cdot 0,008} = 8 \text{ моль/л.}$$

Согласно уравнению реакции для получения 2 молей  $\text{NH}_3$  необходимо 1 моль  $\text{N}_2$ , соответственно для получения 0,08 молей  $\text{NH}_3$  потребуется 0,04 моля  $\text{N}_2$ . Таким образом, исходная концентрация азота была равна

$$C(\text{N}_2)_{\text{исх}} = 8 + 0,04 = 8,04 \text{ моль/л.}$$

*Ответ:*  $C(\text{N}_2)_{\text{исх}} = 8,04$  моль/л.

*Задача 2.* В какую сторону сместится равновесие реакции получения водорода конверсией метана,  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ , если увеличить концентрацию метана?

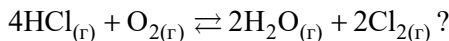
*Решение*

Увеличение концентрации метана ( $\text{CH}_4$ ) приведет к ускорению прямой реакции, а следовательно, к увеличению концентраций продуктов реакции – монооксида углерода ( $\text{CO}$ ) и водорода ( $\text{H}_2$ ) и к уменьшению концентрации водяного пара ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Таким образом, равновесие реакции сместится вправо, т. е. в сторону образования продуктов реакции.

**Задачи и задания для самостоятельной работы**  
**[7–9, 12, 14, 15, 19–21]**

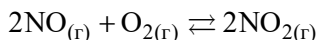
1. Какое выражение скорости прямой химической реакции справедливо для реакции



1)  $v = k[\text{HCl}][\text{O}_2]$ ; 2)  $v = k[\text{HCl}]^4$ ; 3)  $v = k \cdot 4[\text{HCl}][\text{O}_2]$ ;

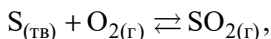
4)  $v = k[\text{HCl}]^4[\text{O}_2]$ ; 5)  $v = k[\text{O}_2]$ .

2. Во сколько раз возрастет скорость прямой реакции



при увеличении концентрации реагирующих веществ в 2 раза?

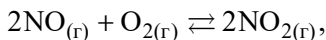
3. Как и во сколько раз изменится скорость образования  $\text{SO}_2$ ,



если объем реакционного сосуда уменьшить в 3 раза?

4. Рассчитайте скорость прямой газофазной реакции  $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{AB}_2$ , если начальные концентрации веществ А и В соответственно составляли 0,5 и 0,6 моль/л, а константа скорости реакции равна 0,1 (л·с)/моль.

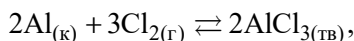
5. Во сколько раз следует увеличить давление в равновесной системе



чтобы скорость образования целевого продукта ( $\text{NO}_2$ ) возросла в 1000 раз?

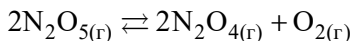
6. Скорость прямой газофазной реакции  $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}_2\text{B}$ , при начальной концентрации веществ А и В соответственно 0,6 и 0,8 моль/л составляет  $1,44 \cdot 10^{-4}$  (моль/л·с). Вычислите константу скорости этой реакции.

7. Как изменится скорость химической реакции



если давление в системе увеличить в 3 раза?

## 8. Константа скорости реакции разложения



составляет  $1,72 \cdot 10^{-5}$  (л·с)/моль. Вычислите начальную скорость реакции и её скорость, когда разложилось 55 %  $\text{N}_2\text{O}_5$ , если начальная концентрация этого вещества составляла 3 моль/л.

9. Скорость химической реакции при  $10^\circ\text{C}$  равна 1 моль/л·с. Вычислите скорость этой химической реакции при  $100^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент ( $\gamma$ ) равен трем.

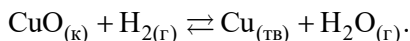
10. Реакция при температуре  $50^\circ\text{C}$  протекает за 2 мин 30 с. За сколько времени закончится эта реакция при температуре  $70^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент реакции равен трем?

11. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при увеличении температуры от  $20$  до  $50^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент равен двум?

12. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры от  $20$  до  $50^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличилась в 8 раз?

13. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при увеличении температуры от  $20$  до  $50^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент равен двум?

14. Напишите выражение для константы равновесия реакции



Как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если уменьшить концентрацию водорода в 8 раз?

15. В гомогенной системе  $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  равновесные концентрации реагирующих веществ составляют (моль/л):  $[\text{NH}_3] = 0,7$ ;  $[\text{O}_2] = 0,4$ ;  $[\text{N}_2] = 0,3$  и  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,9$ . Вычислите начальные концентрации  $\text{NH}_3$  и  $\text{O}_2$ .

16. При смешении в закрытом сосуде по 1 молю веществ А и В к моменту наступления равновесия в обратимой газофазной реакции  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow 2\text{D}$  образовалось 0,8 моля вещества D. Определите константу равновесия данной реакции.

17. В сосуде объемом 10 л находится 12,8 г газообразного иодоводорода (HI). После нагревания сосуда в нем согласно реакции

$2\text{HI}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$  образовалось 5,12 г иода ( $\text{I}_2$ ). Рассчитайте константу равновесия данной реакции.

18. Какое выражение будет иметь константа равновесия для следующей гетерогенной системы:  $\text{C}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(г)}$  ?

1)  $K_p = \frac{[\text{C}][\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$ ; 2)  $K_p = \frac{[\text{C}][\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$ ; 3)  $K_p = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$ ;

4)  $K_p = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$ ; 5)  $K_p = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{C}][\text{CO}_2]}$ .

19. В гомогенной системе  $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$  равновесные концентрации реагирующих веществ составляют:  $[\text{CO}] = 0,2$  моль/л;  $[\text{Cl}_2] = 0,5$  моль/л и  $[\text{COCl}_2] = 1,0$  моль/л. Чему равны константа равновесия системы и исходные концентрации  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CO}$ ?

20. В некоторый момент протекания гомогенной газовой реакции  $\text{A} + 2\text{B} \leftrightarrow \text{D}$  концентрации были равны (моль/л):  $C(\text{A}_1) = 2,5$ ;  $C(\text{B}_1) = 1,5$ ;  $C(\text{D}_1) = 0,5$ . Каковы были исходные концентрации  $C(\text{A}_{(исх)})$  и  $C(\text{B}_{(исх)})$  перед началом реакции? Какими станут концентрации  $C_{\text{A}(2)}$  и  $C_{\text{D}(2)}$ , когда прореагирует 80 % вещества  $\text{B}$ ? Во сколько раз при этом уменьшится скорость реакции по сравнению с начальной?

21. Константа равновесия реакции  $\text{FeO}_{(тв)} + \text{CO}_{(г)} \leftrightarrow \text{Fe}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$  при некоторой температуре равна 0,5. Вычислите равновесные концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , если начальные концентрации этих веществ составляли 0,05 и 0,01 моль/л соответственно.

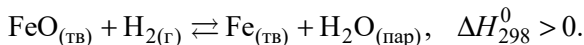
22. В гомогенной системе  $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$  равновесные концентрации реагирующих веществ составляют (моль/л):  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,14$ ;  $[\text{Cl}_2] = 0,14$ ;  $[\text{HCl}] = 0,2$  и  $[\text{O}_2] = 0,32$ . Вычислите начальные концентрации  $\text{HCl}$  и  $\text{O}_2$ .

23. Равновесие в системе  $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(г)}$  установилось при следующих концентрациях (моль/л):  $[\text{H}_2] = 0,025$ ;  $[\text{I}_2] = 0,005$ ;  $[\text{HI}] = 0,09$ . Рассчитайте константу равновесия. Определите исходные концентрации йода и водорода.

24. Укажите, сместится ли химическое равновесие следующей реакции и в какую сторону: а) при повышении давления и б) при повышении температуры:



25. Укажите, сместится ли равновесие реакции и в какую сторону: а) при повышении давления и б) при повышении температуры:

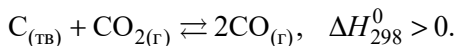


26. В системе установилось равновесие



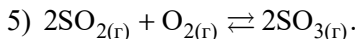
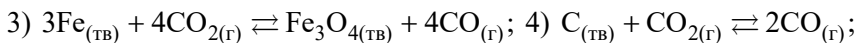
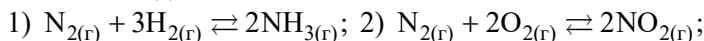
В какую сторону оно сместится при повышении давления или при понижении температуры: а) влево; б) равновесие не нарушится; в) вправо?

27. В системе установилось равновесие

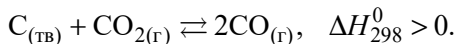


В какую сторону оно сместится при уменьшении давления или при повышении температуры: а) влево; б) равновесие не нарушится; в) вправо?

28. В каком из приведенных уравнений не нарушится равновесие при изменении давления?

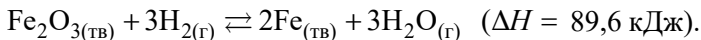


29. В системе установилось равновесие



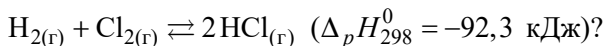
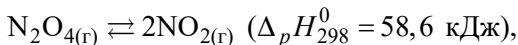
В какую сторону оно сместится при уменьшении давления и повышении температуры?

30. Какие факторы способствуют смещению равновесия в системе в сторону образования железа?



31. Какие факторы способствуют смещению равновесия в системе  $C_{(ТВ)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$ ,  $\Delta H_{298}^0 > 0$  в сторону образования CO?

32. Как влияет повышение температуры на равновесие следующих систем:



33. Как надо изменить температуру и давление в равновесной системе  $PCl_{5(ТВ)} \rightleftharpoons PCl_{3(ж)} + Cl_{2(г)}$  ( $\Delta_p H_{298}^0 = 129,7$  кДж), чтобы сместить равновесие в сторону реакции разложения  $PCl_5$ ?

36. Как изменится скорость реакции, имеющей энергию активации  $E_a = 155$  кДж/моль, при увеличении температуры от  $T_1 = 350$  К до  $T_2 = 400$  К?

37. Как изменится константа скорости реакции  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ , энергия активации которой равна 54,4 кДж/моль, при понижении температуры от 25 до 15 °С?

38. Определите энергию активации реакции, если при повышении температуры от 500 до 800 К константа скорости реакции возросла в 670 раз.

39. Как определяют энергию активации реакции и предэкспоненциальный множитель?

40. За счет чего катализаторы увеличивают скорость химической реакции: 1) за счет увеличения поверхности взаимодействия веществ; 2) изменения температуры в системе; 3) образования промежуточного комплекса с меньшей энергией активации; 4) изменения давления в системе; 5) образования газообразных веществ?



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Буйновский А. С.* Скорость химических реакций и химическое равновесие. Практическое руководство / А. С. Буйновский, С. А. Безрукова, В. В. Лазарчук. – Северск : Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2011. – 39 с.
2. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Москва : Химия, 1976. – 512 с.
3. *Ершов Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков. – Москва : Высшая школа, 2003. – 560 с.
4. *Жуков Б. Д.* Коллоидная химия : учебник / Б. Д. Жуков. – 2-е изд., испр. и доп. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2008. – 380 с.
5. *Жуков Б. Д.* Физическая химия : учеб. пособие / Б. Д. Жуков. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2008. – 352 с.
6. *Журавлева Л. А.* Практикум по коллоидной химии : учеб. пособие / Л. А. Журавлева, Н. В. Воронцова. Сургут. гос. ун-т ХМАО – Югра ; Томск. гос. ун-т. – Сургут : ИЦ СурГУ, 2011. – 162 с.
7. Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии : учеб. пособие / С. Л. Белопухов, Т. В. Шнее, С. Э. Старых и др. ; под ред. С. А. Белопухова. – Москва : Изд-во РГАУ – МСХА, 2012. – 300 с.
8. *Калинина Т. А.* Практикум по физической химии. В 4 ч. : учеб. пособие. – Часть 4. Химическая кинетика / Т. А. Калинина, Е. В. Шаповалова. – Омск : Изд-во Ом. гос. ун-та, 2012. – 112 с.
9. *Ларичкина Н. И.* Физическая и коллоидная химия. Практикум : учеб. пособие / Н. И. Ларичкина, А. В. Кадимова. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2019. – 100 с.
10. *Лидин Р. А.* Справочник по общей и неорганической химии / Р. А. Лидин. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва : КолосС, 2008. – 350 с.
11. *Михаленко И. И.* Лабораторный практикум по коллоидной химии [Текст] / И. И. Михаленко. – Москва : РУДН, 2013. – 125 с.
12. *Паутов В. Н.* Краткий курс физической химии : учеб. пособие. Часть 4. Методы решения задач по термодинамике и кинетике / В. Н. Паутов. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2003. – 132 с.
13. *Рабинович В. А.* Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, 3. Я. Хавин. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Ленинград : Изд-во Химия, 1978. – 392 с.

14. *Росин И. В.* Химия: учебник и задачник для вузов / И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев. – Москва : Юрайт, 2020. – 420 с. – (Высшее образование). – Текст : непосредственный.
15. Сборник задач по физической и коллоидной химии : учеб. пособие / С. Л. Белопухов, Т. В. Шнее, С. Э. Старых, И. Б. Немировка, Т. В. Семко, Т. А. Федотина, Т. С. Красотина. – Москва : ФГБОУ ВПО РГАУ – МСХА им. К. А. Тимерязева, 2012. – 202 с.
16. *Сумм Б. Д.* Основы коллоидной химии : учеб. пособие / Б. Д. Сумм. – 2-е изд., стер. – Москва : Издат. Центр «Академия», 2007. – 240 с.
17. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1988. – 464 с.
18. *Фролов Ю. Г.* Физическая химия : учеб. пособие для вузов / Ю. Г. Фролов. – Москва : Химия, 1993. – 464 с.
19. Химия : учебник / А. А. Гуров, Ф. З. Бадаев, Л. П. Овчаренко, В. Н. Шаповая. – 3-е изд., испр. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 784 с.
20. *Чагина Н. Б.* Практикум по физической и коллоидной химии : учеб. пособие / Н. Б. Чагина // Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск : ИПЦ САФУ, 2012. – 160 с.
21. *Шлотгауэр И. В.* Практические работы по физической химии : учеб. пособие / И. В. Шлотгауэр. – Хабаровск : Изд-во Дальневосточ. гос. гуманит. ун-та, 2009. – 228 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Растворимость кислот, оснований и солей в воде

Анионы	Катионы																					
	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	St <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
ОН <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	Н	Н
F <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	Р	Р	М	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Р	Н
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Р
I <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	—	—	Н	М	—
S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	М	М	М	Н	—	—	М	—	Н	Н	Н	М	—	—	Н	Н	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	—	Н	Р	Р
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	М	—	—	—	—	Р	М	Н	Н	Н	—	—	Н	—	Н
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Р	Н	Р	Р	Н	Н	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	—	—	Н
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	Р	Р	Р	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	М	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Р – растворимые; М – малорастворимые; Н – нерастворимые; — – разлагаются водой или не существуют

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### Термодинамические константы химических соединений

Вещество	Стандартные значения образования		
	Энтальпия $\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Энтропия $\Delta S_{298}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Энергия Гиббса $\Delta G_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Al(т)	0	28,33	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1676,0	50,92	-1582,0
С (графит)	0	5,74	0
С (алмаз)	1,828	2,37	2,834
CH <sub>4</sub> (г)	-74,86	186,44	-50,85
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	-52,3	219,4	-68,11
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	-226,7	200,8	-209,2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,68	229,5	-32,89
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49,0	172,8	124,5
CH <sub>3</sub> OH (ж)	-201,00	239,76	-162,38
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (г)	-234,4	282,1	-167,9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-277,7	160,7	-174,76
CH <sub>3</sub> COOH (ж)	-487,0	159,8	-392,4
CO (г)	-110,6	197,7	-137,2
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (т)	-332,88	104,5	-196,82
CO <sub>2</sub> (г)	-393,8	213,8	-394,6
CS <sub>2</sub> (ж)	88,7	151,33	64,4
Ca(т)	0	41,63	0
CaCO <sub>3</sub> (т)	-1207,7	91,6	-1129,6
CaO (т)	-635	39,7	-603,6
Ca(OH) <sub>2</sub> (т)	-986,8	83,4	-899,2
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (т)	-2023,98	194,3	-1798,7
Cr(т)	0	23,64	0

## Продолжение таблицы

Вещество	Стандартные значения образования		
	Энтальпия $\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Энтропия $\Delta S_{298}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Энергия Гиббса $\Delta G_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1141,3	81,2	-1059,7
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (т)	-3308,0	288,0	-2984,0
Cu(т)	0	33,14	0
CuO (т)	-162,1	42,73	-129,5
CuS(т)	-53,14	66,53	-53,58
CuSO <sub>4</sub> (т)	-771,4	109,3	-662,2
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (т)	-2280,8	200,6	-1881
Cl <sub>2</sub> (г)	0	222,9	0
Cl <sup>-</sup> (р)	-167,2	56,6	-131,4
HCl (г)	-92,4	186,9	-94,5
HCl (ж)	-166,9	56,5	-131,2
Fe(т)	0	27,2	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-822,7	87,5	-740,8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (т)	-1117,9	146,3	-1014,8
FeO (т)	-265,0	60,8	-244,5
FeS (т)	-100,4	60,0	-100,8
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (т)	-2584,0	282,8	-2253,0
H <sub>2</sub> (г)	0	130,7	0
H <sup>+</sup> (р)	0	0	0
H <sub>2</sub> O (г)	-241,98	188,9	-228,8
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,8	70,1	-237,4
H <sub>2</sub> O (ж)	-187,86	109,6	-120,52
K <sub>2</sub> O(т)	-363,2	94,1	-322,1
КОН (т)	-425,8	79,32	-380,2
КОН (р)	-482,0	91,63	-442,2

## Продолжение таблицы

Вещество	Стандартные значения образования		
	Энтальпия $\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Энтропия $\Delta S_{298}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Энергия Гиббса $\Delta G_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
KNO <sub>2</sub> (т)	-354,0	117,0	-280,0
KNO <sub>3</sub> (т)	-495,0	133,0	-395,0
Mg(т)	0	32,51	0
MgCO <sub>3</sub> (т)	-1113,0	65,7	-1029,2
MgO (т)	-601,8	26,9	-569,6
Mg(OH) <sub>2</sub> (т)	-924,7	63,14	-833,7
MgSO <sub>4</sub> (т)	-1301,4	91,6	-1158,7
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (т)	-3384	338,1	-2868
NH <sub>3</sub> (г)	-46,19	192,6	-16,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (р)	-132,4	114,4	-79,5
NO (г)	90,37	210,62	86,71
NO <sub>2</sub> (г)	33,84	240,45	51,84
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г)	83,3	307,3	140,6
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	33,0	240,2	51,5
HNO <sub>3</sub> (ж)	-174,1	156,6	-80,8
Na (т)	0	51,45	0
NaH (т)	-56,4	188,0	-38,0
NaOH (т)	-425,6	64,4	-380,7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (т)	-1137,5	136,4	-1047,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (т)	-1012,0	345,0	-953,0
O <sub>2</sub> (г)	0	205,0	0
O <sub>3</sub> (г)	-142,3	238,8	-162,7
P(бел.) (т)	0	41,1	0
P(кр.) (т)	-17,6	22,8	-12,3
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ж)	-1288,3	158,1	-1142,6

## Окончание таблицы

Вещество	Стандартные значения образования		
	Энтальпия $\Delta H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Энтропия $\Delta S_{298}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Энергия Гиббса $\Delta G_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Pb (т)	0	64,8	0
PbO (т)	-219,4	66,2	-186,2
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (т)	-451,7	217,9	-256,9
S(ромб.)	0	31,9	0
S(монокл.)	0,38	32,6	0,188
H <sub>2</sub> S (г)	-21,0	193,2	-33,8
SO <sub>2</sub> (г)	-297,2	248,2	-300,41
SO <sub>3</sub> (г)	-376,2	256,4	-370,0
SO <sub>3</sub> (ж)	-439,0	122,0	-362,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-814,2	156,9	-690,3
SiO <sub>2</sub> (кварц)	-911,6	41,9	-857,2
Zn(т)	0	41,63	0
ZnO (т)	-351,0	44,0	-321,0
ZnS (т)	-205,18	57,66	-200,44

## Оглавление

1. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ ЛИОФОБНОГО ЗОЛЯ .....	3
<i>Вопросы и задания для подготовки к семинару</i> .....	6
<i>Условия для самостоятельного выполнения задания</i> .....	6
<i>Пример выполнения задания</i> .....	7
2. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ .....	9
<i>Вопросы для подготовки к семинару</i> .....	14
<i>Примеры решения задач</i> .....	15
<i>Задачи для самостоятельной работы</i> .....	18
3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	20
3.1. Броуновское движение .....	20
3.2. Диффузия .....	22
3.3. Осмотическое давление .....	23
3.4. Седиментационное равновесие .....	24
<i>Вопросы для подготовки к семинару</i> .....	26
<i>Задачи для самостоятельной работы</i> .....	27
4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	29
4.1. Рассеивание света .....	30
4.2. Поглощение света .....	35
<i>Вопросы и задания для подготовки к семинару</i> .....	37
<i>Пример решения задач</i> .....	38
<i>Задачи для самостоятельной работы</i> .....	40
5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	42
5.1. Двойной электрический слой (ДЭС) .....	43
5.2. Электрокинетические явления .....	45



5.3. Практическое значение электрокинетических явлений .....	46
<i>Вопросы и задания для подготовки к семинару</i> .....	47
<i>Пример решения задач</i> .....	48
<i>Задачи для самостоятельной работы</i> .....	50
6. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	52
6.1. Виды устойчивости.....	52
6.2. Коагуляция. Правило Шульца – Гарди .....	54
<i>Вопросы и задания для подготовки к семинару</i> .....	58
<i>Примеры решения задач</i> .....	59
<i>Задачи для самостоятельной работы</i> .....	62
7. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ .....	66
7.1. Тепловой эффект химических реакций.....	67
7.2. Закон Гесса и его следствия .....	68
<i>Вопросы и задания для подготовки к семинару</i> .....	71
<i>Примеры решения задач</i> .....	71
<i>Задачи для самостоятельной работы</i> .....	73
8. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	75
8.1. Скорость гомогенных химических реакций .....	75
8.2. Закон действующих масс .....	76
8.3. Скорость гетерогенных реакций.....	77
8.4. Зависимость скорости реакции от температуры .....	78
8.5. Химическое равновесие.....	81
<i>Примеры решения задач</i> .....	82
<i>Задачи и задания для самостоятельной работы</i> .....	84
Библиографический список .....	89
Приложение 1 Растворимость кислот, оснований и солей в воде .....	91
Приложение 2. Термодинамические константы химических соединений .....	92

**Ларичкина Наталья Илларионовна  
Кадимова Анна Владимировна**

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ  
СБОРНИК ЗАДАЧ И ЗАДАНИЙ**

**Учебное пособие**

Редактор *Л.Н. Ветчакова*  
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*  
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*  
Компьютерная верстка *С.И. Ткачева*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции  
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

---

Подписано в печать 02.02.2023. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 50 экз.  
Уч.-изд. л. 5,81. Печ. л. 6,25. Изд. № 244/22. Заказ № 69. Цена договорная

---

Отпечатано в типографии  
Новосибирского государственного технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20