

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

ОСНОВИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

ФІЗИКО-ХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ І ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

*Затверджено Міністерством освіти і науки України
як підручник для студентів вищих навчальних закладів*

За загальною редакцією
доктора хімічних наук,
професора М. О. Мchedlova-Петросяна

Харків
2004

УДК 541.18

ББК 24.6

075

*Затверджено Міністерством освіти і науки України як підручник
для студентів вищих навчальних закладів
(Лист №1/11-4810 від 18.11.03)*

Рецензенти: професор, доктор хімічних наук, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Національного університету харчових технологій (м. Київ)
В. В. Манк;
кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка М. Л. Малишева.

Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем: Підручник / М. О. Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, С. В. Єльцов, О. М. Дубина, В. Г. Папченко; За ред. М. О. Мчедлова-Петросяна. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2004. – 300 с.

ISBN 966-623-288-X

Викладені теоретичні основи колоїдної хімії – фізико-хімії поверхневих явищ та дисперсних систем. Розглянуто термодинаміку поверхневих явищ, молекулярну адсорбцію, класифікацію та способи одержання дисперсних систем, їх оптичні, молекулярно-кінетичні та електричні властивості, адсорбцію іонів та іонний обмін, ліофільні дисперсії (істинні розчини високомолекулярних сполук та міцелярні розчини колоїдних поверхнево-активних речовин), агрегативну стійкість і коагуляцію ліофобних дисперсних систем, структурно-механічні властивості дисперсних систем і розчинів високомолекулярних сполук.

Підручник містить також методичні вказівки до виконання 11 лабораторних робіт, контрольні питання до кожної з 10 теоретичних тем, приклади розв'язування типових задач та понад 200 задач для самостійного розв'язування. Підручник завершується короткою збіркою довідкових даних, необхідних для обробки результатів лабораторних робіт, а також переліком основної та додаткової літератури.

Підручник складено відповідно до програми курсу колоїдної хімії. Призначений для студентів та аспірантів біологічного, медичного й агрономічного профілів, для студентів хіміко-технологічних вузів та факультетів, а також як допоміжний матеріал для студентів хімічних факультетів університетів.

ISBN 966-623-288-X

© ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2004

© М. О. Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь,

О. М. Глазкова, С. В. Єльцов, О. М. Дубина,

В. Г. Папченко, 2004

© Дозник І. М., макет обкладинки, 2004

Д 1152607

ЗМІСТ

Вступ	6
Тема 1. Основні поняття та термодинаміка поверхневих явищ	8
1.1. Загальна характеристика поверхні	8
1.2. Поверхневий натяг	9
1.3. Ліофільність і ліофобність. Гідрофобні взаємодії	11
1.4. Повна поверхнева енергія	14
1.5. Капілярний тиск	16
1.6. Змочування і розтікання	20
1.7. Розтікання рідини по рідкій поверхні	24
1.8. Флотація	27
1.9. Термодинамічна реакційна здатність і дисперсність	29
Контрольні питання до теми 1	31
Тема 2. Молекулярна адсорбція	32
2.1. Основні поняття	32
2.2. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра	37
2.3. Теорії полімолекулярної адсорбції на твердих поверхнях	40
2.4. Адсорбція на межі поділу вода-повітря	44
<i>Лабораторна робота №1</i>	
<i>Адсорбція оцтової кислоти на вугіллі</i>	50
<i>Лабораторна робота №2</i>	
<i>Адсорбція ПАВ на межі поділу розчин-повітря</i>	51
Контрольні питання до теми 2	55
Тема 3. Дисперсні системи — класифікація й одержання	56
3.1. Дисперсні системи — властивості та класифікація	56
3.2. Способи одержання дисперсних систем	66
3.3. Будова міцел гідрозолів	73
3.4. Емульсії	76
3.5. Піни	79
<i>Лабораторна робота №3</i>	
<i>Одержання гідрофобних колоїдних систем</i>	80
Контрольні питання до теми 3	83
Тема 4. Оптичні властивості дисперсних систем	85
4.1. Поглинання світла і закон Бугера	85
4.2. Розсіяння світла колоїдними системами	87
4.3. Ультрамiкроскопія і нефелометрія	94

4.4. Турбідиметрія і спектр мутності	98
4.5. Забарвлення золів металів	100
4.6. Вплив орієнтації частинок на оптичні ефекти	101
4.7. Електронна мікроскопія	103
<i>Лабораторна робота № 4</i>	
<i>Визначення розміру частинок дисперсних систем методом спектра мутності</i>	104
Контрольні питання до теми 4	106
Тема 5. Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем	108
5.1. Броунівський рух і його молекулярно-кінетична природа	108
5.2. Седиментація	110
5.3. Дифузійно-седиментаційна рівновага	112
5.4. Седиментаційний аналіз дисперсності	113
<i>Лабораторна робота № 5</i>	
<i>Седиментаційний аналіз дисперсності</i>	119
Контрольні питання до теми 5	121
Тема 6. Електричні властивості дисперсних систем	122
6.1. Виникнення подвійного електричного шару	122
6.2. Будова подвійного електричного шару	125
6.3. Електрокінетичні явища	130
<i>Лабораторна робота № 6</i>	
<i>Визначення електрокінетичного потенціалу</i>	135
Контрольні питання до теми 6	138
Тема 7. Адсорбція іонів та іонний обмін	140
7.1. Обмінна адсорбція	140
7.2. Синтетичні та природні іонообмінники	141
7.3. Іонообмінна рівновага	143
7.4. Селективність іонного обміну. Ліотропні ряди	144
7.5. Обмінна ємність іонообмінників	145
7.6. Застосування іонітів. Зм'якшення і опріснення води	146
<i>Лабораторна робота № 7</i>	
<i>Витіснення катіона кальцію з ґрунту іншими катіонами</i>	148
Контрольні питання до теми 7	151
Тема 8. Ліофільні дисперсії. Колоїдні ПАВ.	152
8.1. Загальна характеристика ліофільних колоїдних систем	152
8.2. Розчини високомолекулярних сполук та їх властивості	155

8.3. Міцелоутворення колоїдних ПАР у воді	162
8.4. Різновиди колоїдних ПАР і значення їх ККМ	164
8.5. Будова міцел ПАР	166
8.6. Явища соллобілізації і міцелярного каталізу	170
8.7. Застосування колоїдних ПАР	172
8.8. Бішари фосфоліпідів. Біологічні мембрани	176
8.9. Обернені міцели колоїдних ПАР	179
<i>Лабораторна робота № 8.</i>	
<i>Дослідження міцелоутворення у розчинах</i>	
<i>поверхнево-активних речовин</i>	180
Контрольні питання до теми 8	182
Тема 9. Агрегативна стійкість і коагуляція ліофобних дисперсних систем	185
9.1. Стійкість ліофобних дисперсних систем	185
9.2. Коагуляція ліофобних дисперсних систем	188
9.3. Теорія ДЛФО	194
9.4. Явища, які супроводжують коагуляцію	201
<i>Лабораторна робота № 9</i>	
<i>, Визначення порога коагуляції</i>	208
Контрольні питання до теми 9	210
Тема 10. Структурно-механічні властивості дисперсних систем і розчинів високомолекулярних сполук	212
10.1. Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями	212
10.2. В'язкість рідких агрегативно-стійких дисперсних систем	214
10.3. Експериментальні методи визначення в'язкості	218
10.4. Набухання ВМС	220
<i>Лабораторна робота № 10</i>	
<i>Вивчення залежності в'язкості розчинів желатину від рН розчину</i>	226
<i>Лабораторна робота № 11</i>	
<i>Дослідження процесу набухання желатину</i>	228
Контрольні питання до теми 10	232
Задачі	234
Додаток	292
Список рекомендованої літератури	293
Предметний покажчик	295

ВСТУП

Курс колоїдної хімії (фізико-хімії дисперсних систем і поверхневих явищ) знайомить студентів з основами сучасних знань про особливі властивості поверхневих шарів і про поверхневі явища в дисперсних системах, дає чітке уявлення про теоретичні та експериментальні основи цієї самостійної області хімічної науки.

Універсальність дисперсного, тобто мікро- та ультрамікрогетерогенного стану речовини визначає широке коло об'єктів колоїдної хімії, до яких належать різноманітні тіла живої і неживої природи та об'єкти хімічних виробництв. Це, наприклад, ґрунти і гірські породи, тканини рослин і тварин, конструкційні і будівельні матеріали, їжа, різні технологічні емульсії, суспензії, пасти, аерозолі тощо. Поширеність дисперсного стану речовини і поверхневих явищ визначає важливу роль колоїдної хімії в прогресі природничих наук (хімії, ґрунтознавства, геології, біології, медицини).

Своєрідність колоїдно-хімічних систем, зокрема, відмінність властивостей колоїдних розчинів від властивостей розчинів „істинних”, може бути наочно проілюстрована експериментально. Тому для глибокого оволодіння колоїдною хімією недостатньо тільки теоретичної підготовки, знання ідей та законів цієї науки. Необхідною умовою засвоєння колоїдної хімії є надбання навичок експериментального дослідження, уміння обробляти експериментальні результати і робити відповідні висновки.

Лабораторні роботи, які виконуються в практикумі з колоїдної хімії, повинні надати студентам необхідний мінімум умінь і навичок у постановці, виконанні та обробці результатів колоїдно-хімічних експериментів.

Підручник подає матеріал для опрацювання десяти тем, які відносяться до найголовніших розділів колоїдної хімії: 1) термодинаміка поверхневих явищ; 2) адсорбція; 3) властивості та одержання дисперсних систем; 4) оптичні властивості дисперсних систем; 5) молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем; 6) електричні властивості дисперсних систем; 7) іонний обмін; 8) ліофільні дисперсні системи; 9) агрегативна стійкість і коагуляція ліофобних дисперсних систем; 10) структурно-механічні властивості дисперсних систем. Спочатку досить детально розглядаються теоретичні основи кожної теми, а потім даються вказівки до виконання відповідної лабораторної роботи. Завершується кожна тема контрольними запитаннями. Наприкінці підручника дається коротке

зведення довідкових даних, необхідних для обробки результатів лабораторних робіт. Далі пропонуються приклади розв'язування типових задач, а також задачі з відповідями.

В описах до виконання лабораторних робіт указаний порядок їх оформлення. При виконанні лабораторної роботи всі записи ведуться тільки в лабораторному журналі. Оформлення роботи повинно включати дату виконання, назву роботи, її мету та план, докладний опис усіх операцій, здійснюваних при виконанні, рисунки або схеми приладів, що використовуються, і апаратури. Експериментальні дані доцільно представляти у вигляді таблиць (якщо це можливо). Розрахунки включають необхідні формули, чисельні значення всіх величин, що використовуються, кінцеві результати. Графіки виконуються на міліметровці; дозволяється також будувати графіки і за допомогою комп'ютера. Робота закінчується висновками з одержаних результатів.

Підручник складено відповідно до програми курсу колоїдної хімії (дисперсні системи і поверхневі явища) для студентів та аспірантів біологічного, медичного й агрономічного профілів, для студентів хіміко-технологічних вузів та факультетів, а також як допоміжний матеріал для студентів хімічного профілю університетів.

Автори висловлюють щире подяку рецензентам – професору, доктору хімічних наук В. В. Манку та доценту, кандидату хімічних наук М. Л. Малишевій за ретельний розгляд рукопису та цінні зауваження.

Тема 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ТЕРМОДИНАМІКА ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

1.1. Загальна характеристика поверхні

Будь-яке тверде тіло чи рідина мають поверхню, яка відділяє їх від інших тіл – твердих, рідких чи газоподібних. Властивості цієї поверхні, а також характер процесів, які відбуваються на межі поділу фаз, залежать як від природи фаз, так і від геометричних характеристик поверхні. Особливе значення поверхневі явища мають для дисперсних систем, тобто систем, у яких речовина перебуває в подрібненому стані і має розвинену поверхню.

Мірою подрібненості речовини в дисперсних системах є *ступінь дисперсності*, або просто *дисперсність*, D , – обернена величина лінійного розміру частинки a :

$$D = 1/a \quad (1.1)$$

Для сферичних частинок за лінійний розмір приймається їх діаметр, для кубічних – довжина ребра. Оскільки в реальних системах частинки здебільшого не мають правильної форми, а їхні розміри за різними напрямками відрізняються, то за розмір приймається деяка усереднена, ефективна величина a . Дисперсні системи, які містять однакові за розміром частинки, називаються *монодисперсними*, а системи з частинками різного розміру – *полідисперсними*. Реальні системи, як правило, полідисперсні.

Однією з найважливіших характеристик дисперсних систем є *тітома поверхні* $s_{\text{шт}}$. Прийнято два способи вираження $s_{\text{шт}}$ – як площі поверхні, що припадає на одиницю об'єму тіла:

$$s_{\text{шт}} = s/V, \quad (1.2)$$

або як площі поверхні, що припадає на одиницю маси тіла:

$$s_{\text{шт}} = s/m. \quad (1.3)$$

У першому випадку $s_{\text{шт}}$ виражається в м^{-1} . Якщо тіло роздроблене на N однакових частинок сферичної форми з діаметром d , які утворюють дисперсну фазу, то:

$$s_{\text{шт}} = \frac{\pi d^2}{\pi d^3 / 6} = \frac{6}{d} = 6D. \quad (1.4)$$

У другому випадку $s_{\text{пнт}}$ виражають у $\text{м}^2/\text{кг}$. Для диспергованого тіла з густиною ρ :

$$s_{\text{пнт}} = \frac{s}{V\rho}. \quad (1.5)$$

У рівняннях (1.2, 1.3) s і V – сумарні площа і об'єм дисперсної фази. Для деяких колоїдних систем $s_{\text{пнт}}$ може досягати 10^5 або навіть $10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$.

У випадку, коли поверхня неплоска, вводиться поняття *кривизни поверхні* (K):

$$K = \frac{1}{2} \cdot \frac{ds}{dV}. \quad (1.6)$$

Для сферичної частинки радіусом r площа $s = 4\pi r^2$, об'єм $V = 4/3\pi r^3$, а кривизна

$$K = \frac{1}{2} \cdot \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{1}{r}. \quad (1.7)$$

Для циліндричної частинки (нитки) довжиною l : $s = 2\pi rl$; $V = \pi r^2 l$; звідси:

$$K = 1/2r. \quad (1.8)$$

Якщо центр кола знаходиться всередині тіла, то кривизна вважається *позитивною* (опукла поверхня), а якщо поза нього – то *негативною* (утнута поверхня).

1.2. Поверхневий натяг

Розглянемо поверхню води, що межує з повітрям. У рідині та чи інша молекула недовго затримується на поверхні, міняючись місцями з іншими молекулами, і в будь-який момент на поверхні перебуває певна кількість молекул. Умовно виділимо одну молекулу води, що знаходиться всередині об'ємної рідкої фази (рис. 1.1). Очевидно, що сила міжмолекулярних взаємодій цієї молекули з сусідніми буде в середньому однаковою за всіма напрямками. На тому ж рисунку показана й інша молекула води, що виявилася на поверхні. Для такої молекули міжмолекулярні взаємодії з боку газової фази практично відсутні (густина повітря на три порядки нижча за густину води). Звідси зрозуміло, що загалом

у поверхневому шарі поле міжмолекулярних сил у порівнянні з об'ємною рідкою фазою буде ненасиченим.

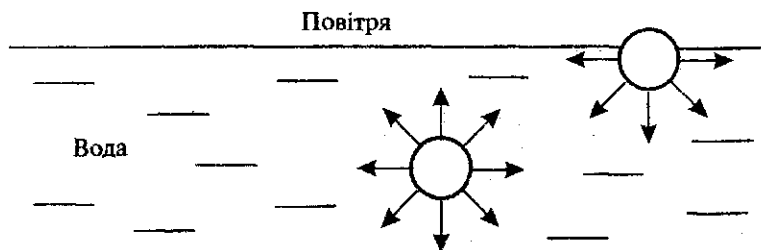


Рис. 1.1. Міжмолекулярні взаємодії всередині рідкої фази і на поверхні

З іншого боку, збільшення міжфазної поверхні вимагає витрати роботи W для розриву міжмолекулярних зв'язків. Ця робота тим більша, чим більша площа поверхні s і чим інтенсивніші міжмолекулярні взаємодії. Надлишкова вільна енергія поверхні, яка виникла в ізобарно-ізоермічних умовах, становить:

$$\Delta G^s = -W = \sigma s. \quad (1.9)$$

Верхній індекс „s” означає, що даний параметр характеризує поверхню. Коефіцієнт пропорційності між ΔG^s і s називається *коефіцієнтом поверхневого натягу*, або просто *поверхневим натягом* σ . Він чисельно дорівнює роботі оборотного створення одиниці поверхні.

Поверхневий натяг можна представити також як силу, що спрямована тангенціально до поверхні і яка припадає на одиницю довжини периметра, що обмежує цю поверхню.

Аналогічно до розглянутого випадку неоднаковим буде також енергетичний стан молекул води в товщі водної фази і на межі води з іншою рідиною, яка практично не зміщується з водою. Для твердих тіл поняття про поверхневий натяг також використовується, але воно має дещо умовний характер, оскільки створення твердої поверхні звичайно буває процесом необоротним. Загалом значення σ на межі поділу тверде тіло-газ або тверде тіло-рідина може досягати декількох Дж/м², що цілком зрозуміло, якщо врахувати інтенсивність міжмолекулярних взаємодій у твердих тілах.

Поверхневий натяг звичайно виражають у мДж/м² або у мН/м. Для води значення при 25 °С σ дорівнює 72 мДж/м². Неполарні вуглеводні характеризуються слабкішими міжмолекулярними взаємодіями, тому і значення σ для них нижче (для н-гексану 22,7 мДж/м², для н-гептану 22,3 мДж/м²). Для рідкої ртуті, навпаки, величина σ набагато вища – 470 мДж/м².

Зауважимо, що ніяких особливих сил, відмінних від міжмолекулярних, у поверхневому шарі немає. Природа цих сил міжмолекулярної взаємодії, як і в об'ємних фазах, різноманітна – це можуть бути як універсальні (іноді їх називають „фізичними”) – сили ван-дер-Ваальса (орієнтаційні, дисперсійні та індукційні взаємодії), так і специфічні („хімічні”) – донорно-акцепторні та взаємодії з переносом заряду, утворення водневих зв'язків.

Для електролітів необхідно брати до уваги також і міжіонні електростатичні взаємодії.

1.3. Ліофільність і ліофобність. Гідрофобні взаємодії

У колоїдній хімії одним з ключових епоняття ліофільності і ліофобності. У перекладі з грецької мови „ліо” (λιω) означає „середовище, розчинник”, „філео” (φιλεω) значить „любити”, а „фобос” (φοβοϋ) – „боятися, ненавидіти”. Тому ліофільність і ліофобність – характеристики міжмолекулярної взаємодії речовини і середовища. Для конкретного і найбільш важливого випадку, коли розчинником є вода, використовуються терміни гідрофільність і гідрофобність. Відношення до вуглеводневих розчинників прийнято виражати термінами олеофільність (ліофільність) і олеофобність (ліофобність); грецькою мовою „олео” і „ліпос” відповідно означають „масло” і „жир”.

Ліофільність відповідає сильній взаємодії молекул фази з молекулами середовища (наприклад, з утворенням водневих зв'язків). Для міжфазної межі мірою інтенсивності міжмолекулярних взаємодій може бути величина поверхневого натягу σ . Чим нижче σ на межі поділу між даною фазою і рідиною (наприклад, водою), тим більш ліофільною (гідрофільною) є дана фаза.

Історично склалося так, що терміни ліофільність і ліофобність (зокрема, гідрофільність і гідрофобність) мають кілька „відтінків”,

що розрізняються стосовно різних колоїдно-хімічних явищ і об'єктів. Про це потрібно пам'ятати, щоб уникнути непорозумінь.

У фізичній хімії значного поширення набули уявлення про *гідрофобні ефекти* – гідрофобну гідратацію і гідрофобні взаємодії. Особливе значення ці поняття мають для фізико-хімії дисперсних систем і поверхневих явищ. Тому з'ясуємо їх значення, розпочавши з розгляду будови рідкої води.

Запропоновано ряд моделей і теорій, які описують будову і пояснюють властивості води. Хоча жодна теорія не є абсолютно задовільною, можна вважати прийнятним факт, що при кімнатній температурі молекули H_2O існують у двох основних станах – в асоційованому і неасоційованому, які розрізняються за енергіями. Так, за О. Я. Самойловим, вода утворює льодоподібну ажурну тетраедричну структуру – каркас, у якому молекули води сполучені одна з одною водневими зв'язками. Окремі незв'язані молекули H_2O заповнюють порожнини льодоподібного каркаса, здійснюючи при цьому трансляційний (тепловий) рух.

Згідно з іншими уявленнями, існує не один, а декілька (принаймні два) типів асоціатів молекул води. Максимум густини води при $4^\circ C$ є одним з виявів впливу температури на структурні особливості. При підвищенні температури ступінь розупорядкованості зростає.

При введенні в рідку воду молекул або іонів унаслідок їх взаємодії з молекулами води розчинені частинки виявляють гальмуючу або прискорюючу дію на трансляційний рух молекул води (позитивна і негативна гідрофільна гідратація відповідно). З іншого боку, вплив на трансляційний рух молекул води залежить від розмірів розчиненої молекули чи іона. Малі молекули (наприклад, метанола) „ущільнюють” льодоподібну структуру.

При введенні у воду більш великих і менш полярних молекул або груп (якими є, наприклад, вуглеводневі радикали) звичайна структура води порушується. Навколо таких молекул утворюються льодоподібні кластери (англ. cluster – „гроно”) з молекул води, зв'язаних між собою водневими зв'язками. Вони більш стійкі, ніж існуючі в чистій воді, а загальне число водневих зв'язків збільшується. Як наслідок, середня впорядкованість збільшується, а ентропія зменшується ($\Delta S < 0$). Цей ефект називається *гідрофобним*, а гідратація такого типу – *гідрофобною гідратацією*, оскільки вона особливо виявляється при введенні у воду неполярних

молекул. Навпаки, видалення гідрофобних фрагментів (наприклад, груп $-\text{CH}_2-$ і $-\text{CH}_3$) з води веде до часткового розупорядкування і зростання ентропії ($\Delta S > 0$). Низька розчинність вуглеводнів у воді ілюструє цей ефект.

Таким чином, природа гідрофобних ефектів носить ентропійний характер. Спотворення „нормальної” структури води, що відбувається за рахунок появи неполярних молекул або молекул, що містять неполярні радикали, передається по ланцюжках водневих зв'язків між молекулами води на великі відстані, що зумовлює далекодію гідрофобних ефектів.

Розглянемо тепер декілька молекул, розчинених у воді. Оскільки енергетично вигідно по можливості „виштовхнути” з води гідрофобний фрагмент, частину молекули або молекулу загалом, то гідрофобні молекули, навколо яких утворилися льодоподібні структури – „айсберги”, прагнуть самодовільно „приклеїтися” одна до одної і вивільнити воду, яку вони структурували. Це явище і називається *гідрофобною взаємодією*, або *гідрофобним зв'язуванням*.

Результатом гідрофобних взаємодій є утворення розчиненою у воді речовиною *кластерів* (асоціатів з декількох молекул або навіть з декількох десятків і сотень молекул), а в разі високомолекулярних сполук – згортання полімерних макромолекул. Гідрофобні взаємодії відіграють важливу роль у природі, у тому числі в біохімічних процесах (стійкість нативної конформації білкових молекул, самозбирання біомембран).

Гідрофобні поверхні знижують густину і в'язкість води, вода мовби „ковзає” по гідрофобній поверхні. Відмінності зв'язаної води від вільної і тут пояснюються перебудовою сітки міжмолекулярних водневих зв'язків в її структурі (змінюю „об'ємної архітектури” води) під впливом поля поверхневих сил – у цьому випадку виникають льодоподібні структури.

Подібні зміни приповерхневих шарів води дають про себе знати і при взаємодії макротіл у воді: відбувається відштовхування гідрофільних і притягування гідрофобних поверхонь, причому ці ефекти, які виявляються на відстанях у десятки і сотні Å, не можуть бути зведені тільки до іонно-електростатичних і міжмолекулярних взаємодій між поверхнями. Тут гідрофобний ефект призводить до видавлювання води з прошарку.

Особливості тонких шарів визначають виникнення так званих структурних сил – важливої складової поверхневих сил (нарівні

з більш відомими іонно-електростатичними і міжмолекулярними). Проте хімічна природа цих сил зводиться до особливостей будови рідкої води, до утворення водневих зв'язків і ван-дер-ваальсових взаємодій молекул макротіл з молекулами води.

1.4. Повна поверхнева енергія

Для зміни внутрішньої енергії об'ємної фази об'єднане рівняння I і II законів термодинаміки з урахуванням хімічних перетворень буде сформульоване так:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1.10)$$

Гіббс показав, що аналогічний вираз можна записати для поверхневого шару, замінивши механічну роботу pdV ($dV \cong 0$) роботою створення поверхні ds :

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s. \quad (1.11)$$

Для викривленої поверхні у рівняння додаються члени, пов'язані з кривизною.

Аналогічні вирази можна записати для змін ентальпії dH , енергії Гельмгольца dF , енергії Гіббса dG . З усіх цих рівнянь можна отримати вирази для σ :

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S, p, n_i}. \quad (1.12)$$

Розглянемо межу поділу рідина-газ. Із збільшенням температури значення σ зменшуються: міжмолекулярні сили слабшають зі збільшенням середньої відстані між молекулами, і надлишок ентропії у поверхневому шарі $S^s = -(\partial F / \partial T)_{V_i} > 0$. Отже, ізотермічний оборотний процес утворення поверхні повинен відбуватися з поглинанням теплоти; для підтримки $T = \text{const}$ необхідне підведення тепла.

До такого ж висновку приводить розгляд $(\partial G / \partial T)$. Ізобарно-ізотермічні умови легко здійснити експериментально, тому зручно представити σ як $(\partial G / \partial s)_{p, T, n_i}$. Оскільки в конденсованих системах зміни об'єму при варіюванні тиску малі, то σ можна розглядати також як $(\partial F / \partial s)_{V, T, n_i}$.

Питома енергія Гіббса дорівнює:

$$\sigma = \frac{dG}{ds}, \quad (1.13)$$

а оскільки $G = G_s s$, то:

$$\sigma = G_s + s(dG_s/ds), \quad (1.14)$$

де нижній індекс „s” означає питому величину (на одиницю площі поверхні).

Для конденсованих систем стисливість дуже мала, тому для них можна вважати, що $U = H$ та $F = G$, і записати

$$U_s = G_s + TS_s \quad (1.15)$$

отже

$$U_s = \sigma - T(\partial\sigma/\partial T)_p = \sigma - T(\partial\sigma/\partial T)_V. \quad (1.16)$$

Це рівняння називається *рівнянням Гіббса-Гельмгольца*.

Питому ентропію поверхневого шару можна виразити через питому теплоту утворення поверхневого шару q_s :

$$S_s = q_s/T. \quad (1.17)$$

Виходячи з цього, можна записати, що

$$U_s = G_s + q_s \quad (1.18)$$

тобто внутрішня енергія поверхневого шару складається з енергії Гіббса та теплоти утворення поверхні. Для індивідуальних речовин при утворенні поверхні теплота поглинається, отже, вона завжди позитивна. Таким чином, внутрішня енергія більша за енергію Гіббса на величину q_s , тому її називають *повною поверхневою енергією*.

Зміни температури і складу впливають як на повну енергію поверхневого шару, так і на повну енергію системи загалом. Експериментальні дані показують, що вдалині від критичної температури, $T_{кр}$, у багатьох випадках значення σ зменшується приблизно лінійно зі зростанням T . При $T \rightarrow T_{кр}$ $(\partial\sigma/\partial T) \rightarrow 0$, і поверхневий шар зникає ($\sigma \rightarrow 0$). На лінійній області:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial T} = const. \quad (1.19)$$

Тому диференціювання рівняння для U_s (1.16) по T дає:

$$\frac{\partial U_s}{\partial T} = \frac{\partial\sigma}{\partial T} - \frac{\partial\sigma}{\partial T} - T \left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial T^2} \right) = 0. \quad (1.20)$$

Таким чином, лінійна залежність σ від температури призводить до того, що U_s не залежить від температури (ϵ температурним інваріантом). На рис. 1.2 схематично показана залежність енергетичних параметрів поверхні від температури для індивідуальних речовин.

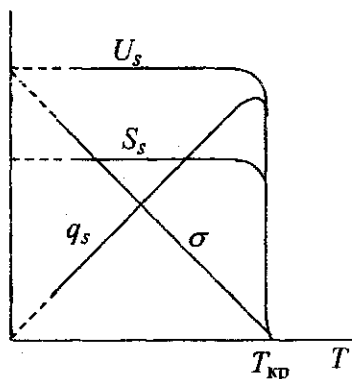


Рис. 1.2. Залежність енергетичних параметрів поверхні від температури

Для межі поділу двох рідин, які практично не змішуються, спостерігається адитивність, яка виражається *правилом Антонова* (1907):

$$\sigma_{p1q/p1q2} = \sigma_{p1q/p1q2} - \sigma_{p1q2/q1q2} \quad (1.21)$$

Наприклад, поверхневий натяг на межі поділу двох взаємно насичених рідин бензолу і води дорівнює різниці поверхневого натягу на межі вода (насичена бензолом)–повітря і бензол (насичений водою)–повітря. Якщо вказаного взаємного насичення немає, то правило адитивності не витримується.

1.5. Капілярний тиск

У термодинаміці та фізичній хімії об'ємних явищ кривизна поверхні не враховується. Вважається, що різниця гідростатичного тиску по обидва боки поверхні поділу може існувати лише внаслідок осмотичних явищ, коли ця поверхня створюється напівпроникною мембраною.

Насправді ж на будь-якій викривленій поверхні поділу фаз виникає стрибок гідростатичного тиску, зумовлений поверхневим натягом і пропорційний кривизні поверхні в даній точці поверхні. Це призводить до так званих *капілярних явищ*. Різниця тисків у двох

фазах має істотне значення для систем з великою кривизною поверхні, зокрема, для дисперсних систем.

Розглянемо дві об'ємні фази α і β , поділені сферичною поверхнею, що перебувають у стані рівноваги при $T = \text{const}$. Наприклад, це може бути бульбашка газу в рідині або крапля рідини в паровій фазі (туман).

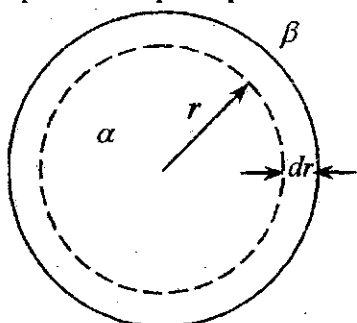


Рис. 1.3. До виведення формули Лапласа

Нехай об'єм фази α збільшився на dV (а площа поверхні – на ds) без перенесення речовини ($dn_i = 0$). Запишемо для даної системи вираз для зміни енергії Гельмгольца:

$$dF = -S^\alpha dT^\alpha - p^\alpha dV^\alpha - S^\beta dT^\beta - p^\beta dV^\beta - S^\sigma dT^\sigma + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma + \sigma ds. \quad (1.22)$$

З урахуванням ізотермічності ($dT=0$) та відсутності переносу речовини ($dn_i=0$), а також беручи до уваги, що $dV^\alpha = -dV^\beta$, маємо:

$$dF = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \sigma ds; \quad (1.23)$$

$$dF = -(p^\alpha - p^\beta) dV^\alpha + \sigma ds. \quad (1.24)$$

У рівновазі $dF=0$, і можна записати:

$$\Delta p = p^\alpha - p^\beta = \sigma (ds/dV) = 2\sigma K. \quad (1.25)$$

Це співвідношення називається *формулою Лапласа*, а величину Δp називають *капілярним тиском*. Різниця тисків в об'ємних фазах зростає зі збільшенням σ та зі зменшенням радіуса. Для краплі води з радіусом $r = 10^{-7}$ м, яка знаходиться у фазі пари, $\Delta p \approx 1,5$ МПа. Тобто тиск пари всередині краплі, рівноважної з парою, на 15 атмосфер вищий, ніж у фазі пари. Можна уявити собі цей надлишковий тиск як результат дії сили уявної „поверхневої плівки”.

A 452607

що стягує краплю. Сила дії дорівнює силі протидії, і тиск у фазі краплі підвищується.

Важливо підкреслити, що незалежно від агрегатного стану фаз у стані рівноваги тиск з угнутої сторони поверхні завжди менший, ніж з опуклої ($K > 0$ для опуклої поверхні та $K < 0$ для угнутої поверхні). Додатковий тиск, зумовлений кривизною, завжди направлений до центра кривизни.

У тонких трубках виникає меніск, зумовлений змочуванням рідиною стінок капіляра. Меніск має кривизну, яку можна назвати примусовою кривизною меніска, бо вона залежить від радіуса капіляра та ступеня змочування його стінок рідиною. Наприклад, вода змочує скляний капіляр, її поверхня викривлена (у цьому випадку угнута). Тому тиск під такою поверхнею знижений у порівнянні з тиском над плоскою поверхнею. Завдяки цьому, якщо капіляр занурений, наприклад, у склянку з водою, рівень води в ньому буде вищим за рівень води в склянці, де поверхню можна вважати плоскою. Таким чином, виникає явище *капілярного підняття рідини*. У стані рівноваги різниця тисків у фазах Δp компенсується гідростатичним тиском водяного стовпа з висотою h та площиною s :

$$\frac{mg}{s} = \frac{mgh}{V} = \Delta p. \quad (1.26)$$

Використовуючи закон Лапласа і вважаючи поверхню сферичною, маємо:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r_{кр}}. \quad (1.27)$$

Неважко показати, що радіус кривизни, $r_{кр}$, пов'язаний з радіусом капіляра, r , співвідношенням: $r_{кр} \cos \theta = r$. Зрештою:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{rg(\rho_p - \rho_n)}, \quad (1.28)$$

де ρ_p – густина рідини, ρ_n – густина пари. Ця формула була виведена в 1718 р. Джурином (Jurin) і носить його ім'я.

Для води часто приймають, що $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$. Якщо при цьому $\sigma = 73 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, $g = 9,8 \text{ м/с}^2$, $\rho_p = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\rho_n \approx 0$, то:

$$h \approx \frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{r} \text{ (м)}. \quad (1.29)$$

Оцінимо за цією формулою капілярне підняття. При радіусі $r = 1 \text{ мм}$ $h = 1,5 \text{ см}$; при $r = 1 \text{ мкм}$ $h = 15 \text{ м}$.

Вода в парафінованих капілярах, як і ртуть в скляних капілярах, дає вигнутий меніск, і $h < 0$, – замість капілярного підняття рідини (рис. 1.5, а) спостерігається *капілярне опускання* (рис. 1.5, б).

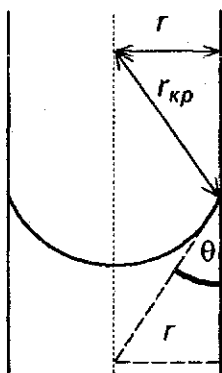


Рис. 1.4. Капіляр

Капілярне підняття часто зустрічається в природі, використовується в техніці, іноді відіграє корисну, а іноді – шкідливу роль.

Наприклад, рідина проникає по тонких каналах у ґрунтах, рослинах, у гірських породах; вогкість у будівлях викликана також капілярним підняттям води. Для запобігання висиханню ґрунтів руйнують капілярні канали поверхневого шару ґрунту, проводячи боронування; між фундаментом і стіною будівлі роблять гідроізоляцію. Навпаки, водовідштовхування тканин (рис. 1.6) здійснюється гідрофобізацією внутрішньої поверхні капілярів, унаслідок чого вода в останні не проникає. Тканини для цього просочуються спеціальними розчинами або дисперсіями. Зокрема, з цієї метою застосовуються ацетат алюмінію, парафіни та інші речовини. На явищі підняття води по капілярах паперу заснований капілярний аналіз.

Якщо рідина не змочує поверхню, спостерігаються зворотні явища. Наприклад, ртуть погано змочує неметалічні поверхні. Тому вона проникає в капіляри лише при створенні зовнішнього тиску, який перевищує „протидіючий” капілярний тиск. На цьому заснований метод ртутної порометрії. Визначаючи тиск, при якому ртуть просочується

у капіляри, можна дослідити розподіл пор по радіусах, використовуючи рівняння Лапласа (1.25). Так, зокрема, вивчають порошки-сорбенти. Значення Δp у цих випадках досягає $\approx 10 - 100$ атм.

На закінчення потрібно підкреслити, що капілярні ефекти виявляються лише в трифазній системі.

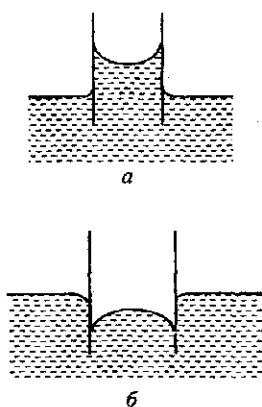


Рис. 1.5. Капілярне підняття і опускання

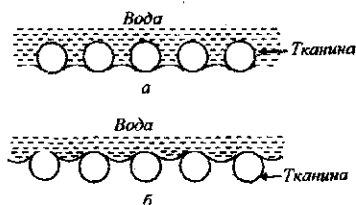


Рис. 1.6. Надання водовідштовхуючих властивостей тканинам (а – до гідрофобізації; б – після гідрофобізації)

1.6. Змочування і розтікання

Розглянемо трифазні системи, такі, як газ-рідина-тверде тіло, рідина-рідина-тверде тіло чи газ-рідина-рідина. У таких системах спостерігаються міжмолекулярні взаємодії як між частинками однієї фази, так і частинками різних фаз на межі їх поділу.

Розглянемо стовпчик рідини з площею перетину, що дорівнює одиниці (рис. 1.7, а). Щоб розірвати цей стовпчик, треба витратити роботу для подолання сил зчеплення молекул у фазі – сил когезії.

Робота проти сил когезії дорівнює надлишковій вільній енергії на двох знову утворених поверхнях поділу повітря – рідина. Значення ΔG^s дорівнює $2s \sigma_{pr}$, а оскільки $s = 1$, то:

$$W_c = 2 \sigma_{pr}. \quad (1.30)$$

Величина W_c характеризує інтенсивність зчеплення молекул усередині фази (cohesion).

Адгезія – це міжфазна взаємодія, або взаємодія між приведеними в контакт поверхнями конденсованих тіл різної природи. Механізми

адгезії можуть бути різними: хімічний, дифузійний, електричний (виникнення подвійного електричного шару), адсорбційний, механічний та інші. Адгезія – це результат прагнення системи до зменшення поверхневої енергії. Адгезія є самочинним процесом.

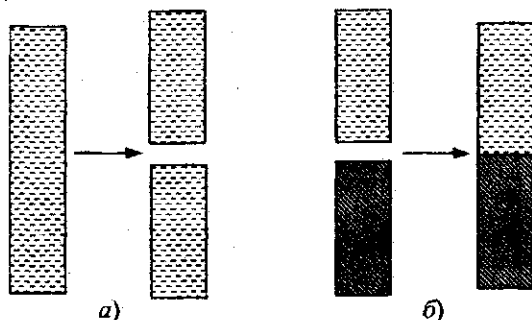


Рис. 1.7. Роботи когезії (а) та адгезії (б)

Розглянемо рідкий і твердий стовпчики з перетинами, площа яких дорівнює одиниці. З'єднаємо ці стовпчики, як показано на рис. 1.7, б; тим самим ми моделюємо процес адгезії. Таким чином, замість двох поверхонь поділу (повітря–рідина і повітря–тверде тіло) виникає одна: рідина–тверде тіло. Робота адгезії, W_a , що характеризує міцність адгезійного зв'язку, визначається роботою оборотного розриву адгезійного зв'язку, віднесеною до одиниці площі поверхні. Визначимо роботу адгезії через величину ΔG^s :

$$W_a = -\Delta G^s = G_{\text{нов}} - G_{\text{дав}} \quad (1.31)$$

або:

$$W_a = \sigma_{\text{рл}} + \sigma_{\text{тр}} - \sigma_{\text{рр}} \quad (1.32)$$

Це рівняння має назву *рівняння Дюпре*.

Явище *змочування* зумовлене міжмолекулярною взаємодією різних речовин. Розглянемо це явище на прикладі краплі рідини на твердому тілі. Залежно від співвідношення сил когезії і адгезії можливі два граничні випадки:

1. Розтікання, або змочування твердої поверхні: рідина розтікається, доки не покриється вся поверхня або доки не утвориться мономолекулярний шар. Так відбувається, наприклад, коли вода розтікається по чистій поверхні скла. Це ілюструє випадок

так званого *повного змочування*: $(\sigma_{vr} - \sigma_{vp}) > \sigma_{pr}$, тобто енергетично вигідніше замінити поверхню поділу тверде тіло – повітря на дві поверхні: тверде тіло – рідина і рідина – газ.

2. Рідина збирається в краплю, яка була б сферичною, якби не сила тяжіння, наприклад, рідка ртуть на будь-якій неметалічній поверхні. Цей випадок називається *незмочуванням*, або *повним незмочуванням*.

Між цими випадками можливі проміжні випадки неповного змочування (рис.1.8).

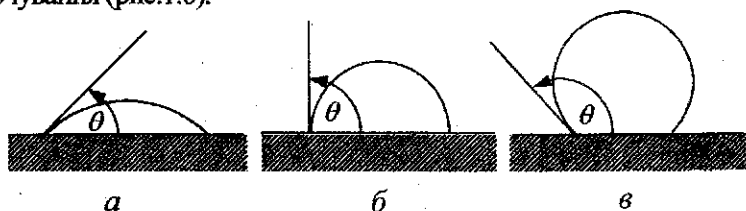


Рис. 1.8. Змочування твердої поверхні рідиною:

а – $\theta < 90^\circ$; б – $\theta = 90^\circ$; в – $\theta > 90^\circ$

Розтікання рідини по твердій поверхні проходить до встановлення механічної рівноваги, яка характеризується певним рівноважним *кутом змочування (крайовим кутом) θ* . Він відлічується завжди з боку рідини.

Повного незмочування ($\theta = 180^\circ$) практично не спостерігається, оскільки між рідиною і твердим тілом завжди діють сили притягання.

Нижче наведені значення θ для розтікання води по деяких поверхнях в атмосфері повітря:

Поверхня	кварц	малахіт	графіт	тальк	сірка	парафін	фторопласт
θ	0°	17°	$55-60^\circ$	69°	78°	106°	108°

Розглянемо тепер систему в стані рівноваги (рис.1.9):

Периметр змочування є межею трьох середовищ. Пригадавши силове трактування поверхневого натягу, зобразимо відповідні значення σ векторами (рис. 1.9). Тоді для рівноваги справедливо:

$$\sigma_{vr} - \sigma_{vp} = \sigma_{pr} \cos \theta. \quad (1.33)$$

Звідси:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{vr} - \sigma_{vp}}{\sigma_{pr}}. \quad (1.34)$$

Це рівняння носить назву *рівняння Юнга*.

Умовою спонтанного розтікання є: $\sigma_{\text{тг}} > \sigma_{\text{тр}}$. Коли різниця $(\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тр}})$ є сумірною з $\sigma_{\text{рл}}$, настає зупинка процесу розтікання. Коли $\sigma_{\text{тг}} < \sigma_{\text{тр}}$ то зменшення вільної енергії системи, $\Delta \sigma$, призводить до самочинного зменшення площі контакту в процесі стягування краплі.

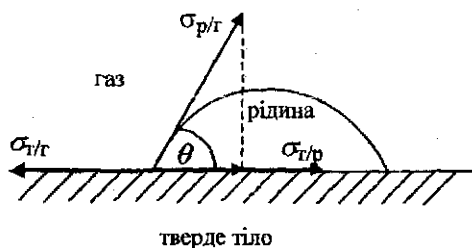


Рис. 1.9. До виведення рівняння Юнга

Розглянемо розтікання трьох типів рідин: вуглеводнів, води і ртуті.

Рідкі вуглеводні характеризуються значеннями $\sigma_{\text{рл}}$ (17–28) мДж/м²; вони змочують майже всі тверді тіла. Вода характеризується значенням $\sigma_{\text{рл}} \approx 72$ мДж/м² (при 25 °С). Якщо при розтіканні води по твердій поверхні $\cos \theta > 0$ ($\theta < 90^\circ$), то поверхня вважається *гідрофільною*. Такими є, наприклад, поверхні кварцу, скла, силікатів, карбонатів, сульфатів, оксидів та гідроксидів металів, а з органічних речовин – целюлози.

Якщо $\cos \theta < 0$ ($\theta > 90^\circ$), то поверхня *гідрофобна* (або *олеофільна*). Такими є поверхні майже всіх вуглеводнів і органічних сполук з великим вуглеводневим радикалом. З неорганічних речовин гідрофобну поверхню мають сульфід металів. Спеціально підібрані речовини (змочувачі) адсорбуються на поверхні і знижують значення θ , – так здійснюється гідрофілізація поверхні. Ртуть має значення $\sigma_{\text{рл}} \approx 470$ мДж/м² і змочує лише деякі метали, а більшість твердих тіл, особливо неметалічних, змочує погано або не змочує зовсім.

Крайовий кут змочування зв'язаний з роботою адгезії. Запишемо рівняння Дюпюре і Юнга:

$$W_a = \sigma_{\text{рл}} + \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тр}}$$

$$\sigma_{\text{рл}} \cos \theta = \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тр}}$$

Звідси:

$$W_a - \sigma_{\text{рл}} = \sigma_{\text{рл}} \cos \theta. \quad (1.35)$$

а оскільки $2\sigma_{\text{пр}} = W_c$, то роботи адгезії і когезії пов'язані з крайовим кутом змочування:

$$W_a/W_c = (1 + \cos \theta) / 2, \quad (1.36)$$

$$\cos \theta = (2W_a - W_c) / W_c. \quad (1.37)$$

Косинус крайового кута є кількісною характеристикою змочування. З рівняння (1.37) випливає, що воно визначається співвідношенням між роботами адгезії та когезії для рідини. Принципова різниця між явищами адгезії та змочування полягає в тому, що адгезія визначається взаємодією між двома фазами, а змочування спостерігається лише при наявності трьох співіснуючих фаз.

Розглянемо три граничні випадки:

1. Якщо $\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$ і $W_a = W_c$, тобто робота адгезії дорівнює роботі когезії, спостерігається повне змочування поверхні, тобто розтікання рідини на твердій поверхні;

2. При $\theta = 90^\circ$ $\cos \theta = 0$ і $W_a = 0.5 W_c$, тобто робота адгезії вдвічі менша за роботу когезії, при цьому поверхня частково змочується;

3. При $\theta = 180^\circ$ $\cos \theta = -1$ і $W_a = 0$ – повне незмочування. Практично цей варіант нездійснений, оскільки завжди між двома фазами існують адгезійні взаємодії, хоча вони і можуть бути дуже слабкими.

Рівняння (1.37) також показує, що регулювати змочування можна двома способами:

1) *модифікацією поверхні*, тобто зміною роботи адгезії – нанесенням гідрофільних або гідрофобних речовин на тверду поверхню чи просочуванням ними твердого тіла;

2) *зміною роботи когезії* рідини, наприклад, доданням речовин, які зменшують поверхневий натяг (поверхневоактивних речовин – (ПАР)).

Наведені рівняння одержані для горизонтальної поверхні. Якщо ж поверхня похила, то треба відрізнати також кути натікання та відтікання рідини.

1.7. Розтікання рідини по рідкій поверхні

Розглянемо краплю рідини, що розтікається по поверхні іншої рідини. У принципі, повного змочування може і не бути. Може настати рівновага, що описується законом Юнга, як раніше було показано для випадку твердої поверхні. У випадку рідкої поверхні можна розрахувати крайовий кут змочування зі значень роботи адгезії і когезії.

Запишемо вираз для зміни вільної енергії при розтіканні рідини (1) по рідині (2):

$$dG = \sigma_{1r} ds + \sigma_{12} ds - \sigma_{2r} ds = (\sigma_{1r} + \sigma_{12} - \sigma_{2r}) ds. \quad (1.38)$$

При самодовільному розтіканні $dG < 0$, а $ds > 0$. Отже,

$$\sigma_{1r} + \sigma_{12} - \sigma_{2r} < 0 \text{ або } \sigma_{2r} > \sigma_{1r} + \sigma_{12},$$

звідки, за рівнянням Дюпре (1.32): $W_a > 2\sigma_{1r}$; $W_a > W_c$.

Таким чином, розтікання відбувається, якщо робота адгезії між рідинами (1) і (2) більша за роботу когезії рідини (1). Різницю між ними називають *коефіцієнтом розтікання* f (за Харкінсом):

$$f = W_a - W_c. \quad (1.39)$$

Знак коефіцієнта розтікання показує, чи буде відбуватися розтікання: якщо $f > 0$, то розтікання відбувається, якщо $f < 0$, то не відбувається.

Здатність рідини розтікатися в значній мірі залежить від її роботи когезії. Наприклад, багато органічних рідин розтікається по поверхні води, у той час як вода в більшості випадків не розтікається по органічних речовинах. Це зумовлено значним поверхневим натягом води і, отже, великою роботою когезії.

Розтікання дуже залежить від чистоти поверхні. Так, вода розтікається на поверхні рідкої ртуті, але якщо в ртуті є домішки, то вода не розтікається. Таким чином, розтікання води може бути критерієм чистоти ртуті. У таблиці 1.1 наведені значення f для розтікання деяких рідин на поверхні води при 293 К.

Таблиця 1.1

Коефіцієнти розтікання деяких рідин на поверхні води	
Рідина	Коефіцієнт розтікання f , мДж/м ²
Ізопентилловий спирт	44,0
<i>n</i> -Октиловий спирт	35,7
Олеїнова кислота	24,6
Бензол	8,8
Хлорбензол	2,3
Октан	0,2
Монофенілбензол	-8,7
Сірковугіель	-8,2
Монобромтолуол	-3,3
Бромформ	-9,6
Метилйодид	-26,5
Дібромметан	-3,2

При підвищенні температури робота когезії зменшується (зменшується поверхневий натяг), а робота адгезії звичайно збільшується, унаслідок чого розтікання поліпшується.

При контакті рідин відбувається взаємне насичення. При взаємному насиченні рідин змінюється робота адгезії між ними.

При дотриманні правила Антонова ($\sigma_{рід1/рід2} = \sigma_{рід1/газ} - \sigma_{рід2/газ}$):

$$W_{a,нас} = \sigma_{2г,нас} + \sigma_{1г,нас} - \sigma_{21,нас} \approx$$

$$\approx \sigma_{2г,нас} + \sigma_{1г,нас} - \sigma_{2г,нас} + \sigma_{1г,нас} = 2\sigma_{1г,нас}$$

(тут $\sigma_{1г,нас}$ – менший з двох поверхневих натягів рідина–газ).

Як результат, розтікання зменшується. Так, якщо нанести бензол на поверхню води, то він швидко розтікається ($f = 8,8$ мДж/м²), але після насичення фаз бензол збирається в краплю. Це пов'язано з тим, що з часом відбувається насичення бензолу водою. Мономолекулярний шар бензолу, який виник на поверхні води по досягненні рівноваги, знижує значення σ на 10,6 мДж/м². Як наслідок, коефіцієнт розтікання досягає значення $f = -1,6$. Аналогічно для ізопентилового спирту після взаємного насичення з водою $f = -2,7$ (замість початкової величини + 44,0).

Таким чином, треба ще раз підкреслити, що відповідь на питання про можливість розтікання рідини по поверхні дає знак коефіцієнта розтікання (аналогічно тому, як знак ΔG визначає напрямок процесу), а не значення крайового кута θ , який характеризує стан рівноваги краплі.

Розтікання відіграє значну роль у багатьох явищах. Розглянемо, наприклад, розтікання нафти на поверхні моря (на жаль, ця проблема в наш час дуже актуальна). Сира нафта складається з фракцій легких і важких вуглеводнів, фракцій окислених органічних молекул (–ОН, –СО₂H) і розчиненої (суспендованої) смоли.

Розлита нафта потрапляє на морські хвилі, при цьому поверхнево-активні речовини (продукти окислення вуглеводнів) концентруються на поверхні поділу. Коефіцієнт розтікання великий, і розтікання прискорюється. При швидкому збільшенні поверхні відбуваються два типи процесів:

(а) рівномірне збільшення відношення поверхня/об'єм плями супроводжується зниженням концентрацій ПАР через їх обмежену кількість, а також через розчинення у воді; у результаті f знижується до $f < 0$;

(б) втрати фракції легких вуглеводнів за рахунок їх

випаровування повинні призводити до збільшення в'язкості нафтової смоли на поверхні води, що також обмежує розтікання.

Як результат, виникає пляма, що має певні фізичні розміри. У разі спокійного моря узалежності від кількості вилитої нафти пляма може досягати ширини 1-5 км. Пляма може існувати дуже довго та рухатися зі збереженням розмірів.

1.8. Флотація

Флотація (з англійського *flot* – „плавати”) – це великомасштабний технологічний процес, заснований на явищі різного змочування цінних мінералів та пустої породи. Під час флотації відбувається збагачення і поділення гірських порід (відділення їх від пустої породи). Наприклад, сульфідні метали (а багато які цінні метали поширені, головним чином, у вигляді сульфідів) більш гідрофобні, ніж пуста порода, наприклад, кварц, що й дозволяє проводити їх розділення.

Розрізняють три основні види флотації: пінну, плівкову і (рідше) масляну. В усіх випадках проводиться попереднє подрібнення руди.

При **пінній флотації** через водну суспензію подрібненої руди (пульпу) барботується повітря. Гідрофобні частинки цінної породи прилипають до бульбашок повітря, тобто концентруються на межі поділу вода-повітря, та випливають разом з повітрям на поверхню води, де збираються для подальшої переробки (рис. 1.10).

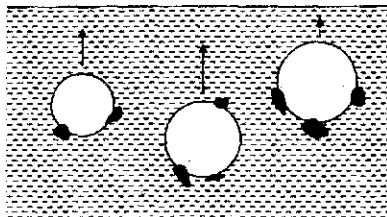


Рис. 1.10. Пінна флотація

Пуста порода добре змочується водою, тому залишається в ній і тоне. При **масляній флотації** замість пінки використовують емульсії масла у воді; крапельки масла виносять цінну породу. При **плівковій флотації** подрібнена порода висипається на поверхню проточної води. Гідрофобні частинки залишаються на поверхні і виносяться водою, а пуста порода осідає (рис. 1.11).

Велике значення для флотації має оптимальний вибір розміру частинок при дробленні. Цей розмір повинен бути таким, щоб флотуюча (підйомна) сила була більша за силу тяжіння (звичайно від 0,01 до 0,15 мм, але інколи і більше).

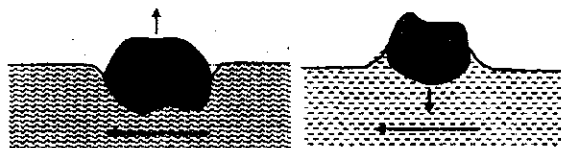
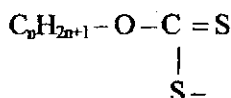
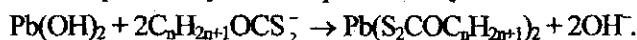


Рис. 1.11. Плівкова флотація

Під час флотації використовуються різноманітні флотореагенти, які сприяють процесу розділення – збирачі, піноутворювачі, регулятори. Збирачі, або колектори, звичайно хемisorбуються на поверхні мінералу і ніби намащують її, унаслідок чого змочування робиться ще гіршим. Для силікатів, наприклад, колекторами служать катіонні поверхнево-активні речовини, а для мінералів основного характеру – аніонні ПАР. Зокрема, при флотації поліметалічних сульфідних руд застосовуються аніонні ПАР з тіоловою ($-SH$) і тіоноювою ($=S$) групами, наприклад, ксантогенати, аніони яких мають таку будову:



На поверхні відбуваються реакції типу:



У результаті утворюються малорозчинні солі полівалентних металів, і поверхня вкривається вуглеводневими радикалами, унаслідок чого вона помітно гідрофобізується.

Застосовуються й інші типи флотореагентів, назви яких відображають функції, що виконуються ними. Наприклад, активатори полегшують хемisorбцію, депресори посилюють змочування водою пустої породи, піноутворювачі сприяють утворенню піни.

За допомогою флотації вдається розділити подібні за своїми властивостями речовини. Так, використання в якості колекторів

вищих амінів дозволяє розділити сільвініт (суміш KCl і NaCl) на сільвін (KCl) і галіт (NaCl).

1.9. Термодинамічна реакційна здатність і дисперсність

Під *реакційною здатністю* в широкому значенні слова мають на увазі здатність речовини до різного роду перетворень – хімічних реакцій з іншими речовинами, фазових переходів, розчинення тощо. Кількісною мірою реакційної здатності є зміна енергії Гіббса в цих процесах. Ця зміна залежить від зміни параметрів стану системи. Дисперсність можна вважати самостійним термодинамічним параметром стану, отже, її зміна може призводити до зміни інших рівноважних властивостей, до зсуву хімічної і фазової рівноваг.

Розглянемо приріст ΔG системи за рахунок дисперсності:

$$dG_\partial = -SdT + Vdp.$$

Для індивідуальної речовини $V = V_M$ (мольний об'єм); нехай $T = \text{const}$:

$$dG_\partial = V_M dp, \quad \Delta G_\partial = V_M \Delta p,$$

як Δp використовуємо величину, що впливає з рівняння Лапласа (1.25):

$$\Delta p = 2\sigma K = \sigma ds/dV; \quad (1.40)$$

для сферичної частинки:

$$\Delta G_\partial = \pm 2\sigma V_M/r, \quad (1.41)$$

знак „+” відповідає позитивній кривизні, „-” – негативній.

Розглянемо, наприклад, тиск пари над викривленою поверхнею рідини з позитивною кривизною. Наявність кривизни призводить до виникнення різниці тисків у двох межуючих фазах. Тиск у краплі на межі з парою при викривленні поверхні збільшується. Це призводить до зростання хімічного потенціалу речовини в рідині. Якщо рідина нестискувана, то:

$$\Delta \mu_{\text{рід}} = 2\sigma V_M/r. \quad (1.42)$$

Для збереження рівноваги хімічний потенціал речовини в паровій фазі, $\mu_{\text{пар}}$, повинен підвищитися на ту ж величину. З іншого боку, з урахуванням виразу для хімічного потенціалу речовини в паровій фазі його зміна складе:

$$\Delta \mu_{\text{пар}} = RT \ln(p/p^0), \quad (1.43)$$

де p^0 – тиск пари над плоскою поверхнею ($r \rightarrow \infty$, $K \rightarrow 0$).

Прирівнюючи $\Delta \mu_{\text{рід}}$ і $\Delta \mu_{\text{пар}}$, маємо:

$$RT \ln(p/p^0) = 2\sigma V_M/r, \quad (1.44)$$

або

$$p = p^0 \exp\left(\frac{2\sigma V_M}{rRT}\right). \quad (1.45)$$

Співвідношення (1.44) або (1.45) називаються *формулою Томсона-Кельвіна*.

Формула Кельвіна показує, що тиск насиченої пари над краплею, p , буде тим більшим, чим більше σ і чим менший радіус краплі, r . Наприклад, для краплі води з $r = 1 \cdot 10^{-5}$ см ($V_M = 18$ см³/моль) розрахунок дає: $p/p^0 = 1,01$. Це означає, що тиск над такою краплею перевищує тиск над рівною поверхнею на 1 %. У таблиці 1.2 наведені відношення p/p^0 для крапель деяких рідин, при радіусі краплі 100 Å та температурі 298 К.

Таблиця 1.2

Відносний тиск пари над краплею рідини			
Рідина	σ , мДж/м ²	V_M , см ³ /моль	p/p^0
Ртуть	473.50	14.72	1.735
Вода	71.95	17.94	1.108
Чотирихлористий вуглець	25.02	96.53	1.216

Зі збільшенням дисперсності змінюються також константи хімічної рівноваги:

$$\Delta G_d = RT \ln(K_{\text{дисп}}/K_{\text{недисп}}). \quad (1.46)$$

Наприклад, для відомої реакції



підвищення дисперсності CaCO_3 зсуває положення рівноваги праворуч, а підвищення дисперсності CaO – ліворуч.

Інший приклад: золото не розчиняється в соляній кислоті (а розчиняється лише в царській горілці), колоїдне ж золото в цій кислоті розчиняється. Сульфат барію у воді практично нерозчинний ($K_s \cong 10^{-10}$), що дозволяє, зокрема, застосовувати його в медичних цілях як контрастну речовину при рентгенівських дослідженнях, однак у високодисперсному стані розчинність BaSO_4 зростає, і препарат стає отруйним.

Зі збільшенням дисперсності послаблюється зв'язок кристалізаційної води з речовиною, наприклад, макрокристал $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ віддає воду при 473 К, а в осаді з частинками колоїдних розмірів – при 373 К. Температура плавлення диспергованого срібла з частинками радіусом 100 нм знижується на 125 К (від $T_0 = 1235$ К до $T = 1110$ К), а з частинками з $r = 20$ нм – на 640 К ($T = 593$ К).

Зауважимо, що в усіх розрахунках впливу дисперсності на термодинамічні властивості вважалося, що значення σ постійне. Однак ця умова не виконується в разі дуже сильного диспергування. Тому як рівняння Лапласа, так і всі інші пов'язані з ним рівняння виправдовуються для дисперсних систем з частинками, розмір яких значно більший за молекулярний.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ТЕМИ 1

1. Що являє собою поверхня розділу та якими геометричними параметрами вона характеризується?
2. Що таке когезія?
3. За допомогою яких термодинамічних функцій можна описати стан поверхневого шару?
4. Що характеризує поверхнева енергія?
5. У чому полягає правило Ангонова?
6. Що являє собою капілярний тиск? Напишіть формулу Лапласа.
7. У чому полягають особливості явищ змочування та розтікання?
8. Що характеризує собою крайовий кут змочування?
9. Як перебігає процес розтікання однієї рідини на поверхні іншої?
10. Що таке флотажія?
11. Чому рівень поверхні рідини у капілярі не співпадає з рівнем рідини, у яку він занурений?
12. Що слід розуміти під термодинамічною реакційною здатністю та дисперсністю? Як впливає дисперсність на реакційну здатність?
13. Запишіть формулу Томсона-Кельвіна. Який фізичний зміст мають величини, що входять до неї?

Тема 2. МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ

2.1. Основні поняття

Поверхня поділу фаз завжди є місцем виникнення силового поля внаслідок некомпенсованості молекулярних сил у міжфазному поверхневому шарі. Виникнення поверхні поділу між двома фазами супроводжується збільшенням вільної енергії (енергії Гіббса) утворення поверхні поділу.

Високодисперсні колоїдні системи через значну величину питомої поверхні, $s_{\text{пнт}}$, мають значну поверхневу енергію Гіббса (див. рівняння (1.4)). Для сферичних частинок $s_{\text{пнт}} = 6/d$, (d – діаметр частинки). Часто питому поверхню, $s_{\text{пнт}}$, відносять до маси, m , дисперсної фази (дисперсійного середовища), тоді необхідно враховувати густину речовини, ρ . Для сферичних частинок $s_{\text{пнт}} = 6/(d \cdot \rho)$.

Більшість явищ, які вивчаються в колоїдній хімії (*катілярні явища, адсорбція, змочування, розтікання*), є наслідком існування надлишкової поверхневої енергії. Відповідно до другого закону термодинаміки самодовільно перебігають процеси, спрямовані у бік зменшення величини G^s .

Адсорбцією називають самодовільну зміну концентрації компонента в поверхневому шарі в порівнянні з об'ємною фазою, віднесена до одиниці площі поверхні (на латині *sorbeo* означає „поглинаю”, а *ad* означає „на”). Звичайно адсорбцію виражають у моль/м². Термін „адсорбція” об'єднує широке коло таких різних явищ, як адсорбція газів на твердій поверхні силікагелю або активованого вугілля (зокрема, це явище використовується у протигазках), адсорбція барвників на волокні (фарбування тканин) та інші. У деяких випадках адсорбція може викривляти результати досліджень, що проводяться без її урахування (через адсорбцію речовин на стінках посуду, на поверхні осадів тощо).

Розчинену речовину або газ, що адсорбується, називають *адсорбтивом*, речовину, що їх адсорбує – *адсорбентом*, а адсорбовану речовину – *адсорбатом* (за термінологією М. П. Пескова, адсорбат має назву „адсорбційний комплекс”). Про *позитивну адсорбцію* компонента говорять, якщо його концентрація в поверхневому шарі більша, ніж в об'ємній фазі, якщо ж концентрація цього ж компонента в поверхневому шарі менша, мова йде про *негативну адсорбцію*.

Процес, що є зворотним до адсорбції, називається десорбією. В однокомпонентній системі можлива автоадсорбція. Можна дати ще одне визначення: *адсорбція* – це згущення розчиненої або газоподібної речовини на поверхні твердого тіла або рідини. Розрізняють *фізичну* (молекулярну, ван-дер-ваальсову) адсорбцію і *хімічну* (хемісорбцію). Іонний обмін є ще одним різновидом адсорбції (розглядається окремо в темі 7). *Фізична адсорбція* завжди оборотна і вона перебігає самодовільно. Рушійною силою фізичної адсорбції є прямування системи до зменшення надлишкової поверхневої енергії шляхом зниження поверхневого натягу σ .

Хемісорбція необоротна. Іноді відбувається навіть зростання $\sigma \cdot s$, але для процесу утворення адсорбату в цілому: $\Delta G < 0$. Фактично мова йде про хімічну реакцію на поверхні. Отже, хемісорбція – це двовимірна хімічна реакція, що не виходить за межі поверхневого шару. Наприклад, унаслідок хемісорбції кисню на поверхні заліза продукти взаємодії (оксиди) утворюють плівку, непроникну для реагуючого газу.

Завдяки явищу адсорбції можливе прискорення хімічних реакцій (гетерогенний каталіз). Адсорбент, згущуючи та орієнтуючи на своїй поверхні молекули одного або декількох учасників реакції, сприяє перебігу реакції, але сам до неї не вступає.

Величина адсорбції залежить від поверхні адсорбенту, природи адсорбтиву і його концентрації (тиску у випадку газів), температури та інші. Адсорбат прагне зайняти всю поверхню адсорбенту. Але цьому перешкоджає зворотний процес – десорбція, викликана прагненням до рівномірного розподілу речовини. Для кожної концентрації адсорбтиву в середовищі, що оточує адсорбент, існує стан *адсорбційної рівноваги*.

Однією з особливостей адсорбції є *селективність* (*вибірність*), яка полягає в неоднаковій здатності компонентів розчину до адсорбції на поверхні. Кількісно це явище характеризується *коефіцієнтом розділення* – відношенням коефіцієнтів розподілу компонентів, що адсорбуються, який показує, у скільки разів відношення величин адсорбції компонентів, що розділяються, більше відношення їх рівноважних концентрацій в об'ємі розчину. Але коефіцієнти розподілу і розділення не залежать від співвідношення між

кількостями адсорбенту (його поверхні) й розчину і тому не можуть характеризувати розподіл маси речовини між цими двома фазами.

Розподіл маси речовини характеризується *ступенем витягання і ступенем розділення*. Ступінь витягання – це відношення кількості речовини в одній з рівноважних фаз (в об'ємі розчину або в поверхневому шарі) до загальної його кількості; виражається в частках і процентах. Ступінь розділення визначається відношенням ступенів витягання компонентів, що розділяються.

Найбільш істотним чинником, який впливає на селективність адсорбції, є *спорідненість компонентів до поверхні адсорбенту і до розчинника*. Для прогнозування адсорбції речовин широко використовується *правило зрівнювання полярності*, запропоноване П. О. Ребіндером, згідно з яким речовина може адсорбуватися на поверхні поділу фаз, якщо внаслідок її адсорбції буде зрівнюватися полярність цих фаз. Інакше кажучи, адсорбція речовини С на межі поділу фаз, утворених речовинами А і В, буде відбуватися, якщо полярність речовини С лежить між значеннями полярності речовин А і В. Оскільки полярність речовини можна охарактеризувати за допомогою величини діелектричної проникності ϵ , то умовою для адсорбції сполуки С є: $\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B$ або $\epsilon_B > \epsilon_C > \epsilon_A$.

Саме на цьому засноване практичне застосування полярних адсорбентів (силікагель) для адсорбції поверхнево-активних речовин з неполярних середовищ, а неполярних адсорбентів (вугілля) – для адсорбції з полярних середовищ. Як приклад можна навести адсорбцію масляної кислоти з її розчину в бензолі на силікагелі та адсорбцію масляної кислоти на вугіллі з її водного розчину. Причому діелектрична проникність цих речовин зменшується в ряду: силікагель > вода > масляна кислота > бензол > вугілля, а адсорбція відбувається відповідно до рядів:

вода > масляна кислота > вугілля;

силікагель > масляна кислота > бензол.

Адсорбція – процес динамічний. Для швидкості процесу адсорбції в справедливому рівнянні:

$$v = \frac{dA}{dt} = k (A_{\text{ривн}} - A_t), \quad (2.1)$$

де $A_{\text{рвн}}$ – рівноважне значення адсорбції, що відповідає даній концентрації адсорбтиву і температурі T ; A_t – значення адсорбції для часу t ; k – константа швидкості.

При фізичній адсорбції фактором, який визначає швидкість процесу, є дифузія. Чим вища температура, тим більша швидкість дифузії і тим швидше досягається стан рівноваги (хоча й саме значення A зі зростанням T знижується).

Швидкість хемісорбції наближається до швидкості хімічних реакцій і описується рівнянням Арреніуса:

$$v = v_0 \cdot \exp(-E_{\text{акт}} / RT), \quad (2.2)$$

де $E_{\text{акт}}$ – енергія активації. З підвищенням температури хемісорбція посилюється.

Далі ми будемо розглядати фізичну адсорбцію, що зумовлена силами ван-дер-Ваальса.

Мірою надлишкового вмісту компонента в поверхневому шарі є *гіббсівська адсорбція*: $\Gamma_i = n_i^s / s$, (n_i^s – надлишок числа молекул адсорбату в поверхневому шарі площею s у порівнянні з його вмістом у такому ж елементі об'єму фази, прилеглої до адсорбенту).

У методі „шару кінцевої товщини” такою мірою є абсолютна адсорбція, A_i – число молекул адсорбованої речовини на одиницю площі поверхні. Величини Γ_i і A_i пов'язані співвідношенням:

$$A_i = \Gamma_i + c_i \cdot \delta, \quad (2.3)$$

де c_i – концентрація компонента в об'ємній фазі; δ – товщина поверхневого шару. При сильній адсорбції $A_i \approx \Gamma_i$.

Унаслідок адсорбції відбувається перерозподіл мас компонентів між об'ємними фазами і поверхневим шаром. Це веде до зміни хімічних потенціалів компонентів (μ_i) у системі – відбувається перетворення поверхневої енергії на хімічну. *Фундаментальне рівняння Гіббса для міжфазного шару* (при постійних температурі і тиску) має вигляд:

$$s d\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i^s = 0. \quad (2.4)$$

При введенні гіббсівської адсорбції ($\Gamma_i = n_i^s / s$) маємо:

$$d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i^s = 0. \quad (2.5)$$

Для бінарної системи:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1' + \Gamma_2 d\mu_2', \quad (2.6)$$

де індекс „1” відповідає розчиннику, а „2” – розчиненій речовині. У розбавлених розчинах, коли Γ_1 зневажливо мала, зміна хімічного потенціалу розчинника також мала ($d\mu_1 = 0$), тоді з урахуванням того, що $d\mu_2 = RTd(\ln a_2)$, рівняння (2.6) має вигляд:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2' = \Gamma_2 RTd(\ln a_2). \quad (2.7)$$

Замінюючи активність a_2 на концентрацію c_2 і опускаючи індекс „2”, отримуємо *рівняння Гіббса*, що широко використовується для неелектролітів:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (2.8)$$

Рівняння Гіббса є універсальним, оскільки воно принципово застосовне практично до будь-яких різновидів адсорбції. З рівняння Гіббса (2.8) випливає, що рушійною силою процесу адсорбції є прямування системи до зниження поверхневого натягу. Рівняння Гіббса, згідно з яким $\Gamma = f(\sigma, c)$, не дозволяє однозначно описати *ізотерму адсорбції*, тобто *концентраційну залежність адсорбції* $\Gamma = f(c)$ при постійній температурі.

Адсорбція з гранично розбавлених розчинів або з сумішей газів підпорядковується *закону Генрі*:

$$A = K_r \cdot c \quad \text{або} \quad A = K_r \cdot p, \quad (2.9)$$

де K_r – константа Генрі; c – концентрація адсорбтиву в об'ємній фазі; p – тиск пари адсорбату.

Таким чином, величина адсорбції при малих концентраціях речовини в розчині (або при малому тиску газу) прямо пропорційна рівноважній концентрації адсорбтиву в об'ємній фазі (тиску газу). При адсорбції на твердих поверхнях область дії закону обмежена через неоднорідність поверхні. Але навіть на однорідних поверхнях зі збільшенням концентрації (тиску газу) спостерігаються відхилення від лінійної залежності. Це пов'язано, наприклад, з тим, що при позитивній адсорбції концентрація речовини в поверхневому шарі

зростає швидше, ніж збільшення її в об'ємі; і, відповідно, коефіцієнти активності адсорбату на поверхні адсорбенту починають раніше відхилятися від одиниці.

При малих концентраціях адсорбтиву відхилення від закону Генрі зумовлені, головним чином, співвідношенням енергій когезійної взаємодії молекул адсорбату між собою і адгезійної взаємодії молекул адсорбату з поверхнею адсорбенту. Для обробки експериментальних даних про адсорбцію може бути використане емпіричне рівняння Фройндліха:

$$A = \beta \cdot c^n, \quad (2.10)$$

де β і n – сталі величини.

Звичайно рівняння (2.10) застосовується в логарифмічному вигляді

$$\ln A = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln c, \quad (2.11)$$

що дозволяє побудувати графік лінійної залежності $\ln A = f(\ln c)$ і визначити постійні параметри β і n .

Для отримання рівняння ізотерми, яке б описувало адсорбцію у широкій області концентрацій, необхідно мати теоретичні уявлення про механізм адсорбції та конкретні моделі взаємодії адсорбат – адсорбент.

2.2. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра

Розглядаючи процес адсорбції газу на межі поділу з твердою фазою, Ленгмюр розвинув теорію мономолекулярної адсорбції, основні положення якої наведені нижче.

1. Адсорбція викликається валентними силами, або силами залишкової хімічної валентності (хімічними при цьому вважаються всі сили, що зумовлюють когезійну міцність речовини та поверхневий натяг, а також діють при випаровуванні та кристалізації).

2. Адсорбція відбувається на активних центрах (якими можуть виступати, наприклад, неоднорідності поверхні, ребра і кути кристалів, тобто місця ненасиченості силового поля, дефекти поверхні тощо); Ленгмюр називав їх „елементарними ділянками”.

3. Поверхня адсорбенту еквіпотенціальна, тобто адсорбційні центри енергетично еквівалентні.

4. На поверхні адсорбенту утворюється тільки мономолекулярний шар молекул адсорбату, тобто існує адсорбційне насичення (межа адсорбції).

5. Адсорбція локалізована, і молекули адсорбату не переміщуються по поверхні, а кожний центр взаємодії тільки з однією молекулою адсорбату.

6. Адсорбовані молекули не взаємодіють між собою.

7. Рівновага має динамічний характер (\rightleftharpoons).

Виходячи з цих умов, Ленгмюр вивів рівняння ізотерми адсорбції:

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad \text{або} \quad A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (2.12)$$

де A_{∞} – гранична мономолекулярна адсорбція – ємність моношару; K – константа адсорбційної рівноваги; c – концентрація адсорбтиву в об'ємній фазі; p – тиск пари адсорбату. Прирівнюючи A_{∞} до гіббсівської адсорбції Γ (для тих випадків, коли це можливо, див. рівняння (2.3)), маємо:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}. \quad (2.13)$$

При $c \rightarrow 0$ рівняння (2.13) переходить у рівняння Генрі. Константа K у рівняннях (2.12-2.13) характеризує енергію взаємодії адсорбату з адсорбентом, тобто відображає хімічну спорідненість адсорбтиву до адсорбенту $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$. Згодом виявилось, що рівняння Ленгмюра також добре описує адсорбцію на межі поділу рідина – газ. Для знаходження параметрів A_{∞} і K рівняння (2.12) застосовують лінійну форму ізотерми Ленгмюра:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{c}. \quad (2.14)$$

На рис. 2.1 наведені ізотерми адсорбції Ленгмюра. Якщо адсорбція в конкретному випадку, що розглядається, підпорядковується рівнянню Ленгмюра (2.12; 2.14), залежність $1/A$ від $1/c$ буде лінійною (рис. 2.1 б), а параметри A_{∞} і K можна знайти відомими

методами (наприклад, графічним: значення $1/A_{\infty}$ відповідає відрізку, що відсікається на вісі ординат, а тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис дорівнює $1/(A_{\infty} K)$).

Ключовим параметром при опису адсорбції є ступінь заповнення моношару, θ , який дорівнює відношенню числа зайнятих адсорбтивом місць до загального числа місць на поверхні. Легко показати, що $\theta = A/A_{\infty}$, звідки випливає, що:

$$\theta/(1 - \theta) = Kc. \quad (2.15)$$

Коли одношарове заповнення поверхні завершується, значення A досягає A_{∞} , і $\theta = 1$. Таке „насичення” моношару відповідає горизонтальній лінійній ділянці на рис. 2.1, а.

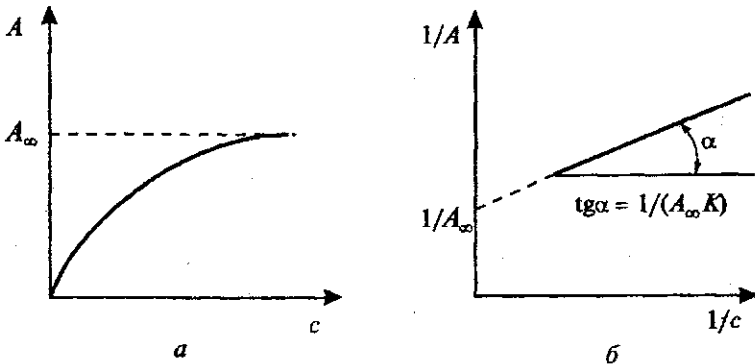


Рис. 2.1. Ізотерми адсорбції Ленгмюра: а) в координатах $A - c$;
б) лінійна форма в координатах $1/A - 1/c$

Слід зауважити, що ізотерми адсорбції не завжди мають форму ізотерм Ленгмюра. У більшості випадків мономолекулярний адсорбційний шар не компенсує повністю надлишкову поверхневу енергію, і вплив поверхневих сил може розповсюджуватися на другий, третій і подальші адсорбційні шари, що зумовлює утворення полімолекулярних шарів речовини на поверхні адсорбенту. Таким чином, деякі випадки фізичної адсорбції не можуть бути пояснені положеннями теорії мономолекулярної адсорбції і вимагають принципово іншого підходу.

2.3. Теорії полімолекулярної адсорбції на твердих поверхнях

Теорія Поляні

Ізотерма полімолекулярної адсорбції наведена на рис. 2.2. Експериментальні ізотерми такої форми часто спостерігаються при адсорбції з газової фази на порошках. Як видно з рисунка, у точці *a* ізотерма адсорбції круто підіймається догори. Для пояснення цього явища Поляні запропонував *теорію полімолекулярної адсорбції*, яку називають також *потенціальною теорією*. Основні її положення зводяться до наступного.

1. Адсорбція обумовлюється суто фізичними силами.
2. На поверхні адсорбенту немає активних центрів, а адсорбційні сили діють поблизу поверхні адсорбенту й утворюють навколо неї з боку газової фази безперервне силове поле.
3. Адсорбційні сили діють на порівняно великі відстані (більші за молекулярний радіус адсорбтиву), що дозволяє говорити про існування біля поверхні адсорбенту *адсорбційного об'єму*, який заповнюється при адсорбції молекулами адсорбату.
4. Дія адсорбційних сил у міру віддалення від поверхні зменшується і на деякій відстані практично стає рівною нулю.
5. Притягання будь-якої молекули поверхнею адсорбенту не залежить від наявності в адсорбційному просторі інших молекул, унаслідок чого і можлива полімолекулярна адсорбція.
6. Адсорбційні сили не залежать від температури, тобто зі зміною температури адсорбційний об'єм не змінюється. Зниження адсорбції із зростанням температури пояснюється збільшенням інтенсивності теплового руху адсорбованих молекул, а внаслідок цього і десорбції.

Вводиться також припущення, що практично вся адсорбована речовина знаходиться на поверхні в рідкому стані.

За міру інтенсивності адсорбційної взаємодії прийнятий *адсорбційний потенціал*, E , який характеризує роботу перенесення 1 моля адсорбату (пари) з даної точки поля в газову фазу, тобто роботу проти дії адсорбційних сил:

$$E = RT \ln(p_s / p), \quad (2.16)$$

де p_s – тиск насиченої пари над поверхнею рідкого адсорбату за відсутності адсорбенту; p – тиск газової фази, що знаходиться в рівновазі з адсорбентом.

На рис. 2.3 схематично показаний розріз адсорбційного об'єму, що відповідає уявленням теорії Поляні. Як і в будь-якому силовому полі, в адсорбційному полі можна виділити еквіпотенціальні поверхні, що мають однаковий адсорбційний потенціал (на рис. 2.3 вони позначені пунктирними лініями). Теорія Поляні виявилася найбільш придатною для опису адсорбції на пористих адсорбентах, у порях яких відбувається конденсація пари.

Знаходження адсорбату в порах у рідкому стані дозволяє замінити залежність адсорбційного потенціалу від відстані між поверхнею адсорбенту і відповідним шаром адсорбату (яке для пористих адсорбентів визначити неможливо) на функцію від об'єму рідкого адсорбату, який можна визначити за допомогою експериментальних ізотерм, що дають величину адсорбції A :

$$V = AV_m \quad (2.17)$$

де V_m – молярний об'єм адсорбату в конденсованому стані.

Кожній точці експериментальної ізотерми адсорбції відповідають певні значення A і p/p_s , які дозволяють визначити V та E .

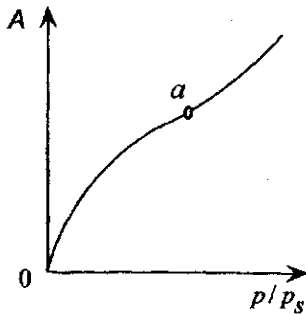


Рис. 2.2. Ізотерма полімолекулярної адсорбції

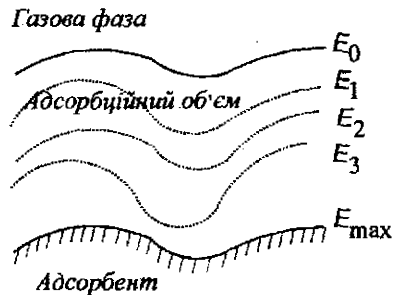


Рис. 2.3. Схема адсорбційного об'єму в теорії полімолекулярної адсорбції Поляні

Теорія БЕТ

Брунауер, Еммет і Теллер показали, яким чином можна розповсюдити модель Ленгмюра на полімолекулярну адсорбцію. Розвинена авторами теорія відома як *теорія БЕТ*. Основні положення цієї теорії наведені нижче.

1. На поверхні адсорбенту є певна кількість рівноцінних в енергетичному відношенні активних центрів, які здатні утримувати молекули адсорбтиву.

2. Кожна молекула першого адсорбційного шару являє собою можливий центр для адсорбції і утворення другого адсорбційного шару, кожна молекула другого шару є можливим центром адсорбції у третьому шарі тощо.

3. Взаємодією сусідніх адсорбованих молекул у першому і подальших шарах (для спрощення) нехтують.

4. Теплота адсорбції в першому шарі може мати особливе значення, яке відображає специфіку взаємодії молекул адсорбату з адсорбентом, тоді як у всіх подальших шарах теплота адсорбції дорівнює теплоті конденсації рідкого адсорбату.

5. Допускається, що конденсація або випаровування мають місце лише на вже покритих або з уже покритих молекулами ділянок поверхні.

6. Припускається, що рівняння Ленгмюра придатне не тільки до першого, але і до інших шарів адсорбтиву.

На основі цих уявлень Брунауер, Еммет і Теллер вивели рівняння ізотерми адсорбції (рівняння БЕТ):

$$A = \frac{A_0 C p / p_s}{(1 - p / p_s)[1 + (C - 1) \cdot p / p_s]}, \quad (2.18)$$

де C – константа, яка визначається енергією взаємодії адсорбату, що сконденсувався, з поверхнею адсорбенту; p_s – тиск насиченої пари адсорбату. Використання лінійної форми цього рівняння

$$\frac{p / p_s}{A(1 - p / p_s)} = \frac{1}{A_0 C} + \frac{C - 1}{A_0 C} \cdot p / p_s, \quad (2.19)$$

дозволяє графічно визначити обидва постійних параметра A_0 і C : відрізок, що відсікає пряма, побудована в координатах

$\frac{p / p_s}{A(1 - p / p_s)}$ – p / p_s , на вісі ординат дорівнює $1/(A_0 C)$, а тангенс

кута нахилу прямої до вісі абсцис дорівнює $(C - 1)/(A_0 C)$ (рис. 2.4).

При $p / p_s \ll 1$ рівняння БЕТ переходить у рівняння Ленгмюра.

Оптимальна область застосування рівняння BET $0,05 < p/p_s < 0,3$. у міру наближення p/p_s до 1 адсорбція ускладнюється так званою капілярною конденсацією.

Рівняння Ленгмюра (2.12-2.14) і рівняння BET (2.18—2.19) використовуються для визначення питомої поверхні адсорбентів:

$$s_{\text{пит}} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot s_M \cdot M^{-2} \quad (2.20)$$

де N_A — число Авогадро; s_M — площа, яку займає одна молекула адсорбату в насиченому адсорбційному шарі.

При розгляді адсорбції газів і пари на твердих адсорбентах вважається, що до адсорбції поверхня адсорбенту вільна від молекул адсорбату і поступово заповнюється відповідно до ізотерми адсорбції.

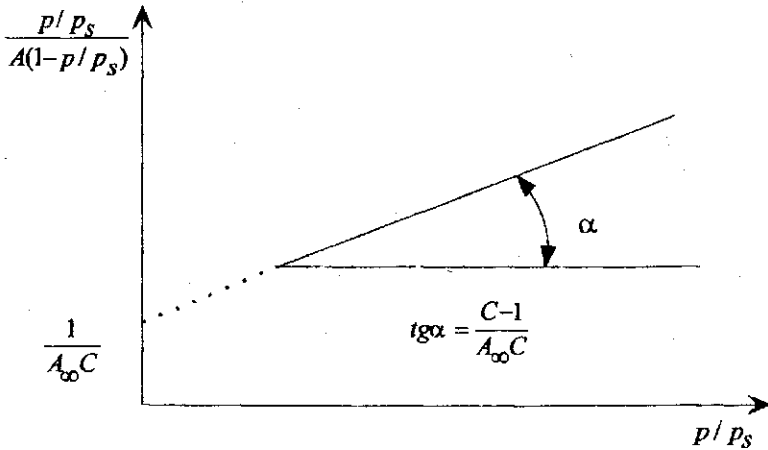


Рис. 2.4. Ізотерма полімолекулярної адсорбції в координатах лінійної форми рівняння BET

При адсорбції з рідких розчинів поверхня адсорбенту завжди повністю зайнята молекулами розчинника і розчиненої речовини. Розчинена речовина може адсорбуватися, тільки витискаючи з поверхневого шару молекули розчинника, тобто відбувається обмінна молекулярна адсорбція, яка також описується фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса (див. рівняння (2.4)). При обмінній молекулярній адсорбції з розчинів відбувається перерозподіл компонентів між об'ємом розчину і поверхневим шаром.

2.4. Адсорбція на межі поділу вода–повітря

Межа поділу вода–повітря розглядається в розділі 1.2. Аналогічно до розглянутого вище випадку на межі поділу вода–повітря неоднаковим буде й енергетичний стан молекул води в товщі водної фази і на межі води з іншою рідиною, яка практично не змішується з водою. Для твердих тіл поняття поверхневого натягу також використовується, але воно носить дещо умовний характер, оскільки створення твердої поверхні звичайно буває процесом необоротним. Загалом значення σ на межі поділу тверде тіло–газ або тверде тіло–рідина може досягати декількох Дж/м², що цілком зрозуміло, якщо врахувати інтенсивність міжмолекулярних взаємодій у твердих тілах.

Методи визначення поверхневого натягу поділяються на статичні, напівстатичні та динамічні. У статичних методах межа поділу рідина–повітря в ході вимірювань нерухома (методи висячої краплі, сидячої бульбашки і капілярного підняття рідини). У динамічних методах межа поділу рухається; для реалізації цих методів необхідно досить складне апаратурне забезпечення. Поширені напівстатичні методи, у яких межа поділу фаз створюється в ході вимірювань. До напівстатичних методів відносяться методи відриву пластинки (метод Вільгельмі) і відриву кільця, сталагмометричний метод, а також метод найбільшого тиску в бульбашці повітря (метод Ребіндера). Цей метод детально розглядається в лабораторній роботі №2. Поверхневий натяг води може бути знижений за рахунок процесу адсорбції.

Крім того, дані про адсорбцію на межі поділу повітря–розчин (що отримуються, як правило, з даних про σ) мають велике значення для розуміння процесів, що протікають у товщі розчинів.

Унаслідок адсорбції відбувається перерозподіл компонентів між об'ємними фазами і поверхневим шаром. Це веде до зміни хімічних потенціалів (μ_i) компонентів. Отже, у системі відбувається перетворення поверхневої енергії на хімічну. Наприклад, *n*-бутиловий спирт, розчинений у воді, концентрується на поверхні, знижуючи при цьому значення σ . Згущення бутанолу викликає протилежно спрямований процес – дифузії (за рахунок різниці концентрацій у поверхневому шарі та в об'ємі). А відтак виникає динамічна рівновага, що характеризується певним значенням n_i^* і $\Gamma_i = n_i^* / s$. Очевидно, що в цій рівновазі об'ємна концентрація бутанолу нижча за концентрацію

в поверхневому шарі, тобто деякі інтенсивні величини не вирівнюються, а розходяться (!), але їх зміни компенсуються зміною поверхневого натягу (див. рівняння (2.4)). Можливість існування рівноваги подібного характеру впливає з фундаментального адсорбційного рівняння Гіббса (рівняння (2.7), (2.8)).

У колоїдно-хімічних і біологічних системах процес адсорбції спрямований у бік самочинного збільшення градієнтів концентрацій на межі поділу фаз, і така система в процесі зменшення дисперсності завжди може здійснити корисну (осмотичну) роботу за рахунок градієнта хімічного потенціалу.

Поверхнева активність. Поверхнево-активні речовини

Величина $g = -(\partial\sigma/\partial c_2)_{c_2 \rightarrow 0}$ називається, за Ребіндером, *поверхневою активністю*. Якщо поверхнева активність вища за 0, то речовини називаються *поверхнево-активними* (ПАР), нижча за 0 – *поверхнево-інактивними*.

Молекули поверхнево-активних речовин звичайно містять гідрофобний вуглеводневий радикал і гідрофільну групу: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ тощо.

Із сучасної точки зору, причиною гідрофобності є утворення „льодоподібних” областей у водному розчині навколо великого вуглеводневого радикала, що „не вписується” в пустоту ажурного каркаса молекул води. Унаслідок такого „упорядкування” ентропія системи знижується. Тому енергетично вигідне „виштовхування” довгих радикалів з водної фази ($\Delta S > 0$). Отже, гідрофобні ефекти і взаємодії мають ентропійну природу.

Адсорбцію ПАР на поверхні води можна виміряти експериментально, зокрема, методом зрізу тонких шарів (за Мак-Беном), а також методом радіоактивних індикаторів. При цьому підтверджується справедливність рівняння Гіббса.

Адсорбцію на поверхні твердих високодисперсних і високопористих адсорбентів найчастіше визначають прямим вимірюванням концентрації адсорбтиву в об'ємній фазі до адсорбції і після досягнення стану адсорбційної рівноваги. При визначенні адсорбції ПАР на межі поділу вода–повітря набагато зручніше не безпосередньо вимірювати, а розраховувати значення Γ з вимірювань поверхневого натягу, спираючись на рівняння Гіббса. У цьому

випадку зручно визначати Γ саме через зміну σ , тому що зміна концентрації адсорбтиву в об'ємній фазі внаслідок адсорбції, як правило, надто мала, щоб її можна було легко виміряти звичайними методами.

Ще до появи рівняння Ленгмюра Шишковський встановив, що в таких випадках зниження поверхневого натягу описується емпіричним рівнянням, яке одержало назву *рівняння Шишковського*:

$$\sigma_0 - \sigma = b \cdot \ln(\alpha^{-1}c + 1), \quad (2.21)$$

де σ_0 – поверхневий натяг чистого розчинника; b – константа для членів гомологічного ряду ПАР; α – параметр, що залежить від кількості груп $-\text{CH}_2-$. Величина α^{-1} називається *адсорбційною активністю*, або *питомою капілярною сталою*. Важливо, що при досить великих концентраціях для всіх членів одного й того ж гомологічного ряду спостерігається одне і те ж граничне значення Γ_∞ . Як зазначено вище, для малих концентрацій ПАР значення $-(d\sigma/dc)$ спрямовується до граничного значення – поверхневої активності.

Істотно, що рівняння Шишковського можна отримати, виходячи з рівнянь Гіббса і Ленгмюра. При цьому рівняння (2.21) має вигляд:

$$\sigma_0 - \sigma = \Gamma_\infty RT \ln(Kc + 1). \quad (2.22)$$

Для гомологічних рядів ПАР виконується так зване *правило Дюкло–Траубе*: уведення кожної метиленової групи $-\text{CH}_2-$ збільшує поверхневу активність g у 3,0-3,5 рази.

Будова заповненого мономолекулярного шару

Розглянемо уявлення, які були розвинені Ленгмюром. Для дифільних сполук Ленгмюр сформулював принцип незалежності поверхневої дії. Згідно з цим принципом „силове поле навколо даної групи або радикала у великій органічній молекулі є характерним саме для цієї групи і в першому наближенні не залежить від природи другої частини молекули”. З іншого боку, чим довший вуглеводневий радикал, тим більша його гідрофобність, що сприяє виштовхуванню ПАР на поверхню. Виведенню довголанцюжкових сполук з об'ємної

фази протидіє інший ефект – дифузія, яка обумовлена тепловим рухом частинок. У результаті настає стан динамічної рівноваги.

Принцип незалежності поверхневої дії Ленгмюра дозволяє пояснити характер орієнтації молекул у поверхневому шарі (зокрема, на поверхні води). Очевидно, що при малих значеннях адсорбції ПАР місця на поверхні здебільшого ще вільні. Для цієї області концентрації ПАР Ленгмюр запропонував модель „якірного ланцюга, що лежить на поверхні”, коли вуглеводневі ланцюги „плавають” на поверхні води (рис. 2.5, а). При цьому гідрофільна частина занурена у воду.

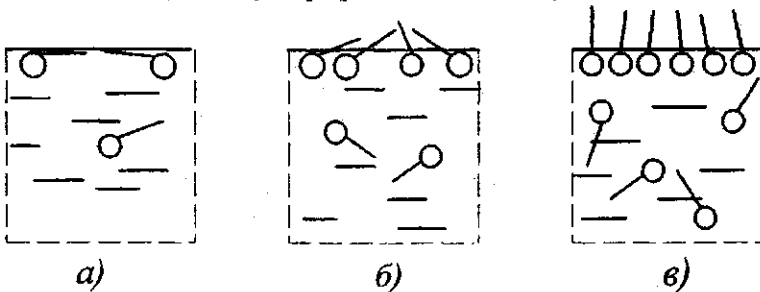


Рис. 2.5. Орієнтація молекул ПАР в адсорбційному шарі при різних значеннях адсорбції:

а) – низька; б) – середня; в) – максимальна

Вуглеводневі радикали не відштовхуються від води (гідрофобність не виявляється настільки буквально, ван-дер-ваальсові сили діють завжди), просто молекули води взаємодіють між собою сильніше, ніж з ланцюжком метиленових груп. Групи C_nH_{2n+1} , що знаходяться на поверхні, знижують значення поверхневого натягу σ . Очевидно, що при цьому кожна додаткова метиленова група підвищує значення поверхневої активності g . Це на якісному рівні пояснює правило Дюкло–Граубе. Усе це справедливо лише при малих концентраціях ПАР, де і визначається g і виконується правило Дюкло–Граубе.

При великих концентраціях поверхнево-активна речовина повністю заповнює поверхню, значення σ спрямовується до значення, що властиве даній ПАР у рідкому стані. Зрештою, вуглеводневим радикалам не вистачає місця на поверхні води, і вони витісняються в газову фазу, утворюючи так званий „частокіл Ленгмюра” (рис. 2.5 в). Це – найщільніша упаковка молекул ПАР на поверхні за умови, що адсорбція залишається мономолекулярною. Згодом ця гіпотеза була підтверджена рентенографічними даними.

Причина близькості значень σ (мДж/м²) для ряду органічних рідин – метанолу (24,5), етанолу (24,4), *n*-пропанолу (25,5), *n*-бутанолу (23,8), ізоамілового спирту (23,7), оцтової кислоти (26,8), етилацетату (27,0) і багатьох інших полягає в тому, що їх молекули звернені в бік газової фази однією і тією ж групою – метильною ($-\text{CH}_3$).

Згущення ПАР на межі поділу приводить до збільшення її концентрації в поверхневому шарі на декілька порядків у порівнянні з об'ємною фазою. Це має велике значення, наприклад, для біології, оскільки при адсорбції білків і холевих кислот збільшується їх концентрація, і внаслідок цього у багато разів збільшується швидкість ферментативних процесів на межах поділу фаз.

Знання параметра Γ_∞ дозволяє оцінити площу, яку займає одна молекула ПАР на поверхні води в умовах найщільнішої упаковки, а також товщину поверхневого мономолекулярного шару. Дійсно, якщо Γ_∞ показує число моль адсорбату на одиниці площі поверхні поділу, то $1/\Gamma_\infty$ – це площа, яка припадає на 1 моль адсорбату, а

$$s_M = 1/(\Gamma_\infty \cdot N_A) \quad (2.23)$$

– це площа, що припадає на одну молекулу. За експериментальними даними були розраховані значення σ для великої кількості ПАР. Для гомологічного ряду жирних кислот $s_M = 0,20 \text{ нм}^2$, для спиртів $s_M = 0,25 \text{ нм}^2$. Набагато більшу площу займають молекули білків.

Число моль адсорбату на одиницю площі поверхні дорівнює масі, розділеній на молярну масу (M), або:

$$\Gamma_\infty = \frac{\rho \delta}{M}, \quad (2.24)$$

де ρ – густина (що приймається рівній густині даної ПАР у рідкому стані); δ – товщина мономолекулярного шару. Звідси:

$$\delta = \Gamma_\infty \frac{M}{\rho}. \quad (2.25)$$

Якщо, наприклад, $\Gamma_\infty = 7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$, а $\delta = 1,0 \text{ нм}$, то в тонкому поверхневому шарі при найщільнішій упаковці молекул ПАР концентрація буде складати:

$$c^s = \frac{7 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 10^{-10}} = 7000 \text{ (моль/м}^3\text{)} = 7 \text{ (моль/л)}.$$

Рівняння стану поверхневого шару

Для розбавлених розчинів можна записати:

$$(\sigma_0 - \sigma) \cdot \frac{1}{\Gamma} = RT. \quad (2.26)$$

Позначимо різницю $\sigma_0 - \sigma$ через π , а $1/(\Gamma N_A)$ через ω . Остання величина дорівнює площі поверхні, що припадає на 1 молекулу адсорбату. У загальному випадку, коли $\Gamma < \Gamma_\infty$, значення ω набагато більше, ніж значення s_M площі, яку займає молекула ПАР у заповненому мономолекулярному шарі (в умовах утворення частоколу Ленгмюра).

Тоді маємо:

$$\pi \omega = RT / N_A, \quad (2.27)$$

$$\pi \omega = k_B T. \quad (2.28)$$

Ці співвідношення є рівняннями стану поверхневого шару розбавлених розчинів. Рівняння (2.27) нагадує рівняння Менделєєва-Клапейрона для ідеального газу ($pV = RT$), але замість об'єму газу тут стоїть площа, і тому величина ω аналогічно до тиску p називається *двовимірним тиском*, а поверхневий шар — *двовимірним газом*, у якому адсорбовані молекули рухаються вільно, безладно, у всіх напрямках, абсолютно незалежно від рідкої підкладки.

Мономолекулярний шар може сформуватися як унаслідок адсорбції молекул ПАР з розчину (що було розглянуто вище), так і при нанесенні розчину нерозчинної у воді ПАР в органічному розчиннику безпосередньо на поверхню води з подальшим його розтіканням (тобто утворюється плівка).

Поверхнева плівка — це такий поверхневий шар, окремі компоненти якого (або хоча б один з компонентів) відсутні в об'ємних фазах (унаслідок надмірно малої розчинності). До поверхневих плівок застосовні рівняння (2.27), (2.28).

На відміну від адсорбційних шарів, які утворені розчинними ПАР, для поверхневих плівок можливе пряме експериментальне визначення π і побудова *кривих стиснення плівок*, тобто залежність π від ω .

Лабораторна робота № 1

АДСОРБЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ НА ВУГІЛЛІ

Мета роботи: вивчення адсорбційної рівноваги на межі поділу твердий адсорбент–розчин.

План роботи

1. Приготувати водні розчини оцтової кислоти.
2. Визначити концентрації розчинів оцтової кислоти.
3. Подрібнити і зважити активоване вугілля.
4. Провести адсорбцію на активованому вугіллі.
5. Відфільтрувати розчини.
6. Визначити концентрації розчинів оцтової кислоти після адсорбції.
7. Побудувати ізотерми адсорбції, розрахувати параметри A_m і K .
8. Розрахувати питому поверхню вугілля.

Порядок виконання роботи

Для вивчення адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі з вихідного розчину CH_3COOH методом послідовного розведення приготують шість розчинів кислоти (по 100 мл, концентрації вказує викладач). Активоване вугілля ретельно розтирають у ступці, а потім зважують шість порцій по 1,0 г.

До 100 мл кожного з приготованих розчинів оцтової кислоти додають по 1,0 г вугілля, після чого закриті колби із вмістом збовтують на механічній мішалці протягом 30 хв. Потім розчини відфільтровують, а в отриманому фільтраті визначають концентрації кислоти після адсорбції.

Концентрацію вихідного розчину оцтової кислоти і розчинів після адсорбції та фільтрації визначають титруванням розчином NaOH з відомою концентрацією в присутності фенолфталеїну до появи стійкого слабо-рожевого забарвлення розчину, що аналізується. Концентрацію кислоти розраховують за співвідношенням:

$$c_k V_k = c_n V_n \quad (2.29)$$

де c_k і c_n – концентрації розчинів оцтової кислоти і NaOH (моль/л); V_k – об'єм кислоти, що був взятий для титрування; V_n – об'єм лугу, що пішов на титрування. Для титрування беруть три порції розчину, що

аналізується. Концентрацію розраховують як середнє арифметичне результатів титрування трьох порцій.

Величина адсорбції A визначається за різницею концентрацій розчину оптової кислоти до (c_o) і після (c) адсорбції:

$$A = \frac{c_o - c}{m} \cdot V, \quad (2.30)$$

де m – маса вугілля; V – об'єм розчину кислоти, що був взятий для досліді.

Будують ізотерму адсорбції в координатах $1/A$ від $1/c$ (див. рис. 2.1.6) і визначають A_∞ і K (див. рівняння (2.14)). Усі результати заносять до таблиці:

№ колби	V_k	V_d	c_o	c	$\Delta c = c_o - c$	A	$1/A$	$1/c$	A_∞	K

За рівнянням (2.20) розраховують питому поверхню адсорбенту, $S_{\text{пл}}^{\text{пл}}$, вважаючи, що площа, яку займає одна молекула, S_M , для багатьох одноосновних жирних кислот становить $0,2 \text{ nm}^2$.

Вказівки до оформлення роботи

1. Вказати мету роботи.
2. Занести в таблицю експериментальні дані.
3. Побудувати залежність у координатах $1/A - 1/c$ і визначити A_∞ .
4. Розрахувати константу адсорбційної рівноваги K .
5. Розрахувати питому поверхню адсорбенту.

Лабораторна робота №2

АДСОРБЦІЯ ПАР НА МЕЖІ ПОДІЛУ РОЗЧИН-ПОВІТРЯ

Мета роботи: вивчення адсорбції з розчинів на межі поділу рідина-газ і визначення площі, яку займає одна молекула ПАР у насиченому адсорбційному шарі.

План роботи

1. Приготувати розчини ПАР з різною концентрацією.
2. Визначити поверхневий натяг розчинів ПАР.
3. Побудувати ізотерми $\sigma = f(c)$.

4. Розрахувати значення поверхневої активності g .
5. Розрахувати адсорбцію ПАР за рівнянням Гіббса і побудувати залежність $1/\Gamma = f(1/c)$.
6. Визначити граничну адсорбцію Γ_{∞} і площу, яку займає молекула ПАР у насиченому адсорбційному моношарі.

Порядок виконання роботи

Готують 6-8 розчинів ПАР (пропіловий, бутиловий, аміловий спирти або інша ПАР) з концентрацією від 0,02 до 0,5 моль/л. Поверхневий натяг розчинів визначають за методом максимального тиску в бульбашці (метод Ребіндера).

Вимірювання поверхневого натягу методом Ребіндера

Цей метод заснований на вимірюванні тиску, при якому відбувається відрив бульбашки газу, що продавлюється в рідину через капіляр. Надлишковий тиск усередині бульбашки в момент її відриву від капіляра досягає максимального значення і відповідає зовнішньому тиску в капілярі.

Вимірювання проводять на приладі Ребіндера, схема якого наведена на рис. 2.6. У вимірювальну комірку 1 з рідиною, що досліджується, вставляють трубку 2, що закінчується капіляром, так, щоб кінець капіляра торкався поверхні рідини. Комірку 1 з'єднують з манометром 3 і аспіратором 4, який заповнений водою. За допомогою крана 5 регулюють швидкість витікання води з аспіратора, створюючи таке розрідження всередині установки, щоб з капіляра виходили бульбашки повітря з частотою одна-дві бульбашки за секунду. При цьому в трубці манометра, що сполучається з коміркою і аспіратором, підіймається рівень рідини. Відлік максимальної різниці рівнів h манометричної рідини в лівому і правому колінах манометра в момент відриву бульбашки проводять не менше трьох разів. При цьому $h \approx p_{\max}$.

Визначаючи поверхневий натяг цим методом, виходять з того, що відношення поверхневого натягу σ до максимального тиску p (тобто σ/p) є величиною сталою для даної вимірювальної комірки. Тому, вимірюючи максимальний тиск для стандартної рідини з відомим поверхневим натягом і максимальний тиск для розчину, що вивчається, можна розрахувати поверхневий натяг розчину за співвідношенням:

$$\sigma = \sigma_{cm} (p/p_{cm}). \quad (2.31)$$

Величини σ_{cm} для води при різних температурах наведені в додатку.

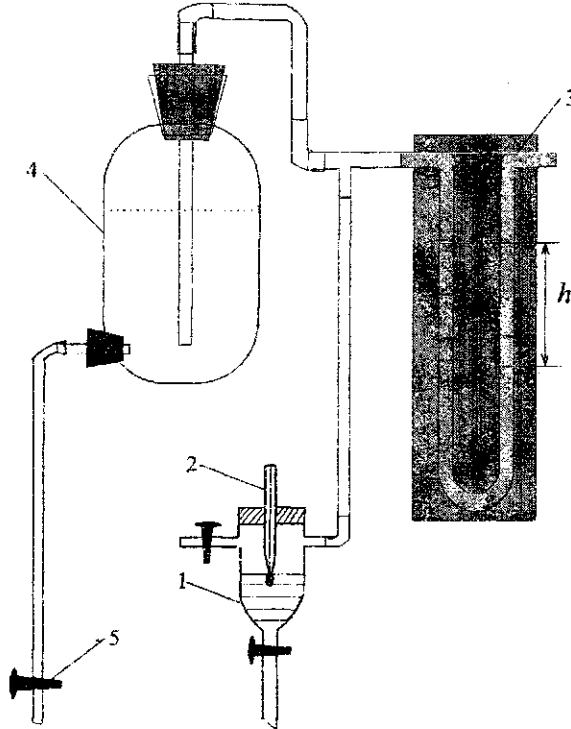


Рис. 2.6 Схема приладу Ребіндера

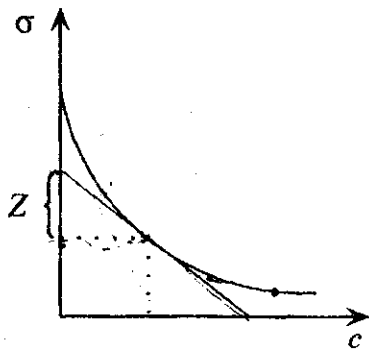
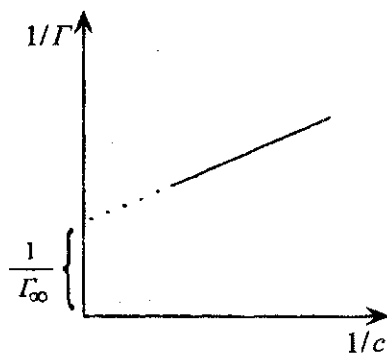
Залежність $\sigma = f(c)$ може бути описана рівнянням Шнішковського (2.21), коефіцієнти якого знаходять нелінійним методом найменших квадратів з використанням обчислювальної техніки. Далі розраховують поверхневу активність $-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{a^{-1}b}{a^{-1}c+1}$ і адсорбцію Γ за рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (2.32)$$

Існує більш простий спосіб розрахунку адсорбції – графічний метод обробки результатів експерименту. Для цього необхідно

побудувати графік залежності величини σ від концентрації і провести дотичні до отриманої кривої в точках, що відповідають значенням концентрацій ПАР; з цих же точок опустити перпендикуляри на вісь ординат (рис. 2.7). На графіку визначити довжину відрізка Z , що відсікається на вісі ординат дотичною і перпендикуляром (для кожної експериментальної точки). З рисунка видно, що $Z = -c \cdot \frac{d\sigma}{dc}$. Після

підстановки величини Z у рівняння (2.32) можна розрахувати адсорбцію за співвідношенням: $\Gamma = Z/(RT)$. Площу, яку займає одна молекула в адсорбційному шарі, визначають за співвідношенням $s_M = 1/(\Gamma_\infty N_A)$. Для визначення Γ_∞ необхідно побудувати графік залежності $1/\Gamma = f(1/c)$ (рис. 2.8), яка повинна бути лінійною.

Рис. 2.7 Залежність $\sigma = f(c)$ Рис. 2.8 Залежність $1/\Gamma = f(1/c)$

Потім екстраполяцією залежності на $1/c \rightarrow 0$ можна визначити величину $1/\Gamma_\infty$, яка відповідає відрізьку, що відсікається на вісі ординат. Товщину мономолекулярного шару обчислюють за рівнянням (2.25).

Вказівки до формулення роботи

1. Вказати мету роботи.
2. Записати результати вимірювання тиску і розрахунку поверхневого натягу.
3. Побудувати графік залежності $\sigma = f(c)$ і визначити функцію Z .
Розрахувати значення поверхневої активності.
4. Розрахувати значення адсорбції Γ .
5. Побудувати графік залежності $1/\Gamma = f(1/c)$, визначити Γ_∞ .

6. Розрахувати площу, яку займає одна молекула ПАР в адсорбційному моношарі, і товщину моношару.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ТЕМИ 2

1. Що називається адсорбцією? Які параметри кількісно її характеризують? Назвіть особливості адсорбції на твердих поверхнях.
2. Напишіть фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса.
3. У чому полягає відмінність між фізичною і хімічною адсорбцією?
4. Що таке ізотерма адсорбції?
5. За яких умов адсорбція підпорядковується закону Генрі?
6. Який фізичний зміст має константа K у рівнянні Генрі?
7. Напишіть рівняння ізотерми адсорбції за теорією мономолекулярної адсорбції. За яких умов це рівняння застосовне?
8. Сформулюйте основні положення теорії Ленгмюра.
9. Чим відрізняються константи адсорбції в рівняннях Ленгмюра і Генрі, який взаємозв'язок існує між ними?
10. Який механізм адсорбції покладений в основу потенціальної теорії адсорбції Поляні?
11. На основі яких уявлень розглядається процес адсорбції в теорії полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера?
12. Поясніть фізичний зміст констант у рівнянні БЕТ. За яких умов застосовне це рівняння?
13. Що характеризує адсорбційний потенціал?
14. Чим відрізняється адсорбція з розчинів від адсорбції газів і пари?
15. Що характеризує поверхнева активність?
16. Що являють собою поверхнево-активні речовини?
17. Як можна уявити будову заповненого мономолекулярного шару?
18. Сформулюйте правило Дюкло–Траубе.
19. Запишіть рівняння стану поверхневого шару.
20. Що являють собою поверхневі плівки і як їх отримують?
21. Наведіть класифікації плівок нерозчинних речовин.
22. Що розуміють під двовимірним станом речовини?
23. Наведіть приклади практичного використання плівок на рідких і твердих поверхнях.
24. Чому при обробці результатів визначення адсорбції ПАР на поверхні води загальна (аналітична, початкова) концентрація ПАР використовується як рівноважна, незважаючи на перехід частини ПАР в адсорбційний шар?

Тема 3. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ – КЛАСИФІКАЦІЯ Й ОДЕРЖАННЯ

3.1 Дисперсні системи – властивості та класифікація

Термін „дисперсність” (від латинського слова *dispersus*) означає „роздробленість, подрібнення”. Таким чином, мова йде про системи, у яких речовина перебуває в роздробленому стані. Кількісна міра дисперсності, або просто *дисперсність* (D), обернено пропорційна лінійному розміру частинок: $D = 1/a$. Згідно з традицією, що склалася, розділ хімічної науки, у якому вивчається високоподрібнений стан речовини, називають *колоїдною хімією*. У широкому розумінні до колоїдно-хімічних об'єктів належать частинки, які все ще помітні оком (10^{-4} м) і більш дрібні. „Істинно-колоїдними” вважаються розміри від 100 до 1 нм (10^{-7} - 10^{-9} м).

Молекули поверхневого шару диспергованого тіла перебувають у контакті одночасно з двома різними фазами і, таким чином, перебувають в іншому положенні, ніж молекули всередині об'ємних фаз. Ця неоднаковість породжує ненасичене поле міжмолекулярних сил, чим більша частка молекул зосереджується в поверхневих шарах, тим більший і надлишок поверхневої енергії. Неважко довести, що в процесі диспергування (дроблення) при незмінному хімічному складі й агрегатному стані тіла, що дробиться, різко зростає площа поверхні. Якщо в макроскопічному тілі кількість молекул, які лежать на поверхні, складає дуже малу частку від їх загального числа, то в міру диспергування ця частка буде зростати. Тому і прийнято говорити про колоїдний стан речовини як про особливий стан. Цей особливий стан речовини існує лише доти, поки в системі є межа поділу фаз. Межа поділу фаз може бути лише в гетерогенній системі, як мінімум – у двофазній.

Хоча диспергування й веде до неухильного збільшення площі міжфазної поверхні поділу, однак при роздробленні до молекулярного рівня (a нижче за 10^{-9} м) поверхня поділу стрибкоподібно зникає. При цьому утворюються істинні розчини, які не належать до сфери інтересів колоїдної хімії і розглядаються в класичному курсі фізичної хімії. Лише дуже великі молекули (так звані макромолекули) у деяких випадках умовно відносять до колоїдно-хімічних об'єктів.

Таким чином, *дисперсність* і *гетерогенність* – це дві основні ознаки колоїдного стану речовини.

Подрібнене тіло утворює *дисперсну фазу*, а безперервне (суцільне) середовище, у якому розподілена дисперсна фаза, називається *дисперсійним середовищем*.

Більшість реальних тіл існує в колоїдному стані. Багато які з мінералів являють собою дисперсії твердих, а іноді рідких і газоподібних частинок у твердому дисперсійному середовищі. Ці дисперсії утворилися при застиганні магми або в процесі осадження в океані. Річкова вода містить мінеральні та органічні речовини у вигляді частинок різної дисперсності. Ґрунт являє собою дисперсію різних мінералів та органічних речовин рослинного і тваринного походження в колоїдному стані. Хмари, пи́л і дим також утворюють дисперсні системи. До дисперсних явищ також відносять явища, які спостерігаються в капілярах і вузьких порах. До дисперсних систем належать нафта, лаки, фарби, мийні засоби, полімери, папір, тканини, молоко, масло та деякі інші продукти харчування. Нарешті, тіло людини містить гелі і розчини високомолекулярних сполук (ВМС), а кров складається із зелей, макромолекул і крапель емульсій. Згідно з крилатим визначенням І. І. Жукова, „людина – ходячий колоїд”.

Залежно від умов, у рідкому середовищі одна і та ж речовина може знаходитися як у вигляді істинного розчину, так і в колоїдному стані. Так, хлорид натрію у воді дає істинні розчини (дисоціюючи при цьому на іони Na^+ і Cl^-), а у бензолі або ефірі можна приготувати колоїдні розчини NaCl . Сірка в етиловому спирті розчиняється з утворенням істинного розчину, колоїдні ж розчини сірки легко отримати у воді.

Приготування колоїдної системи є іноді непростою задачею. Так, якщо твердий сульфід арсену тривалий час струшувати з водою, то зрештою можна отримати насичений розчин з концентрацією всього лише $5 \cdot 10^{-4}$ г As_2S_3 у 1 л H_2O .

У той же час спеціальними методами можна приготувати жовті досить прозорі колоїдні розчини сульфиду арсену (з невеликою домішкою H_2S), які містять до 70 г As_2S_3 у 1 л води, тобто більш ніж у 100 тис. разів концентрованіші, ніж істинний насичений розчин. Однак сульфід арсену існує вже не як окремі молекули, а у вигляді дрібних, непомітних для ока частинок твердої фази, які складаються з тисяч молекул. Подібні розчини мають ряд характерних властивостей:

1. Вони розсіюють світло (зокрема, спостерігається „ефект Тіндела”).

2. Вони проходять без змін крізь звичайні фільтри, нагадуючи цим істинні розчини. Але на ультрафільтрах колоїдно розчинена речовина затримується.

3. Вони характеризуються дуже низькими значеннями колігативних властивостей, тобто властивостей, що залежать від числа розчинених частинок в об'ємі розчину (зниження тиску пари розчинника над розчином, осмотичний тиск, зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинника).

4. Дифузія частинок протікає повільно.

5. При електролізі практично вся маса колоїдно розчиненої речовини накопичується біля одного з електродів.

6. При тривалому стоянні такі розчини звичайно виявляються стійкими, але можуть бути осадженими у відцентровому полі, наприклад, у центрифугі, або шляхом додавання дуже малих кількостей електролітів.

Площа поверхні поділу фаз у дисперсних системах дуже велика. Так, у 1 л колоїдного розчину As_2S_3 , що розглядався вище, вона складає близько 1 га.

Класифікація дисперсних систем

Існують такі основні способи класифікації дисперсних систем за різними ознаками:

- 1) за агрегатним станом фаз;
- 2) за ступенем дисперсності;
- 3) за формою частинок;
- 4) за ступенем структурованості;
- 5) за енергією взаємодії фаз (для систем з рідким дисперсійним середовищем).

Класифікація за агрегатним станом фаз

Класифікація дисперсної системи, що досліджується, починається з класифікації за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища. Наприклад, якщо тверде тіло дисперговане в рідині, то таку систему означають: Т/Р. Цю класифікацію ілюструє таблиця 3.1. Емульсії рідина/рідина (Р/Р) ділять на прямі, типу масло/вода (м/в), і зворотні, або обернені, типу

Таблиця 3.1

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення	Тип системи	Приклад
Тверда	Рідина	T/P	Суспензії, золі	Завіси в природних водах, золі металів, пасти, мул, бактерії
Рідина	Рідина	R/P	Емульсії	Сира нафта, молоко, креми, мастила, латекси
Газ	Рідина	G/P	Газові емульсії, піни	Мильна піна, протипожежні піни
Тверда	Газ	T/G	Аерозолі	Пил, дим, порошки
Рідина	Газ	R/G	Аерозолі	Тумани, хмари
Газ	Газ	G/G	Системи з флуктуаціями густини	Атмосфера Землі
Тверда	Тверде	T/T	Тверді колоїдні системи	Мінерали, бетон, сітала, сталь, чавун, самоцвіти, тверде ракетне паливо
Рідина	Тверде	R/T	Пористі тіла, капілярні системи	Адсорбенти, вологі ґрунти
Газ	Тверде	G/T	Пористі та капілярні системи, ксерогелі	Пемза, сілікагель, активоване вугілля

вода/масло (в/м). Природні рослинні і тваринні масла складаються, головним чином, із складних ефірів гліцерину і різних органічних кислот. У колоїдній хімії словом „масло” означають будь-яку органічну рідину, що практично не змішується з водою, тобто має низьку молекулярну розчинність у воді (наприклад, гексан, гептан, бензол, толуол).

Термін „зол” походить від латинського *solutio*, тобто „розчин”, але використовується для позначення тільки колоїдних розчинів. Золі з водним дисперсійним середовищем називають гідрозолями. До гідрозолів належить розглянутий вище колоїдний розчин As_2S_3 .

Незвичним для нас випадком гомогенної дисперсної системи є „місячний пил” (a від 1 до 100 мікрон), оскільки в Місяця відсутня газова атмосфера.

Іноді одна фаза, залишаючись безперервною, проникає до об’єму іншої фази, і вже неможливо відрізнити дисперсну фазу від дисперсійного середовища. Наприклад, у капілярно-пористих тілах

обидві фази часто є безперервними і тим самим задовольняють вимозі, що ставиться перед дисперсійним середовищем. У цих випадках системи можна класифікувати як Т/Г, так і Г/Г, чи як Т/Р, так і Р/Г.

Класифікація за ступенем дисперсності

Розрізняють грубодисперсні і високодисперсні системи. Як межу між ними вибирають розмір частинок, що становить 1 мікрон: вважається, що при розмірах частинок дисперсної фази від 10^{-4} до 10^{-6} м ($\lg D = 4-6$) – системи грубодисперсні, нижче за 10^{-6} м ($\lg D > 6$) – високодисперсні.

Існує дещо інша класифікація дисперсних систем:

- грубодисперсні: частинки розміром понад 10^{-5} м ($\lg D < 5$);
- мікрогетерогенні: від 10^{-5} до 10^{-7} м ($\lg D = 5-7$, наприклад, емульсії, суспензії);
- ультрамікрогетерогенні (або „істинно-колоїдні”) – $10^{-7}-10^{-9}$ м ($\lg D = 7-9$, наприклад золі, дисперсії колоїдних поверхнево-активних речовин).

Крім того, усі дисперсні системи можна поділити на *монодисперсні* (частинки дисперсної фази мають однаковий розмір) і *полідисперсні* (частинки мають різні розміри). Спеціальними методами можна отримати практично монодисперсні золі та деякі інші колоїдні системи. Для багатьох дисперсних систем, наприклад, для промислових порошків, розподіл частинок за розмірами є одним із основних показників якості.

При змішенні двох монодисперсних систем з різними розмірами частинок дисперсної фази виникають бідисперсні системи.

Полідисперсність багатьох природних і синтетичних об'єктів сама по собі часто ускладнює класифікацію конкретних систем за значеннями D . Дисперсність оцінюють за усередненим показником (середній розмір частинок, питома поверхня) або за дисперсійним складом, дані про які дає *дисперсійний аналіз*.

Для прикладу у таблиці 3.2 наведені деякі дисперсні системи із вказаним ступенем дисперсності, D (м^{-1}), що виражений у логарифмічній шкалі. Для полідисперсних систем наведені середні значення D ; для довгих частинок значення D характеризують найбільший розмір.

Таблиця 3.2

Приклади систем із різним ступенем дисперсності

ДИСПЕРСНА СИСТЕМА	$\lg D$
Порошок какао	3,7-4,0
Піщані ґрунти	< 4,3
Еритроцити крові людини	5,2
Порошок титанових білил	6,3
Водний туман	6,3
Гідрозоль золота (синій)	7,3
Дям (деревне вугілля)	7,5
Гідрозоль золота (червоний)	7,7
Вірус ящура	8,0
Сферичні міцели додсцилсульфата натрію у воді	8,4
Тонкі пори вугілля	8-9

Класифікація за формою частинок

Колоїдні системи розрізняються за формою частинок дисперсної фази. Для одних систем характерні кубічні частинки, для інших – сферичні, але зустрічаються й інші форми, існують навіть колоїдні частинки, що нагадують „морську зірку”. Форма частинок може змінюватися з „віком” дисперсної системи залежно від способу її одержання або від концентрації. Пори у твердих тілах також можуть розрізнятися за формою.

Встановлено, що частинки гідрозолів срібла, As_2S_3 , і червоного гідрозолу золота мають приблизно сферичну форму, а синього гідрозолу Au і гідрозолу $Fe(OH)_3$ – близьку до пластинчастої. Пластинчасті частинки утворюють деякі грубодисперсні системи, наприклад, суспензії PbI_2 , графіту та алюмінію.

Особливий інтерес являють системи, частинки яких подовжені. Так, частинки „двотижневого” золю V_2O_5 мають форму тонких паличок або голочок (1-2 нм у поперечнику і приблизно 15 нм у довжину). Подібна форма частинок проявляється при дослідженні в’язкості та оптичних властивостей колоїдних розчинів.

Грушовидну форму мають іноді крапельки дисперсної фази латексу (латекс – це дисперсія нерозчинних у воді високомолекулярних сполук (ВМС), що стабілізована білками або іншими ПАР; природний латекс – молочний сік дерев-каучуконосів).

При значному збільшенні розмірів за одним або двома вимірюваннями можна говорити про одновимірну- та двовимірну-проляжні системи (так звані фібрилярні системи і тонкі шари). Такі об'єкти також досить поширені, у тому числі й у живій природі (мембрани кліток, нерви, м'язи), та належать до об'єктів колоїдної хімії.

Класифікація за ступенем структурованості

За Ребіндером, усі дисперсні системи можна поділити на безструктурні та структуровані.

Безструктурні системи – це дисперсні системи, у яких частинки дисперсної фази не зв'язані одна з одною в суцільну сітку. Існує і дещо інша класифікація, згідно з якою дисперсні системи поділяються на *вільнодисперсні*, у яких частинки дисперсної фази здатні незалежно переміщатися під дією сили тяжіння і теплового руху в дисперсійному середовищі, і *зв'язанодисперсні*, у яких таке пересування неможливе. Вільнодисперсними є, наприклад, золі, розбавлені емульсії і суспензії. Їх механічні властивості визначаються дисперсійним середовищем; в'язкість порівняно мало відрізняється від в'язкості розчинника.

Структуровані системи – це дисперсні системи, у яких частинки дисперсної фази пов'язані одна з одною за рахунок міжмолекулярних сил і здійснюють лише коливальні рухи. У результаті міжмолекулярних взаємодій утворюється суцільна просторова сітка-матриця або своєрідний каркас. При досить міцній просторовій сітці структуровані дисперсні системи набувають ряд властивостей твердих тіл незалежно від агрегатного стану дисперсійного середовища і дисперсної фази окремо. Так виникають *гелі* (від латинського *gelo* – „застигаю”) – дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем, у яких частинки дисперсної фази утворюють просторову структурну сітку. Гелі належать до твердоподібних („драглистих”) тіл, що здатні зберігати форму і мають пружність та пластичність. Дисперсна фаза стає практично нерухомою. Структуровані системи, утворені розчинами ВМС, прийнято називати *драглями* (російською мовою „студни”).

До структурованих дисперсних систем належать ґрунти, спресовані порошки, капілярні тіла. Сюди ж відносяться ксерогелі або аерогелі з системою тонких пор (або з порами, заповненими рідиною),

що сполучаються, а також системи, у яких тонкі прошарки твердої фази розділяють зрощені частинки другої твердої фази. Безструктурні та структуровані системи схематично зображені на рис. 3.1.

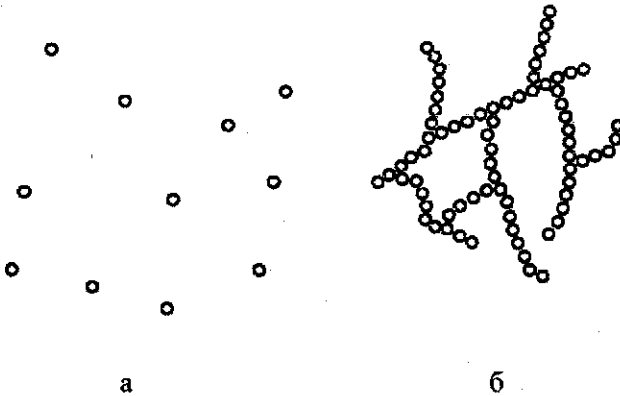


Рис. 3.1. Безструктурні (а) і структуровані (б) дисперсні системи

У висококонцентрованих дисперсних системах, де частинки дисперсної фази перебувають ніби в „обмежених” умовах, виникнення між ними контактів (безпосередніх або через прошарки розчинника) цілком природно. Тому до структурованих систем належать висококонцентровані емульсії, висококонцентровані суспензії (пасти), а також водні розчини колоїдних ПАР у тому діапазоні концентрацій, де різко зростає в'язкість. Підвищення концентрацій в білково-ліпідних системах веде до утворення клітинних мембран.

Одним з варіантів взаємодії частинок у висококонцентрованих дисперсних системах є утворення так званих періодичних колоїдних структур, в яких частинки хоча й не контактують одна з одною, але розподілені в об'ємі розчину в певному порядку.

До структурованих ізв'язнодисперсних систем прийнято відносити і такі щільниковоподібні системи, як піни, у яких бульбашки газу розділені тонкими плівками рідкої фази, що створює безперервний каркас.

Класифікація за енергією взаємодії фаз

Системи з рідким дисперсійним середовищем можна поділити за характером взаємодії фаз на *ліофільні* та *ліофобні*. Якщо

дисперсійним середовищем є вода, то кажуть про гідрофільні або гідрофобні системи.

У *ліофільних* систем спостерігається більш сильна взаємодія молекул дисперсної фази з середовищем, ніж між молекулами однієї фази. Ліофільними вважаються термодинамічно стійкі дисперсні системи, що перебувають у стані термодинамічної рівноваги. Отже, диспергування в даному рідкому середовищі є процесом самодовільним, енергетично вигідним ($\Delta G_{\text{дисп}} < 0$). У такому випадку процес утворення дисперсної системи повинен бути оборотним. Наприклад, якщо після випаровування розчинника він знову буде доданий у тій же кількості, то дисперсна система, яка виникне, нічим не буде відрізнятися від первинної.

Поняття *ліофобності* дисперсних систем розглядається як синонім їх термодинамічної нестійкості. Це потрібно розуміти в тому значенні, що гідратація (в загальному випадку – сольватація) у цих системах загалом енергетично не настільки вигідна, щоб компенсувати витрати на виникнення поверхні поділу, і тому такі системи диспергуванням самодовільно не утворюються ($\Delta G_{\text{дисп}} > 0$). Зміни, які відбуваються в ліофобних системах, як правило, необоротні. Але термодинамічна нестійкість мало говорить про кінетику „вмирання” тієї або іншої системи; наприклад, ультрамікрогетерогенні ліофобні системи можуть існувати десятиріччями.

Прийнято вважати, що цілком *термодинамічно стійкими* колоїдно-дисперсними системами є лише міцелярні розчини колоїдних ПАР і мікроемульсії, які фактично є їх різновидом (див. тему 8). Ліофільні дисперсії колоїдних ПАР утворюють у розчинах агрегати (міцели), що складаються з десятків, сотень або навіть тисяч мономірних молекул (іонів).

У ліофільних дисперсіях міжфазна межа „згладжена”. За Ребіндером і Щукіним, значення їх *поверхневого натягу* σ (див. розділ 1.2) складає близько 10^{-5} Дж/м² або нижче. У той час як гідрофобні дисперсні системи руйнуються (коагулюють) під дією дуже малих добавок електролітів, гідрофільні системи висолкуються лише під дією великих концентрацій солей.

До ліофільних колоїдних систем умовно можна віднести критичні системи. У міру наближення системи до критичного стану

(наприклад, при наближенні температури двофазної рідкої системи до температури, при якій відбувається необмежене змішання) значення σ спрямовується до нуля.

Іншу групу ліофільних систем складають розчини ВМС у „хороших” розчинниках – так звані *молекулярні колоїди*. На відміну від „істинно колоїдних” ці системи є істинними молекулярними розчинами, однофазними, термодинамічно стійкими і оборотними. Прикладом можуть служити водні розчини природних ВМС: желатину та інших білків, ДНК і РНК. Терміном „ВМС” позначають продукти як полімеризації, так і поліконденсації. Молекулярна маса звичайних ВМС лежить у межах від 10^4 до 10^6 . У розчині така молекула розглядається як частинка дисперсної фази, як і інші частинки колоїдних розмірів.

До колоїдно-хімічних такі об'єкти відносять також тому, що багато які з їх властивостей (малий осмотичний тиск, повільність дифузії, нездатність проходити крізь ультрафільтри, оптичні та електричні властивості, здатність до структуроутворення – концентровані розчини ВМС можуть давати драгли) нагадують аналогічні властивості золів, що, зрозуміло, пов'язано з великими розмірами полімерної молекули.

До *типових ліофобних систем* належать гідрозолі металів, їх малорозчинних солей (сульфідів, йодидів), а також халькогенів, наприклад:

Pt, Cu, Au, Ag, Hg, AgI, ZnS, CdS, HgS, As₂S₃, Sb₂S₃, S, Se.

Їх коагуляція відбувається при малих концентраціях електролітів, причому утворюються досить компактні осадки, які практично не пептизуються (про коагуляцію, пептизацію і фактори стійкості див. також тему „Агрегативна стійкість і коагуляція дисперсних систем”). За різними оцінками значення σ на межі поділу тверде тіло – рідина складає від десятих часток до одиниць Дж/м². Перелічені системи кінетично (але не агрегативно) стійкі.

Гідрофобні дисперсії також утворюють деякі нерозчинні у воді органічні речовини (гідрозолі каніфолі, мастики, суспензії та золі „дисперсних” і „кубових” барвників).

До ліофобних дисперсних систем належать емульсії типу Р/Р та Г/Р. Без стабілізатора (див. нижче) вони зовсім нестійкі. Стабілізатори ж у деяких випадках можуть навіть перетворити

дисперсію Р/Р на ліофільну (мікроемулсії, див. нижче). Ліофобними є латекси, завжди ліофобні піни.

Говорячи про ліофільність і ліофобність дисперсій у рідкому середовищі, завжди потрібно зауважувати, про який розчинник іде мова. Так, дисперсія каучуку у воді ліофобна, а в бензолі – ліофільна; ліофільний розчин білка у воді перетворюється на ліофобний золь при додаванні етанолу.

Дисперсні системи проміжного типу

Є цілий ряд „проміжних” за своєю ліофільністю дисперсних систем. Так, гідрозолі оксиду та гідроксиду тривалентного заліза (Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) хоч і відносяться до гідрофобних систем, але явно більш гідрофільні, ніж перераховані вище типові гідрофобні золі. Подібно поведуть себе й гідрозолі інших оксидів і гідроксидів – SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 . Для кремнезему у воді характерними є процеси полімеризації з утворенням ланцюжків $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Важко визначити, що утвориться при виникненні частинок такого золь: міцела чи макромолекула. Утворенням неорганічних полімерів та існуванням ланцюжкових макромолекул у щойно приготовлених колоїдних розчинах H_2SiO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ і алюмосилікатів пояснюється їх відносна ліофільність. Ще ближчими до ліофільних систем є дисперсії літєвих і натрієвих бентонітових глин – мінералів групи монтморилоніту*.

Вони набухають і самодовільно диспергуються у воді. На дотик такі розчини „милкі”; мабуть, це найдавніші з миючих засобів.

Далі в цій темі ми будемо розглядати насамперед ліофобні дисперсні системи і тільки з рідким дисперсійним середовищем.

3.2. Способи одержання дисперсних систем

Системи з колоїдним ступенем дисперсності є проміжними між звичайними гетерогенними системами та істинними (молекулярними або іонними) розчинами. Тому одержати колоїдні системи можна двома основними шляхами: роздробленням макроскопічного тіла або конденсацією окремих молекул істинного розчину. Середовище, у якому відбувається дроблення або конденсація, стає дисперсійним

* Наближена формула $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{16}(\text{OH})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або, у „геохімічній” формі запису, $[\text{Al}(\text{OH})_3]_4[\text{SiO}_2]_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

середовищем дисперсної системи. Тому всі способи одержання дисперсних систем поділяються на дві основні групи: *диспергаційні й конденсаційні*.

Диспергаційні способи

Спочатку розглянемо диспергаційні методи. (Диспергування перебігає самодовільно лише при виникненні термодинамічно стійких, обернених дисперсних систем, що є ліофільними.) У цьому випадку надлишкова поверхнева енергія частинок дисперсної фази, що утворюються, компенсується енергією теплового руху. Вважається, що дисперсна система стає термодинамічно стійкою при зниженні поверхневого натягу на межі поділу фаз до $\sigma \leq 10^{-4}$ Дж/м². Такі значення σ мають місце при сильній взаємодії речовини з розчинником. Однак необхідно, щоб диспергування зупинилося на певній стадії, не доходячи до молекулярного ступеня дисперсності. Це має місце в разі дифільних молекул (іонів) колоїдних ПАР, у яких наявність довгого гідрофобного вуглеводневого радикала обмежує молекулярну розчинність. У міцелах же колоїдних ПАР гідрофобний радикал екранується від взаємодії з водою гідрофільними частинами молекул (іонів).

(Для одержання ліофобних дисперсних систем, які самодовільно не утворюються, необхідно витратити певну роботу. На практиці розрізняють два етапи диспергування: перший – подрібнення, другий – подолання когезійних сил. Тому звичайно вважають, що робота диспергування твердого тіла складається з:

- роботи об'ємного диспергування (тобто з роботи пружного та пластичного деформування);
- роботи утворення нової поверхні.

Перша складова пропорційна об'єму тіла, тобто a^3 , друга – $\sigma \cdot a^2$. У результаті при великих розмірах тіла, що диспергується, переважає внесок першої, а при малих розмірах – другої складової.

Зниження поверхневої енергії полегшує деформування і руйнування твердого тіла. Якщо диспергування здійснюється в присутності ПАР, то має місце так званий ефект Ребіндера – адсорбційне зниження міцності твердих тіл. ПАР адсорбуються на поверхні мікрошпарин, знижуючи міжфазний натяг та зменшуючи роботу, що необхідна для створення нових поверхонь (рис. 3.2). Так,

дроблення кварцу полегшується у вологому повітрі: вода тут виступає як поверхнево-активна речовина.

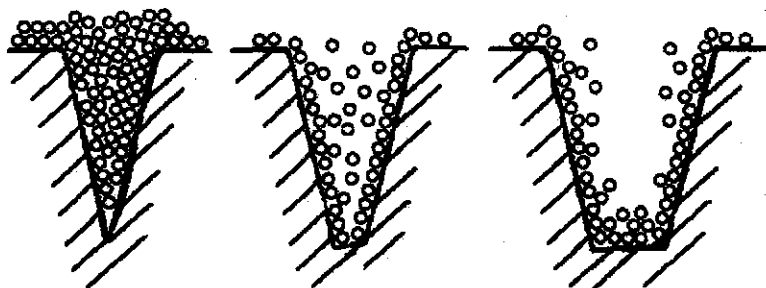


Рис. 3.2. Ефект Ребіндера – адсорбційне зниження міцності

При диспергаційному способі одержання дисперсних систем спочатку в кульових млинах здійснюється грубий помел до розмірів 10^{-4} – 10^{-5} м, а потім – більш тонке подрібнення під величезними силовими навантаженнями, утак званих колоїдних млинах, у рідкому середовищі і з добавками ПАВ.

Диспергуванням одержують також дисперсії типу Р/Р, Р/Г, Т/Г та інші. Залежно від типу енергії, що витрачається на дроблення, методи одержання поділяються на механічні, електричні, акустичні (використання ультразвукових частот) та ін.

Однак у більшості випадків можливості диспергаційних методів обмежені – вони дозволяють одержувати частинки дисперсної фази з розмірами не менше ніж ≈ 100 нм. Іншими словами, „істинно-колоїдний” ступінь дисперсності важко досягти шляхом диспергування. Застосування ультразвуку придатне головним чином для руйнування вторинних агрегатів, що утворилися із зчеплених між собою більш дрібних первинних агрегатів. Розпилення матеріалу металевих електродів у розчині за допомогою електричної дуги (метод Бредіга) дозволяє одержувати золі благородних металів, однак цей спосіб є одночасно і конденсаційним, оскільки колоїдні частинки виникають унаслідок конденсації атомів металу, що „випарувалися”, при охолодженні в рідкому середовищі.

Відмінність пептизації від диспергування

Особливе значення мають способи одержання дисперсних систем, засновані на пептизації. При цьому заздалегідь скоагульовані частинки дисперсної фази знову переходять у розчин, утворюючи золь. Однак витрати енергії на таке „відродження” колоїдного розчину значно менші, ніж при диспергуванні твердого тіла, оскільки частинки твердої фази все ще розділені прошарками розчинника. Скоагульована система розглядається, як і раніше, як колоїдна (див. тему 9), і пептизація зводиться до підвищення висоти „потенційного бар'єру”, відповідно до теорії Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека.

Пептизація тим більше вірогідна, чим більш ліофілізований вихідний золь і чим менше часу пройшло з моменту коагуляції, оскільки згодом при ближній взаємодії відбувається зрощення частинок зі зменшенням поверхневої енергії.

Конденсаційні способи

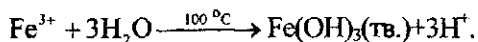
Конденсаційні способи прийнято поділяти на *хімічні* та *фізичні*.

1. Одержання ліофобних дисперсних систем способом хімічної конденсації

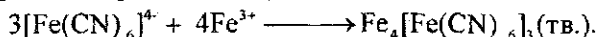
Розглянемо цей спосіб одержання дисперсних систем на прикладі одержання різних гідрозолів. Незважаючи на велику різноманітність запропонованих для цієї мети хімічних реакцій, загальним для них є те, що в результаті реакції утворюється тверда фаза. Умови проведення реакції (зокрема, концентрації реагентів) підбираються таким чином, щоб вони максимально сприяли виникненню саме високодисперсної (ультрамикрогетерогенної) системи, але не призводили до випадання твердої фази в осад (або до її спливання „у верхки”).

Розглянемо на конкретних прикладах основні типи хімічних реакцій, що використовуються для одержання дисперсних систем способом хімічної конденсації.

1. *Реакції гідролізу* (одержання гідрозолу гідроксиду заліза):

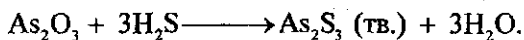


2. *Реакції утворення малорозчинних комплексів* (одержання гідрозолу берлінської лазурі):



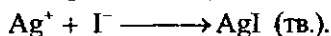
У цьому випадку формула продукту реакції – берлінської лазури – записана досить умовно, бо залежно від умов проведення цієї реакції тверда фаза містить також більшу або меншу кількість іонів калію (сполуку $KFe[Fe(CN)_6]$ називають „розчинною берлінською лазур'ю”). Аналогічні рівняння можна записати для реакцій утворення $Cu_2[Fe(CN)_6]$, $Co_2[Fe(CN)_6]$ і $Ag_4[Fe(CN)_6]$. Подібно отримують і колоїдні розчини фосфатів $Ag(I)$, $Pb(II)$, $Fe(III)$ і $Al(III)$.

3. Реакції обміну (одержання гідрозолу сульфїду арсену):



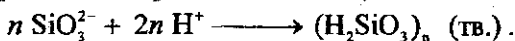
Іноді продукт реакції записують у вигляді $As_2S_3 \cdot nH_2S$, підкреслюючи тим самим, що газоподібний сірководень, що пропускається через розчин, частково адсорбується на поверхні частинок дисперсної фази.

4. Реакції утворення малорозчинних солей (одержання гідрозолу йодиду срібла):



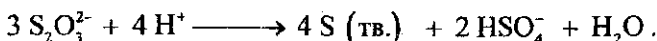
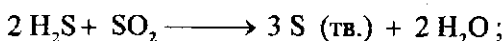
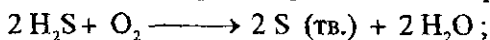
(Аналогічні рівняння можна записати для реакцій утворення $AgBr$ та $AgCl$).

5. Реакції утворення малорозчинних кислот (одержання гідрозолу полікремнієвої кислоти):

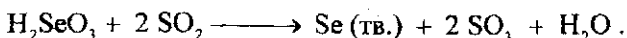
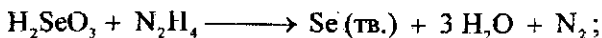


Цю реакцію можна, наприклад, проводити шляхом додавання сірчаної кислоти до розчину силікату натрію.

6. Редокс-реакції. Мабуть, найбільш різноманітними є способи хімічної конденсації, засновані на процесах окислення-відновлення. До них відносяться, наприклад, різні способи одержання гідрозолу сірки:

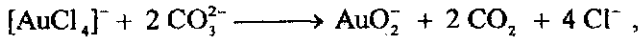


Відновленням селенистої кислоти гідразином або діоксидом сірки можна отримати гідрозоль селену:

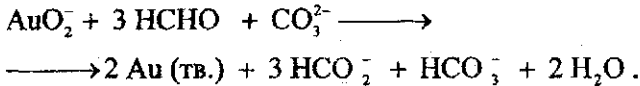


(Потрібно пам'ятати, що сполуки селену, також як і сполуки арсену, дуже отруйні).

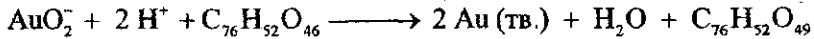
Існує декілька способів одержання гідрозолу золота зі сполук золота (III). Останні спочатку переводять до аурату:



і далі додають формальдегід:



Можливе також відновлення аурату за допомогою таніну; відновник при цьому окиснюється до флюбафену:



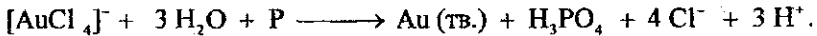
(відновленням іона Ag^+ таніном можна отримати і золь срібла).

Інший варіант – відновлення пероксидом водню:



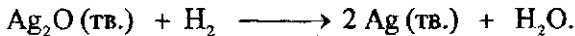
Ультрафіолетове опромінення сильно впливає на перебіг цієї та інших реакцій одержання гідрозолу Au.

Як відновник можна використовувати фосфор:

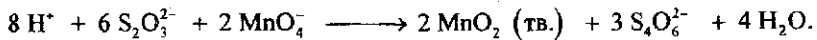


Фосфор можна вводити в систему у вигляді ефірного розчину. Таким методом у середині XIX ст. отримували гідрозолі золота Фарадей.

Гідрозолі металів можна також одержувати відновленням осадів оксидів:



Редокс-реакції застосовуються і для одержання гідрозолів оксидів металів:



II. Одержання ліофобних дисперсних систем способом фізичної конденсації

Прикладом виникнення колоїдно-дисперсної системи внаслідок фізичної конденсації є утворення золів лужних металів у бензолі, що відбувається при конденсації суміші пари цих металів і бензолу.

Одним із різновидів способу фізичної конденсації є вельми зручний спосіб заміни розчинника. Беруть тверду речовину,

практично нерозчинну у воді, і готують досить концентрований або навіть насичений істинний (не колоїдний!) його розчин в етиловому спирті (іноді в ацетоні). Декілька крапель такого розчину вносять у набагато більший (50-100 мл) об'єм води. У результаті цього в багатьох випадках утворюється гідрозоль.

Таким шляхом можна легко отримати гідрозолі P, S, Se, каніфолі (суміш смолистих речовин, головним чином кислот складу $C_{19}H_{29}COOH$), мастики, гумігута, пальмітинової кислоти, парафіну, антрацену, холестерину і багатьох інших. Вливанням декількох крапель одеколону або духів у воду можна отримати гідрозоль ефірних масел. Ці золі мутнуваті та опалесцюють; їх частинки заряджені, як правило, негативно.

Подібно можна приготувати органозолі. Наприклад, вливаючи спиртовий розчин хлориду натрію в ефір, можна отримати світлий опалесцюючий етерозоль $NaCl$.

При конденсаційному утворенні дисперсних систем типу Т/Р спочатку відбувається утворення зародків твердої фази, а потім – зростання цих зародків. Для виникнення дисперсної системи необхідно, щоб швидкість утворення зародків перевершувала швидкість їх зростання.

Чим менша розчинність речовини дисперсної фази, тим більше зародків – центрів кристалізації утворюється в системі. Якщо при цьому розчин не дуже концентрований, то швидкість зростання цих зародків мала, а вся речовина зосереджена у найдрібніших частинках, що утворилися. Система залишається високодисперсною – виникає золь.

Згідно з теорією Веймарна, швидкість утворення центрів кристалізації ω пропорційна величині відносного пересичення:

$$\omega = K \frac{c - L}{L}, \quad (3.1)$$

де c – повна концентрація речовини в момент осадження; L – істинна розчинність. Якщо c лише трохи перевищує L , то зародків у перший момент утвориться мало. Інша частина твердої фази поступово виділяється на них, і відбувається утворення більших за розміром кристалів. Тобто чим нижче розчинність та чим вище пересичення, тим більша вірогідність виникнення золі. При більш детальному

розгляді факторів, що впливають на швидкість утворення зародків та на їх зростання, необхідно врахування температури і в'язкості середовища.

Крім того, як виявилось, у більшості випадків частинки гідрозолів, що утворюються при конденсації, виявляються аморфними і досить великими, а потім з них виділяються маленькі кристалічні частинки. Для золів з явно вираженими гідрофобними властивостями цей процес відбувається швидко (для гідрозолів золота – протягом декількох хвилин). Навпаки, для добре гідратованих частинок гідрозолів кремнезему аморфна структура зберігається і через рік після приготування.

Реакції, у ході яких у системі разом з частинками дисперсної фази, що утворилися, зберігаються досить високі концентрації електролітів, можуть виявитися несприятливими для одержання гідрозолів, оскільки електроліти викликають коагуляцію ліофобних колоїдних систем.

Спосіб приготування золю часто дуже сильно впливає на його властивості. Так, гідрозоль сірки, отриманий способом хімічної конденсації, значною мірою містить сірку в аморфному вигляді та є набагато гідрофільнішим, ніж золь, отриманий способом заміни розчинника (у цьому випадку частинки переважно складаються з кристалічної сірки).

Залежно від умов можна одержати один і той же золь як полідисперсним, так і практично монодисперсним.

3.3. Будова міцел гідрозолів

Розглянемо будову типової міцели ліофобного колоїду – золю металу, гідроксиду металу або солі. Основою такої колоїдної частинки є електронейтральний *агрегат* (на рис. 3.3 схематично, без додержання масштабів, представлена міцела AgI). Він складається, як правило, з декількох сотень або тисяч атомів і являє собою кристали малорозчинної сполуки. Саме в агрегаті зосереджена основна маса ліофобної міцели.

На поверхні агрегату адсорбуються потенціалвизначаючі іони. Відповідно до правила Панета–Фаянса–Гана, це іони, які входять до складу кристалічної решітки (у даному випадку це аніони I), або ізоморфні до цих іонів. Агрегат разом з потенціалвизначаючими іонами називається *ядром колоїдної частинки*. Для ліофобних золів *n*

приблизно на порядок менше, ніж m . Далі, безпосередньо на межі ядра знаходиться шар протиіонів (K^+), частково нейтралізуючих заряд поверхні. Утворюється тонкий *адсорбційний шар* або *шар Штерна*.

Ядро колоїдної частинки разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою*. У шарі Штерна можуть специфічно адсорбуватися іони, що знаходяться у розчині. Тип протиіонів (як і потенціалвизначаючих іонів) залежить від умов приготування даного гідрозолу: від складу вихідних розчинів, від порядку зливання, від добавок, що вносяться (наприклад, стабілізаторів). При цьому гранула є компактною частинкою, а інші протиіони, що нейтралізують заряджену поверхню, розсосереднені в дифузійній частині подвійного електричного шару (ПЕШ).

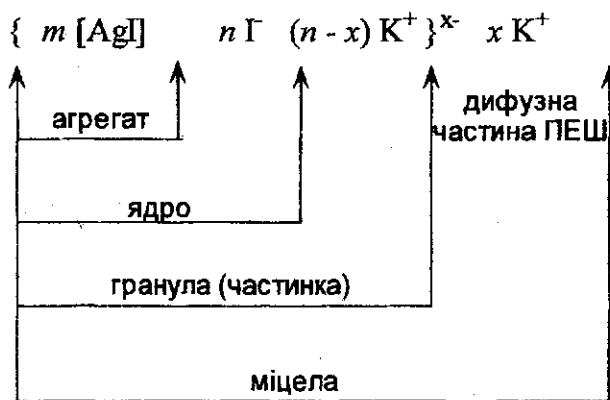


Рис. 3.3. Будова міцели гідрозолу йодиду срібла

Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ і називається *міцелою*. Таким чином, міцела загалом електронейтральна. Іноді термін „частинка” використовується замість терміна „гранула”. Тоді кажуть про „заряд колоїдних частинок”. У нашому прикладі гранула (частинка) заряджена негативно.

Якщо золь AgI отриманий в умовах надлишку іонів Ag^+ , зокрема, якщо розчин KI додавали до розчину $AgNO_3$ тієї ж концентрації, то формула міцели буде іншою:

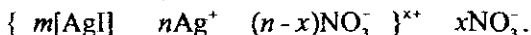
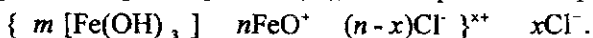


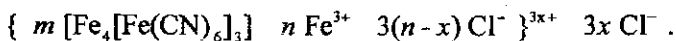
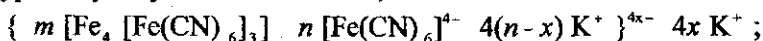
Схема будови міцел типових гідрозолів дана нижче, наприклад, гідрозоллю гідроксиду заліза (III), який отриманий гідролізом FeCl_3 :



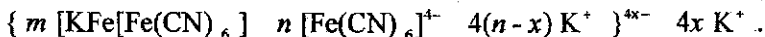
Потенціалвизначаючими іонами можуть бути також іони Fe^{3+} або $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$:



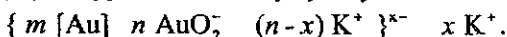
Залежно від умов приготування гранули гідрозоллю берлінської лазури можуть бути як негативними, так і позитивними:



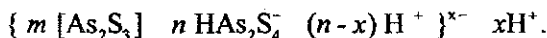
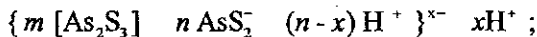
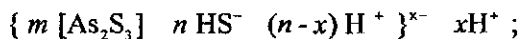
У певних умовах до складу агрегату можуть входити також іони калію:



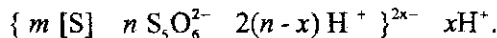
Міцели гідрозоллю золота, що був отриманий перетворенням $\text{Au}(\text{III})$ на аурат, мають таку будову:



Іноді буває важко точно сказати, які саме іони є потенціалвизначаючими, тоді передбачають декілька варіантів, наприклад:



До числа гідрозолів, склад яких точно невідомий, належить і гідрозоль сірки. При одержанні способом хімічної конденсації ймовірна наступна будова міцели:



Перераховані гідрозолі є іонно-стабілізованими. Більш велика стабільність досягається шляхом поверхневої ліофілізації за допомогою білків, інших ВМС і деяких ПАР (див. тему 9).

Вибір способу пептизації коагуляція

Деякі золі під час коагуляції перетворюються на гелі або пасти, що можна розглядати як спосіб одержання зв'язанодисперсних систем. Іноді вдається знову перетворити їх на золі.

Вибір способу пептизації залежить від того, чим була викликана коагуляція. Вибирається спосіб, який відновлює *потенційний бар'єр* (див. тему 9) до належної висоти, що і призводить до повернення системи до стану золю.

Якщо коагуляція була концентраційною, то осад треба промивати через фільтр водою, відмиваючи коагулят від електроліту.

Якщо ж коагуляція була адсорбційною, тобто сталася завдяки зниженню (за абсолютною величиною) заряду гранул, то в систему вводять розчин, що містить потенціалвизначаючі іони, що сприяє відтворенню поверхневого заряду. Іноді така пептизація називається „адсорбційною”. Так, скоагулований золь йодиду срібла пептизують шляхом додавання розчинів AgNO_3 або KI .

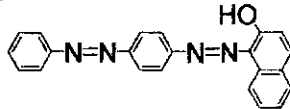
Для пептизації берлінської лазури ефективна шавлева кислота або оксалат амонію. Існують два пояснення механізму пептизуючої дії $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. По-перше, іони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ після адсорбції на гранулах, можуть виступати у ролі потенціалвизначальних. По-друге, можливе зв'язування іонів Fe^{3+} у стійкі розчинні у воді оксалатні комплекси, що збільшує число „нескомпенсованих” аніонів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ у щільному шарі колоїдних частинок. Якщо кількість пептизатора фіксована, то спочатку концентрація золю, що утворився, тим більша, чим більше було взято осаду. Однак при подальшому збільшенні кількості вихідного осаду кількості пептизатора не вистачає для того, щоб пептизувати весь коагулят. Якщо ж осаду взяти дуже багато, то пептизатор розподіляється між частинками коагуляту, і його перестає вистачати для пептизації навіть невеликої кількості осаду. Ця закономірність називається „правилом осаду” *Вольфганга Оствальда*.

3.4. Емульсії

Як відомо, емульсії поділяються на прямі і зворотні (обернені), тобто на емульсії типу „масло у воді” і „вода в маслі”. Іноді їх називають емульсіями „першого роду” і „другого роду”. Існують і особливі типи емульсій, наприклад, емульсії ртуті або галію у воді.

На практиці часто виникає необхідність визначити, до якого типу емульсій (до прямих або до зворотних) належить дана емульсія. Для цього існує ряд спеціальних прийомів:

- розбавлення водою і рідкими вуглеводнями: прямі емульсії змішуються з водою, але не змішуються з маслами, і навпаки;
- проба „на дотик”: зворотні емульсії на дотик маслянисті;
- вимірювання електричної провідності: оскільки в прямих емульсіях безперервною фазою є вода, вони проводять струм набагато краще, ніж зворотні емульсії;
- підфарбування органічної фази маслорозчинним барвником, зовсім нерозчинним у воді. До таких барвників відноситься судан III, що має червоний колір:



Розглядаючи під мікроскопом краплю рідини, можна в разі прямої емульсії побачити забарвлені крапельки органічної фази на безбарвному водному фоні; у разі оберненої емульсії картина буде протилежною. Іноді застосовують барвники, що практично не розчиняються в масляній фазі, але розчинні у воді (наприклад, кристалвіолет, метиленовий синій, метилоранж та ін.).

Емульсії належать до ліофобних систем, і без стабілізаторів нестійкі. Стабілізаторами (*емульгаторами*) звичайно служать поверхнево-активні речовини, наприклад, олеат натрію ($C_{17}H_{33}COONa$). Відповідно до правила зрівнювання полярності фаз Ребіндера, стабілізатори адсорбуються на поверхні поділу двох рідких фаз, знижуючи значення σ на межі поділу. При цьому вуглеводневі радикали ПАР орієнтовані в масляну фазу, а гідрофільна частина – у воду. Схематичне зображення краплі стабілізованої емульсії, що наводиться на рис. 3.4, не передає істинних співвідношень розмірів молекули ПАР і краплі масла, оскільки емульсії належать до мікрогетерогенних або навіть до грубодисперсних систем, і розмір їх крапель у тисячі і більше разів перевищує розміри молекул ПАР.

Обернення емульсій

Обернення емульсій, тобто перетворення прямих емульсій на зворотні, відбувається у випадку, коли змінюється природа стабілізатора. Так, додавання солей кальцію або магнію до прямих емульсій, що стабілізовані олеатом натрію, призводить до утворення олеатів цих двовалентних металів. Останні солі у воді розчинні

гірше, ніж в масляній фазі. Це через ряд причин сприяє стабілізації обернених емульсій.

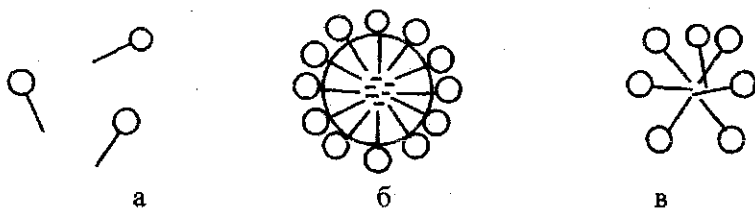


Рис. 3.4. Крапля емульсії типу м/в, яка стабілізована ПАР (а – мономері ПАР; б – крапля емульсії; в – міцела колоїдної ПАР)

Здатність ПАР до стабілізації переважно прямих або, навпаки, обернених емульсій характеризується так званими „числами ГЛБ” (*гідрофільно-ліпофільного балансу*). При ГЛБ 4-6 стабілізуються обернені емульсії, при ГЛБ 8-18 – прямі. Для додецилсульфату натрію ГЛБ = 40, для олеата натрію ГЛБ = 18, а для олеїнової кислоти ГЛБ = 1.

Існують емульсії, стабілізовані твердими стабілізаторами, у ролі яких можуть виступати колоїдні частинки золів або більш великі частинки, наприклад, сажі. Такі „броньовані” краплі масла утворюють так звані „емульсії Пікерінга”.

Білки та інші ВМС стабілізують емульсії так само, як і золі, – за рахунок ентропійного та інших чинників стійкості (див. тему 9). Велика кількість ПАР-стабілізатора може зробити емульсію термодинамічно стійкою ($\Delta G_{\text{дисп.}} < 0$), однак такі ліофільні системи вже переважно належать до міцелярних розчинів ПАР, що містять неполярну рідину (масло) в солубілізованому стані. Для них характерний набагато менший, ніж для звичайних емульсій, розмір частинок, тому вони називаються *мікроемульсіями*.

За *концентрацією дисперсної фази* емульсії поділяються на розбавлені, концентровані та висококонцентровані. У *розбавлених* емульсіях дисперсна фаза складає менше ніж 0,1 % від загального об'єму; за розмірами частинок дисперсної фази, за електрокінетичними властивостями і за характером коагуляції електролітами вони нагадують золі.

При вмісті дисперсної фази від 0,1 до 74 об. % емульсії (межа об'єму, що займається однаковими сферичними частинками при

найцільнішої упаковки) називають *концентрованими*, частинки таких дисперсій великі (не менше ніж 1 мікрон) і помітні у звичайний мікроскоп.

При вмісті дисперсної фази понад 74 об. % виникають *висококонцентровані* емульсії; у них відбувається деформування сферичних краплин дисперсної фази. Емульсії, що містять 95 % вуглеводнів, мають властивості драглів, їх можна різати ножем. Для їх приготування потрібна велика кількість ПАР-стабілізатора.

Емульсії звичайно є полідисперсними системами. Існують так звані *множинні* емульсії. Наприклад, усередині крапель масляної фази, диспергованої у воді, у свою чергу диспергованою є вода у вигляді ще більш дрібних крапельок.

Стабільність емульсій часто визначається шляхом вимірювання часу життя їх крапель за допомогою спеціальних приладів.

Якщо в рідині диспергована не інша рідина, а газ, то такі системи називаються *газовими емульсіями*. Висококонцентровані газові емульсії утворюють особливий, важливий з практичної точки зору тип дисперсних систем – *піни*.

3.5. Піни

Піни – це зв'язанодисперсні ліофобні концентровані системи типу Г/Р. Кратність піни – відношення загального об'єму піни до об'єму рідкого дисперсійного середовища – сягає іноді 10^3 . Для пін характерна полідисперсність; вони мікрогетерогенні, іноді їх зараховують і до грубодисперсних систем. Завдяки надлишку газової фази і здавленню бульбашки газової фази мають форму поліедричних комірок. Піни мають щільниковоподібну структуру. На одному рідкому ребрі комірки сходяться 3 плівки під кутом 120° , а в одній точці можуть сходитися лише 4 ребра.

Піни не можна отримати шляхом самодовільного диспергування. Стабілізація здійснюється за допомогою ПАР – піноутворювачів, без яких піни не існують. Стійкість піни характеризується часом її існування.

Як піногасники використовуються аміловий, октиловий, циклогексилловий спирти, складні ефіри – протипінні речовини, що витискають піноутворювачі з поверхні поділу рідина–газ.

Піни мають широке практичне застосування. Так, при гасінні пожеж піна, що містить CO_2 , перешкоджає доступу повітря, що

містить кисень. Піни застосовуються також у флотації (так звана „пінна флотація“).

Лабораторна робота № 3 ОДЕРЖАННЯ ГІДРОФОБНИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Мета роботи: ознайомлення з методами одержання дисперсних систем і вивчення деяких їх властивостей.

План роботи

1. Приготувати гідрозолі гідроксиду заліза (III), гексаціаноферату міді (II) і берлінської лазури методом хімічної конденсації.
2. Приготувати гідрозоль берлінської лазури методом пептизації.
3. Приготувати гідрозолі каніфолі та сірки методом фізичної конденсації.
4. Визначити знак заряду колоїдних частинок.
5. Приготувати пряму і обернену емульсії та визначити тип емульсії.

Порядок виконання роботи

Хімічна конденсація

1. *Реакція гідролізу.* Золь гідроксиду заліза (III). До 100 мл киплячої дистильованої води додають кілька крапель насиченого розчину FeCl_3 . При цьому енергійно відбувається гідроліз іонів тривалентного заліза та утворюються молекули гідроксиду заліза (III), що конденсуються в колоїдні частинки. Виникає золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вишнево-червоного кольору. Знак заряду колоїдних частинок визначають методом капілярного аналізу.

2. *Реакція обміну.* Золь гексаціаноферату міді (II). Приблизно 10-12 крапель 20 %-ного розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ розбавляють до 100 мл дистильованою водою і додають 3-5 крапель розчину CuSO_4 при збовтуванні. Утворюється червоно-бурий золь $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

3. *Вплив концентрації на дисперсність системи.* Істотний вплив концентрації реагуючих розчинів на характер систем, що виникають, можна продемонструвати на прикладі реакції жовтої кров'яної солі, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, з хлоридом заліза (III), що приводить до утворення берлінської лазури. При низьких концентраціях реагуючих речовин утворюються золі, при середніх – осаді, а при високих концентраціях – гелі.

3а. Золь берлінської лазурі. 10-12 крапель 20 %-го розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ розбавляють водою до 100 мл. До розбавленого розчину додають при збовтуванні краплю насиченого розчину $FeCl_3$. Утворюється синій прозорий золь берлінської лазурі. Знак заряду колоїдних частинок визначають методом капілярного аналізу.

3б. Осад берлінської лазурі. 1 мл 20 %-го розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ розбавляють водою до 50 мл і додають 3-4 краплі насиченого розчину $FeCl_3$. Утворюється осад, який нездатний до переходу в золь при перемішуванні.

3в. Паста (гель) берлінської лазурі. До 5 крапель насиченого розчину $FeCl_3$ додають 5 крапель 20 %-го розчину $K_4[Fe(CN)_6]$, при цьому утворюється синя паста. Після розмішування пасту скляною паличкою і перенесення її в склянку з великою кількістю води відбувається часткове розчинення з утворенням золю. Останнє явище являє собою пептизацію.

Пептизація

Приготування гідрозолю берлінської лазурі за допомогою пептизації. 1,5 мл 20 %-го розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ розбавляють водою до 100 мл; до цього розчину додають 10-12 крапель насиченого розчину $FeCl_3$. Осад берлінської лазурі, що випав, переносять на фільтр; промивають водою і заливають на фільтрі розчином щавлевої кислоти з концентрацією 0,05 моль/л. Осад пептизується щавлевою кислотою, і через фільтр проходить синій золь берлінської лазурі.

Фізична конденсація (заміна розчинника)

1. Золь каніфолі. До 50 мл дистильованої води додають при збовтуванні 2-4 краплі розчину каніфолі в етиловому спирті. Утворюється гідрозоль каніфолі з негативно зарядженими колоїдними частинками.

2. Золь сірки. До 50 мл дистильованої води додають при збовтуванні 4-5 мл насиченого розчину сірки в етиловому спирті. Утворюється голубуватий (у світлі, що проходить, – жовтуватий) гідрозоль сірки з негативно зарядженими колоїдними частинками.

Для отриманих гідрозолів за допомогою спеціального приладу спостерігають ефект Гіндела.

Примітка. Додавши декілька крапель одеколону або духів до 50-100 мл води, можна легко отримати гідрозоль ефірних масел.

*Визначення знака заряду колоїдних частинок (гранул)
методом капілярного аналізу*

Знак заряду колоїдних частинок (гранул) забарвлених золів можна визначити методом капілярного аналізу, використовуючи залежність їх адсорбції від знака заряду поверхні адсорбенту. Як заряджена поверхня може бути використана поверхня капілярів фільтрувального паперу. При зануренні смужки фільтрувального паперу у воду целюлозні стінки капілярів заряджаються негативно (через дисоціацію гідроксильних груп целюлози), а в прилеглій до них воді накопичуються позитивно заряджені іони водню. Вода добре змочує целюлозу і в капілярах паперу утворює угнутий меніск. У результаті за рахунок сил поверхневого натягу виникає „ефект капілярного підняття” – вода підіймається по капілярах паперу.

Якщо у воді знаходяться негативно заряджені колоїдні частинки, то вони будуть відштовхуватися від однойменню зарядженої поверхні паперу і підійматися разом з водою. Якщо ж колоїдні частинки заряджені позитивно, то вони будуть притягуватися протилежно зарядженою поверхнею паперу і залишатися на ній.

По 10 мл забарвлених золів гідроксиду заліза (Ш) і берлінської лазурі наливають у маленькі склянки і опускають у них по однаковій вузькій смужці фільтрувального паперу. Верхній кінець смужок прикріплюють скріпками до скляної палички, закріпленої в лапці штатива. Через 3-5 хвилин зіставляють висоту підняття води і колоїдних частинок гідрозолів гідроксиду заліза і берлінської лазурі. Роблять висновок про заряд частинок цих золів.

Приготування і обертання емульсії

Наливають в одну пробірку 2 мл 2 %-го водного розчину олеату натрію, а в іншу – стільки ж дистильованої води. Після цього в кожному пробірку додають по 2 мл бензолу (або толуолу). Пробірки закривають пробками і збовтують до одержання однорідної емульсії. Після цього визначають, у якій з пробірок утворилася стійка емульсія.

Далі визначають тип емульсії, тобто з'ясовують, яка з рідин (вода або масло) утворює дисперсну фазу, а яка – дисперсійне середовище. Для цього невелику кількість емульсії наливають у пробірку, зверху насипають пучку маслорозчинного барвника судану III, закривають пробірку пробкою і струшують. Потім краплю забарвленої емульсії кладуть на предметне скло мікроскопа і визначають, що забарвлено:

крапельки емульсії або навколишня рідина (судан III нерозчинний у воді, але розчинний у бензолі і толуолі).

До емульсії, що залишилася в пробірці і містить емульгатор олеат натрію, підливають з бюретки 0,01 моль/л розчину CaCl_2 (або MgCl_2), збовтують і знову визначають тип емульсії за допомогою барвника.

Примітка. При одному з варіантів виконання роботи використовується бензол (або толуол), що вже містить барвник судан III.

Вказівки до оформлення роботи

1. Вказати мету роботи.
2. Написати рівняння реакцій одержання гідрозолів.
3. Спираючись на дані капілярного аналізу, зробити висновок про знак заряду колоїдних частинок (гранул) гідрозолів гідроксиду заліза (III) і берлінської лазури. Висушені смужки паперу прикласти до звіту.
4. Записати будову міцел досліджених гідрозолів. Вказати агрегат, ядро, гранулу.
5. На основі дослідів з суданом III пояснити, у якому випадку отримана пряма емульсія, а в якому – обернена. Дати кольорову зарисовку мікроскопічних спостережень.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ТЕМИ 3

1. Назвіть дві основні ознаки колоїдного стану речовини.
2. Що називається дисперсною фазою і дисперсійним середовищем?
3. Які способи класифікації дисперсних систем вам відомі?
4. Які дисперсні системи називаються ліофільними, а які – ліофобними?
5. Що таке золь? Скласти класифікуйте золі за всіма відомими Вам способами класифікації дисперсних систем.
6. Скласти класифікуйте емульсії за всіма відомими Вам способами класифікації дисперсних систем.
7. Наведіть приклади безструктурних і структурованих дисперсних систем.
8. Наведіть приклади типової ліофільної та типової ліофобної колоїдних систем, а також приклад ліофобної системи з деякими ознаками ліофільності.
9. Як відрізнити колоїдний розчин від істинного (молекулярного або іонного)?

10. Що таке ефект Тіндела?
11. Що Ви можете сказати про колігативні властивості колоїдних розчинів?
12. Дайте характеристику диспергаційних способів одержання дисперсних систем.
13. Що таке „ефект Ребіндера”?
14. Які основні типи хімічних реакцій застосовуються при конденсаційному одержанні гідрозолів? Наведіть приклади.
15. Які умови сприяють отриманню гідрозолів способом хімічної конденсації?
16. Зобразіть будову міцели якого-небудь гідрозолу. Вкажіть агрегат, ядро, гранулу, шар Штерна, дифузний шар протіонів.
17. Як за допомогою капілярного аналізу визначити знак заряду гранули золю?
18. Як порядок зливання розчинів реагентів при отриманні золю шляхом хімічної конденсації може вплинути на знак заряду гранули?
19. Чим пептизація відрізняється від диспергування? Як вибрати відповідний спосіб пептизації даного коагуляту?
20. Сформулюйте правило осаду Вольфганга Оствальда.
21. Які процеси відбуваються при пептизації берлінської лазурі щавлевою кислотою?
22. Яким шляхом здійснюється стабілізація емульсій за допомогою ПАР?
23. Які емульсії є прямими, а які зворотними (оберненими)?
24. Перерахуйте прийоми, за допомогою яких можна визначити тип емульсії.
25. Наведіть приклади одержання гідрозолів методом фізичної конденсації.
26. Запропонуйте метод одержання колоїдного розчину NaCl в ефірі.

Тема 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

4.1. Поглинання світла і закон Бугера

Деякі колоїдні розчини досить інтенсивно забарвлені. Наприклад, при товщині шару рідини 1 см присутність жовтого гідрозолу сульфиду арсену або червоного гідрозолу золота можна виявити візуально за їх забарвленням навіть при дуже сильному розведенні (одна частина As_2S_3 у $8 \cdot 10^5$ частин води і одна частина Au у $1 \cdot 10^8$ частин води). Однак існує багато безбарвних золів; у той же час істинні розчини безлічі речовин бувають інтенсивно забарвленими.

Як відрізнити синій істинний розчин мідного купоросу у воді від синього гідрозолу берлінської лазури? Чому „білі” безбарвні гідрозолі сірки і каніфолі при спостереженні збоку мають блакитний відтінок? Чи можна побачити окрему міцелу золю? Як помітити початкову стадію коагуляції золю – злипання первинних частинок? Як пояснити „мерехтіння” постарілого гідрозолу V_2O_5 і суспензії PbI_2 у воді, яке відбувається при перемішуванні розчину скляною паличкою?

Відповіді на ці та багато інших запитань можна отримати, вивчаючи оптичні властивості дисперсних систем. Ці властивості колоїдних систем використовуються для визначення концентрації, розмірів і форми частинок, молекулярних мас ВМС і мас міцел колоїдних ПАР, молекулярно-масового розподілу, для дослідження конформаційного стану, надмолекулярного структуроутворення і для багатьох інших цілей.

Теорія оптичних властивостей дисперсних систем і передусім розсіяння світла в сучасній фізиці розроблена досить глибоко. Однак виявлені кількісні співвідношення дуже складні, а труднощі, які виникають при описі властивостей грубодисперсних і висококонцентрованих систем, іноді і зовсім непереборні. Тому ми розглядаємо лише найпростіші випадки розсіяння світла „релеївськими” частинками, а також на якісному рівні охарактеризуємо інші, більш складні сторони проблеми.

Коли світло, що являє собою електромагнітні коливання, досягає дисперсної системи, то можливими є відбиття, що описується законами геометричної оптики, заломлення, а також пропущення, що супроводжується частковим поглинанням і розсіянням. Поглинання світла, при якому енергія світла перетворюється на теплову енергію, іноді називають *консумптивним*, а явища, при яких

частина енергії електромагнітних коливань знов випромінюється у вигляді електромагнітних коливань (шляхом розсіяння світла, флуоресценції, комбінаційного розсіяння світла), вважають *консервативним* поглинанням.

Як відомо з курсу фізики, тіло, що повністю поглинає падаюче на нього біле світло, виглядає чорним, що відбиває все світло – білим, а те, що пропускає всі проходять через нього промені – прозорим. Забарвлення того або іншого тіла пов'язане з вибірковою поглинанням світла з певними довжинами хвиль, унаслідок чого частина змішаного „білого” сонячного світла, що залишилася непоглинутою, є некомпенсованою; її наше око і сприймає як колір тіла.

У дисперсних системах спостерігаються обидва типи поглинання світла, причому найбільше значення мають консумптивне поглинання (далі просто „поглинання”) і розсіяння світла. Золі можуть бути як безбарвними (золі SiO_2 , сірки, каніфолі), так і забарвленими (золі берлінської лазури – синій, сульфід арсену – жовтий, сульфід сурми – оранжево-червоний), і разом з тим вони розсіюють світло.

Згідно з законом Бугера–Ламберта–Бера, інтенсивність світла, що пройшло через тонкий шар розчину товщиною l , дорівнює

$$I_{np} = I_0 e^{-kl} = I_0 \cdot 10^{-Ed}, \quad (4.1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого пучка монохроматичного світла; k – коефіцієнт ослаблення або показник поглинання світла; c – концентрація поглинаючих частинок.

Оптична густина розчину дорівнює:

$$A = \lg(I_0/I_{np}) = 0,4343 \ln(I_0/I_{np}) = 0,4343kl. \quad (4.2)$$

Останнім часом в спектроскопії замість терміна „оптична густина” прийнятий термін „оптичне поглинання світла” (absorbance), звідки і позначення „ A ”, замість прийнятого раніше „ D ”. Величину A називають також *екстинкцією*, а E (іноді і k) – *коефіцієнтом екстинкції*.

Якщо ослаблення світла відбувається за рахунок розсіяння світла, а розчин досить розбавлений (частинки оптично не взаємодіють і не відбувається багаторазового розсіяння), то в співвідношенні (4.1) коефіцієнт k замінюється на коефіцієнт τ , який називається *показником розсіяння*, або *мутністю*:

$$I_{np} = I_0 e^{-\tau l} \quad (4.3)$$

Якщо ж має місце і поглинання, і розсіяння падаючого світла, то при зазначених вище умовах справедливе співвідношення:

$$I_{np} = I_0 e^{-(k+\tau)l} \quad (4.4)$$

Розмірність коефіцієнтів k і τ – довжина⁻¹. Параметр k (або τ чи $k + \tau$) можна визначити як величину, зворотну значенню товщини поглинаючого шару, на якій первинна інтенсивність світла зменшується в e разів (тобто в 2,718... разів).

Оптичні властивості колоїдних об'єктів визначаються основними ознаками колоїдного стану – гетерогенністю і дисперсністю. У даному розділі ми даємо спрощений виклад матеріалу, що стосується поглинання і розсіяння світла, з метою дати загальні елементарні уявлення про ці явища в дисперсних системах і про їх використання для дослідження даних систем. Більш ґрунтовний виклад теорії розсіяння світла можна знайти в спеціальній фізичній літературі.

4.2. Розсіяння світла колоїдними системами

Явище розсіяння світла, або *опалесценції*, було виявлено на гідрозолях золота ще М. Фарадеєм у 1857 р., і далі досліджувалося Дж. Тінделом (1868 р.), який встановив, що при спостереженні збоку колоїдних розчинів, освітлених у темряві проєкційним ліхтарем, виникає мутна світлова смуга, названа згодом „конусом Тіндела”. Цьому ж явищу зобов'язаний своїм походженням каламутний зовнішній вигляд колоїдних розчинів. Термін „опалесценція” походить від слова *opalus* – латинської назви мінерала опал, що має молочно-блакитний або жовтувато-білий колір.

Це явище характерне саме для колоїдних розчинів; отже, за наявності конуса Тіндела можна відрізнити, наприклад, синій гідрозоль берлінської лазурі, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, від схоже забарвленого синього розчину мідного купоросу, $CuSO_4$.

Якщо світло не розсіяне, то світловий промінь збоку не видний. Середовище, яке не розсіює світла, називається *оптично порожнім*. Однак на практиці оптично порожніх середовищ не існує. Будь-яка рідина і навіть газ можуть розсіювати світло за рахунок флуктуацій густини або концентрації, не кажучи вже про розсіяння за рахунок

випадкових забруднень, наприклад, найдрібніших порошків. Світло, розсіяне малими частинками, поширюється в різні боки від них, ніби збільшуючи їх розміри.

Пройдення світлового променя через матеріальне середовище призводить до поляризації атомів і молекул: електромагнітна хвиля спричиняє зміщення зарядів в атомах і молекулах. Під дією вектора електричної напруженості, \vec{E} , світлової хвилі виникає поляризація середовища, і молекули набувають змінний дипольний момент. Поляризація виникає з частотою, яка дорівнює частоті падаючого світла. Відповідно до електромагнітної теорії, такий диполь сам є джерелом нового випромінювання з такою ж частотою.

В однорідному середовищі інтерференція повторних хвиль призводить, згідно з принципом Гюйгенса-Френеля, до поширення світла тільки в первинному напрямі. У неоднорідному середовищі, що містить частинки дисперсної фази або інші неоднорідності (наприклад, макромолекули), що поляризуються інакше, ніж молекули середовища, не виникає повного гасіння. Кожна частинка поводить себе як самостійне джерело світла, унаслідок чого виникає дифракція світла.

Розмір „істинно-колоїдних” частинок (1-100 нм) значно менший, ніж довжина хвилі видимого світла ($\lambda = 400-750$ нм). При проходженні світла через дисперсну систему, дисперговані частинки якої малі в порівнянні з λ , виникає помітне розсіяння світла в бічних напрямках. Великі частинки грубодисперсних систем розсіюють світло меншою мірою, але можуть помітно його відбивати („бліскітки” при проходженні сонячного променя через заповнене повітря в темній кімнаті). При цьому світло з різними довжинами хвиль „розсіюється” (а фактично відбивається) однаково за законами геометричної оптики. Розсіяння ж світла найбільше саме для „істинно-колоїдного” діапазону розмірів часток. Навіть якщо падаюче світло неполяризоване, то розсіяне все одно буде поляризованим.

Якщо падаюче світло монохроматичне, то і розсіяне світло також монохроматичне з тією ж довжиною хвилі. У цьому проявляється „пружність” розсіяння світла, і цим воно відрізняється від двох інших, згадуваних вище видів консервативного поглинання (біля 0,1 % розсіяного світла має, проте, іншу довжину хвилі внаслідок комбінаційного розсіяння, що тут не розглядається). Зовні

опалесценція може нагадувати флуоресценцію. Поляризованість розсіяного світла є важливою його особливістю, але іноді і флуоресцентне світло поляризоване, тому за поляризацією ці два явища розрізнити не можна. Розрізнити їх можна, використовуючи, як запропоновано М. П. Песковим, світлофільтри. Річ утім, що флуоресценція – це процес, пов'язаний з внутрішньомолекулярними явищами. Поглинаючи світло в певній області спектра, молекули можуть, нарівні з консумптивним поглинанням, випромінювати частину придбанної енергії у вигляді світла в іншій (зсунутій у червону область) частині спектра. Таке вибіркове поглинання і випромінювання відображає квантованість енергії внутрішніх електронних станів у молекулах. Можна підібрати світлофільтр, який відсікає світло, що викликало флуоресценцію. Якщо ж в основі явища лежить опалесценція, то свічення розчину не можна погасити ніякими світлофільтрами. Крім того, якщо падаюче світло монохроматичне, то розсіяне світло буде мати ту ж довжину хвилі, а для флуоресценції, згідно із законом Стокса, довжина хвилі максимуму, $\lambda_{\text{макс}}$, буде більшою, ніж у спектрі поглинання.

Щоб закон Бутера (4.1) записати для інтенсивності розсіяного світла, $I_{\text{роз}}$, подамо $I_{\text{пр}}$ як різницю $I_{\text{пр}} = I_0 - I_{\text{роз}}$. Тоді:

$$I_{\text{пр}}/I_0 = 1 - (I_{\text{роз}}/I_0). \quad (4.5)$$

Оскільки $\ln(I_{\text{пр}}/I_0) = -d$, а розсіюється незначна частина первинної інтенсивності ($I_{\text{роз}} \ll I_0$), то з розкладання функції у ряд випливає:

$$\ln [1 - (I_{\text{роз}}/I_0)] \cong - (I_{\text{роз}}/I_0), \quad (4.6)$$

$$I_{\text{роз}} = I_0 \cdot d. \quad (4.7)$$

Релей у 1889-1894 рр. розробив теорію розсіяння монохроматичного світла для невеликого об'єму розбавленої дисперсної системи, утвореної малими сферичними оптично ізотропними непровідними частинками безбарвної речовини. Такі частинки прийнято називати „релейськими”.

Умова оптичної ізотропності частинок необхідна, щоб вектор поляризації був паралельний вектору електричної напруженості первинної хвилі. Припущення про малість розмірів необхідне, щоб можна було вважати однаковою напруженість електромагнітного поля в будь-якій точці об'єму, зайнятого частинкою. Теорія

справедлива для частинок з радіусом, r , пов'язаним з довжиною хвилі світла, λ , співвідношенням:

$$2\pi r < 0,3\lambda \quad (4.8)$$

Оскільки у видимій області $\lambda = 400-750$ нм, то необхідно, щоб виконувалася умова: $r < 20-40$ нм. Умова розбавленості дисперсної системи і малого об'єму необхідна, щоб можна було нехтувати вторинним розсіянням і знайти вираз для інтенсивності світла, розсіяного однією частинкою, а потім помножити на число частинок в об'ємі (на частинкову концентрацію, ν) і таким чином визначити загальну інтенсивність розсіяного світла.

З теорії Релея випливає, що мутність дорівнює:

$$\tau = \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda^4} \nu \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 = \frac{24\pi^3 V}{\lambda^4} c_v \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (4.9)$$

де c_v — об'ємна частка розсіюючої дисперсної фази; n_1 і n_2 — показники заломлення дисперсійного середовища і дисперсної фази відповідно; величина n для речовин, молекули яких не мають постійного дипольного моменту, пов'язана з діелектричною проникністю співвідношенням $n^2 \approx \epsilon$; V — об'єм частинки.

Проаналізуємо тепер рівняння Релея (4.9), розглянувши роль різних параметрів, що містяться в ньому, у формуванні значення τ .

1. *Показник заломлення.* Чим сильніша відмінність n_1 від n_0 , тим більша мутність і сильніше розсіяння світла, і навпаки при інших рівних умовах. Наприклад, емульсія гліцерину в CCl_4 , стабілізована олеатом натрію, прозора, оскільки $n_1 \approx n_0$. В емульсії суміші ефірних масел (5 об. %) у воді, що містить 80 % цукру (2 частини інвертованого цукру і 1 частина сахарози), з желатиною або гуміарабіком як емульгатором, при 25 °С $n_0 = n_1$. У межах ± 5 °С значення n майже не змінюються, але за цими межами емульсія стає мутною. Додавання деяких речовин, наприклад, солей, змінює значення n_0 і спричиняє розсіяння світла в тих емульсіях, де воно спочатку не спостерігалось.

Водні розчини ВМС і міцели колоїдних ПАР слабо розсіюють світло, оскільки вони сильно гідратовані, унаслідок чого знов-таки $n_1 \approx n_0$ (на відміну від типових золів). Узагалі, частинки дисперсної фази, для яких

виконується співвідношення:

$$\left| \frac{n_1}{n_0} - 1 \right| \ll 1, \quad (4.10)$$

прийнято називати „оптично м'якими”.

2. *Довжина хвилі.* У знаменнику виразу для τ значення λ подано в четвертому степені. Таким чином, монохроматичне світло з $\lambda = 400$ нм буде при інших рівних умовах розсіюватися в 12 разів сильніше, ніж світло з $\lambda = 750$ нм. Сонячне світло, у якому ми бачимо предмети, що нас оточують, є, як відомо, змішаним. Це „біле” світло може бути розкладене в призмі на складові (λ від ≈ 750 нм до 400 нм). Тому внаслідок розсіяння світла синьо-фіолетова частина спектра розсіюється набагато більше, ніж червона, ізвідси блакитний відтінок безбарвних золів сірки, каніфолі, мастики, хлориду срібла при спостереженні збоку. У проходячому ж світлі ці колоїдні розчини мають жовто-червоний або оранжево-червоний відтінок, оскільки після вилучення синьо-фіолетової складової змішаного білого світла його жовто-червона складова стає некомпенсованою.

Блакитний колір має тютюновий дим, а також деякі більш грубодисперсні системи: гас і зняте молоко. Колір неба пов'язаний з неоднорідністю атмосфери. Головною причиною блакитного кольору неба є розсіяння світла на флуктуаціях густини в атмосфері. Інтенсивність світла, розсіяного одиницею об'єму, невелика, але в дуже товстих шарах вона стає помітною.

Під час сходу і заходу Сонце знаходиться низько над горизонтом, і ми бачимо в основному сонячне світло, що пройшло через товстий шар атмосфери; отже, він збагачений червоними променями, що найменше розсіялися. Розсіяння цих променів хмарами створює звичну нам червонувату картину сходу і заходу. У міру того, як Сонце сідає, ефект стає все помітнішим, і останній промінь забарвлений уже в темно-червоний колір.

Якби у Землі не було атмосфери, то Сонце ми бачили б навіть опівдні на чорному фоні; з Космосу космонавтам видно блакитний ореол Землі і чорне небо.

З урахуванням сказаного стає зрозумілим, чому для світломаскування застосовуються сині лампи, а для сигналізації

червоні, світло яких, як і заборонне червоне світло світлофорів, добре видне крізь туман у негоду.

3. *Концентрація*. При однакових об'ємах частинок і значеннях інших параметрів τ у стільки ж разів більше, у скільки разів вище v або c ; ці співвідношення використовуються у відповідних вимірюваннях. Однак у концентрованих колоїдних розчинах порушуються умови, прийняті при виведенні рівняння Релея. Тут уже можлива інтерференція, а, крім того, розсіяне однією частинкою світло може знову розсіюватися на іншій частинці. Наприклад, при проходженні сонячного світла через товсту хмару на багато крапельок води взагалі не падає пряме сонячне світло, а лише світло, розсіяне іншими крапельками. Коли інтенсивність розсіяного світла пропорційна числу частинок, то має місце однократне розсіяння, а коли не пропорційна, то це – наслідок багаторазового розсіяння. Воно виникає в принципі за тими ж законами, що і однократне, але розрахунки тут ще складніші.

4. *Розміри частинок*. Зменшення розмірів частинок послаблює мутність. Істинні розчини (з молекулярним ступенем дисперсності) практично не розсіюють видиме або ультрафіолетове світло; у чистих рідинах і в істинних розчинах розсіяння світла неістотне і реєструється лише спеціальними приладами. Однак вони можуть розсіювати рентгенівські промені з $\lambda = 0,04-0,06$ нм.

Оскільки $I_{\text{роз}}$ пропорційна об'єму частинки, а $V = (4/3)\pi r^3$, то $I_{\text{роз}}$ пропорційна r^6 . Таким чином, якщо при інших рівних умовах, у тому числі при незмінній частинковій концентрації, лінійний розмір частинок збільшується, скажімо, у два або в три рази, то мутність колоїдного розчину зростає в 64 і в 729 разів відповідно. Тому, хоча при коагуляції зоря число частинок в одиниці об'єму і знижується, але ефект збільшення у багато разів перевищує ефект зниження концентрації, і мутність системи різко зростає, що і використовується для реєстрації коагуляції навіть візуальним способом. Зростає мутність і при ізотермічній перегонці (ефект Кельвіна).

Зі зростанням r значення τ продовжують збільшуватися, хоч формула Релея виправдовується лише до $r \approx 0,05 \lambda$. Однак при великих r значення τ знову зменшуються – типова для багатьох дисперсій картина показана на рис. 4.1.

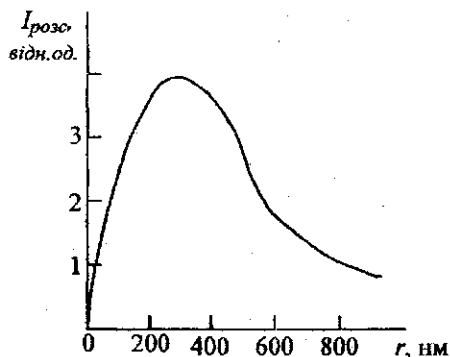


Рис.4.1. Залежність розсіяння світла від розміру частинок

Причина зниження τ полягає в тому, що для різних молекул однієї й тієї ж частинки дисперсної фази поляризація відбувається під впливом різних значень вектора \vec{E} , і τ вже не пропорційна V . Для світла у видимій області максимум розсіяння світла припадає на частинки розміром $240 \text{ нм} \leq d \leq 450 \text{ нм}$; однак для деяких дисперсних систем, наприклад, для суспензії BaSO_4 , максимальне розсіяння світла спостерігається при d від 500 до 1000 нм.

Загальна теорія розсіяння світла була дана Г. Мі в 1908 р. і у подальшому удосконалювалася. Вона справедлива для сферичних частинок будь-якого розміру, а також для електропровідних і забарвлених (що поглинають ще і консумптивно) частинок. У подальшому Р. Ганс розвинув теорію для частинок будь-якої форми. Залежності, що витікають з теорії Ганса, дуже складні, але для релеївських частинок співпадають з виведеними Релеєм.

Теорія Мі дозволяє інтерпретувати й оптичні ефекти, що виникають при проходженні світла через золі металів. Тут металеве відбивання і консумптивне поглинання світла звичайно переважають над розсіянням світла. Забарвлені золі неметалів є проміжним випадком між забарвленими золями металів і „білими” золями неметалів.

У той час як для релеївських частинок величина τ пропорційна λ^{-4} і для поглинання світла можна записати:

$$A = \lg(I_0/I_{np}) = 0,4343 \cdot l \cdot K (V^2 \lambda^{-4}), \quad (4.11)$$

де K – константа (див. рівняння (4.9)), то для більш великих частинок закон Релея не виправдовується, і для A при фіксованих значеннях l , ν і V справедливе рівняння У. Хеллера:

$$A = \text{const} \cdot \lambda^{-n}, \quad (4.12)$$

причому показник степеня при λ уже не дорівнює 4, а поступово знижується. Для випадку сильної відмінності n_0 і n_1 залежність n від розміру часток приблизно відображає рис.4.2. Коли $n = 0$, то $\lambda^n = 1$, і розсіяння від довжини хвилі не залежить, що відповідає відбитку світла.

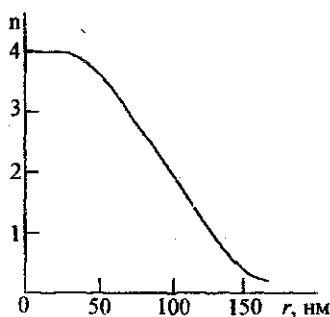


Рис. 4.2. Залежність n від r

4.3. Ультрамiкроскопiя i нефелометрiя

Колоїдні частинки неможливо виявити під звичайним мікроскопом. Роздільовальна спроможність останнього досягає $2 \cdot 10^2$ м і лише дещо поліпшується за допомогою спеціальних засобів. Відомо, що саме колоїдному ступеню дисперсності відповідає максимум розсіяння світла. Ідея методу, що отримав назву *ультрамiкроскопiї*, заснована на тому, що ореол розсіяного світла більше самої розсіюючої колоїдної частинки і помітний, коли самої частинки не видно. Таким чином, в ультрамiкроскопiї ефект Тіндела можна спостерігати для кожної окремої частинки на темному фоні за допомогою звичайного мікроскопа при боковому освітленні, реєструючи не саму частинку, а її „відблиск”. Перший ультрамiкроскоп був сконструйований в 1903 р. Г. Зідентопфом і Р. Зігмонді. Проте ще М. В. Ломоносов спостерігав колоїдні частинки на темному фоні по їх розсіянню світла з використанням

сфокусованого світла. За допомогою ультрамікроскопа Ж. Перрен і Т. Сведберг провели свої класичні дослідження седиментаційно-дифузійної рівноваги.

Частинки золів видно в ультрамікроскопі у вигляді системи світлових точок або системи дифракційних кілець. Таким чином вдається спостерігати частинки розмірами від 1 до 3 нм, причому уявлення про розміри частинки отримують не на основі форми або величини світлової точки, а на основі її яскравості.

Збільшення є максимальним для золів металів; для неметалічних частинок роздільовальна спроможність не перевищує ≈ 10 нм.

На рис. 4.3 і 4.4 наведені схеми двох варіантів приладу: щільний ультрамікроскоп і конденсор темного поля. При дослідженні дисперсних систем виділяють певний оптичний об'єм, φ , у якому підраховують число частинок, N ; звідси частинкова концентрація (ν) дорівнює N/φ . Якщо масова концентрація дорівнює c , то об'єм однієї частинки дисперсної фази з густиною ρ дорівнює:

$$V = \frac{c}{\nu\rho} \quad (4.13)$$

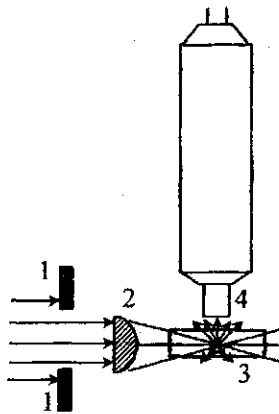


Рис. 4.3. Схема щільного ультрамікроскопа: 1 – щільна діафрагма; 2 – фокусуюча лінза; 3 – кошта; 4 – об'єктив мікроскопа

Якщо в системі, що досліджується, виникає коагуляція, то можна таким чином слідкувати за зменшенням з часом значення N і виявити агрегацію „дервинних” частинок.

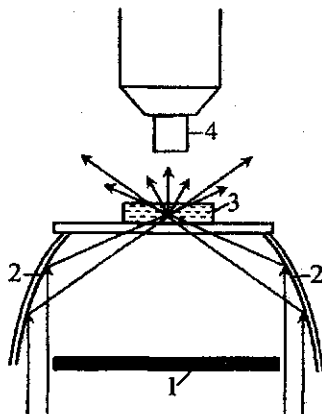


Рис. 4.4. Схема конденсора темного поля: 1 – центральна діафрагма; 2 – плоско-опуклі лінзи; 3 – кювета; 4 – мікроскоп

Б. В. Дерягін і Г. Я. Власенко сконструювали потоковий ультрамікроскоп, у якому аерозоль або гідрозоль протікає через спеціальну кювету в напрямі осі мікроскопа при бічному освітленні. При зменшенні яскравості освітлення дрібні частинки перестають реєструватися, що дозволяє будувати криві розподілу частинок у полідисперсній системі за розмірами.

Термін *нефелометрія* походить від грецького слова νεφος „хмара”. За цим методом вимірюється інтенсивність світла, розсіяного дисперсною системою. Однак вимірювання абсолютних значень $I_{\text{роз}}$ складні, і на практиці частіше використовуються прості прилади – нефелометри. На рис. 4.5 зображена схема візуального нефелометра Кляйнмана. У цьому варіанті вимірювань домагаються однакової освітленості обох половин окуляра, підіймаючи і опускаючи екрани біля кювет.

Для систем, що підпорядковуються рівнянням Релея (4.9), можна вирішити дві задачі, порівнюючи колоїдний розчин, що досліджується, зі стандартним: визначити концентрацію дисперсної фази, якщо розміри частинок однакові, і визначити розміри частинок, якщо однакові концентрації частинок в обох розчинах. Коли інтенсивність світла, розсіяного розчином, який досліджується, і стандартним розчином, співпадають, то можна вважати, що

$$I_0 \cdot \text{const} \cdot V_{\text{станд}} \cdot c_{\text{станд}} = I_0 \cdot \text{const} \cdot V_x \cdot c_x, \quad (4.14)$$

звідки при $V_x = V_{\text{станд}}$:

$$c_x = c_{\text{станд}} \frac{h_{\text{станд}}}{h_x} \quad (4.15)$$

де h – висота відкритої частини кювети, а при $c_x = c_{\text{станд}}$:

$$V_x = V_{\text{станд}} \frac{h_{\text{станд}}}{h_x} \quad (4.16)$$

Такий підхід може бути застосований лише до монодисперсних систем.

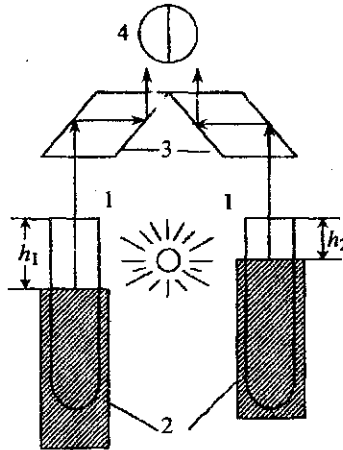


Рис. 4.5. Схема нефелометра: 1 – пробірочки із золями; 2 – скрани; 3 – призми; 4 – окуляр

При нефелометричних дослідженнях концентрованих розчинів помилки може вносити вторинне розсіювання; при роботі з дуже розбавленими системами необхідне ретельне видалення пилу і урахування розсіювання на флуктуаціях густини.

Оскільки інтенсивність розсіяного світла пропорційна частинковій концентрації в умовах постійних значень V і n_1 , нефелометрія досить ефективна при визначенні мікрокількостей білків. За допомогою нефелометрії можна розпізнавати навіть досить розбавлені дисперсні системи; так, мутність золю As_2S_3 помітна при концентрації $\approx 10^{-3} \%$, а золю Au – навіть до $10^{-5} \%$.

Потрібно зазначити, що розсіяння світла може спостерігатися при спектрофотометричних дослідженнях навіть і тоді, коли розчин не є колоїдним. Це явище, яке може спотворювати результати (особливо при великих значеннях A), викликане перш за все наявністю пилу в спектрофотометрах.

4.4. Турбідиметрія і спектр мутності

Термін turbidity в англійській мові означає „помутніння, каламутність”. Відповідно до прийнятої умови, під *турбідиметрією* розуміють методи, засновані на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло через мутну систему (I_{np} у рівняннях (4.1), (4.3), (4.4)), у той час як у методі нефелометрії вимірюється інтенсивність розсіяного світла ($I_{роз}$). Конструкції відповідних приладів у найпростішому візуальному варіанті мало відрізняються (схема турбідиметра наведена на рис. 4.6).

Зовні метод турбідиметрії безбарвних мутних колоїдних розчинів виглядає як вимірювання поглинання світла консумітивно поглинаючих істинних розчинів. Значення мутності можна розрахувати із значень поглинання світла (оптичної густини), виміряних за допомогою стандартного спектрофотометра або фотоелектроколориметра:

$$\tau = \frac{2,303A}{l} \quad (4.17)$$

Дані про мутність, отримані як турбідиметрично, так і нефелометрично, використовуються для вирішення різних задач. Наприклад, мутність колоїдних розчинів $BaSO_4$ давно використовується в аналітичній практиці для визначення концентрації іонів барію або сульфату. У цих вимірюваннях порівнюють значення A досліджуваного розчину зі значеннями поглинання світла для серії стандартних розчинів, причому для стійкості до дисперсних систем додають стабілізатор.

Дуже важливим є метод спектра мутності, у якому характер залежності мутності від довжини хвилі сам по собі дає інформацію про розміри частинок. Вище вже було сказано про те, що для великих розсіюючих частинок рівняння Релея не виконується. Однак для обмеженої області довжин хвиль добре виконується рівняння, запропоноване А. Ангстремом у 1929 р.:

$$\tau = \text{const} \cdot \lambda^n, \lg \tau = \text{const}' - n \lg \lambda, \quad (4.18)$$

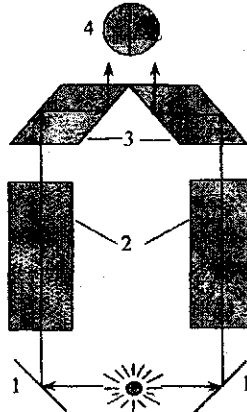


Рис. 4.6. Схема турбідиметра: 1 – дзеркала; 2 – кювети; 3 – призми; 4 – окуляр

з якого і випливає згадуване рівняння Хеллера ($A = \text{const} \cdot \lambda^{-n}$). Параметр n менший за 4 (при $n=4$ виникає співвідношення Релея) і залежить від розміру частинок дисперсної фази та від показників заломлення. Побудувавши за експериментальними даними залежності $\lg \tau$ (або $\lg A$) від $\lg \lambda$, можна пересвідчитися у виконанні співвідношення Ангстрема, а також визначити значення n . Маючи у своєму розпорядженні відомості про значення показників заломлення n_0 і n_1 , можна за спеціальними таблицями (складеними на основі теорії Мі) зрештою визначити розмір розсіюючих частинок (для полідисперсної системи середній розмір частинок) та їх концентрацію. Якщо параметр n у рівнянні (4.18) має значення не нижче за 2, то звичайно можна задовольнитися без даних про значення показника заломлення n_1 .

Метод спектра мутності дуже корисний при дослідженні так званих „погано визначених” дисперсних систем, відомості про які дуже важливі для атмосферної оптики, океанології, бактеріології та інших областей. Під „поганою визначеністю” дисперсних систем мається на увазі відсутність надійних попередніх даних про розміри, форму, чисельну концентрацію і показник заломлення. Метод спектра мутності дозволяє отримати відомості про властивості

(розподіл частинок за розмірами, концентрацією, показником заломлення) різноманітних дисперсій (наприклад, колоїдних ПАР, білків, ДНК, ліпосом, вірусів, мітохондрій).

Досить поширені різні варіанти турбідиметричного титрування. У ході турбідиметричного титрування вимірюється мутність системи, що досліджується. Наприклад, мутність розчину, що містить ВМС, може різко зростати за рахунок переходу макромолекул у малорозчинний колоїдно-дисперсний стан при додаванні осаджувача (осаджувальне титрування) або при зміні температури (температурне титрування). В останні роки осаджувальне турбідиметричне титрування набуло широкого застосування при дослідженні взаємодій поліелектролітів з колоїдними ПАР.

Титрування, у ході якого значення τ вимірюється не при одному значенні λ , а в широкому діапазоні довжин хвиль (тобто вимірюється спектр мутності), отримало назву *спектротурбідиметричного титрування*. Очевидно, такий варіант титрування дає більш цінну інформацію про зміни, що відбуваються в системі, яка досліджується.

4.5. Забарвлення золів металів

Поглинання світла колоїдними системами в загальному випадку виражається рівнянням (4.4) і залежить від двох факторів: від розсіяння світла і від консумптивного поглинання світла. Якщо останнє відсутнє, то вимірювання поглинання світла дозволяє одержати безпосередньо значення τ . Про подібні випадки в основному і йшла мова досі.

Усі методи дослідження, засновані на рівнянні Релея, до забарвлених золів потрібно застосовувати з обережністю, оскільки це рівняння справедливе тільки для частинок безбарвної речовини. Абсолютно непридатні рівняння Релея до електропровідних частинок, наприклад, до золів металів. Для таких систем максимум як консумптивного поглинання, так і розсіяння світла спостерігається при певних розмірах частинок і при певних довжинах хвиль.

Металеві золі звичайно дуже інтенсивно забарвлені. Світло викликає в провідникові електричні струми (струми Фуко), і світлова енергія перетворюється на теплову. Забарвлення золів сильно залежить від розміру частинок. Так, для золів золота:

r частинок, нм:	≈ 20	$\approx 40-50$
$\lambda_{\text{макс поглин}}$ нм:	≈ 530	$\approx 590-600$
колір:	червоний	синій

Для синіх золів золота поглинання нижче, а розсіяння сильніше, ніж для червоних золів. Максимальна інтенсивність вибіркового поглинання досягається при $r \approx 20-37$ нм: золь Au поглинає в 400 (!) разів сильніше, ніж барвник фуксин при тій же концентрації. Високодисперсні золі Au жовті, вони поглинають при 440-450 нм, як і розчин, що містить іони AuCl_4^- , що ілюструє безперервність переходу властивостей від колоїдно-дисперсних систем до молекулярно-дисперсних. Органозолі лужних металів дуже близькі за забарвленням до пари цих металів, і тут також можна простежити безперервний перехід від колоїдних розчинів до розчинів істинних.

Нарівні з поглинанням і розсіянням для золів металів характерне також відбиття світла (ефект металевого дзеркала).

„Рубінове скло”, яке М. В. Ломоносов отримав відновленням золота (III) в SiO_2 , являє собою твердий колоїдний розчин, причому вмісту Au усього приблизно 0,0001 % виявляється достатнім для придання склу яскравого забарвлення. Поглинанням і розсіянням світла диспергованими сполуками металів зумовлено також забарвлення багатьох коштовних каменів і самоцвітів. Димчастий кварц, аметист і сапфір являють собою дисперсії сполук Mn, Fe та інших металів у кварці. Забарвлення смарагду і рубіну зумовлене наявністю Cr_2O_3 , диспергованим в Al_2O_3 . Оптичні властивості рубінів використовуються в лазерній техніці.

4.6. Вплив орієнтації частинок на оптичні ефекти

Багато речовин є оптично анізотропними. Показники заломлення в деяких кристалах залежать від напрямку; у результаті падаючий промінь при виході з кристала роздвоюється. Це явище називається *подвійним (двоєким) променезаломленням*. Наприклад, спостереження точки через кристал ісландського шпату призводить до роздвоєння її зображення. Частинки дисперсної фази в колоїдних системах (золях, суспензіях) можуть являти собою маленький анізотропний кристалик.

З іншого боку, розсіяння світла несферичною (анізоетричною) частинкою сильно залежить від її орієнтації. Ефект виражений уже при пластинчастій формі частинок і особливо при паличкоподібній

(стержнеподібній). Якщо стержнеподібна частинка орієнтована перпендикулярно площині, утвореній падаючим променем і лінією спостереження, то розсіяння буде більш інтенсивним, ніж при орієнтації уздовж лінії спостереження. Анізотрія виявляється в мерехтінні, коли окремі частинки спостерігаються в ультрамікроскопії.

Оскільки в колоїдних розчинах частинки незалежно від своєї форми розташовуються в просторі хаотично, то розчини загалом оптично ізотропні, навіть якщо вони складаються з анізотропних і/або анізотричних частинок. При безладній орієнтації частинок дисперсної фази їх оптична анізотропія виявляється лише в тому випадку, якщо має місце анізотропія поляризованості – напрям диполя, індукованого в частинці, не співпадає з вектором падаючої світлової хвилі. Тоді при проходженні через систему поляризованого світла його розсіяння буде супроводжуватися частковою деполаризацією, але подвійного променезаломлення спостерігатися не буде.

Однак при накладанні зовнішніх полів такі колоїдні розчини можуть стати оптично анізотропними, оскільки відбувається орієнтація частинок у просторі, і для променів зі взаємно перпендикулярною поляризацією середні значення показників заломлення виявляються різними. У результаті різко змінюються умови розсіяння світла, виникає подвійне променезаломлення. Орієнтація може відбуватися при накладанні зовнішніх полів: електричного (ефект Керра), магнітного (ефект Котона–Мутона), а також акустичного. Крім того, подвійне променезаломлення анізотричних частинок виникає в потоці.

При течії золів, суспензій або розчинів ВМС анізотричні частинки або макромолекули орієнтуються в напрямі потоку (але не точно вздовж потоку, а під деяким кутом, що залежить від розміру частинок).

У грубих дисперсіях з пластинчатими частинками (суспензії PbI_2 , графіту, алюмінію) окремі частинки можна розрізнити за відбиттям падаючого на них світла. У золях з малими розмірами частинок при орієнтації ефект Тіндела сильно залежить від напрямку.

Пластинчаті частинки мають два вимірювання, а паличкоподібні – одне. У результаті течія впливає на ефект Тіндела сильніше у випадку паличкоподібних частинок. Спираючись на це, М. Дізельхорст і Г. Фройндліх ще в 1916 р. довели приблизно сферичний характер частинок червоного гідрозолу золота, гідрозолів срібла, платини і As_2S_3 , близький до пластинчатого –

синього гідрозолу золота і гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і паличкоподібний – золів V_2O_5 і барвника бензопурпурина.

Візуально подвійне променезаломлення виявляється в мерехтінні постарілого золу V_2O_5 при його течії або, наприклад, у мерехтінні суспензії, що містить пластинчаті частинки PbI_2 , при перемішуванні скляною паличкою. Макромолекулам ВМС властиво розпрямлятися в потоці під впливом градієнта швидкості (еластичне подвійне променезаломлення).

4.7. Електронна мікроскопія

Як вже було сказано, звичайні оптичні мікроскопи дають розділення не краще, ніж 10^{-7} м. З курсу фізики відомо, що найбільша роздільна здатність мікроскопа визначається за формулою:

$$d = \lambda / [2n \sin(\alpha / 2)], \quad (4.19)$$

де λ – довжина хвилі світла; n – показник заломлення середовища; α – кут між променями світла, що попадають в об'єктив від крайніх точок об'єкта, який розглядається. Отже, спостереження колоїдних частинок і макромолекул можливе лише з використанням електромагнітних коливань зі значеннями λ , у десятки тисяч разів меншими, ніж найкоротша хвиля видимої частини спектра.

Це реалізується при використанні замість світлового потоку пучка швидких електронів, отриманого в катодній трубці, з подальшим розгоном електричним полем. Як відомо, електрону відповідає хвиля:

$$\lambda = h/mu, \quad (4.20)$$

де h – стала Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); m – маса електрона ($9,04 \cdot 10^{-31}$ кг); u – швидкість електрона. У результаті значення λ становлять до 10^{-9} м, що дозволяє досягнути збільшення об'єкта приблизно в 10^5 разів. Причому, на відміну від ультрамікроскопії, тут можна дійсно спостерігати окремі частинки.

Трудність дослідження рідких середовищ полягає в тому, що для отримання зображення необхідний високий вакуум, чому заважає рідке дисперсійне середовище. Об'єкт повинен бути переведений у твердий стан і являти собою дуже тонкий шар. Для цього виготовляють „репліку” – краплю розчину наносять на дуже тонку

плівку (наприклад, колодієву) і випаровують розчинник. Однак видалення рідкого дисперсійного середовища певною мірою змінює стан частинок дисперсної фази в порівнянні з їх станом у розчинах.

Отримуючи електронні мікрофотографії зі збільшенням у десятки і сотні тисяч разів, можна, наприклад, зробити висновок про аморфний або кристалічний стан речовини в частинках золів, простежувати динаміку старіння золів. Деталі розміром 5 нм можна роздивитися на електронній мікрофотографії при збільшенні в 200 000 разів.

Лабораторна робота № 4 ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРУ ЧАСТИНОК ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ СПЕКТРУ МУТНОСТІ

Мета роботи: експериментальне визначення розмірів жирових частинок у молоці.

План роботи

1. Ознайомитися з роботою спектрофотометра (за інструкцією, що додається до приладу).
2. Приготувати розчин молока.
3. Виміряти оптичне поглинання A розчину молока при різних довжинах хвиль λ при кімнатній температурі.
4. Розрахувати мутність τ .
5. Побудувати залежність $\lg A = f(\lg \lambda)$ або $\lg \tau = f(\lg \lambda)$ і визначити величину n .
6. Розрахувати радіус частинок дисперсії.

Порядок виконання роботи

Для приготування розчину, який досліджується, суцільне молоко розбавляють у 400-500 разів. Для цього в мірну колбу місткістю 100 мл піпеткою відбирають 0,25 або 0,2 мл молока і доводять до мітки дистильованою водою. Оптичне поглинання розчину вимірюють на спектрофотометрі СФ-46 (вимірювання можна також провести за допомогою фотоелектроколориметра ФЕК-56М). Для вимірювань використовують кювети довжиною 1 см. В утримувач кювет кюветної камери вміщують дві кювети: одну з дистильованою водою, яку використовують як дисперсійне середовище, іншу – з розчином, який досліджується. Вимірювання проводять при

закритій кришці кюветної камери. Вимірюють оптичне поглинання в інтервалі довжин хвиль 400-600 нм з кроком 20 нм.

Результати заносять в таблицю.

Для кожної довжини хвилі λ знаходять значення мутності τ за співвідношенням

$$\tau = 2,303Al, \quad (4.21)$$

де l – товщина шару, яка дорівнює довжині кювети.

Результати заносять в таблицю 1.

Таблиця 1

λ , нм	$\lg \lambda$	A	$\lg A$	τ	$\lg \tau$

Будують графіки в координатах $\lg A = f(\lg \lambda)$ або $\lg \tau = f(\lg \lambda)$, які згідно з рівняннями

$$\lg A = \text{const}' - n \lg \lambda \quad \text{і} \quad \lg \tau = \text{const}'' - n \lg \lambda$$

є прямими лініями. За графіком або аналітично за методом найменших квадратів знаходять тангенс кута нахилу прямої, який за абсолютним значенням дорівнює коефіцієнту n у наведених рівняннях.

У діапазоні $2,2 < n < 4$ величина n не залежить від співвідношення показників заломлення дисперсійного середовища і дисперсної фази. У цьому випадку по таблиці 2 при відомому значенні n визначають параметр α , який пов'язаний з розміром частинки r , довжиною хвилі λ і показником заломлення серед n_0 співвідношенням

$$\alpha = 2\pi n_0 r / \lambda_{\text{ср}} \quad (4.22)$$

де $\lambda_{\text{ср}}$ – середнє значення довжин хвиль, яке розраховують як середнє геометричне значення максимальної і мінімальної довжин хвиль у вивченому інтервалі:

$$\lambda_{\text{ср}} = (\lambda_{\text{min}} \cdot \lambda_{\text{max}})^{1/2} \quad (4.23)$$

Звідки

$$r = \frac{\alpha \lambda_{\text{ср}}}{2\pi n_0} \quad (4.24)$$

Якщо $n < 2,2$, то на величину n впливає співвідношення показників заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища. У цьому випадку при відомих значеннях n та α визначають параметр ρ :

$$\rho = 2\alpha \left(\frac{n_\phi}{n_0} - 1 \right). \quad (4.25)$$

ρ пов'язаний із середнім розміром частинки r , $\lambda_{\text{ср}}$ і показниками заломлення дисперсійного середовища (n_0) і дисперсної фази (n_ϕ) співвідношенням:

$$\rho = \frac{4\pi r n_0}{\lambda_{\text{ср}}} \left(\frac{n_\phi}{n_0} - 1 \right). \quad (4.26)$$

Звідки

$$r = \frac{\rho \lambda_{\text{ср}}}{4\pi(n_\phi - n_0)}. \quad (4.27)$$

При кімнатній температурі показник заломлення частинок жиру в молоці та показник заломлення води дорівнюють відповідно 1,45 та 1,33.

Таблиця 2

n	α	n	α	n	α
3,341	1,0	2,428	2,8	2,090	4,6
3,056	1,2	2,297	3,0	2,064	4,8
2,766	1,4	2,217	3,2	2,049	5,0
2,531	1,6	2,200	3,4	2,045	5,2
2,409	1,8	2,214	3,6	2,046	5,4
2,422	2,0	2,218	3,8	2,036	5,6
2,512	2,2	2,196	4,0	2,007	5,8
2,575	2,4	2,158	4,2	1,969	6,0
2,543	2,6	2,121	4,6	1,944	6,2

Вказівки до оформлення роботи

1. Вказати мету роботи.
2. Скласти таблицю за результатами вимірювань і розрахунками.
3. Побудувати графіки залежності $\lg A = f(\lg \lambda)$ або $\lg r = f(\lg \lambda)$ і визначити величину n .
4. Розрахувати радіус частинок дисперсії.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ТЕМИ 4

1. Які оптичні явища спостерігаються при проходженні променя світла через дисперсну систему? Які методи дослідження дисперсних систем засновані на цих явищах?

2. Чим зумовлене світлорозсіювання в дисперсних системах і в істинних розчинах?
3. Які рівняння використовують для визначення характеристик розсіювання світла?
4. За допомогою яких параметрів можна кількісно охарактеризувати розсіювання світла в системі?
5. Які оптичні методи використовують для визначення розмірів частинок дисперсних систем?
6. Як за допомогою рівняння Релея можна розрахувати радіус сферичної частинки?
7. За яких умов застосовне рівняння Релея для опису оптичних властивостей золів?
8. Для яких систем характерне явище світлорозсіювання?
9. Які параметри дисперсних систем можна визначити за методом Дебая? Для яких дисперсних систем застосовне рівняння Дебая?
10. Які золі називають „білими”? Чому „білі” золі можуть мати голубуватий колір, а на просвіт виглядають червонуватими?
11. Який зв'язок існує між оптичною густиною та мутністю „білих” золів?
12. Як за методом електронної мікроскопії визначають розміри частинок дисперсної системи?
13. У чому полягають особливості методу ультрамікроскопії? Для дослідження яких дисперсних систем може бути застосований цей метод?
14. У чому полягає відмінність методів нефелометрії та турбідиметрії?
15. У чому полягають особливості оптичних властивостей золей металів? Чим відрізняються частинки червоного золу золота від синього?
16. Поясніть, чому небо в сонячний день виглядає блакитним, а в час заходу та сходу Сонця – червоним.

Тема 5. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

5.1. Броунівський рух і його молекулярно-кінетична природа

Видимий у мікроскоп рух частинок з високою дисперсністю одержав назву *броунівського руху* на честь англійського ботаніка Броуна, що виявив за допомогою мікроскопа безперервний рух дрібних частинок квіткового пилка, зважених у воді. Він встановив, що рух частинок не слабшає з часом, коливання і переміщення частинок прискорюються зі зменшенням їх розміру і підвищенням температури та не залежать від будь-якого зовнішнього механічного впливу. Наступними дослідженнями (Гуї, Екснер, Ейнштейн, Смолюховський, Сведберг, Перрен та ін.) було доведено, що це явище має *молекулярно-кінетичну природу*. На основі цих досліджень була створена теорія броунівського руху.

Встановлено, що рух дисперсних частинок є наслідком величезного числа хаотичних ударів, що наносяться молекулами середовища, які перебувають у безперервному *тепловому русі*. Якщо частинка має порівняно великий розмір (≥ 5 мкм), то кількість цих ударів велика, і відповідно до законів статистики результуючий імпульс дорівнює нулю. Тому рух такої частинки буде сприйматися як коливання відносно деякого центра. Крім того, частинки з великою масою мають значну інерційність і малочутливі до ударів молекул. На частинку з малим розміром і масою доводиться менше ударів, ніж на велику. Це підвищує ймовірність нерівномірного розподілу імпульсів, які частинка отримує з різних боків, і, як наслідок, вона здійснює коливальний, обертальний і поступальний рух. До цього ж веде і різниця в енергіях молекул, що зіштовхуються з частинкою. Таким чином, броунівський рух є наслідком теплового руху молекул дисперсійного середовища і відображенням законів статистики.

Теоретичне та експериментальне підтвердження теплової природи броунівського руху колоїдних частинок стало основою для фундаментального висновку про те, що ультрамікрогетерогенні системи повинні підпорядковуватися тим же законам молекулярно-кінетичної теорії, що й молекулярні системи (розчини, гази). Наприклад, середня кінетична енергія кожної частинки дорівнює

$$\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{m \bar{u}^2}{2}, \quad (5.1)$$

де m і \bar{u} – маса і середня швидкість руху частинки відповідно; T – температура; k_B – константа Больцмана.

Ейнштейн і Смолюховський для кількісного опису броунівського руху частинок увели поняття про *середньоквадратичний зсув частинки* $\bar{\Delta}$ за час τ , який визначають як середнє квадратичне значення проекції зміщення частинки на вісь x , паралельну вибраному напрямку, і знаходять за рівнянням:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{\sum \Delta_n^2}{n}, \quad (5.2)$$

де Δ_n – окремі проекції зміщення частинки на вісь x ; n – кількість проекцій, взятих для розрахунку.

Закон Ейнштейна–Смолюховського встановлює зв'язок між середнім зсувом частинок $\bar{\Delta}$ і коефіцієнтом дифузії D :

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau. \quad (5.3)$$

Якщо замість коефіцієнта дифузії підставити його значення у вигляді:

$$D = \frac{k_B T}{B} = \frac{RT}{N_A B}, \quad (5.4)$$

де B – коефіцієнт тертя, то отримаємо:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{2k_B T \tau}{B} = \frac{2RT \tau}{N_A B}. \quad (5.5)$$

Якщо виконується закон Стокса, то для сферичних частинок $B = 6\pi\eta r$, де η – в'язкість середовища; r – радіус частинки, і рівняння (5.5) набуває вигляду:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{k_B T \tau}{3\pi\eta r}. \quad (5.6)$$

Рівняння (5.3), (5.5), (5.6) є виразами закону Ейнштейна–Смолюховського.

Ультрамикрогетерогенні аерозолі підпорядковуються *об'єднаному газовому закону Клайпейрона-Менделєєва* в такому вигляді:

$$pV = \frac{n}{N_A} RT = nk_B T, \quad (5.7)$$

де p – тиск; V – об'єм системи; n – кількість частинок в одиниці об'єму аерозолу.

5.2. Седиментація

Загальною властивістю, характерною для вільнодисперсних мікрогетерогенних систем (суспензій, емульсій, аерозолів), є схильність до осідання або сплиття частинок дисперсної фази. *Осідання частинок дисперсної фази називається седиментацією, а сплиття частинок – зворотною седиментацією.*

На кожну частинку системи в гравітаційному полі діє *сила тяжіння*, $F_g = mg = V\rho g$, та *сила Архімеда*, $F_A = V\rho_0 g$, (m і V – маса і об'єм частинки відповідно, g – прискорення вільного падіння, ρ і ρ_0 – густина дисперсної фази і дисперсійного середовища). Ці сили постійні в часі та протилежні за напрямками. Сила, що приводить до седиментації, є рівнодіючою цих сил і дорівнює:

$$F_{sed} = F_g - F_A = Vg(\rho - \rho_0). \quad (5.8)$$

Якщо $\rho > \rho_0$, то $F_{sed} > 0$, і частинка осідає, що характерно для суспензій; якщо ж $\rho < \rho_0$, то $F_{sed} < 0$, і частинки спливають, що властиво газовим і багатьом рідким емульсіям.

Оскільки седиментація відбувається в певному середовищі, то при ламінарному русі частинок виникає сила тертя, F_m , пропорційна швидкості руху частинок, u :

$$F_m = Bu, \quad (5.9)$$

де B – коефіцієнт тертя.

Таким чином, сила, що діє на частинку під час руху, дорівнює:

$$F = F_{sed} - F_m = Vg(\rho - \rho_0) - Bu. \quad (5.10)$$

У перший момент руху частинка рухається прискорено, оскільки при малих швидкостях сила тяжіння перевищує силу тертя, $F_g > F_m$. Зі збільшенням швидкості сила тертя врівноважує силу, що викликає седиментацію, унаслідок чого сила, F що діє на частинку, стає рівною нулю, і частинка починає рухатися з постійною швидкістю, u , яку можна визначити за співвідношенням:

$$u = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{B} \quad (5.11)$$

Як було показано вище, для сферичних частинок $B = 6\pi\eta r$.

Враховуючи, що об'єм сферичної частинки $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, отримаємо:

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} \quad (5.12)$$

Здатність до седиментації виражають через константу седиментації, яка пов'язана зі швидкістю седиментації співвідношенням:

$$S_{sed} = u / g. \quad (5.13)$$

Для сферичних частинок з урахуванням рівняння (5.12) ця константа дорівнює

$$S_{sed} = \frac{2(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} \quad (5.14)$$

Процес седиментації може бути здійснений у відцентровому полі, яке може бути створене за допомогою центрифуги.

У відцентровому полі при постійному числі обертів центрифуги відстань x , яку проходять частинки при седиментації, збільшується з часом τ за експоненційною залежністю:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{V(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}{B} \quad (5.15)$$

де x_0 – початкова відстань частинок від центра обертання, ω – кутова швидкість обертання ротора центрифуги.

Для сферичних частинок:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau}{9\eta} \quad (5.16)$$

Рівняння (5.11) - (5.16) використовують у седиментаційному аналізі дисперсності різних матеріалів.

5.3. Дифузійно-седиментаційна рівновага

У процесі седиментації дисперсних систем відбувається зменшення концентрації частинок у верхніх шарах і збільшення в нижніх, тобто створюється градієнт концентрацій, який викликає дифузійний потік частинок у напрямі, протилежному седиментації. При рівності дифузійного і седиментаційного потоків встановлюється *дифузійно-седиментаційна рівновага*, що характеризує *термодинамічну седиментаційну стійкість* дисперсних систем.

Концентрацію частинок (v_h) на висоті h можна розрахувати за допомогою барометричної формули Лапласа:

$$v_h = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{Vg(\rho - \rho_0)}{k_B T} h\right), \quad (5.17)$$

де v_0 - концентрація частинок на висоті $h = 0$.

Мірою *термодинамічної седиментаційної стійкості* є висота h_e , на якій концентрація дисперсної фази змінюється в e разів:

$$h_e = \frac{k_B T}{Vg(\rho - \rho_0)} = \frac{RT}{N_A Vg(\rho - \rho_0)}. \quad (5.18)$$

Звідси випливає, що чим більша висота h_e , тим система є термодинамічно більш стійкою до седиментації. *Стійкість підвищується із зростанням температури, зменшенням розміру частинок і різниці між густиною середовища і частинки*. Використовуючи залежність v від h для гумігуту, Перрен визначив число Авогадро, N_A .

Кінетична седиментаційна стійкість (КСС) забезпечується гідродинамічними чинниками: в'язкістю і густиною середовища, густиною і розміром частинок. Мірою КСС є величина, обернена до константи седиментації:

$$KCC = \frac{1}{S_{\text{оса}}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)} \quad (5.19)$$

KCC звичайно знижується із підвищенням температури, що зумовлено зниженням в'язкості середовища.

Дифузійно-седиментаційна рівновага досягається також і в полі відцентрових сил. Відношення частинкових концентрацій на відстанях x_1 і x_2 від осі обертання дорівнює:

$$\frac{v_1}{v_2} = \exp \frac{V(\rho - \rho_0)\omega^2(x_1^2 - x_2^2)}{2k_B T} \quad (5.20)$$

5.4. Седиментаційний аналіз дисперсності

Основою седиментаційного методу аналізу дисперсних систем є залежність швидкості осадження частинок дисперсної фази від їх розмірів під дією сили тяжіння, яка описується рівнянням (5.12).

Щоб рівняння седиментації однієї частинки були застосовні до всієї сукупності частинок дисперсної системи, повинна виконуватися умова незалежності руху кожної частинки, що звичайно досягається в розбавлених системах.

Седиментаційний аналіз дозволяє визначати розміри частинок в інтервалі від 10^{-7} до 10^{-4} м. Радіус точно визначається тільки для частинок сферичної форми. Для частинок іншої форми радіус — умовна величина, значення якої істотно залежить від експериментального методу, що використовується для вимірювання.

Седиментаційний аналіз дисперсності полягає в отриманні *кривої седиментації*, тобто залежності маси осаду, m , дисперсної фази (яка осіла до даного часу) від часу осадження, τ . Для монодисперсної системи, коли розмір частинок однаковий і всі частинки осідають з однаковою швидкістю, ця залежність лінійна:

$$m = \frac{Q}{H} u \tau, \quad (5.21)$$

де Q — загальна маса дисперсної фази; H — вихідна висота стовпа суспензії. Оскільки величини Q , H і u для монодисперсної системи постійні, то маса частинок, що осіли, пропорційна часу седиментації. Графічна залежність наведена на рис. 5.1 а. Точці А відповідає

закінчення процесу седиментації, тобто $m = Q$, після чого маса частинок, що осіли, не змінюється (відрізок АВ). Тангенс кута нахилу прямої характеризує швидкість осідання дисперсної фази: $\operatorname{tg} \varphi = dm/d\tau = Qu/H = K = \text{const}$.

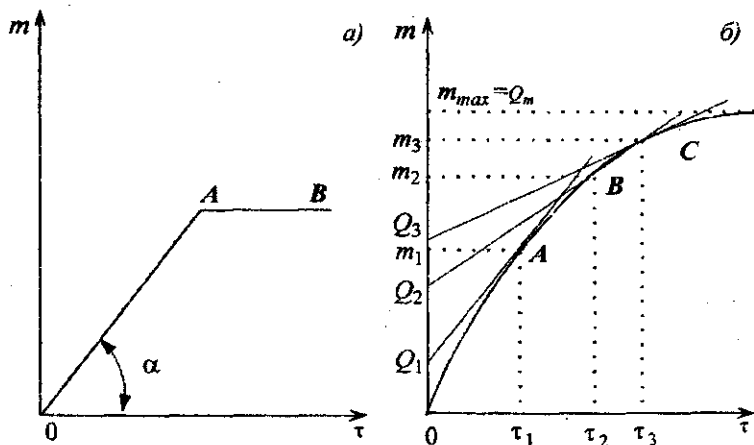


Рис. 5.1. Криві седиментації монодисперсної (а) і полідисперсної (б) систем

Для сферичних частинок, при осадженні яких виконується закон Стокса, маса частинок, що осіли за час τ , дорівнює

$$m = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_0) Q \tau}{9\eta H}, \quad (5.22)$$

звідки знаходять радіус частинок:

$$r = \left(\frac{9\eta H m}{2g(\rho - \rho_0) Q \tau} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{KHm}{\tau Q} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.23)$$

де $K = 9\eta / (2g(\rho - \rho_0))$ – стала, що залежить від властивостей частинок і дисперсійного середовища.

Реальні системи є полідисперсними, тобто частинки дисперсної фази мають різні розміри, тому швидкості осадження частинок

різних фракцій відрізняються (великі частинки осідають швидше). Це призводить до того, що на практиці дисперсну систему характеризують за допомогою *кривих розподілу частинок за розмірами і фракційного складу системи*. В основу *дисперсійного седиментаційного аналізу* полідисперсних систем покладене уявлення про те, що система складається з багатьох окремих фракцій, кожна з яких можна розглядати як монодисперсну систему, до якої можуть бути застосовані співвідношення (5.21)-(5.23). При седиментаційному аналізі полідисперсної системи вимірюють залежність маси осаду від часу. Потім будують графік цієї залежності, так звану *криву седиментації*, за яким визначають усі необхідні характеристики дисперсної системи (див. рис. 5.1 б).

У полідисперсній системі осідання частинок з різними радіусами відбувається одночасно, але з різною швидкістю. Припускаючи незалежність осідання частинок, можна уявити криву седиментації як результат накладання нескінченної кількості кривих седиментації монодисперсних систем.

Загальна кількість осаду, що осів до моменту часу τ_i , визначається відповідно до *рівняння Одена*:

$$m_i = Q_i + \tau_i \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{\tau_i}, \quad (5.24)$$

де Q_i – маса частинок у фракціях, що повністю осіли до моменту часу τ_i , $\left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{\tau_i}$ – значення похідної $\frac{dm}{d\tau}$ у точці, що відповідає моменту часу τ_i .

Рівняння (5.24) є обґрунтуванням *графічного методу розрахунку розподілу частинок за розмірами в полідисперсних системах*. Цей метод полягає в тому, що експериментальну криву седиментації (рис. 5.1 б) поділяють на відрізки, що відповідають вибраному часу повного осадження фракцій ($\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots$ тощо). У відповідних цьому часу точках кривої (A, B, C, ...) проводять дотичні до перетину з віссю ординат, на якій отримують відрізки, що відповідають Q_i .

Оскільки радіус частинок, що пройшли за час τ , висоту стовпа суспензії H , згідно з рівнянням (5.23) дорівнює $r_i = (KH/\tau_i)^{1/2}$, то Q — маса частинок системи з $r > r_i$, а складова $\tau_i(dm/d\tau_i)_i$ характеризує масу частинок з $r < r_i$, що осіли до моменту часу τ_i . Як правило, визначають відносну масу осілого порошку у відсотках від загального вмісту дисперсної фази в системі. Для цього за графіком (рис. 5.1 б) знаходять $m_{max} = Q_m$, а величини q_1, q_2, q_3, \dots , (що розраховані як $q_i = (Q/Q_m) \cdot 100\%$) являють собою вміст (у відсотках) фракцій з радіусами $r \geq r_i$. Таким чином, можна побудувати інтегральну криву розподілу частинок за розмірами — залежність величини q від r , (рис. 5.2 а), за допомогою якої можна визначити вміст фракцій, наприклад, для фракції, що містить частинки з розмірами від r_1 до r_2 , він дорівнює $\Delta q_1 = q_2 - q_1$.

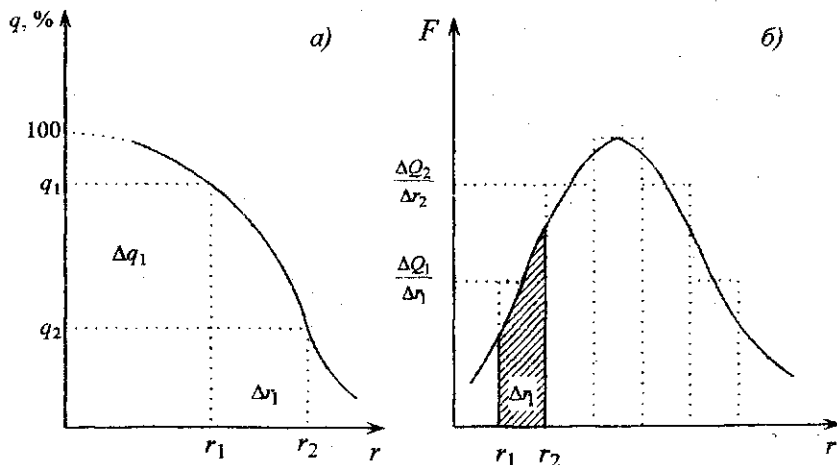


Рис. 5.2. Інтегральна (а) і диференціальна (б) криві розподілу частинок за радіусами.

Більш наочне уявлення про розподіл частинок у системі за розмірами дає диференціальна крива розподілу, яка являє собою залежність $F = |\Delta q / \Delta r|$ (гранично: $F = |dq/dr|$) від радіуса частинок (рис. 5.2 б).

Для побудови графіка функції $F(r)$ можна використати інтегральну криву $q(r)$, за допомогою якої визначають прирости Δq

для серії фракцій Δr . Отримане таким чином значення $F(r)$ відносять до середнього для даної фракції радіуса. Диференціальну криву можна побудувати і безпосередньо з кривої седиментації, визначаючи ΔQ як відношення різниці відрізків, що відсікаються сусідніми дотичними на вісі ординат до Q_{max} , наприклад: $\Delta q = [(Q_2 - Q_1)/Q_m] \cdot 100\%$.

Для знаходження $\Delta r_1 = r_2 - r_1$ необхідно визначити радіуси частинок, що осіли до моментів часу τ_1 і τ_2 . Площа під кривою (рис. 5.2 б) дорівнює масі всіх частинок системи (100%). Очевидно, що вміст фракції частинок з розмірами від r_1 до r_2 (у відсотках від загальної маси дисперсної фази) характеризується площею заштрихованої фігури під кривою.

Описаний метод побудови кривих розподілу називається *методом дотичних*. Більш точні результати можна отримати *аналітичними методами*.

Для повільно осідаючих суспензій крива седиментації може бути описана рівнянням

$$m = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0}, \quad (5.25)$$

де Q_m і τ_0 — деякі постійні, що мають розмірність маси і часу. Їх фізичний зміст можна з'ясувати таким чином: припустимо, що $\tau \rightarrow \infty$, тоді $\tau/(\tau + \tau_0) \rightarrow 1$ і $m \rightarrow Q_m$, тобто Q_m характеризує масу частинок, що осіли за нескінченно великий інтервал часу. При $\tau = \tau_0$ отримаємо $m = Q_m/2$, тобто τ_0 є „половинним часом седиментації”. Для визначення τ_0 і Q_m рівняння (5.25) можна подати у вигляді

$$\frac{\tau}{m} = \frac{\tau_0}{Q_m} + \frac{\tau}{Q_m}. \quad (5.26)$$

Це рівняння прямої в координатах, $\tau/m - \tau$, причому відрізок, що пряма відсікає на осі ординат, дорівнює τ_0/Q_m , а тангенс кута нахилу прямої — $1/Q_m$. Розрахунок коефіцієнтів рівняння (5.26) можна виконати за допомогою методу найменших квадратів.

Рівняння (5.24) можна записати у вигляді:

$$Q_i = m_i - \tau_i \left(\frac{dm_i}{d\tau_i} \right)_{\tau_i} \quad (5.27)$$

Перетворюючи рівняння (5.27) з урахуванням рівняння (5.25), отримуємо

$$Q_i = Q_m \left(\frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_o} \right)^2, \quad (5.28)$$

а оскільки $r_i = (KH / \tau_i)^{1/2}$, то

$$\frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_o} = \frac{r_o^2}{r_o^2 + r_i^2}, \quad \frac{r_i^2}{r_o^2 + r_i^2} \quad (5.29)$$

де $r_o = (KH / \tau_o)^{1/2}$. Таким чином,

$$Q_i = Q_m \left(\frac{r_o^2}{r_o^2 + r_i^2} \right)^2. \quad (5.30)$$

Рівняння (5.30) є аналітичним виразом інтегральної кривої розподілу. Диференціюванням рівняння (5.30) по r можна отримати рівняння диференціальної кривої розподілу:

$$F_i = \left| \frac{dQ}{dr} \right| = 4Q_m \frac{r_i r_o^4}{(r_o^2 + r_i^2)^3}. \quad (5.31)$$

Розраховані таким чином Q_i і F_i виражені в одиницях маси. Щоб була відповідність до графіка, одержані значення треба поділити на Q_{max} та помножити на 100 %.

Седиментаційний аналіз дисперсності використовується також при визначенні розміру частинок різних порошків (борошно, фарби, сажа) під час приготування з них суспензій. Використовуючи поряд із седиментаційним аналізом метод ультрацентрифугування, можна робити висновок не лише про розміри, але і про форми частинок. До того ж метод ультрацентрифугування використовують як для визначення чисельної чи молекулярної ваги дисперсних систем, так і для розподілу сумішей високомолекулярних сполук у розчинах на окремі фракції, які відрізняються за розміром молекул.

Лабораторна робота № 5 СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ДИСПЕРСНОСТІ

Мета роботи: побудова кривої седиментації для грубодисперсної суспензії, побудова інтегральної і диференціальної кривих розподілу частинок за розмірами.

План роботи

1. Зважити на торсіонних терезах порожню чашечку.
2. Приготувати суспензію.
3. Визначити масу чашечки з осадом у процесі седиментації.
4. Побудувати криву седиментації.
5. Провести математичну обробку результатів експерименту.
6. Побудувати інтегральну і диференціальну криві розподілу.

Порядок виконання роботи

Седиментаційний аналіз проводять за методом Фігуровського з використанням торсіонних терезів (рис. 5.3). Спочатку визначають масу m_0 , що відповідає масі порожньої чашечки в чистому дисперсійному середовищі (дистильована вода). Для цього порожню чашечку 7 підвішують на нитці 8 до гачка терезів 6, опускають її у склянку з водою (воду наливають у склянку до мітки, що відповідає рівню суспензії при дослідженні). Для початку зважування необхідно переміщенням важеля 1 в крайнє праве положення звільнити аретир терезів. Потім, пересуваючи рукояткою 2 стрілку циферблата 3, домагаються суміщення покажчика рівноваги терезів 4 з вертикальною рисою 5. У цьому положенні стрілка показує масу предмета (у даному випадку масу чашечки, що занурена у воду, m_0). Далі необхідно виміряти відстань від дна чашечки до поверхні води (H), після чого терези аретують переміщенням важеля 1 ліворуч.

Потім необхідно вийняти чашечку, замінити воду на суспензію (рівень суспензії повинен бути таким же, як і води), швидко занурити чашечку в суспензію, звільнити аретир терезів і одночасно з цим включити секундомір. Через певні проміжки часу, які задаються викладачем, проводять зважування чашечки і записують значення ваги m_t у таблицю.

Для кожного вимірювання розраховують масу осаду: $m_i = m_t - m_0$. Спочатку показання терезів потрібно відмічати кожні 15-20 с, поступово збільшуючи інтервали часу до 1, 3, 5, 10 хв., у міру того, як за попередній інтервал часу зміна маси стає незначною. Закінчують зважування, коли за 30 хв. спостережень практично не відбувається зміни маси осаду. Будують криву седиментації за рис. 5.2. Для побудови інтегральної і диференціальної кривих розподілу використовують графічний метод дотичних або аналітичний метод розрахунку.

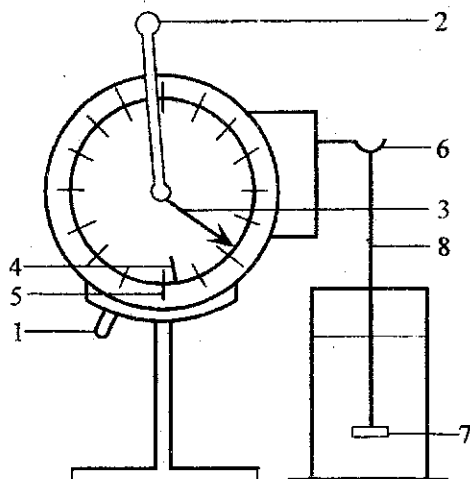


Рис. 5.3. Схема торсіонних терезів: 1 – важіль аретира; 2 – важіль для врівноваження; 3 – стрілка циферблата; 4 – покажчик рівноваги терезів; 5 – риска; 6 – гачок для кріплення нитки з чашкою; 7 – чашка; 8 – нитка.

Таблиця

Час, τ , с	Показання терезів, m_t	Маса осаду, m_i

Вказівки до оформлення роботи

1. Вказати мету роботи.
2. Занести експериментальні дані до таблиці.
3. Побудувати криву седиментації в координатах $m_i - \tau$, визначити масу частинок у фракціях.

4. Розрахувати величини радіуса частинок різних фракцій.
5. Побудувати інтегральну і диференціальну криві розподілу за розмірами частинок.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ТЕМИ 5

1. Чим зумовлений броунівський рух частинок дисперсної системи?
2. Що таке дифузія?
3. Напишіть рівняння Ейнштейна, Ейнштейна–Смолуховського.
4. Що таке седиментація і зворотна седиментація? Чим зумовлені ці процеси?
5. Напишіть рівняння для швидкості седиментації в гравітаційному полі і поясніть фізичний зміст величин, що входять до нього.
6. Які умови дотримання закону Стокса при седиментації? Які відхилення спостерігаються при недотриманні цих умов?
7. Що таке константа седиментації і що вона характеризує? Запишіть вираз для розрахунку константи седиментації сферичних частинок, осадження яких підпорядковується закону Стокса.
8. Що таке дифузійно-седиментаційна рівновага?
9. Чим характеризується кінетична і термодинамічна седиментаційна стійкість системи?
10. Як визначити розмір частинок в умовах дифузійно-седиментаційної рівноваги?
11. Які системи називають монодисперсними і полідисперсними? Що є характеристикою полідисперсності системи?
12. Що таке дисперсійний аналіз? Які методи дисперсійного аналізу Вам відомі?
13. Яке призначення інтегральних і диференціальних кривих розподілу частинок за розмірами?
14. Як визначити вміст частинок для даного інтервалу розмірів за допомогою інтегральної і диференціальної кривих розподілу?
15. Як змінюється вигляд кривих розподілу в міру наближення полідисперсної системи до монодисперсної?
16. Для яких систем застосовується седиментаційний аналіз у відцентровому полі?
17. Як визначити швидкість осідання частинок у відцентровому полі в процесі седиментації?

Тема 6. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

6.1. Виникнення подвійного електричного шару

Виникнення подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі поділу фаз і, як наслідок цього, різниці електричних потенціалів – явище загальне. Можливі різні механізми виникнення ПЕШ.

Поверхнева дисоціація

На межі поділу метал–повітря частина електронів переходить у газову фазу. Метал заряджається позитивно, і електрони утримуються поблизу поверхні: виникає ПЕШ типу плоского конденсатора і, відповідно, виникає різниця потенціалів між обкладками конденсатора. Інший приклад – метал у вигляді пластинки, зануреної у воду. Будову металу можна уявити собі таким чином: у вузлах кристалічної решітки знаходяться катіони, а між ними – „електронний газ”. У воді катіони металів можуть гідратуватися (це енергетично вигідно), тому вони переходять з твердої поверхні у рідку фазу. Внаслідок цього поверхня металу заряджається негативно, а катіони орієнтуються у воді поблизу поверхні, нейтралізуючи виникаючий заряд. Виникає подвійний електричний шар. У стані рівноваги значення електрохімічного потенціалу іонів металу, $\tilde{\mu}_i$, при абсолютній температурі, T , є рівними:

$$\tilde{\mu}_i^{\text{тв}} = \tilde{\mu}_i^{\text{рід}}, \quad (6.1)$$

$$\mu_i^{0,\text{тв}} + RT \ln a_i^{\text{тв}} + z_i F \Psi^{\text{тв}} = \mu_i^{0,\text{рід}} + RT \ln a_i^{\text{рід}} + z_i F \Psi^{\text{рід}}, \quad (6.2)$$

де z_i – заряд іона; F – число Фарадея; R – газова стала; $a_i^{\text{тв}}$ та $a_i^{\text{рід}}$ – активність іонів металу у твердому стані та в рідині відповідно; $\Psi^{\text{тв}}$ – електричний потенціал поверхні металу; $\Psi^{\text{рід}}$ – потенціал у рідині. Враховуючи, що $a_i^{\text{тв}} = 1$, маємо:

$$\Delta \Psi = \Psi^{\text{тв}} - \Psi^{\text{рід}} = \frac{\mu_i^{0,\text{рід}} - \mu_i^{0,\text{тв}}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{\text{рід}}. \quad (6.3)$$

Різницю потенціалів, $\Delta\psi$, що дорівнює потенціалу зарядженої поверхні стосовно водної фази, іноді називають *потенціалом зарядженої поверхні*. Останнє рівняння, яке зв'язує потенціал поверхні (електрода) з активністю іонів металу у воді, називається *рівнянням Нерста*.

Розглянемо поверхню йодиду срібла на межі з водною фазою. Іони Ag^+ краще гідратуються, ніж I^- . Тому при контакті твердого AgI з водою до розчину переважно переходять іони срібла. Поверхня твердого тіла набуває негативного заряду через надлишок на ній іонів I^- ; такі іони називаються *потенціалвизначаючими*. Іони Ag^+ , розташовані в прилеглому шарі води, – це *протиіони* (у присутності у водному розчині інших електролітів протиіонами є всі інші катіони, наприклад, іони K^+). Систему, що виникає, можна розглядати як конденсатор: „внутрішня обкладинка” – у поверхневому шарі, з боку твердої фази, „зовнішня обкладинка” – з боку рідкої фази. У стані рівноваги, використовуючи рівняння (6.3), отримаємо значення $\Delta\psi$:

$$\Delta\psi = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\text{о,рід}} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\text{о,тв}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}^{\text{рід}} = \varphi_{\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}^{\text{рід}}, \quad (6.4)$$

де $\varphi_{\text{Ag}}^{\circ}$ – стандартний потенціал срібного електрода.

Якщо вихідний водний розчин містить надлишок іонів срібла у вигляді будь-якої розчинної солі, наприклад, AgNO_3 , то у цьому разі до водної фази переважно будуть переходити йодид-іони, і поверхня буде заряджатися позитивно. Це буде відбуватися тому, що хімічний потенціал іонів срібла у воді і без того високий. При певній активності (концентрації) іонів срібла $a_{\text{Ag}^+}^{\text{рід}}$ ці іони не будуть переходити ні в розчин, ані з розчину, і стрибка потенціалу не буде ($\Delta\psi = 0$). Для розглянутого випадку йодиду срібла такому *ізоелектричному стану* відповідає *ізоелектрична точка* (ІЕТ) $p\text{Ag}_{\text{ІЕТ}} = -\lg a_{\text{Ag}^+} = 5,5$. Оскільки концентрації іонів, що утворюються при дисоціації AgI , визначаються добутком розчинності ($\lg K_{\text{sp}} = -16,1$), то ІЕТ відповідає певній активності іонів I^- : тому значенню $\Delta\psi = 0$ відповідає $p\text{Ag} = 5,5$, і $p\text{I} = 16,1 - 5,5 = 10,6$. При

Орієнтація диполів

Можливі й інші способи утворення ПЕШ. Так, лише орієнтація дипольних молекул, навіть без їх дисоціації, може призводити до виникнення на поверхні поділу електричного потенціалу в декілька сотень мілівольт. У загальному випадку для поверхневого електричного потенціалу на межі поділу рідина-газ можна записати:

$$\varphi = \Psi + \chi, \quad (6.5)$$

де потенціал Ψ зумовлений електростатичним зарядом на поверхні, а χ – наявністю диполів на поверхні.

Плівки спиртів, жирних кислот, складних ефірів, фенолів несуть позитивний заряд з боку газової фази, а солі жирних кислот – негативний.

ПЕШ і стрибок потенціалу на межі поділу двох рідин, що не змішуються, виникають, наприклад, при адсорбції на межі поділу поверхнево-активних електролітів, з подальшою іонізацією іоногенної частини. Якщо відсутні електроліти, то при контакті двох фаз звичайно виконується *правило Коена*: фаза з більш великим значенням діелектричної проникності заряджається позитивно.

Наявністю ПЕШ зумовлене широке коло так званих електроповерхневих явищ. До них відносять електродні процеси, електрокапілярні та електрокінетичні явища, масо- і енергообмін у капілярнопористих тілах, поляризаційні явища, а також електростатичні взаємодії колоїдних частинок, які обумовлюють стійкість відповідних дисперсій.

6.2. Будова подвійного електричного шару

Щільний і дифузний шари протіонів

Згідно з сучасними уявленнями про будову ПЕШ, що були розроблені в роботах Гуї, Чепмена, Штерна та інших авторів, іони внутрішньої обкладинки конденсатора розташовані на поверхні у вигляді шару потенціалвизначаючих іонів. У безпосередній близькості знаходиться щільний шар протіонів, які нейтралізують, однак, лише частину зарядів поверхні. Товщина щільного шару, δ , близька до суми радіусів гідратованих потенціалвизначаючого іона та протіона, тобто становить декілька ангстрем. Протіони в щільному шарі розглядаються як адсорбовані, тому цей шар називається також *адсорбційним шаром (або шаром Штерна)*.

Раніше (за теорією Гельмгольца–Перрена, що була розроблена наприкінці XIX ст.) вважалося, що тут зосереджені всі протилежні заряди, і ПЕШ розглядався як плоский конденсатор з відстанню між обкладками порядку молекулярних розмірів. Однак така модель не може, наприклад, пояснити електрокінетичних явищ (див. нижче).

Основна ідея теорії Гуї–Чепмена полягає в уявленні про розмитість (дифузність) зовнішньої обкладки конденсатора. Рухливість іонів зумовлена тепловим рухом. У дифузному шарі є не тільки протиіони, але й іони із зарядами того ж знаку, що і заряд поверхні. Це так звані *коіони*. Має місце кулонівське притягання протиіонів до поверхні, а також відштовхування коіонів. Іони розподіляються у вигляді „хмари” або „атмосфери” зі спадною щільністю (як молекули газів в атмосфері або як частинки при седиментації). При спрощеному розгляді робляться наступні припущення: іони розглядаються як точкові заряди, а діелектрична проникність не залежить від відстані від зарядженої поверхні. Крім того, ПЕШ вважається плоским. Іони зовнішньої обкладки можуть бути будь-якими, оскільки тут діють лише кулонівські сили. Єдина вимога – загальна електронейтральність системи. Краще адсорбуються і ближче підходять до поверхні менші гідратовані іони (звичайно менше гідратовані іони з великим власним радіусом). Вони сильніше компенсують поверхневий потенціал, і їх буде менше в дифузному шарі.

У щільному шарі відбувається лінійне падіння потенціалу (за абсолютною величиною) від Ψ_0 до Ψ_δ , а за межами щільного шару – експоненційне його падіння. На відстані від поверхні $x = \infty$ значення Ψ дорівнює нулю. Концентрація протиіонів і коіонів описується законом розподілу Больцмана:

$$c_{i,x} = c_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{z_i F \cdot \Psi_x}{RT}\right), \quad (6.6)$$

тут $c_{i,x}$ і $c_{i,0}$ – концентрації даного іона на відстані x від щільного шару і в товщі об'ємної (водної) фази; $z_i F \cdot \Psi_x$ – робота перенесення i -го іона із зарядом z_i з товщі розчину на відстань x від зарядженої поверхні; Ψ_x – електричний потенціал на відстані x . Схематично будову ПЕШ показано на рис. 6.1.

Розглянемо деякі окремі випадки застосування теорії Гуї–Чепмена для визначення потенціалу. Якщо $z = 1$, а значення

$|\Psi_\delta| \ll 25$ мВ, то теорія дає наступне рівняння для розрахунку електричного потенціалу на відстані x від щільного шару:

$$\Psi_x = \Psi_\delta \exp(-x/\lambda), \quad (6.7)$$

де $\kappa^{-1} = \lambda$ – відстань від зарядженої поверхні, на якій електричний потенціал змінюється в e разів ($e = 2,718$) у порівнянні з Ψ_δ .

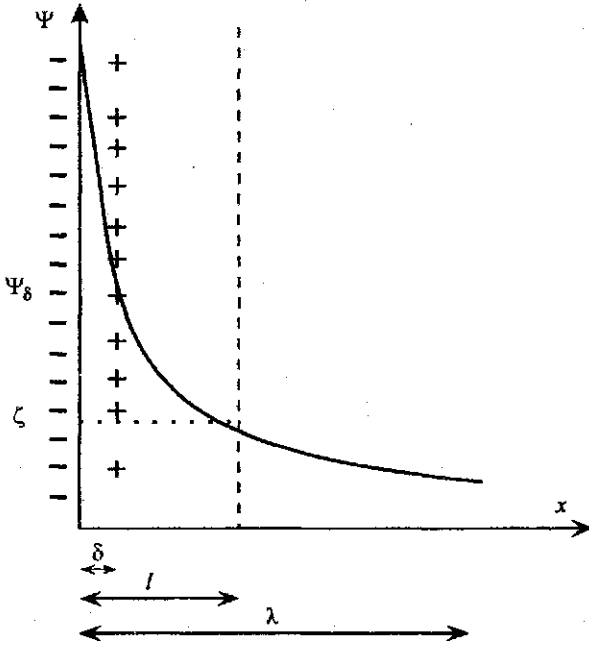


Рис. 6.1. Подвійний електричний шар у розчині електроліту

Це – так звана приведена товщина дифузного шару. Можна сказати, що тут знаходиться „центр тяжіння” об’ємного заряду. Для величини λ , яка є аналогом товщини іонної атмосфери в теорії сильних електролітів Дебая–Хюккеля, справедливе рівняння:

$$\lambda = \kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{F^2 \cdot \sum_i c_i z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \text{const} \cdot \left(\frac{\epsilon T}{I} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6.8)$$

де ε – відносна діелектрична проникність (для води $\varepsilon = 78$ при $T = 298$ К); $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; I – іонна сила розчину (виражається в моль/м³). Звідси очевидно, що зростання іонної сили розчину, яке відбувається при збільшенні концентрації електролітів, а також при зростанні зарядів іонів, призводить до стиснення дифузної частини ПЕШ. Нижче наведені наближені оцінки приведеної товщини дифузної частини ПЕШ ($z = 1, T = 300$ К):

c , моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$	0,001	0,1
$\lambda = \kappa^{-1}$, нм	100	10	1

Якщо ж $|\Psi_\delta| \gg 25$ мВ, а $x \gg \kappa^{-1}$ (тобто на великій відстані від поверхні), то з великою точністю виконується рівняння:

$$\Psi_x = \frac{4RT}{zF} \cdot \exp(-\kappa x), \quad (6.9)$$

тобто при $z = \pm 1$ передекспоненційний множник приблизно дорівнює ± 100 мВ.

Специфічна адсорбція і потенціал Штерна

Специфічна адсорбція, тобто адсорбція за рахунок некулонівських (ван-дер-ваальсових) сил, відіграє важливу роль як при формуванні шару потенціалвизначаючих іонів, так і щільного шару протіонів. Штерн увів поняття *адсорбційного потенціалу іона*, Φ_i — це зміна потенційної енергії системи при перенесенні 1 моля іонів з глибини розчину (де $\Psi = 0$) у поверхневий шар при $\Psi = 0$, тобто при відсутності роботи проти дії електричних сил. При $\Phi_i < 0$ має місце притягання, а при $\Phi_i > 0$ — відштовхування. Наприклад, $\Phi_{Ag^+} = -41$ кДж/моль, а $\Phi_{I^-} = -69$ кДж/моль, що й пояснює при інших рівних умовах переважну адсорбцію йодид-іонів на поверхні йодиду срібла (див. вище).

Уявлення Штерна багато в чому засновуються на уявленнях теорії Ленгмюра. З виразу для роботи адсорбції маємо:

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Phi_i + z_i F \cdot \Psi_1}{RT}\right), \quad (6.10)$$

де K_i – константа рівняння Ленгмюра:

$$A_i = A_{\infty} \frac{K_i \cdot c_i}{1 + K_i \cdot c_i}, \quad (6.11)$$

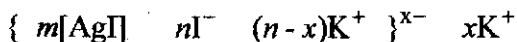
A_i – адсорбція даного іона на поверхні (моль/м²); A_{∞} – адсорбція при повному заповненні моношару. Згідно з кристалографічними даними, площа поверхні, що припадає на один іон, звичайно складає від 1 до 10 нм².

Специфічна адсорбція характерна для іонів ПАР, алкалоїдів, барвників, а також для багатовалентних іонів (наприклад, Th⁴⁺, Ce⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺). В останньому випадку можливе навіть перезарядження поверхні з негативного заряду на позитивний.

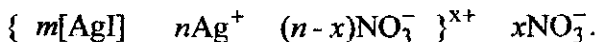
При подальшому розвитку теорії ПЕШ було проведено урахування явища гідратації іонів в адсорбційному шарі, унаслідок чого їх об'єми стають набагато більшими, ніж випливає з іонних кристалографічних радіусів. Оскільки значення адсорбції іонів на зарядженій поверхні досить малі, приймають, що поверхня значною мірою покрита диполями води. Також показано, що значення діелектричної проникності розчинника поблизу зарядженої поверхні дуже малі (ефект так званого діелектричного насичення) і, за деякими даними, становлять навіть $\epsilon \approx 3-5$. При необхідності враховується також сферичність поверхні.

Будова ПЕШ на поверхні колоїдних частинок

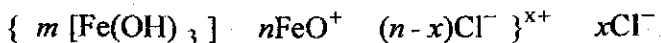
Будову типових міцел ліофобного колоїду (гідрозоллю) детально розглянуто в темах 3 і 9. Загальноприйнятою є наступна форма зображення міцели гідрофобного золлю, наприклад, золлю йодиду срібла:



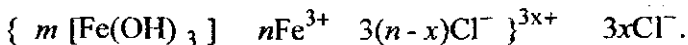
або (якщо в розчині є надлишок іонів срібла):



Будову міцел гідрозоллю гідроксиду заліза можна зобразити так:



або



Основою колоїдної частинки є електронейтральний агрегат (AgI , $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Він складається, як правило, з декількох сотень або тисяч атомів і являє собою кристали малорозчинної сполуки. Саме в агрегаті зосереджена основна маса міцели ліофобного золю. Забарвлення агрегату визначає колір колоїдного розчину, а розмір, електричні властивості та показник заломлення – характер розсіяння світла.

Агрегат разом з потенціалвизначаючими іонами (Γ або Ag^+ ; FeO^+ або Fe^{3+}) називається *ядром колоїдної частинки*. Для ліофобних золів n звичайно приблизно на порядок менше, ніж m .

Далі, безпосередньо на межі ядра, утворюється щільний шар з $(n - x)$ протиіонів, що частково нейтралізують заряд поверхні. У шарі Штерна можуть специфічно адсорбуватися іони, що знаходяться в розчині. Тип протиіонів (як і потенціалвизначаючих іонів) залежить від умов приготування даного гідрозолу. Ядро разом з протиіонами адсорбційного шару утворює *гранулу*. При цьому гранула є компактною частинкою, а інші протиіони, які нейтралізують заряджену поверхню, розташовуються в дифузійній частині ПЕШ, розподіляючись у середовищі згідно з рівнянням (6.6). Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ і називається *міцелою*.

Таким чином, міцела загалом електронейтральна. Іноді термін „частинка” використовується замість терміна „гранула”; тоді кажуть про заряд колоїдних частинок. Іноді, керуючись знаком заряду гранули, колоїди поділяють на „негативні” і „позитивні”.

6.3. Електрокінетичні явища

Електрофорезом називається рух частинок дисперсної фази відносно дисперсійного середовища під дією зовнішнього електричного поля. Електрофорез спостерігається експериментально по переміщенню межі поділу (колоїдний розчин – дисперсійне середовище) до одного з електродів; він може також привести до виділення на одному з електродів (або біля нього) дисперсної фази.

Ще в 1808 р. професор Московського університету Рейсс спостерігав явища електрофорезу і електроосмосу. Умовна схема дослідів наведена на рис. 6.2. Дві скляні трубки занурені у вологу глину. Трубки заповнюють водою і прикладають до їх кінців різницю потенціалів близько 100 В. У результаті за помутнінням води в лівому коліні можна спостерігати, що частинки глини рухаються до позитивно зарядженого електрода.

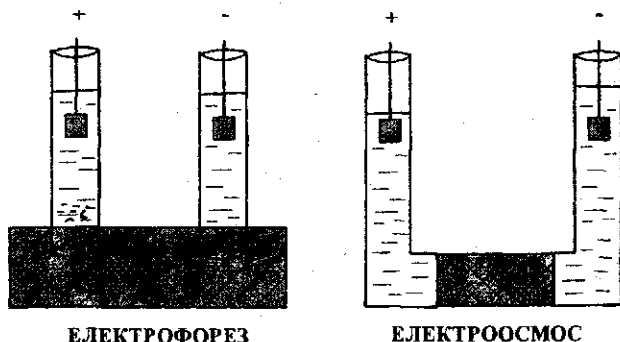


Рис. 6.2. Умовна схема приладів для спостереження електрофорезу і електроосмосу

Інший дослід ілюструє явище *електроосмосу*: в U-подібну трубку наливають воду, помістивши всередину пісок. При прикладенні різниці потенціалів не спостерігається рух частинок піску, оскільки вони, на відміну від випадку глини, дуже великі і важкі. Зате рухається вода, і в результаті виникає помітна (наприклад, до 20 см) різниця рівнів у колінах трубки.

Електрофорез і електроосмос належать до електрокінетичних явищ I групи.

У другій половині XIX ст. були відкриті два „протилежних” ефекти: виникнення різниці потенціалів при седиментації (осідання колоїдних частинок під дією сили тяжіння або у відцентровому полі) – *ефект Дорна*, і виникнення різниці потенціалів при протіканні (продавлюванні) розчину через капіляри – *ефект Квінке*. Потенціали, які виникають таким чином, називають *потенціалами осідання (седиментації) і течії*. Це – електрокінетичні явища II групи.

Усі перелічені явища можуть бути пояснені з урахуванням будови ПЕШ. Можна уявити собі, що при електрофорезі заряджена поверхня (з адсорбційним шаром) та „іонна атмосфера” – дифузійний шар протиіонів – рухаються в протилежних напрямках. Однак виявилось, що насправді разом із зарядженою поверхнею рухається і певний шар розчинника товщиною l (з протиіонами, що в ньому знаходяться) відносно іншої частини дифузійного шару (рис. 6.1). Потенціал на межі l , що відповідає так званій *поверхні ковзання*, за абсолютною величиною нижчий, ніж потенціал поверхні

(з прилеглим адсорбційним шаром), Ψ_δ . Оскільки цей потенціал виявляється в електрокінетичних явищах, він називається *електрокінетичним потенціалом, або дзета-потенціалом* (ζ).

При електроосмосі рухомі в електричному полі протиіони зовнішньої частини дифузного шару захоплюють шари розчинника завдяки тертю, унаслідок чого в описаному вище досліді змінюється рівень рідини в лівому і правому колінах.

Ефект Дорна пояснюється тим, що в ході седиментації концентрація заряджених колоїдних частинок (гранул) збільшується вертикально донизу, а легкі протиіони відстають від них. У результаті відбувається накопичення протилежних зарядів у верхній і нижній частинах розчину, і між точками, що знаходяться у розчині на різній висоті, виникає електричний потенціал. Це явище характерне для суспензій та емульсій.

Значення ζ -потенціалу залежить від властивостей поверхні та рідини. При одних і тих же поверхні та розчиннику в усіх різновидах електрокінетичних явищ спостерігається однакове значення ζ -потенціалу. Звичайно ζ -потенціал має значення $|\zeta| \leq 100$ мВ.

Для розрахунку значення ζ -потенціалу за даними електрофорезу використовується рівняння Гельмгольца–Смолуховського:

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} \cdot \frac{u_0}{E}, \quad (6.12)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища; u_0/E – електрофоретична рухливість частинок дисперсної фази – відношення лінійної швидкості їх руху, u_0 , до напруженості електричного поля, E . Швидкість можна виміряти, спостерігаючи, наприклад, за переміщенням межі забарвленого золю.

Розбіжність знайдених експериментально і розрахованих значень u_0/E , або $\epsilon \epsilon_0 \zeta / \eta$, зумовлена тим, що рівняння Гельмгольца–Смолуховського не враховує релаксаційного ефекту і ефекту електрофоретичного гальмування.

Електрокінетичні явища широко розповсюджені в природі і техніці: – виникнення потенціалу осідання при наявності емульсій в баках з рідким паливом інколи може викликати його samozagorannya – унаслідок ефекту Дорна;

- виникнення іскри при виливанні рідкого палива з квінстр відбувається внаслідок ефекту Квінке;
- транспорт лікарських засобів через шкіру здійснюється за допомогою електрофорезу;
- дисплеї, табло з рухомими зображеннями засновані на використанні електрофорезу;
- рух крові по кровоносних судинах супроводжується ефектом Квінке;
- ефект Квінке використовується в сейсмодатчиках;
- явище електроосмосу використовується для осушення деревини, ґрунтів.

Вплив електролітів на електрокінетичний потенціал

Чинники, що впливають на товщину дифузного шару, змінюють і значення ζ -потенціалу. Оскільки зниження температури, введення в систему індиферентного електроліту (тобто такого, що специфічно не взаємодіє з поверхнею) і збільшення заряду його іонів ведуть до зменшення товщини дифузного шару (рівняння (6.9)), то відповідно автоматично знижується і ζ -потенціал. (В електрохімії при використанні термінів „зниження” або „зростання” стосовно електричних потенціалів звичайно мається на увазі відповідне значення потенціалів за абсолютною величиною). Звідси ж випливає, що цей потенціал буде знижуватися також зі зменшенням діелектричної проникності середовища, наприклад, при додаванні у водний розчин спиртів та інших органічних речовин.

Для простоти розглянемо випадок, коли залежність потенціалу в дифузній частині ПЕШ від відстані від адсорбційного шару виражається співвідношенням (6.7), з якого випливає рівняння (6.13)

$$\ln \Psi_x = \ln \Psi_\delta - x/\lambda. \quad (6.13)$$

Враховуючи, що значення Ψ дорівнює ζ на відстані від щільного шару $x = l$, об'єднуючи рівняння (6.13) та (6.9), отримуємо:

$$\ln \zeta = \ln \Psi_\delta - l \cdot \text{const} \cdot \left(\frac{I}{\varepsilon T} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (6.14)$$

Значення l від іонної сили розчину не залежить: поверхня ковзання відстоїть від щільного шару протиіонів на відстані, що залежить від гідродинамічних властивостей системи. Залежність

Ψ_x від x для різних значень іонної сили ($I_1 < I_2 < I_3$), що схематично зображена на рис. 6.3, одночасно ілюструє й залежність значення ζ -потенціалу від іонної сили.

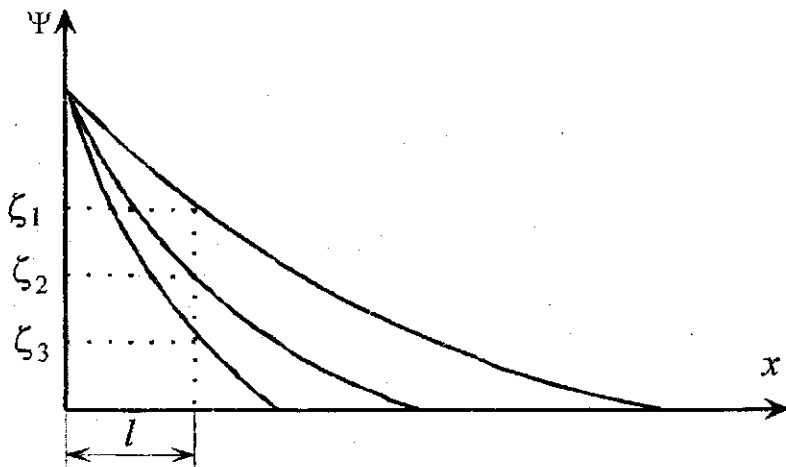


Рис. 6.3. Вплив іонної сили розчину на значення ζ -потенціалу

Однак зміни Ψ та ζ можуть бути обумовлені й специфічною адсорбцією іонів. По-перше, можлива адсорбція потенціалвизначаючих іонів у внутрішній обкладинці ПЕШ.

По-друге, можлива специфічна (надеквівалентна) адсорбція за рахунок ван-дер-ваальсівських сил у зовнішній обкладинці ПЕШ (в адсорбційному шарі). При цьому адсорбція багатозарядних протиіонів може викликати „перезарядку” поверхні. Таку перезарядку негативно зарядженої поверхні за рахунок адсорбції багатозарядних катіонів ілюструє рис. 6.4. При цьому електричний шар стає ніби „потрійним”, а знак ζ -потенціалу змінюється на протилежний.

ζ -потенціал і властивості золей

Якщо до колоїдного розчину прикласти зовнішнє електричне поле, то спостерігається електрофорез – ядро міцели з міцно адсорбованими на ньому протиіонами (колоїдна частинка або гранула) і частиною протиіонів дифузного шару рухається до одного з електродів, а інші протиіони дифузного шару переміщуються до

іншого електрода. Оцінюючи швидкість руху частинок гідрозолу, можна за рівнянням (6.12) розрахувати значення ζ -потенціалу.

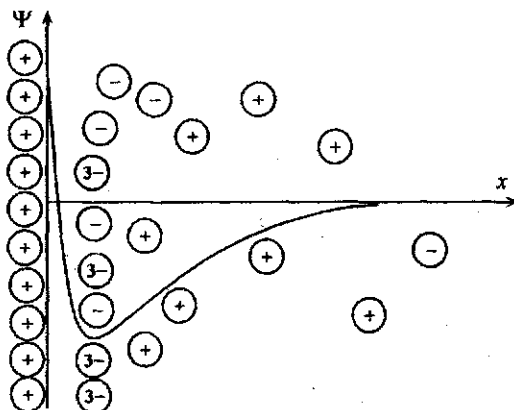


Рис. 6.4. Явище перезарядження ПЕШ під впливом адсорбції іонів

ζ -потенціал є важливою характеристикою колоїдних систем, оскільки в багатьох випадках виявляється симпатна зміна цієї величини та агрегативної стійкості золю. Так, при певних умовах заряд колоїдних частинок дорівнює нулю, тоді і ζ -потенціал також дорівнює нулю, тобто система перебуває в ізоелектричному стані і є нестійкою.

Однак, хоча значення ζ -потенціалу можна виміряти експериментально, вони не так безпосередньо пов'язані зі стійкістю колоїдних систем, як, наприклад, значення потенціалу Ψ_δ . Проте при малих значеннях $|\Psi_\delta|$ значення Ψ_δ і ζ досить близькі.

Лабораторна робота № 6

ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ

Мета роботи: визначення знака і величини електрокінетичного потенціалу (ζ -потенціалу) колоїдних частинок гідрозолу гідроксиду заліза (III) методом макроелектрофорезу. Вивчення характеру впливу концентрації електроліту, що додається, на значення електрокінетичного потенціалу колоїдних частинок.

План роботи

1. Ознайомитися з роботою приладу Чайковського.
2. Виміряти час зміщення забарвленої межі.
3. Розрахувати значення ζ -потенціалу колоїдних частинок гідрозолу гідроксиду заліза.
4. Дослідити вплив електроліту на значення ζ -потенціалу.

Порядок виконання роботи

Ознайомлення з роботою приладу Чайковського

Прилад Чайковського (рис. 6.5) служить для вивчення електрофорезу методом рухомої межі. Він являє собою градуйовану триколінну судину (1).

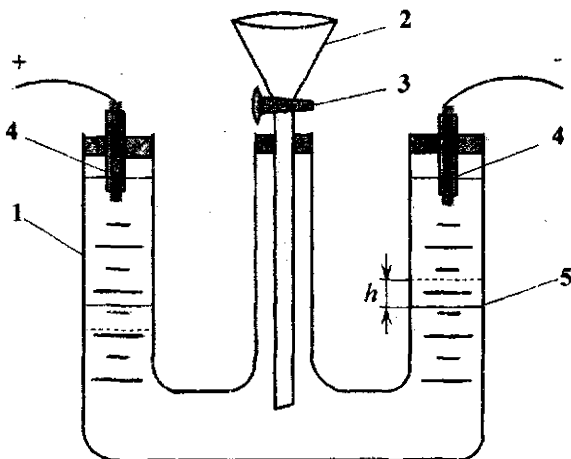


Рис. 6.5. Схема приладу Чайковського

У прилад наливають бокову рідину приблизно до половини висоти градуйованих трубок, потім у середнє коліно вставляють піпетку (2), верхній кінець якої має кран (3). Піпетка заздалегідь наповнюється золам, що досліджується. У бічні коліна вміщують платинові електроди (4). Обережно і повільно відкривають кран (3). Колоїдний розчин заповнює прилад знизу і витискає бокову рідину вгору. При обережному заповненні приладу між золам і боковою рідиною утворюється чітка межа поділу (5). Як тільки бокова рідина покриє платинові електроди, кран закривають. Електроди приєднують до клем випрямлювача. Включають тумблер і подають на електроди напругу 100 В. Необхідно

стежити по вольтметру за сталістю напруги на електродах. Через 5-10 хвилин встановлюється чітка межа поділу золь – дисперсійне середовище. За допомогою секундоміра визначають час пересування межі поділу (спостереження ведуть за межею, яка або опускається, або підіймається). У ролі бокової рідини повинно використовуватися дисперсійне середовище золю, тобто рідина, що отримана після осадження частинок дисперсної фази. Однак на практиці як бокову рідину звичайно використовують водний розчин електроліту (KNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4Cl) з електричною провідністю, близькою до провідності дисперсійного середовища золю. Значення електрокінетичного потенціалу (у вольтах) розраховують за рівнянням:

$$\zeta = \frac{\eta h L}{U \epsilon \epsilon_0 \tau}, \quad (6.15)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища, Па·с; h – відстань, на яку зміщується межа золю з боковою рідиною, м; τ – час, протягом якого відбувається зміщення границі, с; U – різниця потенціалів між електродами, В; L – відстань між електродами, м; ϵ – діелектрична проникність; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Температурна залежність в'язкості η і діелектричної проникності ϵ для води наведена в Додатку.

Дослідження впливу електроліту на значення ζ -потенціалу

Вимірювання електрофоретичної швидкості колоїдних частинок проводять не тільки для чистого золю, але й для зольів з добавками електроліту (за вказівкою викладача). Електроліт додається до золю безпосередньо перед вимірюванням електрофоретичної швидкості, щоб уникнути коагуляції золю при тривалому стоянні.

Для проведення дослідів наливають шпателькою в декілька колб по V_0 мл золю, додають до них певний об'єм розчину $Cu(CH_3COO)_2$ або іншого електроліту з концентрацією c_0 . Електроліт, об'єм золю (V_0), кількість добавок і об'єми розчину електроліту V , що додається, вказує викладач. Концентрація електроліту в колбі розраховується за формулою:

$$c = c_0 \cdot V / (V_0 + V). \quad (6.16)$$

Всі експериментальні і розрахункові дані записуються до таблиці.

Золь; Золь + електроліт	Концен- трація електро- літу	Напруга на електродах. Відстань між електродами	Пере- міщен- ня межі	Час перемі- щення	ζ - потен- ціал	Знак заряду колоїдної частинки

За отриманими даними будують графік залежності ζ -потенціалу від концентрації електроліту, що додається до золю.

Швидкість електрофорезу для кожного колоїдного розчину вимірюють не менше трьох разів, кожний раз спостерігаючи за переміщенням межі на 1-3 поділки шкали. По закінченні вимірювань прилад вимикають і визначають ціну поділки, а за допомогою гнучкого дроту – відстань між електродами вздовж U-подібної трубки.

Вказівки до оформлення роботи

1. Вказати мету роботи.
2. Зобразити схему приладу Чайковського.
3. Заповнити таблицю за результатами вимірювань.
4. Вказати знак заряду гранул гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
5. Зобразити міцелу гідрозолу.
6. Розрахувати значення ζ -потенціалу для вихідного гідрозолу і для гідрозолу з добавками електроліту.
7. Побудувати залежність ζ -потенціалу від концентрації електроліту і пояснити характер цієї залежності.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ТЕМИ 6

1. Які механізми виникнення подвійного електричного шару Вам відомі?
2. Що таке ізоелектрична точка?
3. Сформулюйте правило Панета-Фаянса-Гана.
4. Яку будову має подвійний електричний шар у розчинах електролітів?
5. Яким рівнянням описується залежність електричного потенціалу від відстані від слабкозарядженої поверхні?
6. Що таке „приведена товщина дифузного шару”?
7. Що таке адсорбційний потенціал Штерна?
8. Запишіть рівняння ізотерми Ленгмюра для адсорбції іонів на зарядженій поверхні та вираз для константи адсорбційної рівноваги через електричний потенціал поверхні й адсорбційний потенціал Штерна.

9. Зобразіть міцелу гідрозолу йодиду срібла; вкажіть агрегат, ядро, гранулу, дифузну частину ПЕШ.
10. Зобразіть міцелу гідрозолу гідроксиду заліза; вкажіть агрегат, ядро, гранулу, дифузну частину ПЕШ.
11. Стисло викладіть зміст дослідів Рейсса.
12. Що таке електрофорез?
13. Що таке електроосмос?
14. Що таке ефект Дорна?
15. Що таке ефект Квінке?
16. Що таке електрокінетичний потенціал (ζ -потенціал)?
17. Які чинники визначають величину ζ -потенціалу?
18. Що таке поверхня ковзання?
19. Запишіть рівняння для розрахунку ζ -потенціалу за даними електрофорезу (рівняння Смолюховського).
20. Перелічте відомі Вам небажані випадки виникнення ζ -потенціалу в техніці.
21. Як електрофорез використовується в медицині?
22. Наведіть приклади застосування електрокінетичних явищ в техніці.
23. Які механізми впливу електролітів на значення ζ -потенціалу Вам відомі?
24. Як впливає на значення ζ -потенціалу стиснення дифузної частини ПЕШ?
25. Які типи іонів і молекул особливо схильні до специфічної адсорбції?
26. Поясніть явище "перезарядження" поверхні під дією специфічної адсорбції.
27. Чи може специфічна адсорбція привести до підвищення ζ -потенціалу за абсолютною величиною?
28. Як впливає заряд колоїдних частинок на стійкість гідрозолу?
29. Зобразіть прилад Чайковського і поясніть, як ним користуються для визначення величини ζ -потенціалу частинок гідрозолу.

Тема 7. АДСОРБЦІЯ ІОНІВ ТА ІОННИЙ ОБМІН

7.1. Обмінна адсорбція

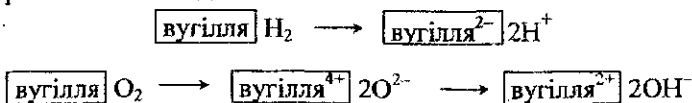
Адсорбція електролітів на твердій поверхні відбувається звичайно у формі обміну з іонами подвійного електричного шару. Особливо детально вивчені процеси адсорбції електролітів на поверхні іонних кристалів. У таких випадках адсорбцію можна розглядати як процес побудови кристалічної решітки іонами, що входять до складу кристалів, або ізоморфними, згідно з правилом Панета-Фаянса-Гана.

На відміну від молекулярної адсорбції, адсорбції іонів, як правило, властива еквівалентність. Якщо на поверхні адсорбента вже є адсорбовані іони, то при добавках іншого електроліту в тій чи іншій мірі проходить обмін іонів між подвійним електричним шаром і розчином – *обмінна адсорбція*. Адсорбент поглинає при цьому деяку кількість іонів електроліту і виділяє у розчин еквівалентну кількість інших іонів з тим же знаком заряду. Але іноді має місце і так званий надеквівалентний обмін.

На обмінну адсорбцію мають значний вплив природа твердої фази та подвійного електричного шару, а також природа іонів, які адсорбуються. Обмінна адсорбція не завжди оборотна. Це разом зі специфічністю адсорбції вказує на те, що вона за своєю природою наближається до хімічних явищ.

Швидкість обмінної адсорбції звичайно менша за швидкість молекулярної адсорбції; вона значною мірою визначається швидкістю дифузії іонів углиб адсорбента та дифузії з адсорбента в розчин. Обмінна адсорбція спостерігається також на неполярних адсорбентах, наприклад, на активованому вугіллі.

За О. Н. Фрумкіним, при одержанні, активації чи в процесі зберігання на поверхні вугілля можуть адсорбуватися водень або кисень. У результаті таке вугілля може поводити себе як газовий водневий або кисневий електрод. При контакті з водою на поверхні утворюються іони водню або кисню:



У розчині електроліту вугілля здатне обмінювати іони H^+ або OH^- на інші катіони або аніони.

М. О. Шилів пояснює обмінну адсорбцію на вугіллі тим, що при його активації на поверхні виникають дуже тонкі шари оксидів, які не утворюють нової фази і міцно зв'язані з кристалічною решіткою. Залежно від умов одержання ці оксиди в подальшому при взаємодії з водою можуть утворювати кислотні карбоксильні або гідроксильні групи. У результаті іонного обміну в розчин надходять іони H^+ або OH^- , що призводить до зміни рН середовища. Таку адсорбцію називають *гідролітичною*.

Гідролітична адсорбція має місце також на поверхні малорозчинних солей, наприклад, $BaSO_4$, $BaCO_3$ тощо.

Основні закономірності іонного обміну не залежать від дисперсності. З одного боку, іонний обмін протікає на активному вугіллі і цеолітах, коли саме поняття про межу розділу частково „вироджується”. З іншого боку, іонний обмін протікає і в розчинах ВМС, тобто у формально гомогенних системах.

7.2. Синтетичні та природні іонообмінники

Широко розповсюджені так звані *іоніти* – речовини, здатні до іонного обміну, які використовуються для адсорбції іонів. Ці речовини складаються з жорсткої матриці („каркаса” або „скелета”) – високомолекулярної сітки, у якій зафіксовані іони одного знака (наприклад, іонізовані функціональні групи, хімічно пов'язані з каркасом полімеру), і просочені розчином, що містить здебільшого рухливі протіони (рис. 7.1). Іонний обмін у таких системах проходить у дифузійній частині ПЕШ.

Іоніти можуть бути як природні, так і синтетичні, органічні та неорганічні. Залежно від здатності до обміну катіонами або аніонами іоніти поділяють відповідно на *катіоніти* та *аніоніти*.

Природними неорганічними іонітами є різні силікати типу цеолітів. Їх каркас утворює правильна структурна сітка алумосилікату, у порах якої знаходяться протіони – іони лужних чи лужноземельних металів. Синтетичні неорганічні іоніти одержують на основі комплексних сполук сурми, фосфору, цирконію та інших елементів, які також утворюють високомолекулярну матрицю з фіксованими в ній іонами та рухливими протіонами в порах.

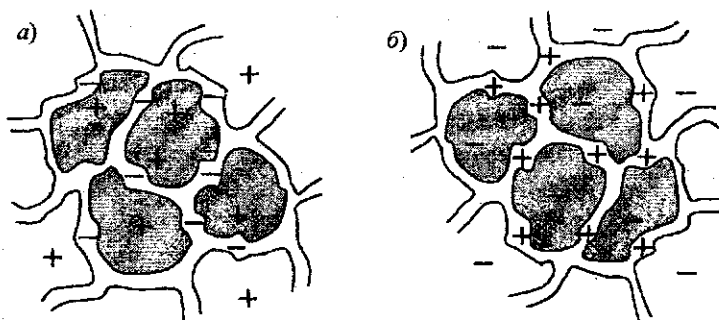


Рис. 7.1. Схематичне зображення іоніту:
а – катіоніт, б – аніоніт

Системи з фіксованими іонами і рухливими протиіонами називають *обмінним комплексом*. Процеси, що протікають у системах типу високодисперсних гетерогенних адсорбентів і у високомолекулярних іонітах, загалом означають терміном *сорбція*.

Основою природних іонітів органічного походження є гумінові кислоти, які знаходяться в ґрунті, – високомолекулярні сполуки з різними функціональними групами. Ґрунт є яскравим прикладом системи, де протікає іонний обмін. К.Гедройц встановив, що в ґрунтах відбуваються процеси іонного обміну: аніони обмінюються слабо, головним же чином обмінюються катіони. За К.Гедройцем, *ґрунтовий обмінний комплекс* формується з високодисперсної суміші нерозчинних алюмосилікатів і солей гумінових кислот (гуматів). Умовно матрицю можна позначити буквою П:



У чорноземних ґрунтах „обмінними” є головним чином іони $Са^{2+}$.

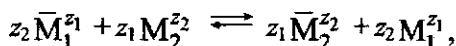
Найбільшого поширення набули синтетичні високомолекулярні органічні іонообмінники – *іонообмінні смоли*, які вперше були синтезовані Адамсом і Холмсом у 1934 р.

Іонообмінні смоли є поліелектролітами і являють собою нерозчинні гелі з обмеженим набуханням. Їх одержують у реакціях конденсації або полімерізації. У матрицю ВМС вводять різні функціональні групи, залежно від природи яких смола буде катіонітом або аніонітом. Наприклад, при обробці смоли концентрованою сірчаною кислотою одержують катіоніт типу $R(SO_3^-)_n | pH^+$ (тут R – матриця ВМС). Якщо в матрицю введені

основні групи, то одержують аніоніти, наприклад, типу $R(N(CH_3)_3^+)_n | nOH^-$.

7.3. Іонообмінна рівновага

У результаті іонного обміну між іонітом і розчином електроліту через деякий час у системі встановлюється іонообмінна рівновага, при якій загальні еквівалентні концентрації іонів в іоніті та в розчині залишаються незмінними. Рівняння реакції іонного обміну між іонами $M_1^{z_1}$ і $M_2^{z_2}$ можна записати у вигляді:



де z_1 і z_2 – заряди іонів (катионів або аніонів); риска вгорі означає, що іон перебуває у фазі іоніту.

Константа рівноваги цієї реакції, яку називають *константою іонного обміну*, дорівнює

$$K_{\text{обм.}} = \frac{\bar{a}_2^{z_1} a_1^{z_2}}{a_1^{z_2} \bar{a}_2^{z_1}}, \quad (7.1)$$

де \bar{a}_i і a_i – рівноважні активності іонів у фазі іоніту та в розчині відповідно.

Якщо припустити, що відношення коефіцієнтів активності близьке до одиниці, то замість термодинамічної константи рівноваги можна записати концентраційну константу – *коефіцієнт іонного обміну*:

$$K_c = \frac{\bar{c}_2^{z_1} c_1^{z_2}}{c_1^{z_2} \bar{c}_2^{z_1}}, \quad (7.2)$$

де \bar{c}_i і c_i – рівноважні концентрації.

Константу рівноваги наводять також у вигляді:

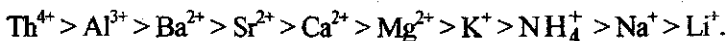
$$K = K_c^{1/(z_1 z_2)} = \frac{\bar{c}_2^{-1/z_2} c_1^{1/z_1}}{c_1^{-1/z_1} \bar{c}_2^{1/z_2}}. \quad (7.3)$$

Це рівняння має назву *рівняння Нікольського*.

7.4. Селективність іонного обміну. Ліотропні ряди

Константа іонного обміну залежить від природи іонів, які обмінюються, і відображає їх відносну спорідненість до іоніту, тобто селективність іоніту до того чи іншого іона. Якщо іони мають однаковий заряд, то константа (7.2) являє собою коефіцієнт розділення іонів.

Селективність загалом залежить від різних факторів. Пружна сітка матриці перешкоджає набухання, тому іоніт більшою мірою сорбує менш гідратовані іони. Наприклад, незважаючи на приблизно однакову поширеність натрію і калію у земній корі, в океанській воді містяться головним чином іони Na^+ : унаслідок іонного обміну на ґрунтах річкова вода у міру руху до моря збагачується іонами натрію, а іони K^+ фіксуються на іонообміннику. Узагалі, різні катіони можуть бути розташовані в ряд за здатністю витіснити один одного в ході іонного обміну. Типовий приклад наведений нижче:



Подібні послідовності отримали назву *ліотропних рядів*, або *рядів Гофмейстера*. Аналогічні ряди існують і для аніонів. Істотно, що послідовність іонів у рядах або, інакше, спорідненість іоніту до іонів, у багатьох випадках мало залежить від природи іонообмінника; як для неорганічних іонітів, так і для органічних іонообмінних смол або навіть для міцел іоногенних ПАВ (див. тему 8) справедливі одні й ті ж ліотропні ряди. Це наводить на думку про те, що вирішальним чинником є енергія гідратації іонів. Очевидна роль кулонівських сил, а також розмірів іона, оскільки для іонів з однаковим зарядом адсорбція тим краща, чим менший радіус гідратованого іона, а цей радіус тим менший, чим більший власний радіус негідратованого іона. Тому ліотропний ряд для іонів лужних металів, як правило, наступний:



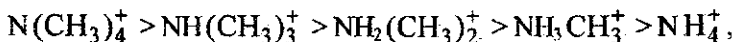
Аналогічно для однозарядних аніонів:



Якщо іони мають різні за величиною заряди, то з розбавлених розчинів краще сорбуються протиіони з більшим зарядом.

Іон водню (гідроксоній-іон) не займає постійного місця, оскільки його адсорбція залежить від основності аніонних груп.

Ліотропний ряд у разі сорбції катіонітом амонієвих іонів наступний:



що ілюструє роль іонних об'ємів для органічних іонів.

У деяких випадках відбувається обернення традиційних ліотропних рядів, що може свідчити про дегідратацію в процесі адсорбції. Деякі особливості властиві і біологічним системам, наприклад, клітинним мембранам з протеїно-фосфоліпідним обмінним комплексом.

Селективність значною мірою залежить від хімічної спорідненості протиіонів до іоніту. У цьому відношенні селективність іонітів тим вища, чим міцніший зв'язок утворює фіксований іон матриці з даним протиіоном. Наприклад, слабкокислопні катіоніти краще сорбують іони H^+ , ніж іони лужних металів, на відміну від сильнокислопних катіонітів. Іоніти, які містять групи SH, селективно сорбують катіони, що утворюють нерозчинні сульфіди.

7.5. Обмінна ємність іонообмінників

Поглиняльна здатність іоніту дорівнює відношенню кількості речовини еквіваленту іонів, що поглинаються, до одиниці маси (1 кг або 1 г) або одиниці об'єму іоніту. Цю величину називають *ємністю обміну* або *обмінною ємністю*. Ємність іоніту визначається кількістю іоногенних груп у ньому, тому теоретично вона повинна бути сталою величиною, у дійсності ж вона залежить від різних факторів. Наприклад, при контакті з водою сухий іоніт набухає, що спочатку сприяє поліпшенню іонообмінних властивостей. Якщо іоніт являє собою сильнозшитий полімер, то набухання його низьке, й іоногенні групи, розташовані вглибині зерен іоніту, стають недоступними для іонного обміну. У подібних випадках обмінна ємність залежить від ступеня дисперсності іоніту. Обмінна ємність залежить також від природи розчинника та температури.

Розрізняють *статичну обмінну ємність* (СОЄ) та *динамічну обмінну ємність* (ДОЄ). Статична обмінна ємність визначається в умовах досягнення рівноваги, тобто це повна обмінна ємність. Вона характеризує загальну кількість іоногенних груп, що беруть участь в іонному обміні. СОЄ визначають в еквівалентах (або міллеквівалентах) іонів на одиницю маси сухого іоніту або на одиницю об'єму набухлого іоніту. Природні іони мають невелику СОЄ, звичайно вона не

перевищує 0,2-0,3 екв/кг. Для синтетичних іонообмінних смол ССЕ становить 3-5 екв/кг, а іюді досягає навіть 10 екв/кг.

Якщо іоніти містять сильні кислотні або основні групи, то їх обмінна ємність практично не залежить від рН розчину в широкому інтервалі рН. У випадку ж, коли іоніти містять слабкокислотні або слабкоосновні іоногенні групи (наприклад, якщо катіоніт містить групи $-\text{CO}_2^-$ замість $-\text{SO}_3^-$), то значення рН водного розчину істотно впливає на обмінну ємність. Оскільки іони H^+ і OH^- в будь-якому водному розчині, то вводять поняття *умовної ємності обміну*, тобто ємності при певному значенні рН. У ґрунтознавстві, наприклад, прийнято визначати умовну ємність обміну при рН = 6,5.

Динамічна обмінна ємність визначається в нерівноважних умовах, при проходженні розчину через шар іоніту, тому вона залежить від швидкості протікання розчину, розмірів колонки та деяких інших особливостей проведення процесу. Оскільки в динамічних умовах стан рівноваги не досягається, то динамічна ємність завжди менша за статичну.

7.6. Застосування іонітів. Зм'якшення і опріснення води

Явища іонного обміну широко розповсюджені в природі, використовуються в різних промислових процесах і наукових дослідженнях.

Глинисті мінерали, які являють собою шарові алюмосилікати, здатні до іонного обміну. Цей обмін у глинах відіграє важливу роль в утворенні так званих вторинних родовищ Гідротермальні води, які містять іони важких металів, попадають в пласти глинистих мінералів і вимивають з них іони більш легких металів, залишаючи важкі.

Здатністю до іонного обміну визначається родючість ґрунтів. У зонах з високою вологістю при малій кількості органічних залишків (недостатня кількість тепла) відбувається вимивання оксидів лужних і лужноземельних металів і гумінових кислот, пептизація оксидів тривалентних металів. Усе це призводить до збідніння ґрунтів на органічні речовини та збагачення їх кремнеземом, підвищення питомого вмісту глини у Н-формі. Такі ґрунти кислі і мають погану родючість.

При помірній кількості опадів і достатній кількості тепла утворюється чорнозем, у якому значна частина органічних залишків

зв'язана в гумати металів, що мають ступінь окиснення „2” (Са або Mg). Колоїдні частинки гуматів при взаємодії з алумосилікатами утворюють високодисперсні пористі структури, які містять значну кількість цінних катіонів і різних поживних речовин, добре утримують вологу за рахунок капілярних сил.

Важливою областю застосування іонітів є зм'якшення і опріснення води. Використання ґрунтів для опріснення води було відоме ще в давнину. Жорсткість воді надають іони Ca^{2+} і Mg^{2+} . Жорстка вода утворює накип у парових котлах, порушує мийочу дію мил, часто буває непридатна для пиття і приготування їжі тощо. Зм'якшення води, у тому числі морської, здійснюється так: переводять катіоніт у Na-форму і пропускають через нього воду. Іони Ca^{2+} і Mg^{2+} замінюються на іони Na^+ . Аналогічно позбуваються різних аніонів, замінюючи їх на хлорид-іон при пропусканні води через аніоніт, переведений в Cl-форму. А для опріснення води її пропускають ще й через катіоніт у H-формі і аніоніт в OH-формі. Після регенерації іоніти знову готові до використання.

Для зм'якшення (але не демінералізації) води може бути застосований алумосилікат пермутит – синтетичний неорганічний іонообмінник ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):



Замість пермутиту можливе використання глауконіту – більш дешевого природного мінералу.

Узагалі іонний обмін використовують там, де необхідно виділити, сконцентрувати або видалити певні іони чи замінити їх на інші. Наприклад, за допомогою іонітів розділяють рідкоземельні елементи, виділяють продукти радіоактивного розпаду тощо. При фарбуванні тканин іони Ca^{2+} на рослинному волокні замінюються на катіони барвника.

На явищі іонного обміну засновано застосування скляного та інших мембранних електродів, іонообмінна хроматографія.

У сучасній медицині іонний обмін використовують при захворюваннях, пов'язаних з порушеннями іонного балансу в органах і тканинах (виразка шлунка, гіпертонічні набряки тощо): змістити іонний баланс організму вдається введенням високодисперсних порошоків із іонообмінних смол.

Лабораторна робота № 7

ВИТІСНЕННЯ КАТІОНА КАЛЬЦІЮ З ҐРУНТУ ІНШИМИ КАТІОНАМИ

Мета роботи: вивчення процесів катіонного обміну та визначення витісняючої здатності іонів.

План роботи

1. Висушити наважки ґрунту.
2. Визначити вологість ґрунту.
3. Одержати витяжки із ґрунту.
4. Визначити вміст кальцію у витяжках.
5. Написати схеми процесів катіонного обміну.

Порядок виконання роботи

Для цього досліді рекомендується брати чорнозем. Роботу розпочинають з визначення вологості ґрунту, тому що результати наступних аналізів розраховуються за абсолютно сухим ґрунтом.

Завдання 1. Визначити вологість ґрунту.

У двох попередньо зважених на аналітичних терезах бюксах відважити по 3-4 г повітряно сухого ґрунту і поставити в сушильну шафу, відрегульовану на температуру 105 °С. Висушування ґрунту проводити до постійної маси бюкса з ґрунтом. Перед зважуванням бюкси з ґрунтом охолоджувати в ексікаторі. Дані зважувань (у грамах) занести в таблицю.

Таблиця

Маса порожнього бюкса:	$m_1 =$;
Маса бюкса з ґрунтом:	$m_2 =$;
Наважка ґрунту:	$a = (m_2 - m_1)$;
Маса бюкса з ґрунтом після висушування:	m_3 ;
Маса сухого ґрунту:	$b = (m_3 - m_1)$;
Вміст води в ґрунті:	$c = (a - b)$;

Визначивши вологість ґрунту $W = \frac{c}{a} \cdot 100\%$, знайти коефіцієнт

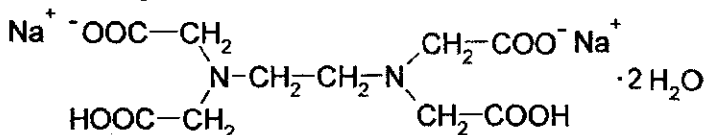
гігроскопічності: $K = \frac{100}{100 - W}$.

Завдання 2. Одержати витяжку із ґрунту і визначити вміст кальцію.

На технохімічних терезах взяти три наважки ґрунту по 10 г і перенести їх у три сухі пронумеровані колби на 250 мл. У першу

колбу влити 100 мл 0,1 моль/л розчину LiNO_3 , у другу – 100 мл розчину KCl , у третю – 100 мл 0,05 моль/л розчину MgCl_2 . Колби закрити пробками і збовтувати протягом 20-30 хвилин для встановлення в системах адсорбційної рівноваги (кожен із трьох розчинів буде містити певну кількість витісненого з ґрунту кальцію). Ґрунт відділити від розчину фільтруванням через складчатий фільтр, попередньо змочений водою. Фільтрат кожної колби зібрати в чисті колби з такою ж нумерацією. Якщо витяжка дуже мутна, профільтрувати повторно. Перші порції фільтратів 10-15 мл відкинути.

Для визначення вмісту Ca^{2+} у розчині використовують комплексометричний об'ємний метод аналізу, заснований на використанні органічного реактиву – динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти:



Цей реактив інакше називають комплексом III або трилоном Б. Хімізм визначення концентрації іона Ca^{2+} за допомогою трилону Б полягає в тому, що в лужному середовищі комплексон зв'язує катіон кальцію з утворенням недисоційованого комплексу. Як індикатор використовують мурексид (амонійну сіль пурпурової кислоти – $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_6$), який з іонами кальцію утворює нестійку комплексну сполуку червоного кольору. З трилоном Б іон кальцію утворює більш міцну комплексну сполуку, ніж з мурексидом, тому при титруванні трилоном Б комплекс мурексид-кальцій руйнується і, як результат, змінюється забарвлення розчину на фіолетове.

У три пронумеровані кінчні колби на 250 мл відібрати за допомогою піпетки 25 мл ґрунтової витяжки і розбавити кожен з них водою до 100 мл. У кожен колбу додати по 2 мл розчину NaOH (для створення лужного середовища) і на кінчику шпателя – мурексид, щоб одержати чітке червоне забарвлення розчину. Розчини ґрунтових витяжок титрувати 0,02 н розчином трилону Б до переходу червоного забарвлення у фіолетове. Титрування кожного з розчинів ґрунтової витяжки повторити три рази і взяти середнє арифметичне значення об'єму трилону Б, використаного для титрування.

Вміст іона Ca^{2+} у ґрунтових витяжках розрахувати за формулою:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{N \cdot V_{\text{Тр}} \cdot 100 \cdot 100}{V_{\text{В}} \cdot a} \cdot K,$$

де N – концентрація розчину трилону Б; $V_{\text{Тр}}$ – об'єм цього розчину, затрачений на титрування $V_{\text{В}}$ мл витяжки; a – наважка повітряно сухого ґрунту; K – коефіцієнт гігроскопічності; $C_{\text{Ca}^{2+}}$ – кількість мг-екв. кальцію, яка була б витіснена даним катіоном із 100 г абсолютно сухого ґрунту.

Результати дослідів представити у вигляді таблиці:

Таблиця

Наважка ґрунту	Вологість ґрунту	Коефіцієнт гігроскопічності	Розчин солі	$V_{\text{Тр}}$			$(V_{\text{Тр}})_{\text{ср}}$	Вміст кальцію у ґрунтовій витяжці
				1	2	3		
			0,1 моль/л LiNO_3					
			0,1 моль/л KCl					
			0,05 моль/л MgCl_2					

Завдання 3. На основі одержаних даних написати схеми процесів катіонного обміну. Пояснити причину різниці у витісняючій здатності катіонів Li^+ , K^+ , Mg^{2+} .

Вказівки до оформлення роботи

1. Вказати мету роботи.
2. Розрахувати вологість ґрунту.
3. Записати результати титрування витяжок з ґрунту.
4. Розрахувати вміст іонів Ca^{2+} у ґрунтових витяжках.
5. Написати схеми процесів катіонного обміну.
6. Пояснити причину різної витісняючої здатності катіонів.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ТЕМИ 7

1. Що таке „еквівалентність іонного обміну“?
2. Що являють собою іонообмінники (іоніти)? Що таке катіоніти та аніоніти? Наведіть схему їх дії.
3. Які іоніти належать до неорганічних? органічних? синтетичних? природних?
4. Як одержують іонообмінні смоли?
5. Як формується ґрунтовий обмінний комплекс (за Гедройцем)?
6. Ліотропні ряди (ряди Гофмейстера). Як відбувається сорбція іонів різних за величиною зарядів із розбавлених розчинів?
7. Селективність іонного обміну. Рівняння Нікольського.
8. Як визначається обмінна ємність іонітів?
9. Наведіть способи зм'якшення і демінералізації (опріснення) води.

Тема 8. ЛІОФІЛЬНІ ДИСПЕРСІЇ. КОЛОЇДНІ ПАР

8.1. Загальна характеристика ліофільних колоїдних систем

Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем прийнято відносити до *ліофільних* (коли дисперсійним середовищем є вода – до *гідрофільних*), якщо вони утворюються самочинно ($\Delta G_{\text{зкл}} < 0$). Такі дисперсні системи, що перебувають у стані термодинамічної рівноваги, є термодинамічно стійкими, тому вони повинні бути *оборотними*; наприклад, якщо після випаровування розчинника, він знову буде доданий у тій же кількості, то дисперсна система, що знову виникла, нічим не буде відрізнятися від первинної.

Прийнято вважати, що цілком термодинамічно стійкими колоїдно-дисперсними системами є лише міцелярні розчини колоїдних ПАР і мікроемульсії, що є їх різновидом, а також молекулярні розчини ВМС у „хороших” розчинниках.

Розчини ВМС у „хороших” розчинниках – це так звані молекулярні колоїди. На відміну від „істинно колоїдних” ці системи є істинними молекулярними розчинами, однофазними, термодинамічно стійкими і оборотними. Однак величезні розміри макромолекули (молекулярна маса ВМС складає звичайно від $\sim 10^4$ до $\sim 10^6$) зумовлюють схожість цілого ряду властивостей таких молекул у розчинах з властивостями частинок дисперсної фази.

Згідно з В. О. Каргіним, „відмінності у властивостях колоїдних розчинів і розчинів полімерів пов'язані передусім з асиметричною будовою і гнучкістю полімерних молекул; якщо внаслідок внутрішньомолекулярної взаємодії полімерні молекули згортаються в клубки, то ці відмінності зникають”. Можна навіть говорити про наявність у таких системах поверхні поділу фаз.

Прикладом молекулярних колоїдів можуть служити водні розчини природних ВМС: полісахаридів, желатину та інших білків, ДНК і РНК.

Термодинамічні властивості розчинів ВМС зумовлені гнучкістю ланцюгів макромолекул, що мають велике число конформацій. Згідно з сучасними уявленнями, заснованими на даних рентгенівських та інших досліджень, макромолекули з довжиною,

яка більше ніж в тисячу разів перевищує поперечник, у розчинах виявляють гнучкість і звичайно згорнені в статистичний клубок зі ступенем асиметризації не більше 10 (рис. 8.1, а).

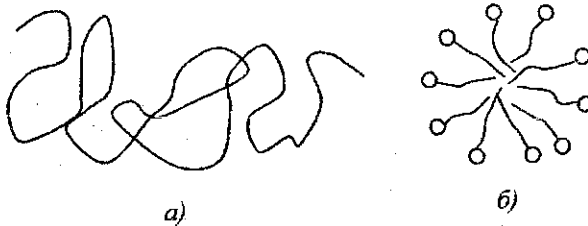


Рис. 8.1. Частинки дисперсної фази ліофільних дисперсій:
а) статистичний клубок ВМС у розчині;
б) міцела колоїдної ПАР у воді (у розрізі)

Хоча внаслідок теплового руху конформації згорненої нитки весь час змінюються, у середньому клубок має форму довгастого еліпсоїда обертання. Молекулярний клубок не щільний, і розчинник проникає всередину.

Ліофільні дисперсії колоїдних ПАР утворюють в розчинах агрегати, що називаються також *кластерами* (від англійського cluster, що означає „гроно”), *роями*, *ансамблями*, *асоціатами*, а частіше за все *міцелами*, що складаються з десятків, сотень або навіть тисяч мономірних молекул (іонів).

Унаслідок здатності утворювати асоціати такі речовини називаються *асоціативними* ПАР або *самоасоціюючими* ПАР. Завдяки своїм сильно вираженим миочим властивостям ці ПАР називаються також *детергентами*.

Вони не тільки адсорбуються на різних поверхнях, знижуючи, зокрема, значення поверхневого натягу σ води з 0,07 до 0,03–0,04 Дж/м² (тому їх іноді називають *тензидами*, від англійського tension – „натяг”), але і самочинно утворюють у воді дисперсні системи – міцелярні розчини. Причому відбувається це не при будь-яких концентраціях (тому раніше їх називали напівколоїдами або ж семіколоїдами), а тільки по досягненні деякої порогової концентрації, яку назвали *критичною концентрацією міцелоутворення* (ККМ). Звичайно значення ККМ досить мале, і вже при концентраціях 0,01–0,001 моль/л у водних розчинах виникають агрегати.

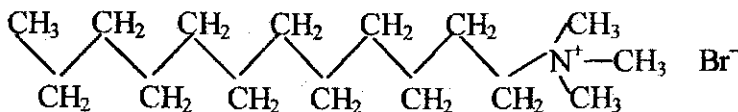
Загальноприйнятій критерій ліофільності колоїдних систем – самочинність, енергетична вигідність диспергування в даному рідкому середовищі ($\Delta G_{\text{дисп}} < 0$). Поряд з цим П. О. Ребіндер і С. Д. Шукін запропонували децю інший критерій ліофільності, виходячи з того, що самочинне відщеплення від макрофази частинок лінійним розміром d виявляється можливим, якщо робота, що затрачується на утворення нової поверхні розділу фаз, компенсується вирашем енергії за рахунок участі частинок, що утворюються, у тепловому русі:

$$d^2 \sigma \leq \beta k_B T, \quad (8.1)$$

де k_B – постійна Больцмана; T – абсолютна температура; β – деякий чисельний коефіцієнт, який враховує форму частинок.

Самочинне диспергування стає можливим при зниженні питомої вільної поверхневої енергії нижче деякого критичного значення, $\sigma \leq \sigma_{\text{крит}}$. Застосування критерію Ребіндера–Шукіна для частинок ліофільних дисперсій з тими розмірами, що цікавлять нас у даному розділі, приводить до значень $\sigma \approx 10^{-5}$ Дж/м². Така незначна надлишкова поверхнева енергія і пояснює високу стабільність систем. Дійсно, у той час як гідрофобні дисперсні системи руйнуються (коагулюють) під дією дуже малих домішок електролітів, гідрофільні системи можна висолювати з розчину лише під дією великих концентрацій солей.

Незважаючи на величезну різноманітність колоїдних ПАР, усі вони дифільні, тобто мають явно виражену гідрофільну і гідрофобну частину, якою звичайно виступає вуглеводневий радикал. Причому міцелоутворення може спостерігатися у водних розчинах дифільних сполук при довжині їх вуглеводневого радикала від 7–8 атомів вуглецю і більше. Типовим представником колоїдних ПАР є, наприклад, *n*-додецилтриметиламоній бромід:



Молекулярна (іонна) розчинність таких сполук невелика і приблизно дорівнює ККМ, але завдяки утворенню агрегатів, у яких

гідрофобний вуглеводневий радикал „схований” (екранований) від води гідрофільними „головками”, виникає можливість практично необмеженого розчинення ПАР у формі міцели. Такі структури термодинамічно стійкі і перебувають у стані постійного обміну з мономірними ПАР, присутніми в розчині. Схематично такі агрегати представлені на рис. 8.1, б (гідрофільна частина ПАР позначена кружком, а вуглеводневий радикал – криволінійним „хвостом”). Тому диспергування до окремих молекул (іонів) енергетично не вигідне і було б обмежене малою розчинністю (що і має місце для ПАР з коротким радикалом, нездатних до утворення агрегатів). Міцелярний же розчин колоїдної ПАР можна отримати дуже концентрованим.

Оскільки міцели, що самочинно утворюються такими ПАР у розчинах середніх концентрацій, звичайно мають розміри порядку декількох нанометрів, такі системи можна віднести до ультрамікрогетерогенних дисперсій (для яких, як відомо, $D \approx 10^7 - 10^9 \text{ м}^3$). При цьому виявляються головні ознаки колоїдного стану: гетерогенність і висока дисперсність.

ПАР з недостатньо довгим вуглеводневим радикалом не утворюють у водному розчині міцел, і тому до колоїдних ПАР не належать.

Існує також ряд проміжних за своєю ліофільністю дисперсних систем. Здебільшого це оксиди та гідроксиди заліза, кремнію, алюмінію, титану, бентонітові глини та ін.

8.2. Розчини високомолекулярних сполук та їх властивості

Короткі відомості про високомолекулярні сполуки

Величезний клас ВМС утворюють продукти полімеризації („високополімери”) або поліконденсації, як природного, так і синтетичного походження. Молекулярна маса при цьому може досягати декількох мільйонів вуглецевих одиниць; до ВМС відносять речовини з молекулярною масою не менше $(10-15) \cdot 10^3$. Довжина таких велетенських молекул (макромолекул) на багато порядків перевищує їх поперечник. Наприклад, лінійні розміри молекули целюлози і каучуку досягають 0,4-0,8 мкм при поперечному розмірі $\approx 7 \cdot 10^{-4}$ мкм. Характерною особливістю ВМС є їх полідисперсність, оскільки при синтезі звичайно отримують суміш макромолекул різних розмірів і різної маси. Тому звичайно вказують їх усереднені параметри.

Полімери містять ланки, що повторюються, і бувають лінійними (натуральний каучук), розгалуженими (крохмаль), з просторовою структурою (фенолформальдегідні смоли), зшитими, з сітчастою просторовою структурою (ебоніт).

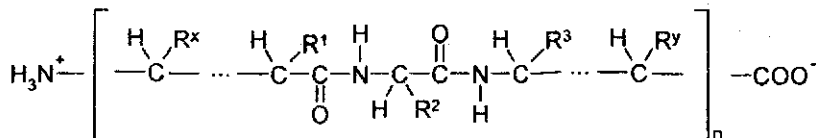
Найважливішою властивістю макромолекул є гнучкість їх ланцюгів. Як відомо, сусідні атоми вуглецю не можуть повертатися один відносно одного довільно. Але протягом десятків атомів у вуглецевому ланцюгу кут повороту може збільшуватися. Частина ланцюга, у якій унаслідок сумарного обертання атомів здійснюється повний оборот (360°), називається *сегментом*. Найбільш гнучкі макромолекули в каучуку (сегмент складається з 15–20 ланок), а найбільш жорсткі – у целюлози (сегмент складається з декількох сотень мономерних ланок).

Фундаментальним для фізико-хімії ВМС є поняття *конформації*. Конформаціями називаються енергетично нерівноцінні форми макромолекул, які виникають при простому повороті ланок без розриву хімічних зв'язків і переходять одна в одну за рахунок вільного внутрішньомолекулярного обертання.

Природні полімери – білки (протеїни), нуклеїнові кислоти, полісахариди і подібні їм сполуки мають, як відомо, вирішальне значення для життя на Землі. Білки як найважливіші біополімери входять до складу шкіри, м'язів, сухожилів, нервів і крові, ферментів і гормонів. Вовна і шовк є нерозчинними білками волокнистої будови. Широко використовуються желатин (суміш білків, що видобувається з кісток тварин), казеїн (міститься в молоці), яєчний альбумін.

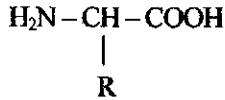
Білки є продуктами поліконденсації і синтезуються всередині живої клітини, у рибосомах. Навіть у найпростіших організмах – бактеріях – синтезується приблизно три тисячі білків.

Білки є поліамідами. Основу їх будови складає так званий поліпептидний ланцюг (тому вони належать до поліпептидів). Поліпептидний ланцюг білків прийнято зображати таким чином:



У поліпептидному ланцюгу залишки амінокислот розташовані в різній послідовності, а пептидні зв'язки $-\text{NH}-\text{CO}-$ виникають

з аміно- і карбоксильних груп амінокислот після відщеплення води в процесі поліконденсації. З більше ніж п'ятисот амінокислот природного походження в синтезі практично всіх білків беруть участь тільки 20, усі вони належать до α -амінокислот*:



Серед цих амінокислот – гліцин ($\text{R} = \text{H}$), аланін ($\text{R} = \text{CH}_3$), валін ($\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), лізин ($\text{R} = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), лейцин ($\text{R} = \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), серин ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$), глутамінова кислота ($\text{R} = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) та інші. Послідовність розташування цих залишків у макромолекулі визначає *первинну структуру* білка.

Очевидно, що число різних варіантів первинної структури практично необмежене.

Пептидні групи $-\text{NH}-\text{CO}-$ відіграють величезну роль у конформаціях білків: вони служать відповідно донорами і акцепторами водневих зв'язків. Водневі зв'язки зумовлюють своєрідне укладання ланцюгу молекули білка, яке створює так звану *вторинну структуру*, а розташування спіральної макромолекули білка в просторі визначає характер її *третинної структури*. Їх порушення прийнято називати *денатурацією*.

З усіх природних ВМС лише білки і нуклеїнові кислоти (ДНК, РНК) мають спіральну конфігурацію.

ВМС у розчинних

Більшість ВМС розчинні в різних розчинниках. Розчинення протікає через стадію *набухання*, тобто збільшення об'єму і маси полімеру в часі при контакті з „хорошим” розчинником. *Набухання в „хороших” розчинниках може набутися необмеженого характеру*, унаслідок чого утворюється істинний (молекулярний) розчин ВМС.

Розчини ВМС у „хороших” розчинниках утворюються самочинно і є термодинамічно стійкими. Істотно, що ці розчини є істинними, тобто молекулярними. Однак унаслідок великого розміру макромолекул розчини ВМС за своєю малою дифузійною здатністю близькі до типових колоїдних систем. Як показав В. О. Каргін, з точки

* У розчинах реально існує цвіттеріонна структура $\text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COO}^-$

зору термодинаміки макромолекули повинні розглядатися як частинки твердої фази. Набухання та розчинення зумовлені зростанням ентропії внаслідок зростання можливості руху в розчині ланок і сегментів гнучких макромолекул. Тому і стабільність колоїдних систем, що виникають при цьому, має ентропійну природу.

У протилежність цьому, у „поганих” розчинниках ВМС здатні утворювати ліофобні дисперсії. Такими є, наприклад, натуральний і синтетичний латекси. Натуральний латекс (latex латинською мовою: „рідина, сік”) – це молочний сік рослин-каучуконосів (наприклад, *Hevea braziliensis*). Ця емульсія містить частинки полімеру, головним чином продукти полімеризації ізопрену (C_5H_8), розміром до $d \approx 400$ нм і навіть вище, стабілізовані білками та іншими природними ПАР. Коагуляцією такого латексу одержують природний каучук. Синтетичний латекс виникає при емульсійній полімеризації в міцелах ПАР, яка виступає потім у ролі стабілізатора дисперсії ВМС у воді.

Кажучи про ліофільність і ліофобність дисперсій у рідкому середовищі, завжди потрібно зауважувати, про який розчинник йде мова. Так, дисперсія каучуку у воді ліофобна, а в бензолі – ліофільна; ліофільний розчин білка у воді перетворюється на ліофобний золь при додаванні етанолу. Нижче мова йде лише про ліофільні системи, що утворюються самочинно. Вони термодинамічно стійкі і не потребують стабілізаторів.

Для розчинів ВМС характерний малий осмотичний тиск: за колігативними властивостями вони нагадують ультрамікрогетерогенні дисперсні системи. Незважаючи на малий коефіцієнт дифузії, розчини ВМС мають, як правило, високу седиментаційну стійкість. Розчини ВМС здатні розсіювати світло, хоч і меншою мірою, ніж типові колоїдні системи. Завдяки цьому такі істинні (молекулярні) розчини називають молекулярними колоїдами і відносять до колоїдних систем, незважаючи на їх гомогенність. Хоча внаслідок теплового руху конформації згорненої молекули весь час змінюються, в середньому клубок має форму довгастого еліпсоїду обертання. Молекулярний клубок не щільний, і розчинник проникає всередину.

Виявлено, що ліофільність розчинів ВМС пояснюється не стільки взаємодією з розчинником, скільки ентропійною складовою, що зумовлена численними конформаціями макромолекули, згорненої в клубок.

У „поганих” розчинниках макромолекула згорнена в компактну глобулу (рис. 8.2). Наприклад, за певних умов гідрофобні фрагменти, що є в макромолекулі ВМС, можуть унаслідок гідрофобної взаємодії скупчуватися, щоб мінімізувати поверхню, яка контактує з водним оточенням.

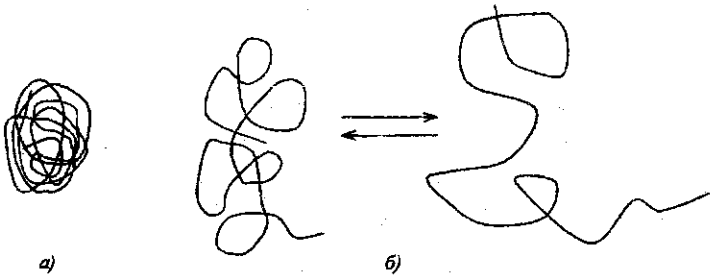


Рис. 8.2. Стан макромолекули ВМС у розчині: а) глобула ВМС у „поганому” розчиннику; б) розгортання статистичного клубка поліелектроліта при низькій концентрації підтримуючого електроліта

За певних умов може відбуватися оборотний перехід „статистичний клубок \rightleftharpoons глобула”.

Таким чином, макромолекули залежно від характеру взаємодії з розчинником можуть існувати або у вигляді статистичних клубків, або як щільні глобули.

Нагрівання розчинів ВМС призводить до денатурації і до переходу в нерозчинний стан; осаджуються білки також і електролітами (*висолювання*), етиловим спиртом, ацетоном.

Нарешті, навіть у „хороших” розчинниках макромолекули при високих концентраціях починають *асоціювати* між собою, що в результаті призводить до процесів *застигання* (*драглетворення*).

Поліелектроліти та їх розчини

Специфічні особливості притаманні поліелектролітам. *Поліелектролітами* називають ВМС, макромолекули яких містять іоногенні групи, здатні в розчинах дисоціювати на іони. Залежно від природи іоногенних груп поліелектроліти можна поділити на три типи: *полікислоти* (містять кислотну групу, наприклад, $-\text{COOH}$), *поліоснови* (містять основну групу, наприклад, $-\text{NH}_2$) і які містять одночасно і кислотну, і основну групи – так звані *поліамфоліти*.

Унаслідок дисоціації виникають *полііони*, що містять, наприклад,

$-\text{COO}^-$ (гуміарабік, алгірати, розчинний крохмаль), групи $-\text{OSO}_3^-$ (агар), групи $-\text{NH}_3^+$ (у природі не зустрічаються, але можуть бути синтезовані).

Поліамфоліти можуть містити одночасно, наприклад, групи $-\text{COO}^-$ і $-\text{NH}_3^+$.

Із синтетичних поліелектролітів можна назвати поліакрилово, полістиролсульфонової кислоти і поліетиленімін.

За здатністю функціональних груп дисоціювати в розчині розрізняють також *сильні* і *слабкі* поліелектроліти.

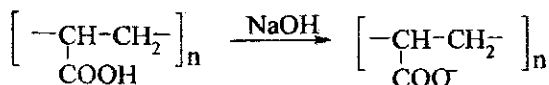
Не всі поліелектроліти розчинні; прикладом нерозчинних поліелектролітів є іонообмінні смоли.

Водні розчини поліелектролітів являють собою найважливіший окремий випадок істинних розчинів ВМС у воді. Типовими представниками поліамфолітів є білки; схематично фрагмент білкової молекули можна подати як: $^+\text{H}_3\text{N}-\text{P}-\text{COO}^-$, де П – поліпептидний ланцюг. До поліелектролітів належать також носії генетичної інформації – ДНК і РНК.

Звичайно у поліелектролітів високою є щільність розташування іоногенних груп: по одній на ланку. Але у білків на шість – сім залишків амінокислот припадає лише одна група ($-\text{COO}^-$ або $-\text{NH}_3^+$). У результаті на кожну тисячу одиниць молекулярної маси припадає до двох елементарних зарядів.

Наявність іоногенних груп, що повторюються вздовж макромолекули, позначається на здатності до конформацій та на інших властивостях ВМС у розчинах. Електростатична взаємодія в полііоні призводить до значної деформації гнучких ланцюгів. Завдяки відштовхуванню однойменно заряджених груп полііони займають набагато більший об'єм, ніж відповідні їм електронейтральні макромолекули, і ступінь асиметризації у них також набагато вищий (рис. 8.2, б).

Наприклад, при дисоціації всіх карбоксильних груп поліакрилової кислоти в розбавленому водному розчині полііон, що утворюється, займається статистичним клубком макромолекули недисоційованої поліакрилової кислоти:



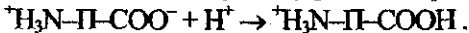
Велетенський полііон оточений безліччю протиіонів (у випадку поліаніону це можуть бути іони Na^+). Виникає своєрідний подвійний електричний шар.

При малих і середніх концентраціях електроліти екранують поверхневий заряд, перешкоджаючи розгорненню полііона. Оскільки у разі білків і нуклеїнових кислот це дозволяє запобігти порушенню спіралеподібних структур ВМС (денатурацію), такі електроліти називають *підтримуючими*. Великі ж концентрації електролітів можуть спричинити висолювання ВМС.

Деякі поліамфоліти можуть при зменшенні або збільшенні значення рН середовища перейти в полікатион або в поліаніон відповідно.

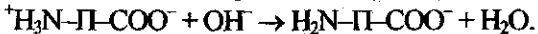
У водному розчині при певному значенні рН, що відповідає *ізоелектричній точці* поліамфоліту ($\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$), наприклад, білка, число позитивних зарядів дорівнює числу негативних (*ізоелектричний стан*; див. розділ 6.2). Взаємодія різнойменно заряджених груп сприяє згортанню макромолекули.

У кислому середовищі, наприклад, у присутності HCl , унаслідок надлишку водневих іонів іонізація карбоксильних груп подавлюється, що відповідає наступному рівнянню реакції:



Молекула білка, що поводить ся в цьому випадку як основа, набуває позитивного заряду. Унаслідок взаємодії однойменно заряджених груп, розташованих по всій довжині молекули, згорнена до цього в щільний клубок ланцюгова молекула білка в кислому середовищі буде прагнути розпрямитися.

При рН вищих за $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$, наприклад, у лужному середовищі, іонізація основної групи білкової молекули через надлишок іонів OH^- подавлюється, і в розчині протікає наступна реакція:



Молекула білка поводить ся як кислота, набуває негативного заряду, і внаслідок відштовхування однойменно заряджених груп прагне розпрямитися.

Оскільки білки звичайно є більш сильними кислотами, ніж основами, то для більшості білків $\text{pH}_{\text{ІЕТ}} < 7$.

Мінеральні кислоти і лути у великих концентраціях можуть не тільки забезпечувати повне зміщення кислотно-основної рівноваги, але й екранувати поверхневий заряд. Це можна спрощено уявити

собі таким чином. При великому надлишку HCl через надлишок іонів Cl^- ступінь дисоціації сильного поліелектроліта $\text{HOOC-P-NH}_3^+\text{Cl}^-$ дещо зменшиться, і молекули знов почнуть згортатися в клубок. Те ж відбувається з поліелектролітом $\text{H}_2\text{N-P-COO}^-$ у сильноолужному середовищі при надлишку іонів Na^+ .

Оскільки в концентрованих сольових розчинах можлива нейтралізація зарядів поліамфоліту не тільки іонами водню та гідроксила, але й іншими катіонами та аніонами, вводиться поняття *ізоіонної точки*. Ізоіонна точка відповідає такому значенню рН, коли кількість поглинених з розчину іонів H^+ і OH^- однакова. У безсольових розчинах ізоіонна та ізоелектрична точки співпадають.

8.3. Міцелоутворення колоїдних ПАР у воді

Доказом утворення міцел ПАР є вигин залежностей „властивість – концентрація”. Як властивості розчину можуть бути використані питома і молярна електричні провідності, поверхневий натяг, каламутність, показник заломлення та інші (рис. 8.3). Найявність вигину можна пояснити таким чином. По досягненні ККМ введення нових порцій ПАР лише збільшує кількість міцел, концентрація ж мономеру залишається незмінною. Тому, наприклад, внесок нових порцій іоногенної ПАР в електричну провідність стає іншим, ніж до ККМ, поверхневий натяг не змінюється (моношар на межі розділу вода–повітря вже заповнений), каламутність же, незначна до досягнення ККМ, починає, навпаки, різко збільшуватися.

Можна вважати, що *ККМ* – це мінімальна концентрація розчиненої поверхнево-активної речовини, при якій можна експериментально виявити колоїдно-дисперсну фазу.

Відомі десятки методів визначення ККМ, і для даної ПАР різні методи при умілому їх застосуванні дають приблизно однакові значення ККМ. На початковій стадії міцелоутворення, при концентраціях поблизу ККМ, міцели звичайно сферичні і колоїдна система практично монодисперсна. При більш високих концентраціях ПАР можливе зростання міцел і зміна їх форми. Кількість мономерів ПАР, пов'язаних в асоціат, називається *числом агрегації* ($N_{\text{ар}}$).

Для міцел, що утворюються поблизу ККМ, $N_{\text{ар}}$ звичайно складає від 20-30 до 100-200, але іноді досягає декількох тисяч.

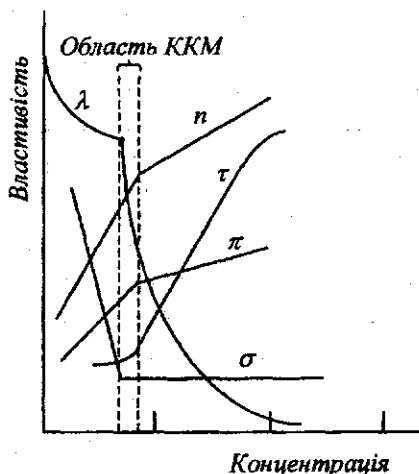


Рис. 8.3. Залежність властивостей розчинів ПАР від концентрації:
 λ — молярна електрична провідність; n — показник заломлення світла; τ — мутність; π — осмотичний тиск; σ — поверхневий натяг

Для з'ясування причин міцелоутворення розглянемо стан мономерної молекули або іона колоїдної ПАР. Наприклад, для іона *n*-додецилтриметиламонію довжина вуглеводневого радикала складає 1,7 нм, а об'єм 0,35 нм³. При концентрації, нижчій за ККМ, бромід *n*-додецилтриметиламонію існує у вигляді іонів, оскільки ця іоногенна ПАР, що є „колоїдним електролітом”, повністю дисоціює. Навколо довгого вуглеводневого радикала відбувається ущільнення ажурної структури води і створюється „льодоподібна” область (рис. 8.4).

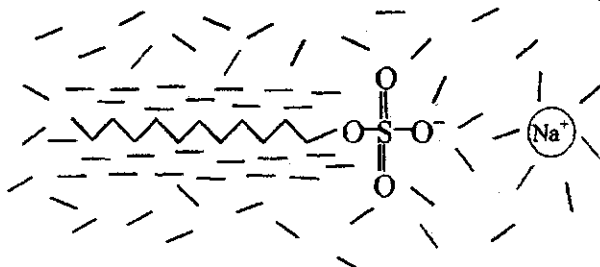


Рис. 8.4. Мономер іонної ПАР (*n*-додецилсульфат натрію) у воді:
 „льодоподібна” область води навколо вуглеводневого радикала

Якщо вуглеводневий радикал досить довгий, то стає можливою

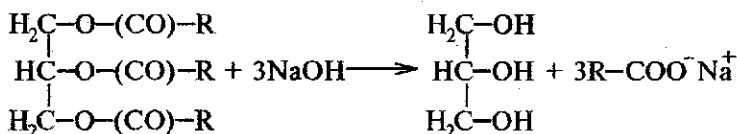
асоціація мономерів ПАР у міцели, у яких вуглеводневі радикали „сховані” від води і сольвагують один одного. Порції ПАР, що додається, йдуть на утворення нових міцел, а в ряді випадків і на укрупнення вже існуючих.

Отже, рушійною силою утворення надмолекулярних структур (асоціатів ПАР) є прагнення води „позбутися сторонніх тіл”, тобто так звані гідрофобні взаємодії. Виникаюча при цьому міцела являє собою „краплю масла” (вуглеводневі радикали), оточену гідратованою оболонкою з гідрофільних груп.

Молекули або іони ПАР, що складають міцели, перебувають у стані динамічної (рухливої) рівноваги з мономерами ПАР у водній фазі; час обміну іонами між міцелою і водною фазою складає від 10^{-5} до 10^{-7} с.

8.4. Різновиди колоїдних ПАР і значення їх ККМ

Існує цілий ряд поверхнево-активних речовин природного походження, з яких передусім потрібно відзначити „мила”, тобто солі (звичайно натрієві або калієві) жирних кислот, наприклад, олеат натрію $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^- \text{Na}^+$. Мила здавна виробляли з природних жирів або масел шляхом їх лужного варива, наприклад:



Парафінові або олефінові залишки R містять від 10 до 20 вуглецевих атомів. Для одержання мила можна використати також технічний стеарин – суміш пальмітинової і стеаринової кислот ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ і $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), що отримують з кокосових горіхів і пальмових зерен. Поверхнево-активні властивості мають також солі нафтенних кислот, що отримуються з нафти. Подібними способами було одержано безліч аніонних ПАР, однак, у зв'язку з малою розчинністю кальцієвих і магнієвих солей вищих кислот, застосовність таких ПАР обмежена. Тому більшого поширення отримали продукти сульфування вуглеводнів, передусім алкілсульфонати, алкіларилсульфонати та алкілсульфати.

Існує велика кількість катіонних ПАР, головним чином четвертинних амонієвих солей, таких, як згадуваний *n*-додецилтриметиламоній бромід або, наприклад, цетилтриметиламоній бромід, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$,

а також ПАР на основі піридинієвих солей і четвертинних фосфонієвих солей.

Крім цих двох класів ПАР (аніонних і катіонних), відомий величезний клас неіонних (неіоногенних) ПАР. Їх гідрофільними частинами є не компактні іонні угруповання, а електронейтральні оксиетиленові ланцюжки:



У розчині ці ланцюжки утворюють клубки, зв'язуючи молекули води. Гідратація здійснюється за рахунок водневих зв'язків (неподілені електронні пари атомів кисню); можливість конформацій оксиетиленового олігомера зумовлює також і ентропійний чинник гідрофільності ланцюжка.

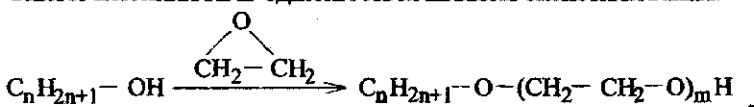
Неіонні ПАР є поліоксиетиленовими похідними сполук з довгими вуглеводневими радикалами, наприклад, кислот:



та спиртів:



Синтез неіонних ПАР здійснюється шляхом оксиетилювання:



тому їх іноді називають аддуктами оксиду етилена. Такі препарати, як правило, є сумішшю гомологів з різним значенням m . Тому ступінь наближеності кожного з препаратів до індивідуальної речовини залежить від способу очищення.

Значення ККМ є найважливішою характеристикою ПАР. Цей параметр залежить від природи полярної групи і від будови, передусім від довжини вуглеводневого радикала. У довідковій літературі наводиться декілька тисяч значень ККМ. Існує залежність між довжиною вуглеводневого радикала і значенням ККМ. Наприклад, для сполук $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$ і $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$ значення ККМ при 298 К дорівнюють відповідно 0,34 і 0,0009 моль/л.

Мицелютворення стає можливим лише вище деякої критичної, порогової температури. Ця температура називається *точкою Крафта* (T_{Kp}), але фактично це не точка, а вузька область температур.

Практично це означає, що при температурах, що перевищують T_{Kp} навіть на декілька градусів, майже будь-яка кількість іонної ПАР

переходить у розчин. Різке підвищення розчинності при $T > T_{Kp}$ пов'язане з тим, що в цих умовах уже починається міцелоутворення.

При температурі, нижчій за T_{Kp} у водному розчині немає передумов для утворення міцел (очевидно, ентропійна складова ще не забезпечує достатнього внеску в енергію Гіббса міцелоутворення); по досягненні T_{Kp} створюються умови для виникнення міцел.

Для неіонних ПАР існування температури Крафта не характерне. Більшість із цих речовин при кімнатній температурі є рідинами і без обмежень змішуються з водою. Значення ж ККМ у них звичайно настільки малі ($\leq 10^{-4}$ моль/л), що виявляються нижче за розчинність неіоногенних ПАР у воді. Підвищення температури ослаблює гідратацію оксигенових груп, що сприяє укрупненню міцел, і при деякій температурі настає помутніння, а потім і розділення фаз. Ця температура називається *точкою помутніння* ($T_{пмтн}$).

Додавання індиферентних електролітів (наприклад, NaCl) до водних розчинів іонних ПАР суттєво знижує значення ККМ, але у разі неіонних ПАР цей вплив незначний.

Співвідношення гідрофільної і гідрофобної частин повинні визначати поведінку ПАР у розчинах. Найбільш поширеною характеристикою *гідрофільно-гідрофобного* (гідрофільно-олеофільного або гідрофільно-ліпофільного) балансу є число ГЛБ, що відображають здатність даної ПАР до емульгування прямих і зворотних емульсій (масло/вода і вода/масло відповідно).

Значення ГЛБ сумішей ПАР обчислюються за адитивною схемою, і на основі цих даних розробляються оптимальні рецептури емульгаторів, причому і відповідне „масло” характеризується певним значенням ГЛБ. Індивідуальні ПАР або суміші ПАР з низькими значеннями ГЛБ стабілізують зворотні емульсії, а з високими значеннями – прямі.

8.5. Будова міцел ПАР

На початковій стадії міцелоутворення у водному розчині поблизу ККМ утворюються сферичні міцели однакових розмірів.

На рис. 8.5 наведена будова типової міцели на прикладі аніонної ПАР; наявність поверхневого заряду забезпечує значну гідратацію міцел. Товщина щільної частини ПЕШ (області Штерна) складає частки нанометрів, дифузна частина ПЕШ тягнеться вглиб безперервної водної фази на десятки нанометрів. Додавання до

розчину електролітів (наприклад, NaCl) призводить, відповідно до теорії ПЕШ, до стиснення дифузної частини. Якщо електроліт, що додається в систему, містить протііони іншого типу (наприклад, у разі міцел додецилсульфату натрію, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$, – іони H^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ та інші), то поряд зі стисненням дифузної області ПЕШ встановлюється іонообмінна рівновага в адсорбційному шарі, причому частка того або іншого протііона від загальної кількості щільно пов'язаних іонів визначається його місцем у ліотропному ряді.

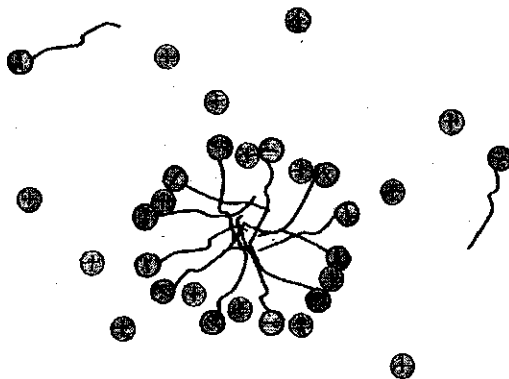


Рис. 8.5 Структура міцели іоногенної ПАР у воді

Класична модель Хартлі трактує міцелу колоїдної ПАР як „сферичну краплю масла” у гідрофільній оболонці. Але це справедливо лише у першому наближенні. Хоч рідким вуглеводням узагалі властива деяка впорядкованість, рідкий стан вуглеводневих радикалів у міцелі відрізняється від стану об'ємної рідкої фази, характерного, наприклад, для краплі емульсії. Завдяки орієнтації полярних груп вуглеводневі хвости частково фіксовані, і вся міцела перебуває в рідкокристалічному стані, подібно рідким пливкам.

Будова сферичної міцели неіоногенної ПАР показана на рис. 8.6. Вуглеводневі радикали розташовані радіально, а гідрофільна частина являє собою „мантію” з сильно скручених оксиетиленових ланцюжків $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$. Переплетення і скручування оксиетиленових ланцюжків найбільш вигідно для взаємодії з водою, передусім за рахунок водневих зв'язків, утворених атомами водню води з атомами кисню оксиетиленового ланцюжка.

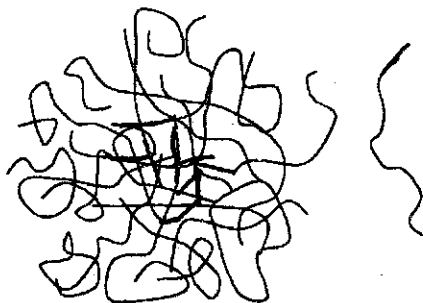


Рис. 8.6. Структура міцели неіоногенної ПАВ

Експериментально доведено, що форма міцел колоїдних ПАВ буває не тільки сферичною. Понад певних розмірів сферичні міцели вже неможливі, оскільки полярні групи будуть входити у внутрішню вуглеводневу частину міцели. Розрізняють три основні типи міцел:

- сферичні міцели („міцели Хартлі”);
- пластинчаті та дископодібні міцели („міцели Мак-Бена”);
- паличкоподібні або стержнеподібні, або циліндричні міцели („міцели Дебая”).

Різні типи міцел наведені на рис. 8.7.

Крім трьох основних типів, існує і ряд проміжних. Усі ці типи міцел є різновидами надмолекулярних структур, результатом гідروفобної взаємодії.

Пластинчата міцела являє собою подвійний шар (бішар, або „ламелу”, тобто пластинчасту структуру) молекул або іонів ПАВ, орієнтованих гідрофільними частинами у водну фазу. Згинаючись, анізотричні міцели у розчині стають „червоподібними” або „стрічковими”. Бішар може також згортатися, перетворюючися на так звану *везикулу* – структуру, усередині якої зберігається вода (рис. 8.7).

Однією з причин перетворення сферичних міцел на еліпсоїдальні, стержнеподібні, червоподібні, пластинчаті, стрічкові та інші структури з явно вираженою асиметрією є взаємодія (відштовхування) дифузних частин подвійних електричних шарів: при подальшому збереженні сферичної форми міцел їх ПЕШ перекривалися б дуже сильно. Крім того, завдяки когезійним взаємодіям в одномірній- і двомірній-протяжних структурах вуглеводневі ланцюги розташовуються паралельно один одному, тобто більш упорядковано, ніж у сферичних міцелах. Така компактність створює можливості для розчинення нових порцій ПАВ.

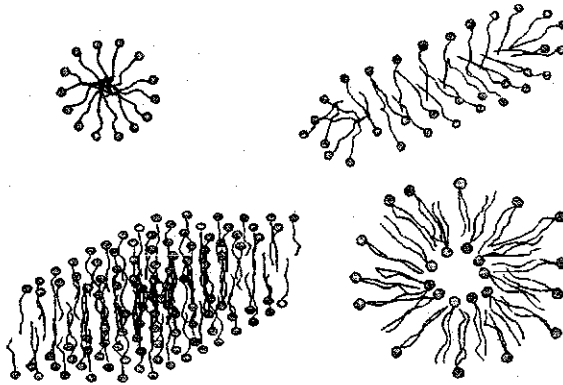
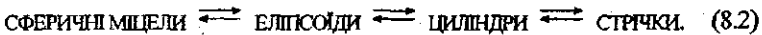


Рис. 8.7. Різні типи міцелярних структур

Термодинамічна стійкість і оборотність у таких системах зберігається, і можна вважати, що кожній концентрації колоїдної ПАР відповідає певний стан складної рівноваги, наприклад:



Область концентрацій, у якій відбувається перетворення сферичних міцел на анізометричні, часто називають *другою критичною концентрацією міцелоутворення* і позначають як KKM_2 , маючи на увазі, що „звичайна” KKM є KKM_1 . На залежності ряду властивостей розчинів ПАР (наприклад, електричної провідності) від $c_{\text{ПАР}}$ є другий вигин (рис. 8.8). Так, для олеату натрію: $\text{KKM}_1 = 0,001$ моль/л, а $\text{KKM}_2 = 0,2$ моль/л. Однак перетворення відбувається вже не так стрибкоподібно, як при утворенні сферичних міцел з мономерів ПАР.

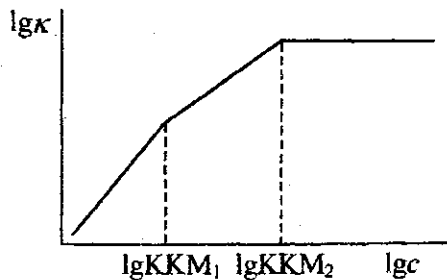


Рис. 8.8. Залежність логарифма питомої електричної провідності розчинів іоногенних ПАР від логарифма концентрації

Водні розчини мил, ліпідів, білків і ДНК можуть виявляти подвійне променезаломлення, оптичну активність і цінні електрооптичні властивості. Причина такої поведінки полягає в тому, що структурними одиницями тут є надмолекулярні утворення типу сферичних, циліндричних (стержнеподібних), пластинчатих (дископодібних) та інших частинок, що мають до того ж тенденцію розташовуватися переважно паралельно одна одній.

Збільшення концентрації колоїдних ПАР у воді звичайно, після стадії перетворення сферичних міцел на циліндричні і пластинчаті, призводить до оборотного утворення суцільних гелеподібних систем:

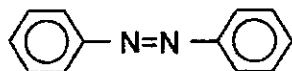


Крім концентрації ПАР, на ці переходи впливають температура, додавання електролітів і неелектролітів, а іноді і рН.

8.6. Явища солюбілізації і мицелярного каталізу

Важливою властивістю мицелярних розчинів ПАР у воді є їх здатність до солюбілізації (колоїдного розчинення) практично нерозчинних у воді речовин. *Солюбілізацією* називається самочинне розчинення мицелярною фазою ПАР речовин (твердих, рідких і газоподібних), практично не розчинних при звичайних умовах у дисперсійному середовищі, з утворенням термодинамічно стабільного ізотропного розчину. Так, наприклад, хоч розчинність октану у воді дуже мала (усього 0,0015 %), вона зростає в тисячу разів у 10 %-му розчині олеата натрію. Розчинність багатьох газів, у тому числі O_2 і CO_2 , у мицелярних розчинах ПАР помітно вища, ніж у воді.

Солюбілізація відбувається в тому випадку, коли в розчині є міцели ($c_{\text{ПАР}} > \text{ККМ}$). Колоїдна ПАР у цьому випадку називається *солюбілізатором*, а колоїдно-розчинена речовина – *солюбілізатом*. Мицелярні розчини колоїдних ПАР добре солюбілізують бензол, гептан, мінеральні масла, гас та інші малополярні органічні сполуки і їх суміші, у тому числі маслорозчинні (жиророзчинні) азо-сполуки, наприклад, барвник судан III (розділ 3.4) або азобензол:



Розчин ПАР при контакті з барвником забарвлюється, коли $c_{\text{ПАР}}$ перевищує ККМ.

Солюбілізація є однією з ланок обміну речовин у живих організмах. Вирішальну роль у засвоєнні жирів відіграють найбільш типові біологічні ПАР – хольові кислоти, які містяться в жовчі.

Солюбілізація широко застосовується у фармації. Для цієї мети особливо зручні неіоногенні ПАР, багато з яких є цілком безпечними для організму. Вони використовуються для солюбілізації вітамінів, масел, барбітуратів, аспірину, що дозволяє створити різні форми цих і багатьох інших речовин, які добре засвоюються організмом.

Бензол, толуол, гексан, октан та інші вуглеводневі розчинники солюбілізуються мицелами ПАР досить добре, і „набряклі” мицели завдяки масляній „начинці” вже починають нагадувати емульсії; такі дисперсії, усе ще ліофільні, називають *мікроемульсіями*. Термодинамічна стійкість їх досягається за рахунок великої кількості ПАР; оптимальним є використання суміші ПАР зі спиртами, обмежено розчинними у воді (звичайно з *n*-бутанолом або *n*-пентанолом). Розміри сферичних частинок таких мікроемульсій на порядок більші за розміри сферичних мицел ПАР.

Мицели колоїдних ПАР, а також краплі мікроемульсій можуть впливати на перебіг різних хімічних реакцій. Однією з областей застосування колоїдних ПАР є так званий *мицелярний каталіз*. При цьому важливу роль відіграє відносна дешевизна найчастіше використовуваних ПАР, оскільки у багатьох випадках маса ПАР, необхідна для прискорення різних реакцій, набагато менша, ніж маса необхідного для тієї ж мети органічного розчинника, який дорого коштує (наприклад, диметилсульфоксиду, диметилформаміду або ацетону). Явище мицелярного каталізу обумовлене зміною концентрацій субстрату і реагентів унаслідок зв'язування їх мицелами (концентрування), а також впливом мицел на константи швидкості і рівноваги, унаслідок зміни „мікрооточення” реагентів у порівнянні з водною фазою. Константи швидкості деяких реакцій збільшуються в тисячі разів. Звичайно реакції протікають на поверхні мицел.

Найбільш важливим для промисловості виявом мицелярного каталізу є *емульсійна полімеризація*. Цей різновид полімеризації ненасичених вуглеводнів відбувається в емульсіях мономера, стабілізованих колоїдною ПАР („милом”), тобто в емульсії типу масло/вода. Загальноприйнятою є схема О. І. Юрженка, згідно з якою полімеризація відбувається всередині або на поверхні

мильних міцел, причому останніх у водному середовищі в мільйони разів більше, ніж крапельок емульсії.

Міцели ПАР солубілізують вуглеводень-мономер, а також і олеофільний ініціатор. Полімер виявляється також солубілізованим міцелами ПАР, а нові порції мономеру надходять до міцел за рахунок набухання полімеру, що утворюється у власному мономері. У результаті відбувається „набухання” міцел, перетворення їх на частинки мікроемульсій (рис.8.9).

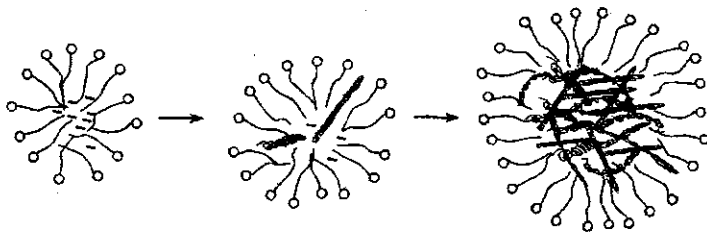


Рис. 8.9. Стадії емульсійної полімеризації (за О. І. Юрженком)

Так штучним шляхом відбувається утворення латексу з розмірами частинок $d \sim (10 \div 100)$ нм, що на один – два порядки менше розмірів крапельок емульсії вихідних мономерів. Потім мономер, який не прореагував, відганяють, а коагуляцією латексу отримують *штучний каучук*, з якого у промисловості отримують тисячі виробів.

8.7. Застосування колоїдних ПАР

Миюча дія колоїдних ПАР

Найважливішою областю застосування колоїдних ПАР є використання їх як миючих засобів. Звичайні забруднення, які осідають на поверхні волокон тканин – це багатокомпонентна суміш рідких (маслянистих) і/або твердих (пил, кіптява) речовин, які утворюють іноді сильно структуровану систему. У зв'язку з цим стає зрозумілим, чому відмивання забруднених тканин навіть при нагріванні і механічному впливі здійснюється з великими труднощами, якщо не застосовувати миючих засобів.

Як такі засоби („детергенти”) використовуються мила – натрієві і калієві солі жирних карбонових кислот (наприклад, $C_nH_{2n+1}COONa$) та інші аніонні ПАР того ж типу. Однак у зв'язку з тим, що в кислому середовищі ці солі перетворюються на малорозчинні

карбонатні кислоти, а в жорсткій воді в осад випадають кальцієві і магнієві солі карбонатних кислот, більш універсальними і ефективними засобами для прання виявилися алкілсульфати та алкілсульфонати, що складають основу пральних порошків. Практика засвідчила, що хорошими детергентами є сполуки з 10–18 атомами С у вуглеводневому радикалі, тобто саме ті ПАР, яким властива висока поверхнева активність і здатність до міцелоутворення (за П. О. Ребіндером, „повноцінні ПАР“). Основні чинники, які обумовлюють миючу дію таких ПАР, наступні:

1. Забезпечення хорошого змочування поверхонь тканини мийною рідиною і, зокрема, проникнення води в тонкі капіляри. Це досягається зниженням значення поверхневого натягу води (на 30–40 мДж/м²) при додаванні ПАР.

2. Молекули (іони) мила, адсорбуючись на поверхні волокна та на твердих і рідких частинках забруднень, формують добре гідратований адсорбційний шар. Це створює передумови для відриву від поверхні волокна частинок забруднень і подальшого їх дроблення. При цьому вибіркоче змочування волокон тканини призводить до „відтиснення” масляних забруднень з поверхні, яка очищується.

3. Диспергуюча дія ПАР зводиться до придання агрегативної стійкості твердим і рідким (масляним) частинкам забруднень, тобто до суспендування і емульгування. ПАР, що міститься в розчині, адсорбується на тих частинках, які вже відірвалися від поверхні тканини, і виникаючі адсорбційні шари утруднюють повторне прилипання частинок до поверхні волокна. У свою чергу, ліофілізація поверхні, що відмивається, перешкоджає ресорбції забруднень, тобто повторній адсорбції частинок на поверхні.

4. Іоногенні колоїдні ПАР є ефективними піноутворювачами, які стабілізують піну. Пінення ж сприяє як механічному винесенню, так і флотації забруднень.

5. Забруднення масляного характеру можуть соллобілізуватися всередині міцел ПАР. Така точка зору природна, оскільки мийоча дія спостерігається лише при концентраціях понад ККМ. Висловлювалася думка, що соллобілізація і є головним чинником мийочої дії ПАР.

При подальшому підвищенні концентрації ПАР понад ККМ посилення мийочої дії практично не спостерігається, і це дозволяє вважати, що остання визначається лише концентрацією мономерів,

а міцели відіграють роль „депо” ПАР, відшкодовуючи спад мономерів ПАР, що витрачаються на змочування, диспергування, піноутворення тощо.

Хоч механізми миючої дії різноманітні, але всі вони зумовлені високою поверхневою активністю колоїдних ПАР, що виявляється у високій адсорбційній здатності, а також дифільності, яка створює умови для міцелоутворення.

У синтетичних миючих засобах, які застосовуються на практиці, вміст ПАР складає менше половини маси. Здебільшого це алкілсульфати, а також неіоногенні ПАР (оксиетильовані спирти) і невелика кількість алкіламінів. У таких системах утворюються змішані міцели, що складаються з ПАР різних типів. Іншу частину маси складають різні добавки, які поліпшують миючий вплив колоїдних ПАР. Поліфосфат натрію додається для зм'якшення води шляхом зв'язування іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , а також для стабілізації частинок забруднень. Буферна суміш з карбонату і силікату натрію дозволяє регулювати рН, що впливає на набухання волокон тканин. При пранні шерстяних тканин оптимальне значення рН = 7–8, а при пранні бавовняних тканин рН = 9–10. Застосовуються також добавки сульфату натрію і бентонітових глин (останні ще здавна самі по собі вживалися як миючий засіб); карбоксиметилцелюлоза забезпечує ліофілізацію поверхонь. У деяких випадках додаються спеціальні відбілюючі реагенти, а ферменти вводяться в мікрокапсульованому стані з метою гідролізу білкових забруднень.

Склад тих або інших миючих засобів визначається передусім цілями і задачами відмивання. Так, знежирення поверхні, яка очищається, небажане, якщо мова йде про косметичні мила. Інший приклад: хоча надлишок неіоногенних ПАР знижує піноутворення, особливо при нагріві (коли дегідратація оксиетиленових ланцюжків призводить до дестабілізації міцел), подібний склад миючих засобів оптимальний для застосування в автоматичних пральних машинах, де зайва піна небажана. Шампуні, які випускаються промисловістю, мають різний склад – залежно від властивостей волосся, для відмивання яких вони рекомендуються.

У техніці застосовуються спеціальні композиції ПАР, наприклад, для відмивання двигунів від забруднень, масла і нагару, для відмивання твердих поверхонь різних типів. Інколи ПАР можуть застосовуватися при рН понад 11, іноді – у суміші з органічними

розчинниками. Катіонні ПАР використовуються як ефективні бактерицидні засоби, наприклад, для відмивання казанів та інших емкостей на підприємствах громадського харчування, для дезинфекції лікарняних приміщень тощо.

Синтетичні мийчі засоби випускаються промисловістю у вигляді порошків або паст.

Інші області застосування ПАР

Приготування мийчих засобів є важливою, але далеко не єдиною областю застосування колоїдних ПАР. Адсорбуючися на межах поділу фаз, ПАР модифікують їх. На цьому засновані такі явища і процеси, як диспергування твердих тіл, стабілізація золів, суспензій, а також пін і емульсій, флотация, регулювання змочування твердих поверхонь, зокрема, поліпшення або погіршення змочування поверхонь водою (ліофілізація або ліофобізація відповідно), регулювання структуроутворення в дисперсних системах.

Широко застосовуються колоїдні ПАР у виробництві штучного каучуку (емульсійна полімеризація), у лакофарбовій, харчовій, фармацевтичній і парфюмерній промисловостях, у поліграфії, при пожежогасінні з метою піноутворення.

Надзвичайно важливими є колоїдні ПАР і родинні їм сполуки для біотехнології, хроматографії. При роботі з колоїдними ПАР необхідно пам'ятати про ту шкоду, яку вони можуть заподіяти шкірі та органам дихання. Необхідно, щоб ПАР, які пропонуються для використання у великих кількостях, і супутні їм компоненти мали високу здатність до біорозкладання, щоб запобігти шкоді навколишньому середовищу. Так, виявилось, що поліфосфат натрію, що додається в синтетичні мийчі засоби для зм'якшення води і надання агрегативної стійкості частинкам забруднень, сприяє розмноженню у водоймищах синьо-зелених водоростей. Катіонні ПАР є загалом більш токсичними, ніж аніонні і неіоногенні. У всіх випадках гірше розкладаються ПАР з розгалуженими вуглеводневими радикалами, ніж з лінійними.

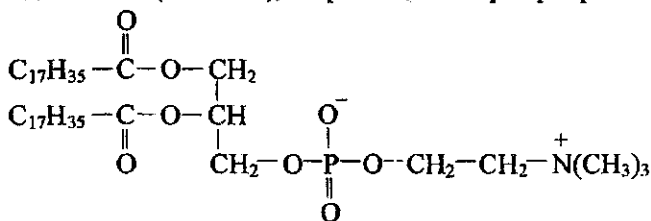
Цікавою областю застосування ПАР є мікрокапсулювання. Мікрокапсулювання різних речовин – це покриття дрібних частинок порошку або крапель тонким шаром непроникної або обмежено проникної захисної оболонки. Явище засноване на здатності ненасичених ПАР до полімеризації; плівки, утворені ВМС, у певному значенні близькі

до мембран кліток. Шляхи мікрокапсулювання – адсорбція ВМС на поверхні або коацервація. Потім плівки обробляються дубителем при визначеній температурі і рН для надання твердоподібних властивостей. Для створення таких плівок використовуються желатин, альбумін, полівініловий спирт, полісахариди, похідні целюлози. Мікрокапсулювання застосовується у фармації, у сільському господарстві, а також для зберігання рідкого палива у брикетах.

8.8. Бішари фосфоліпідів. Біологічні мембрани

Особливе місце серед ліофільних дисперсій займають асоціати, утворені фосфоліпідами. Термін „ліпід” означає приналежність до жирів або жиророзчинність. Звичайно під ліпідами маються на увазі ПАР підвищеної гідрофобності, з яких, зокрема, побудовані природні клітинні границі – мембрани.

Типовим прикладом є похідні гліцерину – фосфоліпіди типу фосфатидилхолінів (лецитинів), наприклад, дистеарилфосфатидилхолін:



Діалкілфосфатидилхоліни є ПАР з двома вуглеводневими хвостами. Відома безліч природних фосфоліпідів, виділених з біомембран. У воді фосфоліпіди самочинно асоціюють, причому через наявність двох вуглеводневих ланцюгів значення ККМ досить низькі (іноді порядку 10^{-9} моль/л). Поверхнево-активним речовинам з двома вуглеводневими радикалами властиво утворювати головним чином пластинчасті міцели, бішари і везикули. У цьому відношенні фосфоліпіди вельми типові (рис. 8.10, а).

Самочинне утворення бішарів можна здійснити набуханням ліпідів у воді. У результаті виникають замкнені частинки розміром у декілька мікрон, що складаються з ряду концентричних ліпідних бішарів, розділених тонкими (1,5-2 нм) прошарками води (рис. 8.10, б). Ці частинки, які називаються мультиламелярними ліпосомами, утворюють мутнувату „мембранну суспензію” і при обробці ультразвуком („озвученні”) розпадаються на моноламелярні

ліпосоми, що являють собою „мішечки” або „бульбашки” розміром $d \approx 25\text{--}30$ нм (рис. 8.10, в).

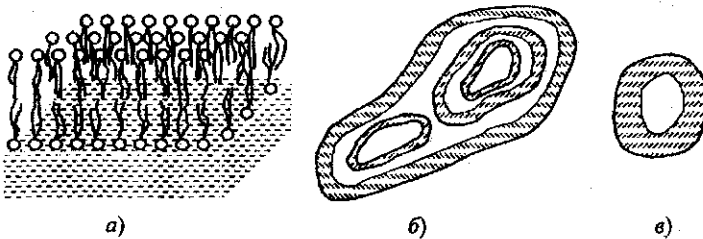


Рис. 8.10. Структури, утворені фосфоліпідами: а – бішар на поверхні розділу вода – ліпід; б – мультиламелярні ліпосоми; в – моноламелярні ліпосоми

Нижче певної температури, яку можна розглядати як температуру фазового переходу, бішари фосфоліпідів затвердівають, переходячи у стан геля. Для одних фосфоліпідів ця температура вища за кімнатну, а для інших – навіть нижча за 273 К.

Синтетичні, а також виділені з клітин фосфоліпіди у воді самочинно утворюють замкнені системи – мембрани. Синтетичні мембрани за багатьма властивостями нагадують природні, але є й істотні відмінності, наприклад, електрична провідність у природних мембран у тисячі разів вища.

Правильна модель будови природних біомембран була запропонована в 30-ті роки ХХ ст. Дж. Даніеллі: ліпідний бішар з вкрапленнями білкових молекул мембранних (погано розчинних у воді) білків (рис. 8.11). Ліпідно-білкові плівки мають товщину від 2,5 до 10 нм. Перехід ліпідних молекул з однієї сторони бішара в інший, так званий „фліп-флоп”, відбувається дуже повільно, напівперіод міграції складає від кількох годин до кількох днів.

На межі поділу мембрана–вода виникає мембранний потенціал і подвійний електричний шар. Відділяючи клітину від навколишнього середовища і розділяючи її на кілька окремих відсіків, мембрани забезпечують у кожному з них специфічні фізико-хімічні умови (рН, температура, електричний потенціал, концентрації різних речовин). Завдяки функціонуванню мембран у природі відбуваються процеси обміну і транспорту речовин,

здійснюється регулювання проникнення іонів і органічних сполук усередину клітини, а також цілий ряд спеціальних функцій клітин. Проникнення різних речовин усередину клітини відбувається через спеціальні канали; селективна проникність мембран для води і для іонів забезпечується осмосом, доннанівською рівновагою та іншими явищами. Вельми відчутна відмінність між живими і мертвими клітинами: мертві клітини проникні для здатних до дифузії речовин, а живі клітини затримують одні і пропускають інші речовини.

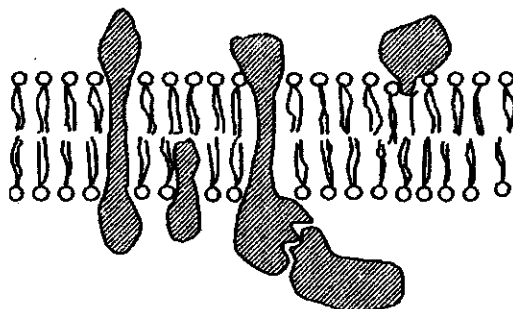
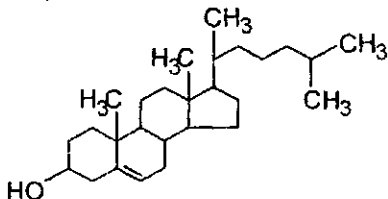


Рис. 8.11. Схема будови мембрани
(заштриховані молекули білків)

Ще у 1929 р. Ф. Доннан відзначив: „Жива клітина являє собою не просто мікрооб’єм, що містить солі, білки, цукор, жири і ензими, у якому, як у склянці, відбуваються хімічні реакції. Вона характеризується своєю організацією і передусім просторовим розташуванням. Орієнтацію молекул та іонів на поверхні поділу ми можемо сприймати, можливо, як перші слабкі ознаки організованої структури життєвого організму”.

Загалом можна вважати, що стійкість мембранам надає передусім наявність у молекулах фосфоліпідів двох вуглеводневих хвостів, гідрофобність яких перешкоджає „розповзанню” мембрани у водному середовищі. Приклад ліпиду іншого типу – холестерин (ККМ $\approx 3 \cdot 10^{-8}$ моль/л):



Холестерин добре вбудовується в ансамблі фосфоліпідів. У плазматичній мембрані кліток печінки холестерин становить приблизно 30 % усіх мембранних ліпідів. Гідрофобна частина холестерину розташована в мембрані в області вуглеводневих хвостів фосфоліпідів, а дуже маленька гідрофільна частина, що складається лише з групи $-OH$, знаходиться в області фосфатних груп. Холестерин відіграє важливу роль в біомембранах, запобігаючи як їх затвердінню, так і надмірному розрідженню. Зміна вмісту холестерину в живих клітинах, у тому числі і збільшення його вмісту, може призводити до важких хвороб; знижена гідрофільність цього ліпиду перешкоджає виведенню його з організму.

Знання властивостей мембран необхідне як для пояснення різних біохімічних процесів, так і для розвитку нової області технології – мембранної технології.

8.9. Обернені міцели колоїдних ПАР

Колоїдні ПАР можуть утворювати міцелярні розчини не тільки у воді. У малополярних розчинниках – гексані, циклогексані, гептані, октані, інших аліфатичних вуглеводнях, бензолі, толуолі, хлороформі, чотирихлористому вуглеці – утворюються вже *зворотні*, або *обернені міцели*. У цьому випадку вуглеводневі хвости ПАР орієнтовані у бік безперервної фази, а гідрофільні (вони ж – олеофобні, ліпофобні) групи утворюють внутрішню частину міцел, екрановану вуглеводневими радикалами від контакту з неводним середовищем (рис. 8.12, а).

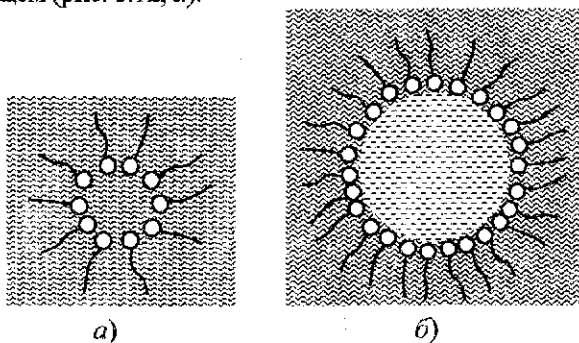
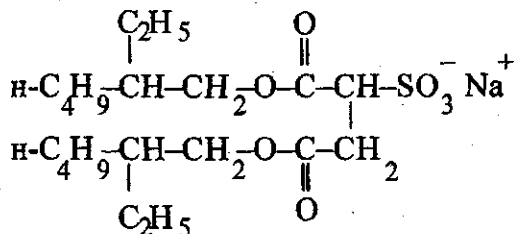


Рис. 8.12. Обернені міцели (а) та обернені мікросемусії (б)

Обернені міцели в малополярних розчинниках можуть утворюватися звичайними колоїдними ПАР, розглянутими вище. Важливою властивістю обернених міцел є їх здатність до зворотної соллобілізації, тобто до колоїдного розчинення води. Молекули води локалізуються в гідрофільній частині міцел, що призводить до „набухання” останніх. Особливо ефективно здатні соллобілізувати воду обернені міцели ди-(2-етилгексил)-сульфосукцината натрію („Аерозоль ОТ”):



Обернені міцели цієї ПАР в *n*-октані та в інших малополярних розчинниках можуть соллобілізувати до 50 молів води на один моль ПАР або приблизно 500 молекул H₂O на одну міцелу.

Виникаючі таким чином в органічному розчиннику найдрібніші частинки („каложі”) води (рис. 8.12, б) утворюють *обернену мікроемусьлю*. Предметом інтенсивних досліджень є каталіз ферментами, включеними до обернених міцел ПАР, оскільки це явище можна розглядати, за І.В.Березіним, як модель ферментативного каталізу. Обернені міцели використовуються для витягання води з нафти.

Алюмінієві мила в бензолі та в інших вуглеводнях утворюють драгли. Наприклад, неводний гель (органогель), утворений сумішшю алюмінієвих мил різних рідких кислот – олеїнової, нафтенної, і кислот кокосового або пальмового масла, застосовується як запалювальний засіб „напалм”.

Лабораторна робота № 8 ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ У РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Мета роботи: визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) у розчинах ПАР кондуктометричним методом.

План роботи

1. Приготування розчинів ПАР різної концентрації (із вихідного розчину олеату натрію з концентрацією 0,12 моль/л готують за вказівкою викладача 5-6 розчинів, але не меншою ніж 0,01 моль/л).

2. Підготовка до роботи комірки для вимірювання опору досліджуваних розчинів і визначення постійної комірки за допомогою розчину КСІ з відомою концентрацією.

3. Вимірювання опору щойно приготовлених розчинів і розрахунок питомої електричної провідності.

4. Побудова графіка залежності питомої електричної провідності від концентрації та знаходження ККМ.

Порядок виконання роботи

Опір стовпчика рідини зв'язаний із довжиною і площею поперечного перетину співвідношенням:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (8.4)$$

де l – довжина стовпчика рідини між електродами; S – площа електродів.

Враховуючи, що величина $1/\rho$ є питомою електричною провідністю, κ , отримуємо

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S} = \frac{\beta}{\kappa}, \quad \kappa = \frac{\beta}{R}, \quad (8.5)$$

де $\beta = l/S$ – постійна вимірювальної комірки.

Постійна комірки, β , знаходиться за виміром опору розчинів КСІ з відомим значенням питомої електричної провідності. У таблиці наведено значення питомої електричної провідності, κ , розчинів КСІ при 298 К.

Питома електрична провідність (κ) водних розчинів КСІ при 298 К

c , моль/л	$\kappa \cdot 10^2$, См/м	c , моль/л	$\kappa \cdot 10^2$, См/м
0,5	0,05940	0,02	0,002767
0,2	0,02482	0,01	0,001413
0,1	0,01208	0,005	0,0007177
0,05	0,006668	0,001	0,0001469

Колоїдні ПАР (асоціативні колоїди) мила, деякі барвники, алкалоїди є типовими представниками ліофільних дисперсних систем. Утворення

міцел у цих системах можливо за рахунок асоціації дифільних молекул. Процес міцелутворення самочинний і зворотний (рис. 8.7).

Методи визначення ККМ засновані на різкій зміні фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР при переході від молекулярного розчину до міцелярного. До іоногенних ПАР можливе застосування кондуктометричного методу, оснований на вимірюванні концентраційної залежності питомої електричної провідності. При концентрації, яка відповідає ККМ, на графіках залежності спостерігається злам, зумовлений утворенням міцел (рис. 8.13).

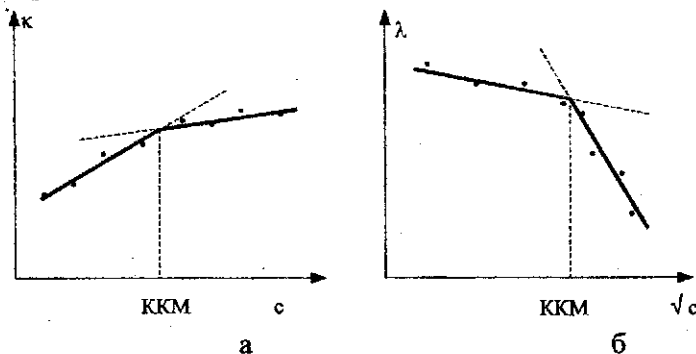


Рис. 8.13. Залежність питомої (а) та молярної (б) електричної провідності розчину ПАР від концентрації

Вказівки до оформлення роботи

1. Вказати мету роботи.
2. Записати результати калібровки кондуктометричної комірки.
3. Записати результати вимірювань опору щойно приготовлених розчинів ПАР.
4. Розрахувати питому електричну провідність ПАР.
5. Побудувати графік залежності питомої електричної провідності від концентрації.
6. Визначити ККМ.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ТЕМИ 8

1. Які дисперсні системи називаються ліофільними, а які – ліофобними? Наведіть приклади.
2. Що являють собою поверхнево-активні речовини (ПАР)? Як їх класифікують?

3. Які ПАР називаються колоїдними? Наведіть класифікацію міцелярних розчинів ПАР за всіма відомими Вам способами класифікації дисперсних систем.

4. При якій довжині вуглеводневого радикала ПАР можливе утворення міцел у водному розчині?

5. Як відбувається формування частинок дисперсної фази в ліофільних системах?

6. Які термодинамічні умови відповідають самочинному утворенню ліофільних дисперсних систем?

7. Чим можна пояснити самочинне збільшення площі міжфазної поверхні при утворенні ліофільних дисперсних систем?

8. Напишіть структурні формули катіонної, аніонної та неіоногенної ПАР.

9. Що являють собою прямі міцели ліофільних ПАР?

10. Що означає аббревіатура ККМ? Поясніть зміст цього поняття.

11. Назвіть відомі Вам експериментальні методи визначення величини ККМ.

12. Від яких факторів залежить величина ККМ?

13. Яка з двох ПАР буде мати більше значення ККМ у воді: бромід *n*-додецилтриметиламонію чи хлорид цетилпіридинію?

14. Що таке число агрегації ПАР? Який порядок значень мають числа агрегації ПАР у водних розчинах?

15. Що є причиною та рушійною силою міцелоутворення у водних розчинах колоїдних ПАР?

16. Що таке гідрофобні ефекти та гідрофобні взаємодії?

17. Як орієнтуються молекули ПАР у міцелах, що утворюються в полярних і неполярних середовищах? Від чого залежить форма міцел в розчинах колоїдних ПАР?

18. Яким чином можна описати будову сферичних міцел іонних ПАР (колоїдних електролітів)?

19. Що таке область Крафта?

20. Напишіть формулу *n*-додецилсульфату натрію.

21. За допомогою якої хімічної реакції звичайно отримують неіоногенні ПАР? Наведіть приклад.

22. Як утворюється подвійний електричний шар в міцелярних розчинах іоногенних ПАР? Чи є в цих системах адсорбційний шар?

23. Як впливає додавання індиферентного електроліту на величину ККМ іоногенних і неіоногенних ПАР?

24. Що таке солубілізація? Як кількісно охарактеризувати це явище?

25. Яку роль відіграє солубілізація в життєдіяльності організмів тварин та як її застосовують у фармації?

26. Яку форму мають міцели колоїдних ПАР у водних розчинах?

27. Зобразіть схематично міцели типу Хартлі, Дебая та МакБена.

28. Який зміст має поняття „ККМ₂”?

29. Що таке мікроемульсії? Яке значення мають колоїдні ПАР при утворенні цих дисперсних систем?

30. Що таке міцелярний каталіз? Який механізм він має? Як відбувається процес так званої емульсійної полімеризації, для чого він використовується?

31. Які сполуки називають фосфоліпідами? Які особливості є в будові цих ПАР?

32. Зобразіть схематично будову надмолекулярних структур утворених фосфоліпідами: біпару та мультиламелярної ліпосоми і моноламелярної ліпосоми (везикули).

33. Яку роль відіграють фосфоліпіди в природі?

34. Напишіть структурні формули дистеарилфосфатидилхоліну і холестерину.

35. Які міцели колоїдних ПАР називаються зворотними або оберненими? У яких розчинниках вони утворюються?

36. Як відбувається солубілізація води в обернених міцелах? Зобразіть це явище схематично.

37. Що являє собою з колоїдно-хімічної точки зору запалювальний засіб „напалм”?

38. Що таке прямі і зворотні емульсії? Як здійснюється їх стабілізація?

39. Що означає аббревіатура ГЛБ? Поясніть значення даного поняття.

40. Назвіть відомі Вам області застосування колоїдних ПАР.

41. Що Вам відомо про механізм милочої дії ПАР? Що являють собою мила та пральні порошки, що надходять у продаж?

42. Чому „звичайні” мила непридатні в жорсткій воді?

43. На чому засноване застосування ПАР як стабілізаторів дисперсних систем? Наведіть приклади.

44. У молоці міститься фосфат кальцію у високодисперсному стані. Які речовини стабілізують цю дисперсію?

Тема 9. АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ЛІОФОБНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

9.1. Стійкість ліофобних дисперсних систем

Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем за характером взаємодії фаз поділяються на ліофільні і ліофобні. Ліофільні дисперсні системи утворюються самочинно; для них зміна енергії Гіббса утворення негати́вна ($\Delta G_{\text{дисп.}} < 0$), і вони є термодинамічно стійкими. Ліофобні дисперсні системи самочинно не утворюються, для них $\Delta G_{\text{дисп.}}$ більша за нуль і вони є термодинамічно нестійкими.

Усі високодисперсні системи мають велику питому площу поверхні поділу фаз і, таким чином, значну надлишкову поверхневу енергію. Однак у ліофільних колоїдних системах велике значення питомої поверхні компенсується взаємодією з розчинником, який добре сольватує поверхню частинок дисперсної фази. Звідси й назва „ліофільні”: ліо ($\lambda\iota\omega$) грецькою – „середовище, розчинник”, а філео ($\phi\iota\lambda\epsilon\omega$) – „любити”. Міжфазний натяг на межі дисперсної фази і дисперсійного середовища в таких системах дуже низький – до $0,1 \text{ мДж/м}^2$ і навіть нижчий. У разі ж ліофобних колоїдних систем (фобос ($\phi\omicron\beta\omicron\varsigma$) – „боятися, ненавидіти”) сольватація поверхні частинок розчинником слабка і не може компенсувати надлишкову поверхневу енергію. Тому частинки дисперсної фази можуть злипатися одна з одною в більш великі агрегати. Цей процес називається *коагуляцією*, від латинського *coagulation* – „згортання, згущення”. При цьому питома площа поверхні, а разом з нею і надмірна вільна поверхнева енергія зникають. Для систем з рідкою або газоподібною дисперсною фазою можливе також злиття крапельок або бульбашок — це так звана *коалесценція* (*coalesco* – „зростаюся, сполучаюся”).

У випадку, коли дисперсійним середовищем є вода, кажуть про гідрофільні та гідрофобні дисперсні системи. Прикладами гідрофобних дисперсних систем є піни, емульсії типу „масло у воді”, латекси, суспензії, *гідрозолі*. Останні вважаються „істинно-колоїдними” об'єктами, оскільки їх частинки мають дуже малі розміри (від 1 до 100 нм або 10^{-9} - 10^{-7} м), є невидимими у звичайні

оптичні мікроскопи (їх можна виявити лише за допомогою ультрамікроскопів і електронних мікроскопів) і проходять через звичайні фільтри (але осідають на спеціальних мембранах при проведенні діалізу і ультрафільтрації). Слово „зол” (німецькою мовою Sole, англійською sol) походить від латинського “solutio”, тобто „розчин”, і застосовується для позначення ультрамікрогетерогенних безструктурних дисперсій типу Т/Р.

Типовими прикладами гідрофобних колоїдів є золі металів, сульфідів, галогенідів, оксидів і гідроксидів, а також золі неметалів: Au, Ag, ZnS, As₂S₃, AgI, SiO₂, TiO₂, Al(OH)₃, Fe(OH)₃, S, Se та інші. З двох основних методів одержання дисперсних систем – диспергаційного і конденсаційного – до золів застосовний головним чином другий (фізична або хімічна конденсація).

Сам факт термодинамічної нестійкості не дозволяє зробити висновок про швидкість руйнування дисперсної системи. Практика показує, що гідрозолі можуть бути стійкими упродовж тривалого часу.

За М. П. Песковим (1922), розрізняють два основні типи стійкості колоїдних систем: *кінетичну (седиментаційну)* і *агрегативну*. Далі ми розглянемо ці типи стійкості, а також фазову стійкість (за Дерягіним) і ефект Томсона-Кельвіна.

Кінетична стійкість

Під дією сили тяжіння в рідкому або газовому дисперсійному середовищі може відбуватися *седиментація* (осідання, від латинського *sedimentum* – „осад”) не пов’язаних між собою частинок дисперсної фази. Якщо густина останньої нижча за густину середовища, то частинки можуть спливати на поверхню; лише в разі однакової густини розділення фаз під дією сили тяжіння не відбувається. Підвищена в’язкість дисперсійного середовища також сповільнює осідання або спливання. У колоїдних розчинах, частинки дисперсної фази яких мають розміри менші ніж один мікрон, ефект седиментації нівелюється тепловим рухом молекул розчинника, і навіть термодинамічно нестійкі системи іноді осідають роками. Коли частинки дисперсної фази дуже малі, то виникає седиментаційно-дифузійна рівновага: дифузія компенсує осідання. Такі системи мають кінетичну (седиментаційну) стійкість, тобто стійкість до осідання або спливання. Однак кінетично стійкі дисперсні системи можуть бути агрегативно нестійкими.

Агрегативна стійкість

Агрегативна стійкість – це стійкість до злипання частинок колоїдної системи в більш великі агрегати. При втраті агрегативної стійкості виникають точкові контакти, потім фазові контакти. Процеси коагуляції і коалесценції часто зрештою призводять і до втрати седиментаційної стійкості та до виділення дисперсної фази у вигляді макроскопічної фази (випадіння осаду – коагуляту, спливання „вершків”, розширування рідин).

Фазова стійкість

Іноді як окремий тип виділяють стійкість дисперсної системи до розширування фаз – *фазову стійкість*. Розшируванню може передувати *коацервація* (coacervatio – „збирання, накопичення”), тобто виділення у розчині крапель, збагачених розчиненою речовиною. Подальше злиття цих крапель веде до розділення рідин на дві макрофази: *коацерват* – фазу, яка збагачена розчиненою речовиною, і рівноважну рідину. Це явище особливо характерне для розчинів високомолекулярних сполук (ВМС).

Ефект Томсона–Кельвіна

Універсальним для безструктурних високодисперсних систем є ефект Томсона–Кельвіна: велика кривизна поверхні призводить до того, що розчинність дрібних частинок вища, ніж більш великих. Унаслідок цього відбувається процес розчинення перших і збільшення других, відомий з курсу аналітичної хімії як „старіння” або „дозрівання” осадів. Співвідношення розчинності L_1 дрібних частинок (з діаметром d_1) і розчинності L_2 великих частинок (з діаметром d_2) дає формула Гіббса–Оствальда–Фройндліха:

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \frac{4\sigma M}{\rho RT} \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right), \quad (9.1)$$

де σ – міжфазний натяг; ρ – густина дисперсної фази; M – молярна маса диспергованої речовини; R – газова стала; T – абсолютна температура. Однак для того, щоб даний ефект був відчутний, треба, щоб речовина дисперсної фази була скільки-небудь помітно розчинною в дисперсійному середовищі (як, наприклад, це має місце в гідрозолях AgCl і BaSO_4). Якщо ж розчинність дуже мала, що є звичайним для золів, то ефект Томсона–Кельвіна практично не спостерігається.

Загалом стійкість дисперсної системи визначається її здатністю зберігати початковий ступінь дисперсності частинок та їх рівномірний розподіл у дисперсійному середовищі.

9.2. Коагуляція ліофобних дисперсних систем

Втрата агрегативної стійкості золей відбувається головним чином за рахунок коагуляції. Майже будь-який вплив може викликати коагуляцію термодинамічно нестійких колоїдних систем з рідким дисперсійним середовищем: нагрів, охолодження, електромагнітне опромінення, механічний вплив (перемішування), ультразвук, іонізуюче випромінювання, електричний струм, концентрування розчинів, а іноді навіть їх розбавлення, прилипання до твердої поверхні (*адагуляція*, тобто коагуляція внаслідок адгезії), додавання хімічних реагентів, у тому числі – органічних розчинників. Особливо сильний вплив виявляють електроліти.

Поріг коагуляції

Найважливішою ознакою коагуляції золю під дією електролітів є її пороговий характер. У цьому відмінність коагуляції від явищ осадження малорозчинних сполук з істинного (неколоїдного) розчину. Випадіння осаду може бути більш або менш повним, залежно від концентрації електроліту – осаджувача, причому необхідний для кожного конкретного випадку осаджувач повинен мати цілком певні хімічні властивості. Коагуляцію ж золю викликають усі сильні електроліти, але лише при досягненні певної мінімальної концентрації коагулянту (або коагулятора), яка називається *порогом коагуляції*. Причому до досягнення цієї концентрації коагуляція не спостерігається зовсім, а по досягненні порога має „обвальний”, „катастрофічний” характер, призводячи в більшості випадків до швидкого і повного руйнування колоїдної системи. Поріг коагуляції, Y , прийнято виражати в мілімолях електроліту на 1 л скоагульованого золю (ммоль/л). Іноді кажуть про *коагулюючу дію*, характеристику, що за своїм значенням зворотна до порога коагуляції ($1/Y$).

Регстрація порога коагуляції

Якщо вихідний золь розсіює світло слабо, то перебіг коагуляції можна зафіксувати за посиленням розсіяння світла. Укрупнення частинок унаслідок їх злипання виявляється в помутнінні розчину (відповідно до законів розсіяння світла дисперсними системами).

Збільшення мутності можна зафіксувати, проводячи як нефелометричні, так і турбідиметричні вимірювання. В останньому випадку придатні звичайні спектрофотометри або фотоколориметри. Якщо вихідний золь практично прозорий, то помутніння можна зареєструвати і неозброєним оком. Іноді (гідрозолі алмазу, кремнезему) коагуляція може зупинитися на стадії збільшення розміру частинок у кілька разів. Такі невеликі зміни фіксуються за допомогою методу ультрамікроскопії, у якому спостереження в мікроскоп ведуть не за самими частинками, а за світлом, що розсіюється ними. Це дозволяє стежити за зміною частинкової концентрації, v (v дорівнює числу частинок в одиниці об'єму). Іноді збільшення розміру частинок золь виявляється в сильній зміні забарвлення, наприклад, коагуляція з перетворенням червоного гідрозолу золота на синій золь.

Однак слід мати на увазі, що процедура фіксації порога коагуляції має деяку невизначеність і певною мірою носить суб'єктивний характер. Навіть при додаванні достатньої кількості електроліту коагуляція настає не відразу, а після певного індукційного періоду, протягом якого в ліофобній системі відбуваються „невидимі”, малодосліджені процеси, які передують її загибелі. Цей індукційний період може складати від кількох хвилин до години. Разом з тим, (концентрації, трохи менші ніж Y , також можуть викликати коагуляцію, але вона протікає повільно і стає явною лише через кілька годин або навіть діб.) З урахуванням усього цього шляхом попередніх досліджень прагнуть вибрати таку методичку, яка б забезпечувала максимальну наближеність значень Y , що визначаються, до так званого порога швидкої коагуляції (ПШК). Швидкою коагуляцією прийнято називати таку коагуляцію, при якій усі зіткнення між частинками, що відбуваються внаслідок теплового руху, є ефективними, тобто ведуть до злипання. Зменшення кількості частинок під час швидкої коагуляції в першому наближенні описується рівнянням Смолуховського:

$$v = v_0 \frac{1}{1 + t/\theta}, \quad (9.2)$$

де v — частинкова концентрація дисперсної фази через деякий час, t , після початку коагуляції; v_0 — частинкова концентрація на початку

коагуляції (при $t = 0$); θ – так званий період коагуляції, тобто час, за який кількість частинок зменшується в 2 рази. Неважко переконатися, що при досить малих значеннях θ значення v повинні значно зменшуватися з часом.

Швидкість коагуляції характеризується зменшенням кількості частинок з часом, тобто $-dv/dt$. Залежність швидкості коагуляції від концентрації електроліту наведена на рис. 9.1.

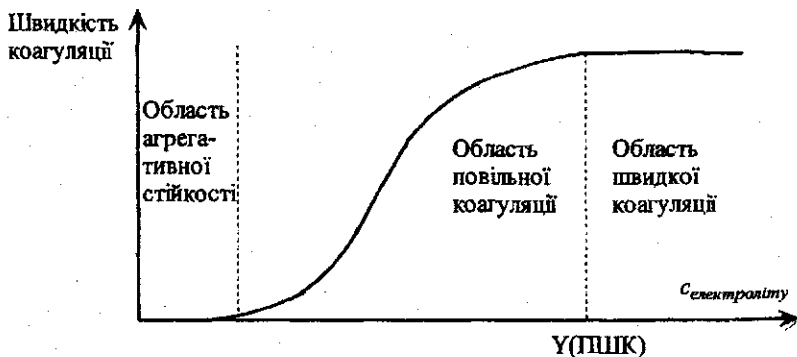


Рис. 9.1. Вплив електроліту на швидкість коагуляції

Однак при незначному додаванні електролітів ($c_{\text{електроліту}} \ll Y$) законам швидкої коагуляції гідрозолі не підпорядковуються, що може вказувати на наявність якихось стабілізуючих чинників. Лише коли „захисні ресурси” вичерпані, настає швидка коагуляція. До цього ж часу відбувається повільна коагуляція. Коефіцієнтом сповільнення коагуляції, W , за М. А. Фуксом, називається відношення:

$$W = \frac{\text{швидкість швидкої коагуляції}}{\text{швидкість повільної коагуляції}} \quad (9.3)$$

Для розуміння природи цих стабілізуючих чинників важливим є наступне. У той час як хімічна природа неорганічних електролітів порівняно мало впливає на значення Y , величина заряду іонів електроліту відіграє величезну роль: багатозарядні іони можуть виявляти набагато більшу коагулюючу дію, ніж однозарядні. Ця закономірність буде розглянута нижче.

Закономірності коагуляції. Правило Шульце-Гарді

„Рушійною силою” коагуляції є надмірна поверхнева енергія. Однак надлишок вільної поверхневої енергії міцел гідрофобного золю частково компенсується наявністю подвійних електричних шарів (ПЕШ). Виявлено, що електростатичні сили створюють відштовхування однійменно заряджених поверхонь, перешкоджаючи злипанню; тому очевидно, що зміни в будові ПЕШ ізменшення абсолютної величини заряду поверхні повинні знижувати агрегативну стійкість гідрозолу.

Золі, частинки яких стабілізовані тільки наявністю ПЕШ, називаються *іонно-стабілізованими*. Нижче схематично, без дотримання масштабів, представлена будова міцели гідрозолу гідроксиду заліза (III), одержаного гідролізом FeCl_3 . Електронейтральний агрегат $m \text{Fe}(\text{OH})_3$, у якому зосереджена основна маса міцели, спільно з потенціалвизначаючими іонами FeO^+ утворює ядро; $(n - x)$ протіонів пов'язані в щільному адсорбційному шарі Штерна, інші x іонів Cl^- розосередилися в дифузійній частині ПЕШ, що тягнеться на декілька десятків або навіть сотень нанометрів углиб водної фази. Міцелу загалом прийнято вважати електронейтральною, знак заряду гранули можна визначити за допомогою електрофорезу.

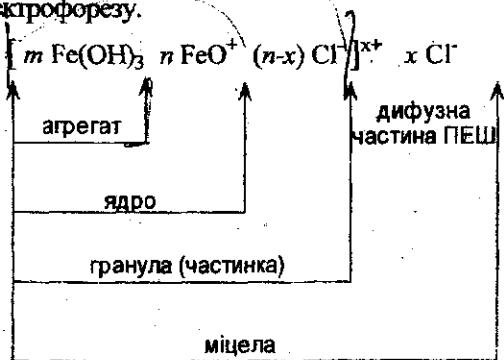


Рис. 9.2. Будова міцели гідрозолу гідроксиду заліза

Дослідження впливу зарядів іонів електроліту, що додається, на коагуляцію гідрозолів, проведені Шульце і Гарді (1882–1900), виявили, що на коагуляцію золів з позитивним зарядом гранули в основному впливає характер аніона електроліту, а з негативним – катіона. Причому

коагулююча дія (Y^{-1}) двозарядних іонів звичайно вища у 10–80 разів, а тризарядних – у 350–1500, ніж одностарядних іонів.

Іони, заряджені однойменно з гранулами (коіони), також відіграють певну роль, але незрівнянно меншу. На результати дослідів з коагуляції гідрофобних колоїдів сильно впливають чистота вихідних реагентів і характер домішок, концентрації розчинів, порядок їх зливання та деякі інші чинники.

Класичне правило Шульце–Гарді в сучасній редакції звучить так: *коагулюючу дію виявляє головним чином протіон, і здатність до коагуляції зростає пропорційно його заряду, взятому в деякому високому степені.*

У першій половині ХХ ст. були розроблені десятки теорій, покликаних пояснити закономірності коагуляції електролітами. У результаті були виявлені два основних механізми коагуляції – концентраційний і нейтралізаційний.

Збільшення іонної сили розчину призводить, згідно з теорією будови подвійного електричного шару (Гуї–Чепмен, Штерна), до стиснення дифузної частини ПЕШ (*концентраційний механізм*). Приведена товщина дифузного шару, λ , дорівнює:

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{2 \cdot F^2 \cdot I} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (9.4)$$

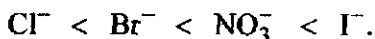
де F – число Фарадея; ε – відносна діелектрична проникність дисперсійного середовища (для води при 298 К $\varepsilon = 78$); ε_0 – діелектрична проникність вакууму, дорівнює $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; I – іонна сила розчину, яка дорівнює півсумі добуток концентрацій іонів на квадрат їх заряду ($I = 0,5 \sum c_i z_i^2$).

Адсорбція протіонів знижує поверхневий заряд за абсолютною величиною і, отже, електричний потенціал поверхні (*нейтралізаційний механізм*). Іони з однаковими зарядами мають близькі значення коагулюючої дії (Y^{-1}), але вона все ж таки зростає зі збільшенням радіуса іона, тобто зі зменшенням радіуса гідратованого іона. Коагулююча дія іона тим сильніша, чим слабше він гідратований.

Наприклад, для золів з негативно зарядженими гранулами, значення Y^{-1} збільшується в ряду іонів:



а для золів з позитивно зарядженими гранулами – в ряду:



Така відповідність ліотропним рядам, характерним для іонообмінних процесів, вказує на адсорбційний характер процесів, що відбуваються при коагуляції під дією електролітів.

Значну коагулюючу дію мають іони органічних барвників, які добре адсорбуються та легко поляризуються. Так, при коагуляції золів з негативно зарядженими гранулами значення Y для однозарядного катіона неофуксину приблизно в 500 разів менше, ніж в аналогічних умовах для іона K^+ . Сильними коагулянтами є іони колоїдних, тобто довголанцюжкових ПАВ. Наприклад, для золів з негативно зарядженими гранулами великою є коагулююча дія бромідів або хлоридів гексадецилтриметиламонію, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Na}^-$, додецилтриметиламонію і цетилпіридинію, а для золів з позитивно зарядженими гранулами – додецилсульфату натрію, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$. При цьому значення Y багато менше значень ККМ. Якщо припустити, що адсорбція іонів описується рівнянням ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра:

$$A = A_\infty \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (9.5)$$

де A – адсорбція іона при його рівноважній концентрації, c , в об'ємній фазі, A_∞ – адсорбція при повному заповненні моношару, то для константи адсорбційної рівноваги справедливе рівняння:

$$K_i = \exp\left(-\frac{z_i F \cdot \Psi_\delta + \Phi_i}{RT}\right), \quad (9.6)$$

де z_i – заряд іона; Ψ_δ – електричний потенціал адсорбційного шару (шару Штерна); Φ_i – адсорбційний потенціал даного іона, що характеризує його здатність до специфічної адсорбції. Чим негативніший цей потенціал (Дж/моль), тим сильніше адсорбується іон.

Недоліком розглянутих вище теоретичних уявлень про коагуляцію було те, що навіть у найбільш довершених формі

(Рабінович, Каргін) вони не враховували природу сил притягання. Ця проблема була розв'язана Дерягінім та іншими авторами.

9.3. Теорія ДЛФО

З сучасної точки зору коагуляція ліофобних систем відбувається із самого моменту їх виникнення, але вона загальмована, ніби „заморожена” завдяки різним стабілізуючим факторам. Згідно з теорією М. А. Фукса, яка була розроблена спочатку для аерозолів (1934), коефіцієнт сповільнення, W , повільної коагуляції дисперсної системи з частинками розміру d дорівнює:

$$W \approx \frac{\lambda}{d} \cdot \exp\left(\frac{U}{RT}\right), \quad (9.7)$$

де λ – товщина дифузної частини ПЕШ; U – потенціал взаємодії між частинками. У значення U роблять внесок як сили притягання, так і сили відштовхування. Чим вище значення U , тим повільніше відбувається коагуляція. Б. Д. Дерягін та інші автори (1937–1948), спираючись на теорію розчинів, статистичну фізику та теорію дії молекулярних сил, розробили підхід до оцінки U , що створює можливість теоретичного аналізу коагуляції. Згідно з основним постулатом цієї теорії, яка одержала назву теорії Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека (скорочено: ДЛФО), розгляд взаємодії двох міцел можна замінити розглядом взаємодії двох пластин, що розділені розчином електроліту (рис. 9.3). При цьому ключовим поняттям є введений Б. Д. Дерягінім *розклинювальний тиск*.

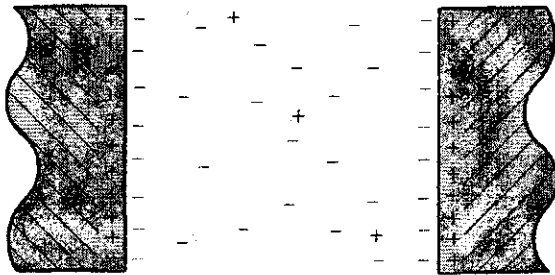


Рис. 9.3. Взаємодія двох заряджених поверхонь у розчині

Розклиновальний тиск

Розгляд двох однакових пластинок із зарядженими поверхнями, розділених прошарком – водним розчином електроліту – показує, що між ними діють певні, так звані поверхневі, сили. Вони можуть спричиняти як відштовхування поверхонь, так і їх притягання із зчеплення, і діють на значній відстані – до сотень нанометрів. *Тиск, який треба прикласти ззовні (з боку твердих частинок), щоб втримати рівноважну товщину „розклиновального” прошарку, і називають розклиновальним тиском, Π .* Він створюється рівнодіючою поверхневих сил.

З іншого боку, у тонкому прошарку, де гідратні оболонки та подвійні електричні шари перекриваються, міжфазний натяг, σ , не постійний і є функцією товщини. Величини σ , Π і h пов'язані співвідношенням:

$$d\sigma = \Pi(h)dh. \quad (9.8)$$

Відповідно до природи поверхневих сил розрізняють різні складові Π . Вони вважаються позитивними, якщо спричиняють відштовхування поверхонь, і негативними – якщо викликають їх притягання. Знак тієї або іншої складової може змінюватися залежно від типу системи, яка досліджується.

Електростатична складова

Електростатична складова (зумовлена іонно-електростатичними силами) робить позитивний внесок у Π при зближенні однойменно заряджених частинок. На великій відстані, за межами подвійних електричних шарів, заряди поверхонь повністю екрановані протиіонами. При зближенні дифузні частини подвійних електричних шарів перекриваються, значить, відбувається видалення частини об'ємного заряду протиіонів із зони контакту. І взаємодія двох однойменних зарядів спричиняє відштовхування. Очевидно, що для різнойменно заряджених частинок внесок стає негативним.

Молекулярна складова

Молекулярна складова (створюється молекулярними силами) обумовлена ван-дер-ваальсівським притяганням; причому показано, що головну роль відіграють дисперсійні взаємодії, оскільки для них при великих значеннях h не відбувається взаємної компенсації, як для взаємодій індукційних і орієнтаційних. Молекулярна складова робить

негативний внесок у Π (притягання), знак якого може в особливих випадках змінитися при взаємодії за участю середовища.

Структурна складова

Структурна складова (зумовлена так званими структурними силами) пов'язана з утворенням граничних шарів розчинників з особливою структурою і відіграє особливо помітну роль при малій (у кілька нанометрів) товщині прошарку. У разі взаємодії гідрофобних тіл у воді виникає гідрофобна взаємодія, і внесок у Π стає негативним. Гідрофобна взаємодія має ентропійну природу – навколо погано змочуваної водою гідрофобної поверхні утворюються „льодоподібні” області води; це призводить до зниження ентропії системи. Тому при злипанні двох гідрофобних поверхонь молекули H_2O з прошарку „вивільняються” у вигляді води зі звичайними об'ємними властивостями. У результаті цього ентропія зростає ($\Delta S > 0$), що енергетично вигідно. У ліофілізованих системах ця складова вносить позитивний внесок у Π .

Адсорбційна складова

Адсорбційна складова (зумовлена адсорбційними силами) виникає внаслідок перепаду концентрацій молекул та іонів при перекриванні адсорбційних шарів; різниця концентрацій створює осмотичний потік у бік плівки. У разі адсорбції довголанцюжкових молекул ВМС ця складова називається „стеричною” (тобто „просторовою”) і робить позитивний внесок у Π .

Структурна складова Π у ліофілізованих системах і адсорбційна складова будуть детальніше розглянуті далі у зв'язку з факторами стійкості колоїдів.

Енергія взаємодії двох поверхонь

У первинному, спрощеному варіанті теорія ДЛФО кількісно враховує лише електростатичну і молекулярну складові розклинювального тиску. При інтегруванні розклинювального тиску Π у межах від відстані між пластинами h до нескінченної відстані

$$U(h) = \int_h^{\infty} \Pi(h) dh. \quad (9.9)$$

отримаємо наступне рівняння для енергії взаємодії двох однаково заряджених пластин на одиницю площі:

$$U = U_{\text{ел.}} + U_{\text{мол.}} = 64cRT\lambda\gamma^2 \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right) - \frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (9.10)$$

де c – концентрація електроліту в об'ємній фазі; A^* – так звана константа Гамакера, що відображає міжмолекулярну взаємодію двох пластин в середовищі даного розчинника; γ – функція електричного потенціалу адсорбційного шару, Ψ_δ :

$$\gamma = \frac{\exp(zF \cdot \Psi_\delta / 2RT) - 1}{\exp(zF \cdot \Psi_\delta / 2RT) + 1}, \quad (9.11)$$

де z – заряд іонів електроліту (ми розглядаємо випадок, коли катіони та аніони електроліту мають однакові за величиною заряди).

При $\Psi_\delta = 0$ γ дорівнює нулю; починаючи з $|\Psi_\delta| \approx 200$ мВ значення γ уже мало відрізняється від одиниці. Типова крива $U-h$ наведена на рис. 9.4.

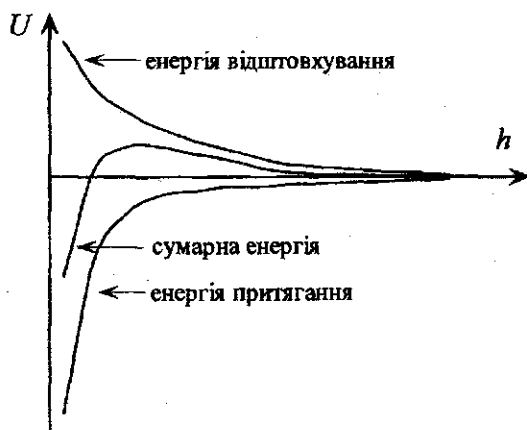


Рис. 9.4 Залежність потенційної енергії двох заряджених поверхонь від відстані між ними

При великих відстанях між частинками їх взаємодія слабка, на достатньо близьких відстанях переважають сили притягання, і відбувається коагуляція. Однак при $h \rightarrow 0$ починають переважати сили

відштовхування, і між поверхнями, що зчепилися, усе ж залишаються тонкі, можливо мономолекулярні прошарки розчинника.

У міру зближення двох поверхонь на залежності U від h виникає максимум – фактично це потенційний бар'єр (U_{\max}) на шляху зближення, що перешкоджає зчепленню або злипанню. Однак праворуч від максимуму часто є ще один мінімум („далекий”, або „вторинний”), не такий глибокий, як „ближній” („первинний”). Але і в цьому мінімумі можливо своєрідне зчеплення – через досить товстий шар розчинника. Переходячи від взаємодії пластин до взаємодії двох міцел, теорія ДЛФО дозволяє пояснити наступні явища:

- агрегативну стійкість дисперсних систем;
- концентраційну і нейтралізаційну коагуляцію;
- правила Шульце–Гарді та Ейлерса–Корфа;
- далеку взаємодію між колоїдними частинками і утворення періодичних колоїдних структур.

Вигляд діаграми („потенційної кривої”) для конкретної системи залежить від значень її параметрів c , λ , Ψ_δ , A^* . Різні типи кривих „енергія–відстань” показані на рис. 9.5.

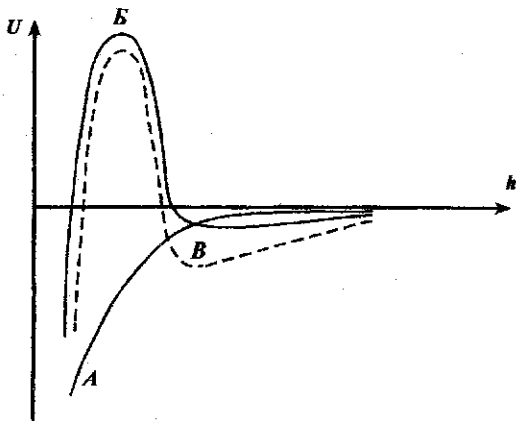


Рис. 9.5. Різні типи потенційних кривих взаємодії міцел

А. Коли далекий мінімум неглибокий або відсутній, а висота потенційного бар'єра менша енергії теплового руху молекул розчинника ($U_{\max} < k_B T$), коагуляція відбувається необоротно.

Б. Коли бар'єр високий ($U_{\max} \gg k_B T$), а глибина далекого мінімуму мала ($< k_B T$), частинки не можуть подолати бар'єр і розходяться, то система агрегативно стійка.

В. Коли далекий мінімум глибокий ($\gg k_B T$), то, незалежно від висоти бар'єра, має місце далека взаємодія навіть при h близько 100 нм. При високому бар'єрі і глибокому далекому мінімумі дві частинки не можуть підійти на близьку відстань і зчепитися, але і повне віддалення їх одна від одної енергетично не вигідне. Коагуляція „за далеким мінімумом” характерна для систем з добре гідратованою поверхнею, наприклад, для золів гідроксиду заліза. Процеси „далекої агрегації” особливо поширені в грубодисперсних системах, наприклад, у пастах і цементних „розчинах”. У деяких випадках унаслідок такої взаємодії на далеких відстанях в об'ємі розчину виникають так звані *періодичні колоїдні структури* (ПКС) – розташування колоїдних частинок періодично повторюється (на зразок періодичності кристалічних решіток). Таке структурування, що забезпечує фазову стійкість, особливо характерне для монодисперсних колоїдних систем і навіть для деяких вірусів.

Коагуляція гідрофобних колоїдних систем електролітами розглядається в теорії ДЛФО як результат зміни вигляду діаграми „ $U-h$ ” під дією електролітів: збільшення концентрації призводить до стиснення дифузної частини ПЕШ (зниження λ , концентраційний механізм коагуляції) і до зниження $|\Psi_\delta|$ за рахунок адсорбції (нейтралізаційний механізм). Чим вищі значення $|\Psi_\delta|$ і λ , тим важче знизити енергетичний бар'єр до $\cong k_B T$. При введенні в систему багатозарядних іонів значення $|\Psi_\delta|$ та λ ліофобних міцел із зростанням концентрації електролітів різко зменшуються, чим і можна на якісному рівні пояснити правило Шульце-Гарді.

У всіх випадках при цьому руйнується енергетичний бар'єр, і метастабільна система самочинно переходить у більш стійкий стан. Дисперсна фаза переходить у коагулят. Так само втрачають агрегативну стійкість суспензії, латекси та емульсії. Подальший розвиток теорії ДЛФО дозволив врахувати як сферичну форму колоїдних частинок (на відміну від плоских пластин), так і вплив дисперсності системи.

*Застосування теорії ДЛФО
до трактування коагуляції золей*

З позицій теорії ДЛФО додавання електролітів є способом зниження висоти потенційного бар'єра, U . Вважається, що швидка коагуляція настає при зниженні висоти потенційного бар'єра до нуля. З умов: $U_{\max} = 0$ та $dU/dh = 0$ вдається знайти вираз для концентрації електроліту, необхідної для коагуляції $c_{\text{електроліту}} = Y$ (так званий „закон шостого степеня”, який встановлює залежність порога коагуляції від заряду):

$$Y = \frac{\text{const}}{z^6}. \quad (9.12)$$

Для іонів із зарядами $z = 1, 2$ і 3 теорія передбачає співвідношення значень $Y^{-1} = 1 : 64 : 729$. Так емпіричне правило Шульце–Гарді отримує теоретичне обґрунтування. Слід пам'ятати, що при проведенні коагуляції гідрозолів багатозарядними іонами (наприклад, Al^{3+} , Fe^{3+} , Th^{4+}) треба підтримувати певне значення рН розчину, оскільки в недостатньо кислому середовищі можливим є гідроліз, який призводить до зниження заряду катіонів у розчині.

У ряді випадків рівняння (9.12) не виконується, і спостерігається не така різка залежність Y від заряду протіона. Тут застосовним є так зване правило Ейлера–Корфа, згідно з яким для деяких систем поріг коагуляції пропорційний до $\frac{1}{z^{2.5}}$. З теорії ДЛФО випливає, що таке співвідношення повинно виникати при коагуляції „у далекому мінімумі”.

З іншого боку, для поверхонь з низьким значенням $|\Psi_\delta|$ навіть при коагуляції „в ближньому мінімумі” справедливим є інше співвідношення:

$$Y = \frac{\Psi_\delta^4}{z^2} \cdot \text{const}'. \quad (9.13)$$

Якщо в ході коагуляції значення Ψ_δ не змінюється, то для подібних систем (зі слабо зарядженою поверхнею) пороги коагуляції зворотно пропорційні до z^2 . Однак Ю. М. Глазман на основі теорії ДЛФО показав, що „закон шостого степеня” ($Y \cdot z^6 = \text{const}$) виконується і для слабозаряджених поверхонь у тому випадку, коли

можлива специфічна адсорбція, наприклад, у випадку багатозарядних протіонів.

9.4. Явища, які супроводжують коагуляцію

При коагуляції золів часто спостерігаються своєрідні ефекти. Деякі, найбільш парадоксальні з них, одержали загальну назву "особливих явищ при коагуляції".

Особливі явища при коагуляції електролітами

Іноді електроліт, який у малих концентраціях викликає коагуляцію золю, при великих концентраціях починає його стабілізувати. При подальшому збільшенні концентрації електроліту він знову діє як коагулянт. Це явище отримало назву „зон коагуляції”, або „неправильних рядів”. Наприклад, якщо частинки (гранули) заряджені негативно, подібну дію можуть мати солі, що містять багатозарядні іони металів: Al^{3+} або Se^{4+} можуть за рахунок сильно вираженої схильності до специфічної адсорбції (див. вище) скупчуватися в шарі Штерна і викликати перезарядку поверхні. На це вказує зміна знаку електрокінетичного потенціалу (ζ -потенціалу). При подальшому додаванні солі колоїдна система коагулює, але вже як золь з позитивно зарядженими гранулами.

Особливо яскраво „зони коагуляції” виявляються при коагуляції гідрозолів з негативними гранулами (наприклад, золь AgI) за допомогою катіонних колоїдних ПАР. У малих концентраціях адсорбований катіон ПАР гідрофобізує поверхню, оскільки вуглеводневі „хвости” направлені у воду (рис. 9.6, випадок А). Збільшується внесок структурної складової розклинювального тиску, і коагуляція відбувається легко. Але при великих концентраціях ПАР укладається на частинках у два шари („хвіст до хвоста”), що призводить до перезарядки і гідрофілізації поверхні (випадок Б), і коагуляція не відбувається.

Складною є коагуляція сумішню електролітів: вони можуть впливати адитивно, а також взаємно посилювати (*синергізм*) або послаблювати (*антагонізм*) свою коагулюючу дію. Іноді має значення і хімічна взаємодія між електролітами.

Іноді для досягнення коагуляції одного і того ж золю при поступовому додаванні електроліту його потрібно більше, ніж при швидкому (так

зване явище „звикання”). Зворотний ефект називається „негативним звиканням”; він спостерігається набагато частіше, ніж „звикання”.

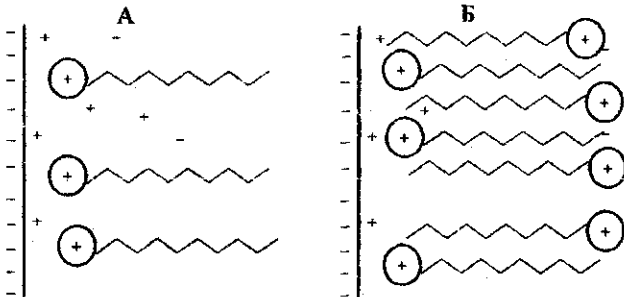


Рис. 9.6. Різні варіанти взаємодії катіонної ПАВ з поверхню негативно зарядженої колоїдної частинки

Гетерокоагуляція, або коагуляція, що відбувається при змішуванні двох золь, обумовлена різними причинами, зокрема, конкуренцією за стабілізатор (видалення стабілізатора одним золем в іншого). Оскільки речовини, що утворюють золь, мають деяку розчинність, то, за В. О. Каргіним, можливі і хімічні реакції між розчинними формами золь в інтерміцелярній рідині.

Взаємна коагуляція ліофобних колоїдів з протилежно зарядженими гранулами відбувається тоді, коли величина $U_{ел}$ змінює знак „+” на „-”. Наприклад, додавання золь гідроксидів Al^{3+} і Fe^{3+} з позитивно зарядженими гранулами до золь з негативно зарядженими гранулами викликає коагуляцію. Це використовується для очищення природної води від колоїдів, що містяться в ній і мають негативний заряд гранул (силікати, гумати).

Нині ці та багато інших явищ (наприклад, стійкість і руйнування суспензій, емульсій, пін, тонких плівок) трактуються з позицій теорії ДЛФО. Спочатку з декількох складових розклинювального тиску теорія ДЛФО дозволяла кількісно врахувати головним чином електростатичну і молекулярну. Тому внески інших складових у стабільність колоїдних систем традиційно зводять до дії тих або інших чинників стійкості.

Чинники стійкості колоїдів

Навіть у таких типово гідрофобних колоїдів, як золі металів, навколо частинок утворюються гідратні оболонки, так звані

гідросфери, що мають властивості, відмінні від властивостей звичайної „об'ємної” води. Це зумовлює як термодинамічні, так і кінетичні фактори стійкості.

До *термодинамічних чинників* стійкості відноситься розглянуте вище електростатичне відштовхування однойменно заряджених колоїдних частинок. До термодинамічних чинників належить і так званий *адсорбційно-сольватний бар'єр*. Так, у деяких золих, наприклад, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, SiO_2 , гідратні оболонки сильно розвинені, ізближення, відповідне близькому мінімуму, узагалі утруднене („заборонене”). Коагуляція відбувається в далекому мінімумі з утворенням рихлих структурованих агрегатів. Межа поділу „розмивається”, і значення міжфазного натягу, σ , знижується. За рахунок адсорбційних і сольватних (гідратних) шарів розчинника можуть бути стійкими навіть дисперсії з практично незарядженими поверхнями.

Віддалення одна від одної колоїдних частинок, розділених гідратним прошарком, відбувається частково і через дифузію, оскільки рівномірний розподіл частинок дисперсної фази по всьому об'єму колоїдної системи сам по собі сприяє зростанню ентропії ($\Delta S > 0$). З цим пов'язаний *ентропійний чинник стійкості*.

Структурно-механічний бар'єр належить до *кінетичних чинників*. Він виникає, коли пружні та в'язкі поверхневі шари не дають за час зіткнення частинкам гідрозолів „видавитися” назустріч одна до одної. Якщо в системі присутні ПАР, то вони діють як стабілізатори, які створюють структурно-механічний бар'єр.

Дія всіх факторів підсилюється, коли сольватні шари збільшуються внаслідок адсорбції довголанцюжкових ПАР, особливо ВМС, і можуть досягати величезних розмірів (до десятків нм). Такі шари можуть перекрити не тільки „ближню”, але й „далеку” потенційну яму. Поверхня гранули золю набуває нових властивостей; значення σ знижується. Урешті-решт можуть виникнути ліофільні плівкові драглі. Тому введення ВМС до золю є найкращим засобом для стабілізації останнього; цей засіб отримав назву „*колоїдного захисту*”.

Колоїдний захист

Іонно-стабілізовані колоїдні системи захищені лише гідратними оболонками або ПЕШ. Стійкість їх невелика.

Набагато вища стійкість до додавання електролітів забезпечується за допомогою стабілізаторів: додавання ПАР різних типів, у тому числі ВМС, і особливо – білків. Адсорбуючись на поверхні частинок твердої фази, стабілізатори істотно модифікують поверхневі шари, гідрофілізуючи поверхню та створюючи нову, позитивну за знаком, складову розклинювального тиску – стеричну (близьку за своєю природою до адсорбційної). Прикладом може служити захисна дія білків, що перешкоджає утворенню каменів в нирках, печінці та відкладенню солей у суглобах. Ці небажані процеси відбуваються при зниженні вмісту захисного білка в організмі. Інший приклад: колоїди, що містяться в річкових водах і стабілізовані гумусовими речовинами, коагулюють, головним чином, в області злиття з морською водою, що містить дуже високі концентрації іонів, у тому числі – двозарядних. Це призводить до утворення особливо родючих ґрунтів у дельтах великих рік.

На твердій поверхні макромолекули можуть розгортатися, причому „петлі” макромолекул, що адсорбувалися, можуть залишатися в рідкій фазі, немов „провисаючи” у розчин. При зближенні двох міцел сегменти адсорбованих макромолекул переплітаються, унаслідок чого зменшується можливість до зміни конформацій. Оскільки це призводить до зниження ентропії ($\Delta S < 0$), такий процес є енергетично не вигідним, частинки знову розходяться (ентропійне відштовхування; $\Delta S > 0$) і коагуляція не відбувається. Так у присутності ВМС посилюється ентропійний фактор стабілізації. Це явище можна тлумачити й інакше: перекриття адсорбційних шарів гранул, які зблизилися, призводить до локального згущення ВМС і збільшення осмотичного тиску. Вода спрямовується в цю область, розбавляючи ці „згустки” і перешкоджаючи злипанню колоїдних частинок.

Частинки кварцу, металу, солі або оксиду завдяки оболонці з молекул білків мало відрізняються за своїми властивостями від властивостей відповідних макромолекул і стають схожими на частинки гідрофільних дисперсій (рис. 9.7). Яскравим прикладом такого роду є захищений білками гідрозоль срібла – лікарський засіб коларгол, який при видаленні води перетворюється на порошок, що знову „розпускається” при розчиненні.

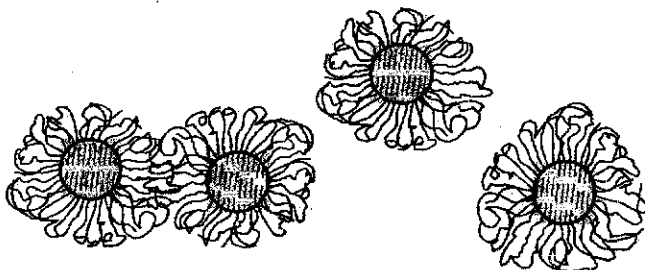
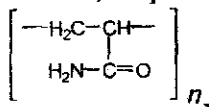


Рис. 9.7. Частинки золоті, що захищені оболонкою з ВМС

Ефективність колоїдного захисту для різних ВМС (які називають іноді „захисними колоїдами“) прийнято кількісно характеризувати так званими „золотими числами“ (Зігмонді). Золоте число – це мінімальна кількість білка або іншої ВМС (у міліграмах), яка запобігає коагуляції 10 мл 0,005 % червоного гідрозолу золота (з перетворенням на синій золь), що відбувається при додаванні 1 мл 10 % розчину NaCl. Чим менше золоте число, тим вища ефективність стабілізації. Значення золотого числа для желатину – 0,01; для яєчного альбуміну – 2,5; а для картопляного крохмалю – 20. Стабілізовані за допомогою ВМС золі вже не підпорядковуються правилу Шульце-Гарді та деяким іншим висновкам теорії ДЛФО. Додавання захисної ВМС (наприклад, желатину) до коагулюючого золу може викликати „обрив“ (зупинку) процесу коагуляції.

Флокуляція

У малих концентраціях ВМС можуть не тільки не стабілізувати золі, але й викликати зворотний ефект. Адсорбція однієї макромолекули відразу на двох міцелах призводить до їх з'єднання і утворення так званої *флокули* – пари колоїдних частинок, зв'язаних через макромолекулу. Флокулами також називають пару колоїдних частинок, зв'язаних через прошарок розчинника. Такий шлях коагуляції, що звичайно приводить до виділення рихлого пластівчатого осаду, називають *флокуляцією*. Як реагенти *флокулянти*, що служать подібними „містками“, можуть виступати полівінілові спирти, крохмаль або, наприклад, поліакриламід:



а також деякі поліелектроліти, зокрема, типу четвертинних амонієвих солей. Такі флокулянти, або „збирачі”, дозволяють очищати природні або стічні води від небажаних колоїдів, що містяться в них. Флокулянти застосовуються також у харчовій промисловості.

Оборотність коагуляції. Пептизація

Ліофобні системи значно розрізняються за своїми властивостями залежно від ступеня їх ліофілізації. Особливо це виявляється при вивченні оборотності коагуляції, тобто здатності скоагульованих систем до пептизації. Під *пептизацією* розуміється перетворення:



Походження терміну „пептизація” пов’язане з тим, що це явище зовні нагадує гідроліз білків, який відбувається під дією ензиму пепсину. Пептизацію провести звичайно легше, ніж диспергування, оскільки тут здійснюється робота не проти сил хімічного зв’язку, а проти міжмолекулярних сил.

Пептизація проводиться різними способами і її здійснення можливо не на будь-якій стадії коагуляції і не для всіх скоагульованих систем. Іноді як пептизатори можуть виступати ті ж реагенти, які викликали коагуляцію, але взяті в надлишку (наприклад, деякі ПАР).

Вибір способу пептизації залежить від того, чим була викликана коагуляція. Скоагульовану систему можна розглядати як колоїдну систему зі зниженим до нуля потенційним бар’єром. Вибирається спосіб, який відновлює бар’єр до належної висоти, що і призводить до пептизації – повернення системи в стан золь. Якщо коагуляція була концентраційною, то осад треба промивати на фільтрі водою, відмиваючи коагулят від електроліту. Так, осад скоагульованих гідрозолів Al_2S_3 і $\text{Al}(\text{OH})_3$ при промиванні водою дають помутнілий фільтрат: розбавлення електроліту призводить до зростання λ , згідно з рівнянням (9.10), до зростання U . У результаті потенційний бар’єр підвищується, і настає пептизація. Урахування цього явища необхідне, зокрема, при проведенні деяких хіміко-аналітичних операцій: для запобігання пептизації осадів промивання ведуть розчинами електролітів, а не чистою водою. Якщо ж коагуляція була адсорбційною, тобто сталася внаслідок зниження $|\Psi_\delta|$, то

в систему вводять розчин, який містить потенціалвизначальні іони, що повинно сприяти відтворенню поверхневого заряду. Так, зкоагульований золь йодиду срібла пептизують шляхом додавання розчинів AgNO_3 або KI .

Якщо кількість пептизатора фіксована, то спочатку чим більше береться осаду, тим більша концентрація „золю, що відновився”. Однак при подальшому збільшенні кількості вихідного осаду пептизатора вже не вистачає для пептизації всього коагуляту. Якщо ж осаду взяти дуже багато, то пептизатор розподіляється між частинками коагулята і його недостатньо для пептизації навіть невеликої кількості осаду (рис. 9.8).



Рис. 9.8. Ілюстрація правила осаду Вольфганга Оствальда

Ця закономірність називається *правилом осаду Вольфганга Оствальда*.

Пептизація тим більше вірогідна, чим більш ліофілізований вихідний золь і чим менше часу пройшло з моменту коагуляції, оскільки згодом при ближній взаємодії відбувається зрощення частинок зі зменшенням поверхневої енергії. Після значного проміжку часу коагуляція стає необоротною: видалення розчинника перетворює коагулят на тверду фазу.

При високому вмісті частинок дисперсної фази коагуляція призводить до затвердіння всього об'єму внаслідок утворення просторової сітки коагуляційної структури. Відбувається структуроутворення — зчеплення частинок дисперсної фази в просторові каркаси. Виникають гелі й драглі. За певних умов можливі оборотні переходи типу:

золь \rightleftharpoons гель

(явище так званої *тиксотропії*). Так, деякі ґрунти під механічним навантаженням можуть розріджуватися і набувати текучості. Це важливо враховувати при прокладанні залізниць і автомобільних трас, при будівництві метрополітену. Типові тиксотропні системи – обвали і пливуні.

Лабораторна робота № 9 ВИЗНАЧЕННЯ ПОРОГА КОАГУЛЯЦІЇ

Мета роботи: визначення залежності порога коагуляції від заряду іона-коагулятора і вивчення захисної дії стабілізатора.

План роботи

1. Отримати золь гідроксиду заліза (III).
2. Визначити пороги коагуляції золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ електролітами.
3. Встановити захисну дію високомолекулярних сполук.

Порядок виконання роботи

Визначення порогів коагуляції гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$ електролітами

1. *Отримання гідрозолу гідроксиду заліза.* 100 мл дистильованої води наливають у колбу і нагрівають на електричній плитці до кипіння. Не знімаючи колби, вимикають плитку, після чого додають 5-6 крапель насиченого розчину FeCl_3 . Відбувається гідроліз іонів заліза (III), унаслідок чого утворюється червоно-коричневий колоїдний розчин гідроксиду заліза (III). Отриманий золь охолоджують, обливаючи зовнішні стінки конуса водою з-під крана. На світлі золь повинен виглядати абсолютно прозорим.

2. *Визначення порога коагуляції.* Беруть 11 пробірок, заздалегідь ретельно промитих і пропарених, і 10 з них розташовують у штативі у два ряди по 5 пробірок у кожному. У кожну з пробірок додають з бюреток послідовно дистильовану воду і розчин електроліту в різних співвідношеннях, але таким чином, щоб у сумі об'єм був 5 мл (наприклад, 3 мл води + 2 мл розчину електроліту, або 4,7 мл води і 0,3 мл розчину електроліту). Для одного ряду пробірок використовують розчин сульфату калію, K_2SO_4 (0,003 моль/л), для іншого – розчин червоної кров'яної солі, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,0005 моль/л).

Потім в усі пробірки швидко додають по 5 мл золю. Вміст пробірок перемішують струпуванням, записують час початку досліду і залишають пробірки в штативі на 15 хвилин. Одночасно з робочими розчинами в 11-й пробірці ставлять контрольний (холостий дослід), готують стандартний (еталонний) розчин, змішуючи 5 мл дистильованої води з 5 мл золю. Звичайно, якщо пробірка належно вимита, то в контрольному досліді коагуляції не відбувається.

Через 15 хвилин з'являють робочі розчини з вмістом контрольної пробірки. Ознакою коагуляції є помутніння досліджуваного розчину порівняно з еталонним, що особливо помітно при проходженні світла.

Порядок подання результатів. Складають таблицю, до якої заносять об'єми розчинів, що додаються в кожен пробірку. Результат кожного досліду означають таким чином: „+” – коагуляція спостерігається, „-” – коагуляція не спостерігається.

Розрахунок порогів коагуляції. Значення Y (у мілімолях на літр) розраховують за формулою:

$$Y = 100 \cdot c_{\text{ел-ту}} \cdot \frac{V_n + V_{n-1}}{2},$$

де V_n – об'єм розчину електроліту, при якому коагуляція стала явною, мл; V_{n-1} – найближчий попередній об'єм, при якому коагуляція не спостерігалася; $c_{\text{ел-ту}}$ – концентрація електроліту, моль/л.

Якщо коагуляція відбулася в усіх розчинах, треба повторити досліди з ще меншими об'ємами електроліту або з більш розбавленими вихідними його розчинами.

Об'єми розчинів, що додаються, мл

Розчини	Номери пробірок				
	1	2	3	4	5
Дистильована вода	4,7	4,5	4,0	3,5	3,0
Розчин K_2SO_4 , 0,003 моль/л	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0
Золь $Fe(OH)_3$	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
РЕЗУЛЬТАТ: „+” або „-”:					
Дистильована вода	4,7	4,5	4,0	3,5	3,0
Розчин $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,0005 моль/л	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0
Золь $Fe(OH)_3$	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
РЕЗУЛЬТАТ: „+” або „-”:					

Визначення порогів коагуляції в присутності ВМС

У дві пробірки наливають по 4,5 мл води і по 5 мл золю гідроксиду заліза (Ш). В одну пробірку додають 0,5 мл 0,25 % розчину желатину, в іншу – 0,5 мл води. Вміст пробірок добре перемішують струшуванням. При струшуванні в пробірку почергово підливають краплями концентрованої (0,4 моль/л) розчин K_2SO_4 до початку явної коагуляції. Відмітивши об'єми розчину солі, що викликали коагуляцію, розраховують значення порогів коагуляції. Треба мати на увазі, що розчин ВМС сам по собі може бути злегка каламутним.

Вказівки до оформлення роботи

1. Зазначити мету роботи.
2. Вказати, яким методом отриманий золь, написати рівняння реакції.
3. Записати будову міцели. Вказати агрегат, ядро, гранулу.
4. Спираючись на будову міцели, зробити висновок про те, які іони (катіони або аніони) електроліту-коагулятора повинні насамперед виявляти коагулюючу дію на гідрозоль.
5. Скласти таблицю.
6. Розрахувати порогові значення Y для обох електролітів.
7. Зіставити значення Y з правилом Шульце–Гарді і з висновками теорії ДДФО.
8. Навести результати щодо виявлення захисної дії ВМС.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ТЕМИ 9

1. Які дисперсні системи називаються ліофільними, а які – ліофобними?
2. Наведіть приклади ліофобних дисперсних систем.
3. Класифікуйте гідрозолі за всіма відомими Вам способами класифікації дисперсних систем.
4. Перелічте основні види стійкості дисперсних систем і дайте їх характеристику.
5. Як може вплинути ефект Томсона–Кельвіна на стійкість золів? Напишіть рівняння Гіббса–Оствальда–Фройндліха.
6. Що таке поріг коагуляції? Як його реєструють?
7. Яка коагуляція називається швидкою? Напишіть рівняння Смолуховського для швидкої коагуляції.
8. Що таке коефіцієнт сповільнення коагуляції і як він пов'язаний з енергією взаємодії колоїдних міцел?

9. Сформулюйте правило Шульце–Гарді.
10. Зобразіть будову міцели якого-небудь гідрозолу. Вкажіть агрегат, ядро, гранулу, шар Штерна, дифузний шар протіонів. Що таке коіони?
11. Що таке ліотропні ряди іонів? Наведіть приклади.
12. Напишіть рівняння ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра для іонів і рівняння для константи адсорбційної рівноваги, використовуючи адсорбційний потенціал Штерна іона й електричний потенціал шару Штерна зарядженої поверхні.
13. Що таке розклинювальний тиск і які складові він має? Що являють собою поверхневі сили?
14. Напишіть рівняння для енергії взаємодії двох однаково заряджених поверхонь, розділених прошарком розчину електроліту, з урахуванням іонно-електростатичних і молекулярних поверхневих сил.
15. Що в теорії ДЛФО називається потенційним бар'єром, ближнім і далеким мінімумами?
16. Як теорія ДЛФО пояснює явище коагуляції золів електролітами?
17. Назвіть відомі Вам особливі явища при коагуляції золів електролітами.
18. Назвіть відомі Вам фактори стійкості колоїдів. Яким складовим розклинювального тиску відповідають ті або інші чинники стійкості?
19. Що таке колоїдний захист? Що таке золоте число?
20. Що таке флокуляція? Наведіть приклади флокулянтів.
21. Що таке пептизація? Як вибрати відповідний спосіб пептизації даного коагулята?
22. Сформулюйте правило осаду Вольфганга Оствальда.
23. Що таке тиксотропія? Наведіть приклади.

Тема 10. СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ І РОЗЧИНІВ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

10.1. Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями

Під структурою тіл звичайно розуміють взаємне розташування у просторі їх складових частин: атомів, молекул і груп молекул. Про характер структур, наявних у системах, роблять висновок на основі вивчення таких механічних властивостей, як в'язкість, пружність, пластичність, міцність. Структурно-механічні властивості досліджують методами реології – науки про деформацію і течію матеріальних систем. Дисперсні системи за характером взаємодії між частинками дисперсної фази поділяють на вільнодисперсні та зв'язанодисперсні.

До вільнодисперсних відносяться системи, у яких частинки дисперсної фази не утворюють одна з одною просторової сітки (структури) і здатні до незалежного переміщення в дисперсійному середовищі під впливом броунівського руху або сили тяжіння. Такі системи не чинять опору зусиллю зсуву та мають текучість, їх реологічні властивості близькі до властивостей дисперсійного середовища. Відповідно до класифікації П. О. Ребіндера ці системи відносять до безструктурних (див. тему 3). До них належать розбавлені агрегативно стійкі дисперсні системи (більшість ліозолів, досить розбавлені суспензії і емульсії, аерозолі).

У зв'язанодисперсних системах частинки зв'язані одна з одною за рахунок міжмолекулярних сил і утворюють просторові сітки (каркаси). Частинки таких систем не здатні до незалежного переміщення і можуть здійснювати лише коливальні рухи. Сюди належать гелі, концентровані суспензії (пасти) та емульсії. Отже, поняття „зв'язанодисперсні системи” близьке до поняття „структуровані системи” (до зв'язанодисперсних систем звичайно відносять ще й щільниковоподібні системи – піни, хоча вони не є структурованими). Зв'язанодисперсні системи можуть виникати внаслідок асоціації і коагуляції вільнодисперсних систем.

Отже, структуроутворення у вільнодисперсних системах може бути результатом втрати їх агрегативної стійкості. Тип і властивості структур, що утворюються в дисперсних системах,

залежать від характеру сил міжмолекулярних взаємодій. Згідно з класифікацією П. О. Ребіндера, усі структури в колоїдних системах поділяються на два основних типи: коагуляційні і конденсаційно-кристалізаційні. В основу цієї класифікації покладено потенційну криву взаємодії частинок, що впливає з теорії ДЛФО (рис. 10.1). Елементи теорії ДЛФО, а також аналіз потенційної кривої викладені в темі 9.

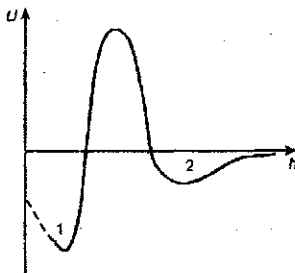


Рис. 10.1. Залежність енергії взаємодії, U , двох частинок дисперсної фази від відстані, h , між ними

Конденсаційно-кристалізаційне структуроутворення, що відповідає коагуляції в первинному потенційному мінімумі (1), здійснюється шляхом безпосередньої взаємодії між частинками. На малих відстанях унаслідок дії ван-дер-ваальсових сил частинки міцно зв'язуються одна з одною і утворюють жорстку об'ємну структуру. Якщо частинки аморфні, то структура, що утворюється, називається конденсаційною. Кристалічні частинки утворюють кристалізаційні структури. Конденсаційно-кристалізаційні структури мають міцність та інші пружні властивості, але не здатні до відновлення структури після її руйнування.

Коагуляційні структури виникають за рахунок ван-дер-ваальсових сил притягання частинок, які викликають коагуляцію на відстанях, що відповідають „далекому мінімуму” (2) на потенційній кривій, коли між частинками дисперсної фази є прошарки середовища. Такі структури не мають міцності, але досить пластичні. Для цих структур характерні такі специфічні властивості, як тиксотропія і реопексія.

Тиксотропія – це здатність структурованої системи відновлювати у часі структуру після її механічного руйнування.

Реопексія – явище, зворотне до тиксотропії, полягає у виникненні та зміцненні структури внаслідок механічного впливу.

Різноманітність структур у реальних дисперсних системах звичайно не дозволяє чітко розділити їх за вказаними властивостями. Існують також класифікації систем, засновані на їх реологічних властивостях: тіла поділяють на *рідиноподібні* (межа текучості дорівнює нулю) і *твердоподібні* (межа текучості більша за нуль). *Межею текучості* називається мінімальне напруження зсуву, при досягненні якого починається течія рідини. Рідиноподібні тіла, у свою чергу, класифікують на ньютонівські і неньютонівські рідини. В'язкість *ньютонівських рідин* не залежить від напруження зсуву і є величиною постійною. Згідно із *законом Ньютона*:

$$P = \eta \frac{d\gamma}{d\tau} = \eta \gamma', \quad (10.1)$$

де P – напруження зсуву; η – коефіцієнт в'язкості (див. нижче); τ – час; γ і γ' – відповідно деформація і швидкість деформації (течії).

Течія *неньютонівських рідин* не підпорядковується закону Ньютона (їх в'язкість залежить від напруження зсуву).

10.2. В'язкість рідких агрегативно стійких дисперсних систем

В'язкість

Перш ніж перейти до аналізу в'язкості рідких дисперсних систем, з'ясуємо її фізичний зміст.

При ламінарній течії рідина може розглядатися у вигляді шарів, які ковзають один відносно іншого. Така течія *стаціонарна*. *Ламінарною* (шаруватою) називається така течія рідини, при якій молекули рідини рухаються вздовж прямолінійних траєкторій без перемішування. При русі шарів рідини з різними швидкостями між ними виникають так звані *сили внутрішнього тертя*, F_{τ} , або сили в'язкості:

$$F_{\tau} = \eta \cdot \left| \frac{\Delta v}{\Delta x} \right| \cdot s, \quad (10.2)$$

де Δv – відносна швидкість шарів рідини; Δx – відстань між ними; s – площа зіткнення шарів; коефіцієнт η є коефіцієнтом внутрішнього тертя, або динамічною в'язкістю.

Фізичний зміст динамічної в'язкості полягає в наступному: вона чисельно дорівнює імпульсу, що переноситься від шару до

шару за одиницю часу через одиничну площу при одиничному градієнті швидкості. В'язкість можна також визначити як силу, яку треба прикласти до шарів рідини з площею $s=1$, щоб створити градієнт швидкості, рівний одиниці.

Концентраційна залежність в'язкості

Залежність в'язкості ліозолів від концентрації дисперсної фази описується рівнянням Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad \text{або} \quad \eta_{\text{ннт}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha\varphi, \quad (10.3)$$

де η_0 – в'язкість дисперсійного середовища; φ – об'ємна частка дисперсної фази; α – коефіцієнт форми частинок (для сферичних частинок $\alpha = 2,5$); $\eta_{\text{ннт}}$ – питома в'язкість.

Рівняння (10.3) виконується за наступних умов: система нестискувана, течія ламінарна (тобто здійснюється шляхом зміщення шарів, які мають різну швидкість та не змішуються один з одним), відсутні взаємодії між частинками та ковзання між частинками і рідиною. Рівняння Ейнштейна виконується тільки для ньютонівських рідин. Коефіцієнт α для частинок несферичної форми, як правило, більший 2,5. При великих відхиленнях форми частинок від сферичної система може перетворитися на неньютонівську рідину, в'язкість якої залежить від швидкості течії. Наприклад, довгі частинки у формі паличок можуть орієнтуватися вздовж потоку, унаслідок чого в'язкість такої системи зменшується зі збільшенням швидкості течії.

Рівняння Ейнштейна виведено з припущенням відсутності взаємодії між частинками дисперсної фази, тому воно справедливе для розбавлених розчинів. Зі збільшенням концентрації дисперсної фази зростає взаємодія між частинками і спостерігаються відхилення від рівняння Ейнштейна (в'язкість концентрованих систем росте з концентрацією майже експоненційно), що зумовлено взаємодією частинок і, як наслідок, структуроутворенням. Такі системи відносяться до неньютонівських рідин.

В'язкість розчинів ВМС

В'язкість розчинів полімерів звичайно вища за в'язкість розчинів низькомолекулярних сполук і колоїдних розчинів з тими же концентраціями. Тільки дуже розбавлені розчини

ВМС поведуть себе як ньютонівські рідини. Висока в'язкість розведених розчинів ВМС зумовлена особливостями гідродинаміки систем, що містять довгі й гнучкі макромолекули, а також виявленням міжмолекулярних взаємодій полімеру з розчинником і макромолекул одна з одною, наявністю в розчинах асоціатів і структур, що легко руйнуються.

Міжмолекулярні взаємодії звичайно враховують, вводючи до рівняння для питомої в'язкості складові, пропорційні квадрату, кубу та більш високим степеням концентрації розчиненої речовини, наприклад:

$$\eta_{\text{внт}} = Ac + Bc^2 + Cc^3 + \dots \quad (10.4)$$

Концентраційна залежність в'язкості розчинів, що містять паличкоподібні макромолекули, описується *рівнянням Штаудінгера*:

$$\eta_{\text{внт}} = KMc, \quad (10.5)$$

де K – константа для даного полімергомологічного ряду в даному розчиннику; M – молекулярна маса полімеру; c – масова концентрація полімеру.

Тоді *приведена в'язкість*, $\eta_{\text{внт}}/c = KM$, не залежить від концентрації розчину полімеру і пропорційна його молекулярній масі. Рівняння (10.5) може бути використане для визначення молекулярної маси полімеру, для чого заздалегідь визначають константу K у розчинах низькомолекулярних членів полімергомологічного ряду.

Хаггінс запропонував рівняння для приведеної в'язкості розчинів полімерів:

$$\eta_{\text{внт}}/c = [\eta] \cdot (1 + K'[\eta]c + K''[\eta]^2c^2 + \dots), \quad (10.6)$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість; K' і K'' – константи.

Характеристична в'язкість, $[\eta]$, визначає гідродинамічний опір макромолекул потоку рідини в гранично розведених розчинах, коли молекули практично не взаємодіють. Значення $[\eta]$ знаходять екстраполяцією величини $\eta_{\text{внт}}/c$ до нульової концентрації розчину, оскільки:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{внт}}}{c} \quad (10.7)$$

Постійна K' характеризує взаємодію макромолекул з розчинником. Її можна визначити при невеликих концентраціях, коли взаємодія між макромолекулами не виявляється. Тоді рівняння (10.6) переходить у співвідношення:

$$\eta_{\text{внт.}}/c = [\eta] + K'[\eta]^2 c, \quad (10.8)$$

яке є рівнянням прямої, а за тангенсом кута її нахилу визначають константу K' .

Константа K'' характеризує взаємодію між макромолекулами при парних зіткненнях.

Рівняння (10.6) спочатку було запропоновано для віскозиметрії розчинів полімерів, а потім поширено і на золі.

Якщо для неіонних полімерів приведена в'язкість при $c \rightarrow 0$ екстраполюється в характеристичну, то для водних розчинів поліелектролітів при відсутності солей спостерігається постійне зростання приведеної в'язкості із зменшенням концентрації. Така особливість зумовлена збільшенням ступеня дисоціації поліелектролітів при розведенні, що викликає зростання заряду макромолекули і відповідно її об'єму за рахунок відштовхування однойменно заряджених функціональних груп (так званий *поліелектролітний ефект*).

В'язкість розчинів поліелектролітів залежить від рН середовища. При значеннях $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ згорнена в клубок ланцюгова молекула білка в кислому середовищі буде прагнути розпрямитися (див. розділ 8.2), що призводить до зростання в'язкості (рис. 10.2, ділянка *IA*). При надлишку кислоти макромолекули знов почнуть згортатися в клубок, оскільки зростання іонної сили призводить до зменшення $|\zeta|$ (див. тему б), унаслідок чого в'язкість дещо знижується (рис. 10.2, ділянка *AB*).

При рН середовища, більшому за $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$, білок поводить себе як кислота, набуваючи негативного заряду. Унаслідок відштовхування однойменно заряджених груп молекула білка прагне розпрямитися, що також призводить до зростання в'язкості розчину (рис. 10.2, ділянка *IC*). У сильнолужному середовищі молекула знов згортається в клубок (див. вище) і в'язкість розчину знижується (рис. 10.2, ділянка *CD*).

Взаємодія різнойменно заряджених груп призведе до згортання макромолекули, тому в'язкість розчину при значенні $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ мінімальна (рис. 10.2, точка *I*).

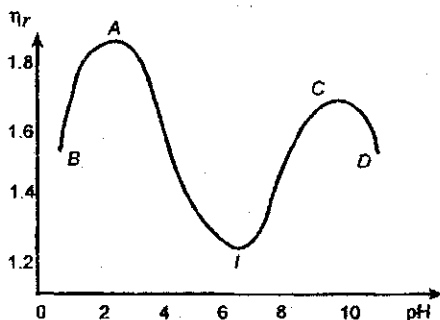


Рис. 10.2. Залежність відносної в'язкості розчину желатину від рН середовища

10.3. Експериментальні методи визначення в'язкості

Для вимірювання в'язкості рідин використовують віскозиметри. Залежно від фізичних принципів, покладених в основу вимірювання в'язкості, віскозиметри поділяються на капілярні, ротаційні та з падаючою кулькою. Методи вимірювання в'язкості поділяються відповідно до типу вибраного віскозиметра.

Метод падаючої кульки заснований на визначенні швидкості вільного падіння в рідині кульки з відомими об'ємом і масою. Принцип дії віскозиметрів, що використовуються в даному методі, заснований на рівнянні Стокса. Згідно з цим рівнянням шлях, що проходить падаюча кулька в рідині за одиницю часу, зворотно пропорційний в'язкості рідини, або час падіння кульки в рідині прямо пропорційний в'язкості. Прилад являє собою судину циліндричної форми, заповнену рідиною, що досліджується, і невеликої кульки, діаметр і маса якої відомі. Експериментально визначають час падіння кульки в рідині між двома мітками на судині, відстань між якими відома. Для того, щоб не виникало турбулентного руху рідини, швидкість падіння кульки повинна бути невеликою, а судина, у якій проводиться дослід, досить широкою. Коефіцієнт в'язкості обчислюють за рівнянням

$$\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9u}, \quad (10.9)$$

де ρ і ρ_0 – відповідно густина матеріалу кульки і рідини; r – радіус кульки; u – швидкість падіння кульки в рідині; g – прискорення вільного падіння.

Метод витікання рідини через капіляр заснований на вимірюванні часу витікання певного об'єму рідини через капіляр, радіус і довжина якого відомі. При стаціонарній ламінарній течії рідини в'язкість розраховують за рівнянням Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \tau \cdot \Delta p}{8Vl}, \quad (10.10)$$

де V – об'єм рідини, яка витікає через капіляр з радіусом r і довжиною l за час τ ; Δp – різниця тиску на кінцях капіляра.

Враховуючи поправки на кінетичну енергію витікання і розсіяння енергії за рахунок викривлення ліній потоку рідини на кінцях капіляра і об'єднуючи постійні величини, рівняння (10.10) можна записати у вигляді:

$$\eta = \rho(A\tau - B/\tau), \quad (10.11)$$

де A і B – сталі віскозиметра; ρ – густина рідини, яка досліджується.

У тих випадках, коли поправка на кінетичну енергію витікання є гранично малою величиною, якою можна знехтувати, то $A \gg B$, і в'язкість пропорційна часу витікання:

$$\eta = A\rho\tau. \quad (10.12)$$

Для знаходження постійних віскозиметра A і B вимірюють час витікання декількох рідин з відомою в'язкістю.

Метод визначення в'язкості за допомогою ротаційних віскозиметрів засновано на використанні рівняння Ньютона (10.1). Основним елементом приладів, що застосовуються в цьому методі, є два коаксіальні циліндри, у кільцевий зазор між якими заливають рідину, що досліджується. Один з циліндрів (звичайно внутрішній) приводять до обертання. Унаслідок цього рідина почне обертатися концентричними циліндричними шарами зі швидкостями, які знижуються від швидкості обертання внутрішнього циліндра до швидкості шару, що прилягає до нерухомого (зовнішнього) циліндра, яка дорівнює нулю. Визначають за допомогою вимірювальних пристроїв

кутову швидкість Ω обертання та обертальний момент M . В'язкість обчислюють за рівнянням

$$\eta = K \frac{M}{\Omega}, \quad (10.13)$$

де K – постійна віскозиметра, що враховує геометричні параметри циліндрів; для її визначення проводять вимірювання з рідиною, в'язкість якої відома.

10.4. Набухання ВМС

Однією з особливостей розчинення ВМС, що відрізняють їх від низькомолекулярних речовин, є збільшення об'єму і ваги полімеру з часом при його взаємодії з розчинником. Це явище називають набуханням.

Набухання – процес дифузійний, що обумовлюється градієнтом хімічного потенціалу рідини. Причиною набухання є те, що взаємодіють і зміщуються молекули, які розрізняються між собою на багато порядків за своїми розмірами і рухливістю. Тому перехід макромолекул у фазу розчинника відбувається дуже повільно, тоді як молекули низькомолекулярного розчинника швидко просочуються у структуру полімеру, розсовуючи ланцюги і збільшуючи об'єм. З цієї точки зору процес набухання являє собою одностороннє зміщення.

Однак було б неправильним уявляти цей процес тільки як просте механічне входження молекул розчинника у структуру полімеру. Оскільки процес набухання завжди специфічний, тобто цей ефект виявляється не в будь-якому розчиннику, а лише в такому, з яким полімер взаємодіє, то головною причиною, яка породжує цю властивість, є міжмолекулярна взаємодія. Таким чином, здатність полімеру до набухання у тому або іншому розчиннику в більшості випадків визначається сольватацією його макромолекул. Хоча у деяких випадках, наприклад, при набуханні каучуку в бензолі, основний ефект взаємодії обумовлений збільшенням свободи руху ланки ланцюгів, що приводить до зростання числа можливих конформацій, оскільки $T\Delta S > \Delta H > 0$.

Звичайно при виборі розчинника, здатного спричинити набухання полімеру, керуються емпіричним правилом: подібне

розчиняється у подібному, тобто полярні полімери повинні набухати у полярних розчинниках, а неполярні – у неполярних.

Кількісною мірою процесу набухання є ступінь набухання α_m , який визначається масою розчинника, поглиненою одиницею маси речовини при даній температурі:

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (10.14)$$

де m_0 і m – маси вихідного і набряклого полімеру.

Процес набухання умовно можна поділити на дві стадії. На першій стадії відбувається сольватація макромолекул, що супроводиться виділенням теплоти, тобто $\Delta H < 0$. На цій стадії ентропія системи не змінюється або ж дещо знижується за рахунок упорядкування молекул розчинника внаслідок сольватації, тобто $\Delta S < 0$. Якщо $\Delta H < T\Delta S$, то $\Delta G < 0$ – процес самочинний. Звичайно кількість розчинника, який поглинається на цій стадії, становить 20-40 % від маси сухої речовини. Суттєвим є те, що незважаючи на зростання об'єму зразка полімеру, загальний об'єм системи (полімер та розчинник) на цій стадії меншає. Ефект зменшення об'єму системи при набуханні називається *контракцією* і пояснюється взаємодією речовини з розчинником – *сольватацією*, внаслідок якої відбувається ущільнення системи.

Для другої стадії характерне значне збільшення об'єму і маси полімеру, оскільки кількість поглиненого розчинника може у декілька разів перевищити масу сухого зразка. Набухання на цій стадії відбувається без помітного стиснення загального об'єму. Процес супроводиться зростанням ентропії, отже, $T\Delta S > 0$, тоді як $\Delta H = 0$, і, відповідно, $\Delta G = -T\Delta S$ і $\Delta G < 0$. Таким чином, можна зробити висновок, що процес набухання при сталих тиску і температурі перебігає самочинно. При цьому збільшення ентропії системи на другій стадії звичайно пов'язується із зростанням числа можливих конформацій.

Особливості проходження другої стадії набухання можна пояснити осмотичними явищами. Поглинання розчинника у кількості, яка перевищує сольватаційне зв'язування, завжди супроводжується виникненням тиску набухання π , який може досягати десятків і сотень мегапаскалів. Тиск набухання

еквівалентний зовнішньому тиску, який треба прикласти, щоб зупинити процес збільшення об'єму набухаючої речовини, і може бути розрахований аналогічно осмотичному тиску за рівнянням:

$$\pi = -\frac{RT}{V_M} \ln a_1 = -\frac{RT}{V_M} \ln \frac{p}{p_s}, \quad (10.15)$$

де V_M і a_1 – парціальний мольний об'єм і активність розчинника відповідно.

В одних випадках осмотичне проникнення розчинника всередину зразка полімеру може продовжуватися до повного його розчинення. В інших процес продовжується доти, поки еластичне напруження набряклої речовини не врівноважить тиск набухання, після чого полімер залишається в обмежено набряклому стані.

Таким чином, набухання може бути *необмеженим* і *обмеженим*. У першому випадку m і α_m проходять через максимум, після чого полімер починає розчинятися. У подібних випадках процес набухання потрібно розглядати як початкову стадію розчинення. У другому випадку m і α_m досягають граничної величини (рис. 10.3).

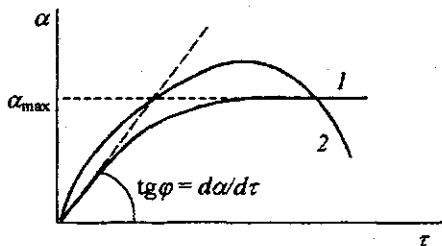


Рис. 10.3. Обмежене (1) і необмежене (2) набухання

Обмеженість процесу набухання і можливість самочинного розчинення визначаються співвідношенням між енергією зв'язків у полімері та енергією сольватації з урахуванням ентропійного чинника. У разі лінійних полімерів, макромолекули яких пов'язані ван-дер-ваальсовими силами, витрати енергії за рахунок сольватації приводить до необмеженого набухання і до самочинного розчинення. У зшитих полімерах для розриву хімічних зв'язків звичайно потрібні витрати енергії, які перевищують сумарний сольватаційний і ентропійний ефекти, тому для просторових

полімерів характерне обмежене набухання, причому чим більша жорсткість ланцюгів, тим нижче α_m . Так, полімери, зшиті короткими містковими зв'язками, як правило, не набухають. Наприклад, каучук лінійної будови необмежено набухає у бензолі, частково вулканізований каучук – обмежено, а сильно вулканізований (ебоніт) – не набухає взагалі.

До сказаного вище можна додати, що при набуханні зшитих полімерів гнучкі ділянки макромолекул розтягуються, розпрямляються, іншими словами, переходять в менш імовірний стан, унаслідок чого ентропія системи знижується. Це зменшення ентропії може виявитися рівним зміні ентропії за рахунок процесу зміщення – у такому випадку процес набухання припиняється.

Введення полярних груп або збільшення їх числа сприяє зростанню ступеня набухання полімеру в полярних розчинниках і зниженню α_m у неполярних розчинниках.

Визначаючи ступінь набухання через певні проміжки часу, можна отримати залежність, що характеризує кінетику процесу (рис. 10.3), яку можна представити диференціальним рівнянням:

$$\frac{d\alpha_m}{d\tau} = k(\alpha_{m,\max} - \alpha_{m,\tau}), \quad (10.16)$$

де $\alpha_{m,\max}$ – ступінь граничного набухання; $\alpha_{m,\tau}$ – ступінь набухання на момент часу τ , k – константа швидкості набухання, яка залежить від температури і природи полімеру і розчинника.

На швидкість набухання істотно впливають температура і тиск. Якщо набухання супроводжується виділенням теплоти, то, згідно з принципом Ле-Шательє, із підвищенням температури ступінь набухання меншає, але швидкість набухання зростає відповідно збільшенню швидкості дифузії. Оскільки об'єм системи при набуханні меншає, то при підвищенні тиску ступінь набухання зростає.

Набуханню і розчинності полімеру значною мірою сприяє гнучкість ланцюгів, тоді як кристалічні полімери не розчиняються навіть у розчинниках, близьких за полярністю. Збільшення молекулярної маси призводить до зниження здатності до набухання полімерів одного полімер-гомологічного ряду в одному і тому ж розчиннику, оскільки із зростанням маси збільшуються витрати енергії на розштовхування молекул.

Дисоціація функціональних груп сприяє і набуванню, і розчиненню ВМС, оскільки збільшення кількості частинок в системі внаслідок дисоціації призводить до ще більшого зростання ентропії. Ступінь набування і розчинність поліамфолітів істотно залежать від кислотності середовища, при цьому їх мінімальні значення відповідають ізоелектричній точці. Значний вплив на процес набування виявляє присутність неорганічних електролітів.

Драгли

Обмежено набряклі полімери називають *драглями* (*холодцями*). Однак драгли можуть бути отримані також шляхом конденсації окремих макромолекул в розчині. У цьому випадку перехід розчину полімеру в стан драглів при тій же концентрації називається *здраглюванням*, наприклад, при охолодженні 5 %-й розчин желатину перетворюється в драгли.

Здраглювання в розчинах ВМС може відбуватися самочинно внаслідок зміни температури, при підвищенні концентрації розчину або при доданні невеликих кількостей електроліту. Причина здраглювання полягає у виникненні зв'язків між молекулами ВМС, при цьому можливий безперервний перехід від найпростіших точкових контактів макромолекул одна з одною до областей із впорядкованою кристалічною структурою.

Драгли і процеси здраглювання мають велике значення для біології і медицини, оскільки тканини тваринного і рослинного походження у більшості є драглями. Зі здраглюванням пов'язаний також ряд технологічних процесів, наприклад, утворення клейового шару при склеюванні, отримання штучного волокна, у харчовій промисловості.

Об'єм системи при здраглюванні звичайно зменшується, однак у деяких випадках, як, наприклад, при здраглюванні кремнієвої кислоти, спостерігається збільшення об'єму. У цьому випадку процес здраглювання відбувається паралельно з полімеризацією кислоти, і збільшення об'єму пояснюється виділенням води, яка раніше була хімічно зв'язана з SiO_2 .

У деяких випадках утворення драглів супроводжується виділенням теплоти, що пов'язано з утворенням кристалітів і виділенням теплоти кристалізації.

На здатність до здраглювання водних розчинів поліамфолітів впливає рН середовища. Очевидно, що найбільш інтенсивним

здраглювання буде поблизу ізоелектричної точки. Дія додатків електролітів на здраглювання білків протилежна їх впливу на процес набухання: ті іони, що збільшують набухання, сповільнюють здраглювання або роблять його взагалі неможливим.

Крім виникнення зв'язків між окремими макромолекулами, у розчинах ВМС за певних умов можливе утворення зв'язку між функціональними групами (ділянками) однієї і тієї ж макромолекули, внаслідок чого утворюються *глобулярні драгли*.

Незалежно від способу отримання структурно-механічні властивості драглів мають загальні особливості.

У драглях, як правило, просторова сітка створюється не ван-дер-ваальсовими, а хімічними або водневими зв'язками. З цієї причини драглям не властива тиксотропія, тобто руйнування структури драглів унаслідок механічного впливу має у більшості випадків необоротний характер.

Драгли, утворені полімерами, проявляють пружні і еластичні властивості, що зумовлено міцністю і гнучкістю макромолекулярної сітки, а також твердоподібністю орієнтованих шарів молекул розчинника. З цієї ж причини звичайні драгли не здатні до пластичної течії, в той час як глобулярні драгли здатні текти. Тому останні лише умовно можуть бути віднесені до драглів. На механічні властивості драглів сильно впливає їх концентрація.

Якщо число можливих контактів в одиниці об'єму системи і інтенсивність зв'язків невеликі, то у таких драглях можлива течія навіть при невеликих зусиллях зсуву, і вони мають тиксотропні властивості. Драгли з великим числом зв'язків між макромолекулами малоеластичні через жорсткість структури, що утворюється в них, і не виявляють тиксотропії.

Деякі драгли здатні розсіювати світло внаслідок утворення в них кристалітів.

Специфічною властивістю ряду драглів є можливість витіснення рідини, що заповнює структурну сітку драглів. У результаті утворюються дві макрофазі: рідка і драглеподібна, які можна розглядати як розчин ВМС у розчиннику та розчин розчинника у високомолекулярному компоненті. Це явище називається *синерезисом*. Звичайно цим процесом супроводжується старіння драглів. Прикладами синерезису можуть служити згортання молока, поява крапель сироватки на свіжому зрізі сиру або вершкового масла.

Явище синерезису можна пояснити таким чином. Якщо при утворенні драглів рівновага в системі ще не досягнута, то в ній будуть продовжуватися процеси, спрямовані на досягнення рівноваги. Це можуть бути як хімічні перетворення у речовині драглів (наприклад, розкладання ксантогената целюлози), так і процеси досягнення рівноваги в драглях при їх охолодженні (у разі низької розчинності ВМС у середовищі) та процеси рекристалізації ліогелів. Унаслідок проходження подібних процесів у драглях відбувається поступове стиснення сітки (матриці), що супроводжується видавлюванням середовища. Синерезис належить розглядати як самочинний перехід коагуляційної структури у конденсаційно-кристалізаційну.

При синерезисі відбувається ущільнення драглів. Граничним об'ємом драглів при синерезисі є сума об'ємів самих макромолекул і об'єму розчинника, що входить в сольватні оболонки молекул ВМС. Межа, до якої прагне об'єм драглів при синерезисі, залежить від концентрації; звичайно синерезис тим більший, чим вища концентрація розчинника у вихідних драглях. Унаслідок ущільнення драглів при синерезисі їх міцність підвищується, але при цьому вони втрачають еластичність.

Синерезису сприяють всі чинники, які прискорюють коагуляцію (підвищення тиску, зростання концентрації ВМС, введення електролітів, додання розчинників, в яких даний полімер погано розчинний). Зауважимо також, що синерезис тим менший, чим більша маса зразка, оскільки рідина, яка повинна бути витиснена при синерезисі із систем великого розміру, повинна долати більший опір.

Незначне підвищення температури, як правило, сприяє синерезису, оскільки при цьому полегшується переміщення молекул, необхідне для ущільнення драглів. Значне підвищення температури може призвести до розчинення драглів.

Лабораторна робота № 10 ВИВЧЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ В'ЯЗКОСТІ РОЗЧИНІВ ЖЕЛАТИНУ ВІД рН РОЗЧИНУ

Мета роботи: Вивчення впливу рН середовища на в'язкість розчинів поліелектролітів і визначення ізоелектричної точки.

План роботи

1. Приготувати розчини желатину.
2. Приготувати буферні розчини.
3. Провести калібрування рН-метричної установки за стандартними буферними розчинами і побудувати градуовальний графік для визначення рН.
4. Приготувати розчини желатину з різними значеннями рН.
5. Визначити час витікання розчинів.
6. Визначити значення рН розчинів желатину (з п. 4).
7. Побудувати залежність відносної в'язкості розчинів желатину від рН.
8. Визначити ізоелектричну точку.

Порядок виконання роботи

Вимірювання в'язкості методом капілярної віскозиметрії проводять за допомогою віскозиметра Оствальда. У ретельно вимитий віскозиметр Оствальда наливають певний об'єм води, занурюють віскозиметр до термостата, повільно засмоктують воду у верхню кульку вище мітки 1 (рис. 10.4).

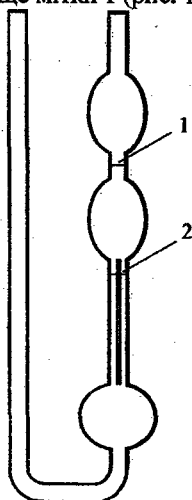


Рис.10.4. Віскозиметр Оствальда

За секундоміром визначають час витікання рідини від мітки 1 до мітки 2. Визначення проводять не менше трьох разів. Потім 1%-й розчин желатину змішують з буферним розчином у співвідношенні, який вказує викладач. Промивають цим розчином віскозиметр і визначають час його витікання, як і для води. Аналогічна процедура

виконується для всіх вказаних розчинів, причому спочатку проводять визначення для розчинів з меншим значенням рН. Потім розраховують відносну в'язкість η_r , як відношення в'язкості η , розчину, який досліджується, до в'язкості води η_0 .

Використовуючи для розрахунку в'язкостей η_r і η_0 рівняння (10.12) і припускаючи, що густина розбавлених розчинів близька до густини води, можна показати, що η_r дорівнює відношенню часу витікання розчину (τ_r) і води (τ_0), тобто:

$$\eta_r = \frac{\eta_r}{\eta_0} = \frac{\tau_r}{\tau_0} \quad (10.17)$$

Проводять градування рН-метричної установки за допомогою стандартних буферних розчинів і будують залежність ЕРС – $f(pH)$, потім визначають рН розчинів желатину, яка досліджується. Експериментальні і розрахункові величини заносять до таблиці. За отриманими даними будують графік залежності відносної в'язкості η_r від рН, і за графіком знаходять ізоелектричну точку.

Таблиця

№ розчину	τ_r, c	η_r	E, мВ	pH

Вказівки до оформлення роботи

1. Вказати мету роботи.
2. Побудувати градувальний графік рН-метричної установки.
3. Занести до таблиці експериментальні дані (τ_r , E, pH) і розрахункові величини (η_r).
4. Побудувати графік залежності η_r від рН і вказати ізоелектричну точку.

Лабораторна робота №11 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НАБУХАННЯ ЖЕЛАТИНУ

Мета роботи: дослідження кінетики набухання желатину, вивчення впливу рН середовища на швидкість процесу набухання желатину.

План роботи

1. Приготувати і зважити декілька пластинок желатину розміром приблизно 1x2 см.
2. Приготувати 6-8 буферних розчинів з рН в інтервалі, який вказує викладач.
3. Занурити пластинки желатину до розчину в приладі.
4. Через певні проміжки часу визначати рівень рідини в трубці приладу, доки два сусідніх визначення не дадуть однакових результатів.
5. Вийняти пластинки желатину з розчину, зняти з них краплі рідини за допомогою фільтрувального паперу і зважити на терезах.
6. Визначити максимальний ступінь набухання желатину для кожного досліджу.
7. Графічним методом визначити константу швидкості процесу набухання желатину.
8. Побудувати залежність максимального ступеня набухання желатину від рН.

Порядок виконання роботи

Дослідження процесу набухання проводять за допомогою приладів конструкції ЛДУ (Ленінградського державного університету) (рис. 10.5), які являють собою скляну трубку зі шкалою, до якої прилягані два резервуари. Перед початком досліджу кожен прилад ретельно мийуть хромовою сумішшю, промивають водою і сушать. Для градуювання кожного приладу в нього наливають такий об'єм води, щоб її рівень був на початку шкали при вертикальному положенні приладу. Потім піпеткою доливають певну кількість води і за зміною її рівня у трубці визначають ціну поділки шкали приладу в одиницях об'єму.

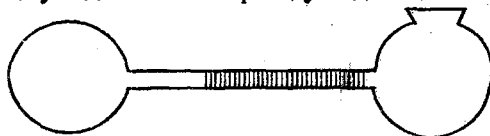


Рис. 10.5. Прилад конструкції ЛДУ для вивчення процесу набухання об'ємним методом

При визначенні ступеня набухання в один з приладів наливають досліджуваній розчин, відмічають початковий рівень рідини, h_0 , у трубці, поміщають зважену пластинку

желатину і повертають прилад так, щоб желатин був занурений до розчинника. Через певні проміжки часу перевертають прилад у вертикальне положення і проводять визначення рівня рідини, h , у трубі приладу, який змінюється внаслідок набухання желатину, доки два сусідніх визначення не дадуть однакових результатів. Потім виймають пластинку желатину з розчину, знімають з неї краплі рідини за допомогою фільтрувального паперу і зважують на терезах. Ступінь набухання (α_m) можна розрахувати за густиною рідини та її об'ємом, який був поглинутий желатином:

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{\rho V}{m_0}, \quad (10.18)$$

де m_0 та m – початкова маса желатину та його маса на момент часу τ .

Максимальний ступінь набухання ($\alpha_{m,\max}$) розраховують за зміною маси желатину:

$$\alpha_{m,\max} = \frac{m_{\max} - m_0}{m_0}, \quad (10.19)$$

де m_{\max} – маса желатину після набухання.

Швидкість процесу набухання описується кінетичним рівнянням першого порядку:

$$\frac{d\alpha_m}{d\tau} = k(\alpha_{m,\max} - \alpha_{m,\tau}), \quad (10.20)$$

де k – константа швидкості набухання. Інтегрування рівняння для швидкості набухання дає наступне рівняння:

$$\ln \frac{\alpha_{m,\max}}{\alpha_{m,\max} - \alpha_{m,\tau}} = k\tau, \quad (10.21)$$

з якого випливає, що константу швидкості набухання можна знайти як тангенс кута нахилу лінійної залежності $\ln[\alpha_{m,\max} / (\alpha_{m,\max} - \alpha_{m,\tau})]$ від часу τ .

Оскільки

$$\alpha = \frac{\rho V}{m_0} = \frac{\rho s \Delta h}{m_0} = \text{const} \cdot \Delta h, \quad (10.22)$$

де s – площа поперечного перерізу трубки приладу; Δh – зміна стовпа рідини в трубці при набуханні; $\Delta h = h_0 - h$, то підставляючи α з рівняння (10.22) до рівняння (10.21); дістаємо рівняння (10.23), що використовують для розрахунку константи швидкості процесу набухання:

$$\ln \frac{\Delta h_{\text{max}}}{\Delta h_{\text{max}} - \Delta h} = k\tau, \quad (10.23)$$

де Δh_{max} – зміна висоти рівня рідини в трубці після закінчення набухання. Побудувавши графік залежності $\ln \frac{\Delta h_{\text{max}}}{\Delta h_{\text{max}} - \Delta h}$, від τ знаходять константу швидкості набухання як тангенс кута похилу отриманої прямої.

Аналогічну процедуру виконують для всіх вказаних викладачем розчинів, будують залежність $\alpha_{\text{m,max}}$ від рН розчину, роблять висновки про залежність перебігу процесу набухання від рН середовища.

Експериментальні та розрахункові величини заносять до таблиці.

Таблиця

рН	τ , МІН.	h_0 , ММ	h_{τ} , ММ	Δh , ММ	$\ln \frac{\Delta h_{\text{max}}}{\Delta h_{\text{max}} - \Delta h}$	$\alpha_{\text{m,max}}$	k

Вказівки до оформлення роботи

1. Вказати мету роботи.
2. Записати результати визначення рівня рідини в приладі ЛДУ.
3. Побудувати графік залежності $\ln \frac{\Delta h_{\text{max}}}{\Delta h_{\text{max}} - \Delta h}$ від часу.
4. Розрахувати константу швидкості процесу набухання.
5. Розрахувати максимальний ступінь набухання.
6. Побудувати графік залежності α_{max} від рН розчину.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ТЕМИ 10

1. Якими основними структурно-механічними властивостями характеризуються дисперсні системи?
2. Які причини виникнення структур у дисперсних системах?
3. У чому відмінність вільнодисперсних систем від зв'язанодисперсних?
4. Назвіть основні типи структур дисперсних систем за класифікацією Ребіндера. Як вони утворюються і чим відрізняються їх реологічні характеристики?
5. Як здійснюється перехід від коагуляційних структур до конденсаційно-кристалізаційних? Впливом яких факторів можна викликати такі переходи?
6. Напишіть рівняння Ньютона для течії рідин і поясніть фізичний зміст параметрів, що входять до нього. Які рідини називають ньютонівськими?
7. Що називають відносною, питомою і характеристичною в'язкістю?
8. Для чого введено поняття „ефективної в'язкості“?
9. У чому суть явищ тиксотропії і реопексії?
10. Яким рівнянням описується залежність в'язкості рідких агрегативно стійких дисперсних систем від концентрації дисперсної фази? За яких умов воно застосовне?
11. Речовини з яким значенням молекулярної маси прийнято відносити до ВМС? Які типи ВМС Вам відомі?
12. Що таке сегмент макромолекули? Що таке конформація?
13. Назвіть відомі Вам природні ВМС.
14. Що таке поліпептидний ланцюг? З яких фрагментів він складається?
15. Що таке первинна, вторинна і третинна структури білка?
16. Чому істинні (молекулярні) розчини ВМС відносять до колоїдних систем („молекулярних колоїдів“)?
17. Що являє собою статистичний клубок ВМС у розчині? Що таке глобула?
18. Що таке поліелектроліти? Які класифікації поліелектролітів Вам відомі?
19. Чим відрізняється стан полііону в безсольовому розбавленому розчині від стану відповідної електронейтральної макромолекули в тому ж середовищі?

20. Чому в'язкість розчинів поліамфолітів мінімальна при $pH = pH_{\text{ІЕТ}}$?
21. Як залежить в'язкість розчинів полімерів від їх концентрації, молекулярної маси, форми макромолекул та їх спорідненості з розчинником?
22. Напишіть рівняння Хаггінса і поясніть фізичний зміст величин, які входять до нього.
23. Якими методами можна виміряти в'язкість рідин?
24. Поясніть принцип дії капілярного віскозиметра. Напишіть рівняння Пуазейля. За допомогою якого рівняння розраховують в'язкість у методі капілярної віскозиметрії?
25. У чому суть явища набухання ВМС?
26. У чому полягає різниця між обмеженим та необмеженим набуванням?
27. Що характеризує ступінь набухання? Від впливу яких факторів залежить ступінь набухання ВМС?
29. Що таке тиск набухання?
30. Як експериментально визначають ступінь набухання та константу швидкості набухання?
31. Яке явище називається контракцією? Унаслідок яких причин це явище відбувається?
32. Що являють собою драглі? Як відбувається процес здраглювання в розчинах ВМС?
33. Яке значення мають драглі та процес здраглювання для біології та медицини?
34. У чому полягають особливості структурно-механічних властивостей драглів?
35. Що таке синерезис? Як пояснити це явище? Наведіть приклади синерезису.
36. Які чинники сприяють синерезису?

ЗАДАЧІ

До теми 1 „Основні поняття та термодинаміка поверхневих явищ”

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

1. Визначити поверхневий натяг бензолу при 313 К, якщо його повна поверхнева енергія не залежить від температури та дорівнює $61,9 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$. Температурний коефіцієнт $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$.

Розв'язання. Поверхневий натяг σ пов'язаний з повною енергією U_s рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_p$$

Поверхневий натяг можна представити як роботу утворення одиниці поверхні ($s = 1$), за таких умов:

$$\sigma = U_s + T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_p = 61,9 \cdot 10^{-3} - 313 \cdot 0,13 \cdot 10^{-3} = 21,2 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$$

2. Визначити енергію Гіббса поверхні 5 г туману води, якщо поверхневий натяг крапель рідкої води при 298 К складає $71,96 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$, а дисперсність частинок – 60 мкм^{-1} . Густина води дорівнює $0,997 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Вважати, що частинки води мають сферичну форму.

Розв'язання. Питома поверхня крапель сферичної форми $s_{\text{пит}}$, їх загальна поверхня s , об'єм V та дисперсність D пов'язані співвідношенням:

$$s_{\text{пит}} = \frac{s}{V} = 6D,$$

Об'єм крапель масою m визначається як $V = \frac{m}{\rho}$, їх поверхня

дорівнює:

$$s = 6DV = 6D \frac{m}{\rho},$$

де ρ – густина рідини.

Енергія Гіббса поверхні G_s визначається за рівнянням:

$$G_s = \sigma \cdot s.$$

Звідки:

$$G_s = 6D \frac{m}{\rho} \sigma = 6 \cdot 6 \cdot 10^7 \cdot \frac{0,005}{997} \cdot 0,07196 = 129,9 \text{ Дж.}$$

3. Розрахуйте надлишковий тиск усередині крапель бензолу, що знаходяться у рівновазі з паром, якщо питома поверхня системи складає $6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$, а поверхневий натяг бензолу $28,87 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ при 293 К .

Розв'язання. Зв'язок надлишкового (капілярного) тиску з кривизною поверхні ds/dV описується рівнянням Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \frac{ds}{dV}.$$

Кривизна поверхні сферичних частинок з радіусом r визначається співвідношенням $\frac{ds}{dV} = \frac{2}{r}$, питома поверхня $s_{\text{пит}} = 6D = \frac{3}{r}$, звідки

витікає, що: $\frac{ds}{dV} = \frac{2s_{\text{пит}}}{3}$, і тоді $\Delta p = \sigma \frac{2s_{\text{пит}}}{3} = 28,87 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{2 \cdot 6 \cdot 10^8}{3} = 1,15 \cdot 10^7 \text{ Па}$.

4. Обчислити рівноважний тиск пари над краплями води з дисперсністю $D = 20 \text{ мкм}^{-1}$ при температурі 333 К , якщо поверхневий натяг води при 293 К складає $72,75 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$, а температурний коефіцієнт поверхневого натягу $d\sigma/dT = -0,16 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$. Тиск насиченої пари води над плоскою поверхнею при 60°C $p_s = 20,58 \cdot 10^3 \text{ Па}$, а густина води $\rho = 0,983 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Розв'язання. Значення σ при 333 К можна обчислити із рівняння температурної залежності:

$$\sigma_T = \sigma_{T_0} + \Delta T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_p = 72,75 \cdot 10^{-3} - 40 \cdot 0,16 \cdot 10^{-3} = 66,35 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Вплив кривизни поверхні на тиск насиченої пари описується рівнянням Кельвіна:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma V_M}{RT r},$$

де V_M — мольний об'єм рідини, який визначають, виходячи з молярної маси речовини M та її густини ρ : $V_M = \frac{M}{\rho}$; r — радіус

краплі, що пов'язаний з дисперсністю D співвідношенням: $D = 1/(2r)$.

Звідси отримуємо:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma \cdot M \cdot 2 \cdot D}{R \cdot T \cdot \rho} = \frac{2 \cdot 66,35 \cdot 10^{-3} \cdot 0,018 \cdot 2 \cdot 20 \cdot 10^6}{8,314 \cdot 333 \cdot 983} = 0,03512;$$

$$\frac{p}{p_s} = 1,0357 \text{ і } p = 1,0357 \cdot 20580 = 21315 \text{ Па.}$$

5. З якою силою притягуються дві паралельні вертикальні скляні пластини, що частково занурені у воду, якщо відстань між ними $d = 1$ мм, ширина пластин $l = 15$ см, поверхневий натяг води при 298 К становить $71,96$ мДж·м⁻², кут змочування $\theta = 0$. Висота пластин така, що вода не доходить до їх верхніх країв. Прийміть, що густина води та повітря дорівнюють $0,997$ та $0,00129$ г/см³, відповідно.

Розв'язання. Капілярний (надмірний) тиск між двома паралельними пластинами розраховується за рівнянням:

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{d} = \frac{2 \cdot 0,07196 \cdot 1}{0,001} = 143,92 \text{ Па.}$$

При змочуванні поверхні пластин надмірний тиск знижує внутрішній тиск у рідині, внаслідок чого її рівень між пластинами стає вищим, ніж у судині, а також виникає сила, що притягує пластини одну до одної. Відповідно до рівняння Лапласа надмірний тиск пов'язаний з висотою підняття рідини між пластинами (h) співвідношенням:

$$\Delta p = (\rho_p - \rho_v) \cdot g \cdot h,$$

де ρ_p та ρ_v – густина рідкої та газової фаз (у даній задачі – води і повітря), g – прискорення вільного падіння.

Сила взаємного притягання пластин визначається надмірним тиском і площею змоченої поверхні s :

$$F = \Delta p \cdot s = \Delta p \cdot l \cdot h = \Delta p \cdot \frac{\Delta p \cdot l}{(\rho_p - \rho_v) \cdot g} = \frac{143,92 \cdot 143,92 \cdot 0,15}{(997 - 1,29) \cdot 9,8} = 0,318 \text{ Н.}$$

6. Визначити, при якому пересиченні тиск пари над краплею бензолу радіусом $1 \cdot 10^{-2}$ мкм при 313 К відповідає рівноважному. Поверхневий натяг бензолу $\sigma = 26,13$ мДж·м⁻², а густина $\rho = 0,858$ г/см³.

Розв'язання. Коефіцієнт пересичення γ визначається за рівнянням Кельвіна (див. також приклад 4):

$$\ln \gamma = \ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma V_M}{RTr} = \frac{2\sigma M}{RTr\rho} = \frac{2 \cdot 0,02613 \cdot 0,078}{8,314 \cdot 313 \cdot 10^{-8} \cdot 858} = 18,264 \cdot 10^{-2};$$

звідки $\gamma = 1,20$.

7. Розрахуйте роботу адгезії у системі вода–графіт, якщо крайовий кут θ дорівнює 90° , а поверхневий натяг води становить $71,96 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ при 298 К . Визначити коефіцієнт розтікання води на графіті.

Розв'язання. При відомому крайовому куті змочування роботу адгезії W_a можна розрахувати за рівнянням Дюпре–Юнга:

$$W_a = \sigma_{\text{р-т}} \cdot (1 + \cos\theta) = 0,07196 \cdot (1 + \cos 90^\circ) = 0,07196 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}.$$

Коефіцієнт розтікання f розраховують за співвідношенням:

$$f = W_a - W_k,$$

де W_k – робота когезії, яка дорівнює $2\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, звідки

$$f = 0,07196 - 2 \cdot 0,07196 = -0,07196 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}, \text{ тобто розтікання немає.}$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Визначити енергію Гіббса поверхні крапель водяного туману масою 4 г при 293 К , якщо поверхневий натяг води становить $72,7 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$, густина води $0,998 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, а дисперсність частинок 50 мкм^{-1} .

Відповідь: $87,41 \text{ Дж}$.

2. При конденсації аерозолі ртуті утворилася велика крапля об'ємом $3,5 \text{ см}^3$. Визначити, наскільки зменшилася поверхнева енергія ртуті, якщо дисперсність аерозолі становила 10 мкм^{-1} . Прийміть, що поверхневий натяг ртуті дорівнює $0,475 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Відповідь: на $99,75 \text{ Дж}$.

3. Розрахуйте повну поверхневу енергію 5 г емульсії бензолу у воді з концентрацією 75% (мас.) і дисперсністю 2 мкм^{-1} при 313 К . Густина бензолу при цій температурі становить $0,858 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, поверхневий натяг $0,032 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$, температурний коефіцієнт поверхневого натягу бензолу $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$.

Відповідь: $3,81 \text{ Дж}$.

4. Розрахуйте повну поверхневу енергію 5 г емульсії бензолу у воді з концентрацією 55% мас. % і дисперсністю 3 мкм^{-1} при температурі 313 К . Густина бензолу $0,858 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, міжфазний поверхневий натяг $26,13 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$, температурний коефіцієнт поверхневого натягу бензолу $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$.

Відповідь: $3,855 \text{ Дж}$.

5. Розрахуйте надмірний тиск усередині крапель бензолу, що перебувають у рівновазі з парою, якщо питома поверхня системи складає $6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$, а поверхневий натяг бензолу $28,87 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ при 293 К .

Відповідь: $1,15 \cdot 10^7 \text{ Па}$.

6. Розрахуйте надмірний тиск, що виникає за рахунок кривизни поверхні, всередині краплі води з питомою поверхнею $3 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ при температурі 313 К, якщо поверхневий натяг води при 298 К складає $71,96 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$, а температурний коефіцієнт поверхневого натягу води $d\sigma/dT = -0,16 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

Відповідь: $1,39 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

7. Розрахуйте капілярний тиск усередині краплі ртуті з дисперсністю 1 мкм^{-1} , якщо поверхневий натяг ртуті складає $0,475 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$.

Відповідь: $1,9 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

8. Щоб струсити ртуть у медичному термометрі, необхідно створити прискорення $10g$. Розрахуйте діаметр перетяжки в капілярі термометра, якщо поверхневий натяг ртуті $0,475 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, довжина стовпчика ртуті вище перетяжки на 5 см , густина ртуті $13,54 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Відповідь: $2,86 \cdot 10^{-5} \text{ м}$.

9. Розрахуйте поверхневий натяг рідини, якщо в капілярі з діаметром 2 мм вона підіймається на висоту 15 мм . Густина рідини $0,998 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, крайовий кут меніска дорівнює 0° .

Відповідь: $73,35 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$.

10. Для визначення поверхневого натягу води зважують краплі, що відриваються від капіляра. При проведенні експерименту виявилось, що маса 318 крапель дорівнює 5 г , а діаметр шийки краплі, виміряний в момент її відриву становить $0,7 \text{ мм}$. Розрахуйте поверхневий натяг води.

Відповідь: $7 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$.

11. На яку висоту підіймається вода між двома вертикальними скляними пластинами, що частково занурені у воду, якщо відстань між ними $0,5 \text{ мм}$? Густина та поверхневий натяг води дорівнюють $0,997 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ та $71,96 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$, відповідно. Вважати, що крайовий кут θ дорівнює нулю.

Відповідь: $2,94 \cdot 10^{-2} \text{ м}$.

12. Обчислити поверхневий натяг води, якщо при його визначенні за методом капілярного підняття при 298 К вода в капілярі піднялася на висоту $35,3 \text{ мм}$. Діаметр капіляра визначено шляхом вимірювання довжини стовпчика і маси ртуті, що заповнила капіляр під тиском: довжина стовпчика ртуті дорівнює $8,04 \text{ см}$, маса $-0,565 \text{ г}$. Густина ртуті $13,54 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, води $0,997 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Відповідь: $0,07 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$.

13. Між двома паралельними пластинами знаходиться шар води товщиною 0,5 мкм. Розрахуйте тиск, що стискає пластини, якщо кут змочування $\theta = 0^\circ$, поверхневий натяг води дорівнює $71,96 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$. Визначити силу, яку необхідно прикласти для відриву пластин одна від одної, якщо розмір кожної $10 \times 10 \text{ см}$.

Відповідь: 2878 Н.

14. Крапля води масою 0,1 г введена між двома паралельними скляними пластинами. Яка сила притягання діє між пластинами, якщо вони знаходяться на відстані 1 мкм? Поверхневий натяг води складає $71,96 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$, густина води $0,997 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Вважати, що крайовий кут θ дорівнює нулю.

Відповідь: $1,44 \cdot 10^4 \text{ Н}$.

15. Дві вертикальні паралельні пластини, що мають розміри $5 \times 5 \text{ см}$ та розташовані на відстані 1 мм, частково занурені у рідину. Кут змочування пластин рідиною становить 30° , поверхневий натяг рідини дорівнює $65 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$, різниця між густиною рідини та повітря становить $1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Розрахуйте надмірний тиск у рідині та силу взаємного притягання пластин, вважаючи, що при піднятті вода доходить до країв пластин.

Відповідь: 113 Па; 0,28 Н.

16. Визначити, у скільки разів тиск пари над краплями води діаметром 0,2 мкм більше, ніж тиск пари над плоскою поверхнею при температурі 298 К. Поверхневий натяг і густина води відповідно дорівнюють $71,96 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ та $0,997 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Як зміниться цей тиск, якщо дисперсність крапель збільшиться в 10 та 100 разів?

Відповідь: у 1,0106; 1,11; 2,86 разів.

17. При температурі 270,8 К у повітрі, що містить пару води, утворився туман (коефіцієнт пересичення γ дорівнює 4,21). Розрахуйте критичний розмір ядер конденсації та число молекул, що містяться в них. Поверхневий натяг води становить $74 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$, а густина $1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Відповідь: $r = 8,24 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $n = 78$.

18. Тиск насиченої пари над краплями води при 293 К дорівнює 2880 Па, а тиск пари води над плоскою поверхнею при цій же температурі становить 2338 Па. Розрахуйте об'єм крапель води, вважаючи, що вони мають сферичну форму. Густина води дорівнює $0,998 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, а поверхневий натяг $72,7 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Відповідь: $5,78 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3$.

19. Визначити рівноважний тиск пари над краплями води з дисперсністю 0,1 нм при температурі 293 К. Тиск насиченої пари води над плоскою поверхнею при цій температурі становить $23,38 \cdot 10^2$ Па, густина води дорівнює $0,998 \text{ г/см}^3$, поверхневий натяг $72,75 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Відповідь: 2901 Па.

20. Розрахуйте дисперсність крапель чотирихлористого вуглецю при 293 К, якщо рівноважний тиск пари над краплями CCl_4 та тиск насиченої пари над плоскою поверхнею при цій температурі складають $1,95 \cdot 10^4$ і $1,3 \cdot 10^4$ Па відповідно. Густина CCl_4 дорівнює $1,593 \text{ г/см}^3$, а поверхневий натяг $25,68 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Відповідь: $0,1 \text{ нм}^{-1}$.

21. Розрахуйте рівноважний тиск пари над водою, що знаходиться у капілярі радіусом 1 мкм при 293 К, вважаючи, що кут змочування дорівнює нулю. Виразіть результат у процентах від тиску насиченої пари води. При 293 К густина води $0,998 \text{ г/см}^3$, поверхневий натяг $72,75 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$, тиск насиченої пари 2338 Па.

Відповідь: 2335 Па; 99,89 %.

22. Визначте рівноважний тиск пари над краплями води з радіусом 0,05 мкм при температурі 313 К. Прийміть, що тиск насиченої пари води над плоскою поверхнею при цій температурі дорівнює $77,6 \cdot 10^2$ Па, мольний об'єм $18,1 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, а поверхневий натяг $69,55 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Відповідь: $79,1 \cdot 10^2$ Па.

23. Визначити поверхневий натяг бензолу при 313 К, якщо рівноважний тиск пари бензолу над його краплями з радіусом 0,05 мкм і плоскою поверхнею при цій температурі відповідно складають $25 \cdot 10^3$ і $24,08 \cdot 10^3$ Па, а мольний об'єм дорівнює $93,4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Відповідь: $26,1 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

24. Розрахуйте тиск пари води над угнутих меніском в капілярах радіусом 10^{-3} і 10 мкм при 293 К. Прийміть, що кут змочування дорівнює нулю. Густина води $0,998 \text{ г/см}^3$, тиск пари над макрофазою 2338 Па, поверхневий натяг води $72,75 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Відповідь: 795 Па, 2337,7 Па.

25. Оцініть розмір частинок SrSO_4 , якщо їх розчинність на 3 % (мас.) більша за розчинність великих кристалів. Вважайте, що міжфазний натяг при 298 К дорівнює $85 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$, густина SrSO_4 $3,96 \text{ г/см}^3$.

Відповідь: $d = 2,15 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

26. Розрахуйте міжфазний натяг в системі CaF_2 – вода при 293 К, якщо розчинність частинок CaF_2 діаметром 0,3 мкм перевищує розчинність великих кристалів на 18 % (мас.). Густина CaF_2 дорівнює 2,5 г/см³.

Відповідь: 0,968 Дж·м⁻².

27. Питома поверхня силікагелю, що знайдена за методом низькотемпературної адсорбції азоту, становить $4,1 \cdot 10^5$ м²·кг⁻¹. Розрахуйте середній діаметр частинок силікагелю, якщо його густина дорівнює 2,2 г/см³.

Відповідь: $6,6 \cdot 10^{-9}$ м.

28. Обчислити роботу адгезії для води, гліцерину, трикрезилфосфату і бензолу, що змочують фторопласт. Поверхневий натяг (на межі з повітрям) для води, гліцерину, трикрезилфосфату та бензолу при 298 К відповідно дорівнюють 71,96; 63,2; 40,9 та 28,9 мДж·м⁻², а крайові кути становлять 108, 100, 75 і 46°.

Відповідь: 49,72; 52,2; 51,5; 49,0 мДж·м⁻².

29. Розрахуйте крайовий кут змочування та роботу адгезії в системі вода–графіт при 298 К, якщо відомо, що поверхневий натяг води становить 71,96 мДж·м⁻², а коефіцієнт розтікання води на графіті дорівнює $-71,96$ мДж·м⁻².

Відповідь: $W_a = 71,96$ мДж·м⁻²; $\theta = 90^\circ$.

30. Розрахуйте роботу адгезії ртуті до скла при 293 К, якщо крайовий кут $\theta = 130^\circ$, поверхневий натяг ртуті 0,475 Дж·м⁻². Знайдіть коефіцієнт розтікання ртуті на поверхні скла.

Відповідь: $W_a = 0,170$ Дж·м⁻²; $f = -0,780$ Дж·м⁻².

31. Крайовий кут для води на парафіні дорівнює 111° при 298 К. Для 0,1 моль/л розчину бутиламіну у воді поверхневий натяг становить 56,3 мДж·м⁻², а крайовий кут на парафіні дорівнює 92° . Визначити поверхневий тиск плівки бутиламіну, що адсорбований на поверхні поділу парафін–вода. Поверхневий натяг води 71,96 мДж·м⁻².

Відповідь: 23,8 мДж·м⁻².

32. Розгляньте можливість розтікання водного розчину валеріанової кислоти по поверхні ртуті, виходячи із значень поверхневих та міжфазних натягів: $\sigma_{\text{розчин-повітря}} = 25$ мДж·м⁻², $\sigma_{\text{Hg-повітря}} = 475$ мДж·м⁻², $\sigma_{\text{Hg-розчин}} = 329$ мДж·м⁻². Якщо розчин буде розтікатися по поверхні ртуті, то як при цьому будуть орієнтуватися полярні групи валеріанової кислоти: до води або до ртуті? Відповідь поясніть.

Відповідь: розтікання є.

Задачі

33. Експериментальне значення коефіцієнта розтікання гептанолу по воді при 298 К дорівнює $37 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$. Визначити міжфазний натяг на межі вода-гептанол, вважаючи, що поверхневі натяги води і гептанолу дорівнюють $71,96$ та $26,1 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, відповідно. Як отриманий результат узгоджується з правилом Ангонова?

Відповідь: $9 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$.

34. Яку частку (в процентах) складає тиск пари води в капілярах радіусом 10^{-1} і 10^{-2} мкм від нормального тиску насиченої пари при 298 К? При розрахунках вважайте, що крайовий кут дорівнює нулю, а поверхневий натяг води $71,96 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Відповідь: 98,96% для $r = 10^{-7}$ м; 90,06 % для $r = 10^{-8}$ м.

**До теми 2 „Молекулярна адсорбція” і теми 7
“Адсорбція іонів та іонний обмін”**

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

1. Нижче наведено результати визначення адсорбції газоподібного криптону на каталізаторі при 77,5 К:

$p, \text{ Па}$	13,22	23,99	49,13	75,70	91,22
$A \cdot 10^3, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$	1,27	1,50	1,76	1,90	1,98

Значення A , що наведено, перераховано для криптону за нормальних умов. Визначити константи рівняння БЕТ і питому поверхню каталізатора, вважаючи, що один атом криптону займає площу $s_0 = 0,195 \text{ нм}^2$, $p_s = 342,6 \text{ Па}$.

Розв'язання. У лінійній формі рівняння БЕТ має вигляд:

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{A_s C} + \frac{C-1}{A_s C} \cdot p/p_s$$

Для визначення констант цього рівняння спочатку розраховують величини $\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)}$ і p/p_s , задалегідь виразивши адсорбцію

A у молях на кг з використанням закону Авогадро:

$A, \text{ моль/кг}$	0,0566	0,0671	0,0779	0,0848	0,0880
p/p_s	0,038	0,070	0,143	0,221	0,266
$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)}, \text{ кг/моль}$	0,698	1,121	2,139	3,345	4,122

Потім будують пряму у координатах $\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = f(p/p_s)$ (рис.1).

За графіком знаходять тангенс кута її нахилу α до осі абсцис:

$\operatorname{tg} \alpha = \frac{C-1}{A_{\infty} C} = 14,96$ і відрізок a , що пряма відсікає на осі ординат:

$a = \frac{1}{A_{\infty} C} = 0,077$, звідки $A_{\infty} = 0,066$ моль/кг, $C = 192,8$. Питому

поверхню адсорбенту розраховують за рівнянням: $s_{\text{шт}} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot s_0 = 0,066 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,195 \cdot 10^{-18} = 7,75 \cdot 10^3$ м²/кг.

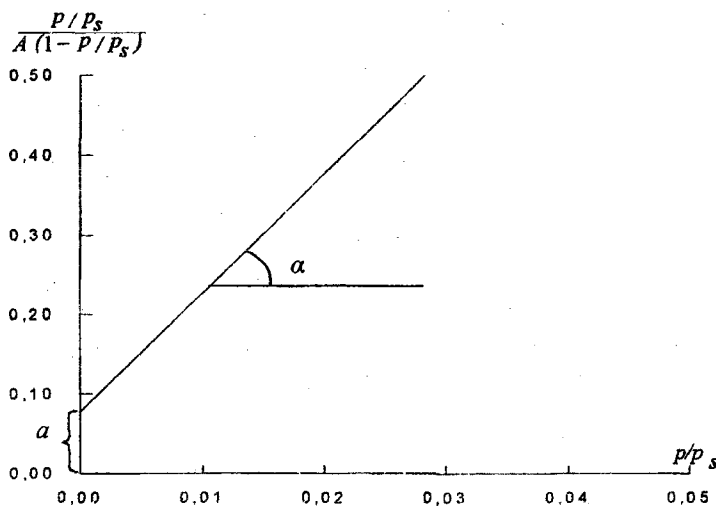


Рис. 1. Ізотерми адсорбції кріптон у координатах лінійної форми рівняння БЕТ

2. Адсорбція ПАР, що розчинена у воді, на міжфазній поверхні ртуть–вода описується рівнянням Ленгмюра. При концентрації ПАР 0,3 моль/л ступінь заповнення поверхні θ становила 0,6. Розрахуйте граничне значення площі, що займає одна молекула ПАР на поверхні, якщо при 298 К поверхневий натяг σ_0 на межі ртуть–вода дорівнює $0,373$ Дж·м⁻², а поверхневий натяг на межі ртуть–розчин $0,358$ Дж·м⁻².

Розв'язання. Площу s_0 , яку займає одна молекула в адсорбційному шарі, обчислюють за рівнянням:

$$s_0 = \frac{1}{A_{\infty} N_A},$$

де A_{∞} – гранична (максимальна) мономолекулярна адсорбція (ємність моношару).

Задачи

Залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР виражається рівнянням Шишковського:

$$\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(1 + Kc).$$

Константу рівноваги K розраховують за рівнянням Ленгмюра:

$$A = A_\infty \frac{Kc}{1 + Kc}, \text{ в якому } A/A_\infty = \theta - \text{ступінь заповнення поверхні.}$$

Звідси

$$K = \frac{\theta}{c(1-\theta)} = \frac{0,6}{0,3 \cdot 0,4} = 5 \text{ л/моль.}$$

Смність моношару знаходять за рівнянням Шишковського:

$$A_\infty = \frac{\sigma_0 - \sigma}{RT \ln(1 + Kc)} = \frac{0,373 - 0,358}{8,314 \cdot 298 \cdot \ln(1 + 5 \cdot 0,3)} = 6,607 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}.$$

$$\text{Звідки } s_0 = \frac{1}{6,607 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2.$$

3. За експериментальними даними з сорбції і десорбції пари води на активованому вугіллі при 293 К побудуйте криву капілярної конденсації та інтегральну криву розподілу пор за розмірами. За цих умов мольний об'єм води V_M становить $18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, а поверхневий натяг $\sigma = 72,5 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$.

p/p_s	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,98
$A_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	3,75	5,3	6,2	8,75	10,4	12,5	13,4
$A_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	3,75	7,0	7,9	10,0	11,5	13,0	13,4

Розв'язання. Будуть ізотерму капілярної конденсації в координатах $A = f(p/p_s)$.

Для розрахунку інтегральної кривої розподілу пор за розмірами використовують криву десорбції. Із рівняння Кельвіна випливає, що радіус пор

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_M}{RT \ln(p/p_s)},$$

об'єм пор адсорбенту V_p , що припадають на одиницю маси адсорбенту, знаходять із співвідношення $V_p = A \cdot V_M$. Результати розрахунків:

p/p_s	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,98
$r \cdot 10^9, \text{ м}$	4,6	6,6	8,5	11,6	15,5	20,2	26,3
$V_p \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{кг}$	6,66	12,60	14,22	16,20	18,00	19,62	20,70
$V_p/V_{\text{адс}}, \%$	32,1	60,8	68,7	78,24	86,94	94,76	100,0

За цими даними будують інтегральну криву розподілу пор за розмірами в координатах $V_n/V_{n, \text{макс}}, \% = f(r)$ (рис. 2).

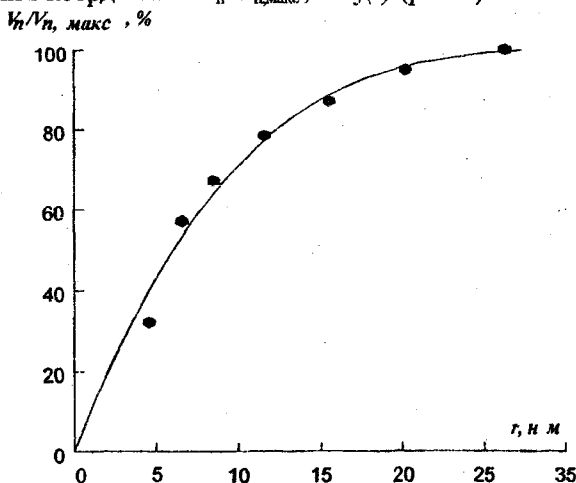
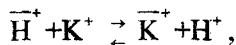


Рис. 2. Інтегральна крива розподілу пор за радіусами для активованого вугілля.

4. До 50 мл розчину KCl з концентрацією 0,10 моль/л ввели 1 г полістирольного сульфокатіоніту у H^+ -формі, повна обмінна ємність (ПОЄ) якого дорівнює 5,0 моль/кг. Визначити рівноважну концентрацію калію у катіоніті, якщо константа іонообмінної рівноваги $K_{\text{K}^+/\text{H}^+} = 2,5$.

Розв'язання. Іонний обмін протікає відповідно рівнянню рівноваги



константа якого дорівнює

$$K_{\text{K}^+/\text{H}^+} = \frac{[\overline{\text{K}^+}][\text{H}^+]}{[\text{K}^+][\overline{\text{H}^+}]},$$

де $[\overline{\text{K}^+}]$ та $[\overline{\text{H}^+}]$ – концентрації іонів в іоніті; $[\text{K}^+]$ та $[\text{H}^+]$ – концентрації іонів у розчині.

У смолі іони H^+ обмінюються на еквівалентну кількість іонів K^+ , а сумарний вміст іонів дорівнює ПОЄ. Позначимо концентрацію іонів калію в іоніті $[\overline{\text{K}^+}] = x$, тоді

$$[H^+] = \text{ПОЄ} - [K^+] = 5 - x.$$

Рівноважна концентрація іонів H^+ у розчині, що з'являються внаслідок витиснення їх з іоніту, дорівнює

$$[H^+] = \frac{[K^+] \cdot m}{V} = x \frac{m}{V} = 20x.$$

Рівноважна концентрація іонів калію у розчині складає:

$$[K^+] = C_0 - [H^+] = 100 - 20x.$$

Після підстановки рівноважних концентрацій у рівняння константи іонного обміну і перетворення отримаємо рівняння:

$$3x^2 - 50x + 125 = 0.$$

Розв'язання квадратного рівняння дає: $x_1 = 13,6$; $x_2 = 3,06$. Значення x_1 набагато більше ПОЄ, що неприйнятно. Таким чином,

$$[K^+] = 3,06 \text{ моль/кг.}$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Побудуйте ізотерму гіббсівської адсорбції, використовуючи значення поверхневого натягу водних розчинів додецилсульфату натрію при 20°C:

$\sigma_{\text{ПАР}}$, ммоль/л	2,16	3,96	6,6	8,3	9,3	9,8	10,2	11,2
$\sigma_{\text{р-т}}$, мДж·м ⁻²	62	54	47	43	42	41	41	41

Визначите поверхневу активність цієї ПАР та критичну концентрацію міцелотворення. Поверхневий натяг води складає 72,75 мДж·м⁻².

Відповідь: 5,2 мДж·м⁻²·моль⁻¹; 9 моль/м³.

2. Обчислити при 283 К адсорбцію масляної кислоти на поверхні поділу водного розчину з повітрям при концентрації 0,1 моль/л, якщо залежність поверхневого натягу розчину від концентрації виражається рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 - 16,7 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 0,0215 \cdot c)$$

Відповідь: 4,8 · 10⁻⁶ моль·м⁻².

3. Розчинена у воді ПАР адсорбується на поверхні розділу ртуть-вода згідно з рівнянням Ленгмюра. При концентрації ПАР 0,3 моль/л ступінь заповнення поверхні θ становила 0,6. Розрахуйте

поверхневий натяг на межі поділу ртуть–розчин при 298 К, якщо концентрація ПАР дорівнює 0,2 моль/л. граничне значення площі, що займає одна молекула ПАР на поверхні, дорівнює $0,20 \text{ нм}^2$, поверхневий натяг на межі поділу ртуть–вода $0,373 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Відповідь: $0,36 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$.

4. Знайдіть площу, що займає одна молекула аніліну в насиченому адсорбційному шарі на поверхні його водного розчину з повітрям, якщо гранична адсорбція аніліну становить $6 \cdot 10^{-6} \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}$.

Відповідь: $28 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

5. Розрахуйте за рівнянням Ленгмюра адсорбцію пропіонової кислоти з розчину з концентрацією 0,5 моль/л на поверхні поділу розчин–повітря при 298 К, якщо поверхневий натяг цього розчину $55,6 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$, поверхневий натяг води $71,96 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ та константа рівняння Ленгмюра $K = 7,73 \text{ л/моль}$.

Відповідь: $3,31 \cdot 10^{-6} \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}$.

6. При вивченні поверхневих плівок на вагах Ленгмюра на поверхню води наносили бензольний розчин пальмітинової кислоти з концентрацією $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 0,4 % (мас.). Зважуванням визначили, що маса 100 крапель розчину дорівнює 0,33 г. На поверхню води між двома перегородками нанесли 5 крапель розчину. Після випаровування бензолу на поверхні залишилася нерозчинна плівка кислоти. При пересуванні рухомої перегородки в напрямі до нерухомої зареєстроване різке збільшення поверхневого тиску, коли площа між перегородками становила $14 \times 23 \text{ см}^2$. Визначити площу, що займає одна молекула ПАР при утворенні моношару на поверхні. Розрахуйте довжину, що доводиться на одну групу $-\text{CH}_2-$. Густина пальмітинової кислоти в рідкому стані та у вигляді плівки дорівнює $0,850 \text{ г/см}^3$.

Відповідь: $s_0 = 21 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$; $l = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

7. Площа, яку займає одна молекула 1,4-бутандіолу в насиченому адсорбційному моношарі на поверхні його водного розчину, становить $46,9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Розрахуйте величину граничної адсорбції 1,4-бутандіолу на межі поділу рідина–повітря.

Відповідь: $3,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}$.

8. Розрахуйте константу K рівняння Ленгмюра і адсорбцію аніліну з водного розчину з концентрацією 0,25 моль/л, якщо при 15°C гранична адсорбція становить $6 \cdot 10^{-6} \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}$, поверхневий

Задачі

натяг розчину та води відповідно дорівнюють $61,5 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ та $73,48 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Відповідь: $5,2 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$; $3,39\cdot 10^{-6} \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}$.

9. Розрахуйте адсорбцію гептанолу на основі концентраційної залежності поверхневого натягу його водних розчинів при 293 К:

c , моль/л	0	0,040	0,100	0,200	0,316	0,500	0,794	1,000
σ , мДж $\cdot\text{м}^{-2}$	72,7	71,4	70,9	70,0	69,2	68,2	67,2	66,8

Визначити константу рівняння Ленгмюра та площу, що займає одна молекула в насиченому адсорбційному шарі.

Відповідь: $K = 4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$; $s_0 = 1,2\cdot 10^{-18} \text{ м}^2$.

10. Нижче наведено дані про адсорбцію пари води на макропористому силікагелі при кімнатній температурі:

$p\cdot 10^{-2}$, Па	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77
A , моль/кг	4,44	6,28	9,22	11,67	13,22	14,89

Визначити граничну ємність силікагелю, користуючись рівнянням Ленгмюра.

Відповідь: 31 моль/кг.

11. При дослідженні адсорбції газоподібного азоту на активованому вугіллі при 194,4 К було отримано наступні дані:

$p\cdot 10^{-3}$, Па	1,86	6,12	17,96	33,65	68,89
$A\cdot 10^3$, м 3 /кг	5,06	14,27	23,61	32,56	40,83

Значення A наведені для азоту за нормальних умов. Розрахуйте константи рівняння Ленгмюра та питому поверхню активованого вугілля, приймаючи, що густина газоподібного азоту дорівнює $1,25 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, а площа, яку займає одна молекула азоту на поверхні адсорбенту, дорівнює $0,16 \text{ нм}^2$.

Відповідь: $s_{\text{пт}} = 2,14\cdot 10^5 \text{ м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$; $A_{\infty} = 0,05 \text{ м}^3\cdot\text{кг}^{-1}$; $K = 6\cdot 10^5 \text{ Па}^{-1}$.

12. Питома поверхня непористої сажі становить $73,7\cdot 10^3 \text{ м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$. Розрахуйте площу, яку займає молекула бензолу у щільному моношарі, виходячи з даних про адсорбцію бензолу на цьому адсорбенті при 293 К:

p , Па	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
$A\cdot 10^3$, моль/кг	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58

Вважати, що ізотерма адсорбції описується рівнянням Ленгмюра.

Відповідь: $0,46 \text{ нм}^2$.

13. Визначити константи емпіричного рівняння Фройндліха, використовуючи наступні дані про адсорбцію діоксиду вуглецю на активованому вугіллі при 293 К:

$p \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	1,00	4,48	10,00	14,40	25,0	45,2
$A \cdot 10^2, \text{моль/кг}$	3,23	6,67	9,62	11,72	14,5	17,7

Відповідь: $K = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$; $n = 2,15$.

14. Виходячи з ізотерми адсорбції бензолу на поверхні адсорбенту та використовуючи рівняння BET, розрахуйте питому поверхню адсорбенту.

p/p_s	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,46
$A, \text{ммоль/кг}$	14,9	34,8	47,2	56,8	66,3	79,3	101,3

Прийміть, що площа, яку займає одна молекула бензолу, дорівнює $0,49 \text{ нм}^2$.

Відповідь: $14,4 \cdot 10^3 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

15. Використовуючи рівняння BET, розрахуйте питому поверхню адсорбенту за даними про адсорбцію азоту:

p/p_s	0,1	0,2	0,3	0,4
$A \cdot 10^3, \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$	0,71	0,81	0,93	1,09

Площа, яку займає молекула азоту у щільному моношарі, дорівнює $0,16 \text{ нм}^2$, густина азоту $1,25 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Відповідь: $2849 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

16. При обробці даних про адсорбцію азоту на графітованій сажі при 77 К за допомогою графіка, відповідного до лінійного рівняння BET, знайдено, що тангенс кута нахилу прямої становить $1,5 \cdot 10^3$, а відрізок, який пряма відсікає на осі ординат, дорівнює 5 одиницям (адсорбція виражена у м^3 азоту на 1 кг адсорбенту за нормальних умов). Розрахуйте питому поверхню адсорбенту, вважаючи, що площа, яку займає одна молекула азоту, дорівнює $0,16 \text{ нм}^2$.

Відповідь: $2,86 \cdot 10^3 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

17. За даними про адсорбцію бензолу на мікропористому активованому вугіллі при двох значеннях температури розрахуйте характеристичну криву і пересвідчіться в її температурній інваріантності.

$T_1 = 293 \text{ К}$								
$p, \text{Па}$	0,13	0,51	1,30	3,33	16,7	37,3	95,6	319,8
$A, \text{моль/кг}$	1,13	1,69	2,25	2,82	3,94	4,50	5,25	5,77
$T_2 = 323 \text{ К}$								
$p, \text{Па}$	0,042	0,30	1,87	14,70	49,5	102,9	272,5	721,4
$A, \text{моль/кг}$	0,41	0,68	1,36	2,38	3,26	3,80	4,61	5,09

Густина рідкого бензолу при 293 і 323 К відповідно дорівнює $0,879$ та $0,846 \text{ г/см}^3$, тиск насиченої пари становить 10470 та 35480 Па .

18. Побудуйте петлю гістерезису та інтегральну криву розподілу об'єму пор адсорбенту за розмірами, використовуючи експериментальні дані з капілярної конденсації метанолу на силікагелі при 293 К:

1-й варіант:

$p \cdot 10^{-2}$, Па		16	32	64	79	96	110	128
A, моль/кг	адсорбція	2,5	3,5	4,8	6,3	13,0	19,0	22,5
	десорбція	2,5	3,5	4,8	6,5	17,5	21,2	22,5

2-й варіант:

p/p_s		0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
A, моль/кг	адсорбція	0,8	1,3	1,6	2,2	4,0	3,87
	десорбція	0,8	1,3	1,7	3,0	3,7	3,87

При 293 К мольний об'єм метанолу $40,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, поверхневий натяг $22,6 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$, тиск насиченої пари $128 \cdot 10^2 \text{ Па}$.

19. Розрахуйте і побудуйте характеристичні криві для бензолу і хлороформу, а також ізотерму адсорбції хлороформу при 293 К за даними з адсорбції бензолу на мікропористому активованому вугіллі при 293 К:

p , Па	0,13	0,51	1,30	3,33	16,7	37,3	95,6	319,8
A, моль/кг	1,13	1,69	2,25	2,82	3,94	4,50	5,25	5,77

Коефіцієнт афінності для хлороформу дорівнює 0,87 (стандартна речовина – бензол). Тиск насиченої пари бензолу і хлороформу при цій температурі відповідно дорівнює $10,47 \cdot 10^3$ і $23,99 \cdot 10^3 \text{ Па}$, густина рідкого бензолу і хлороформу – 0,879 та $1,480 \text{ г/см}^3$.

20. Розрахуйте і побудуйте інтегральну криву розподілу пор за розмірами за даними про капілярну конденсацію пари метилового спирту на активованому вугіллі при 293 К:

$p \cdot 10^{-2}$, Па		12,8	25,6	38,4	51,2	64,0	76,8	90	102
A, моль/кг	адсорбція	7,5	8,0	8,3	8,6	9,4	10,2	11,4	13
	десорбція	7,5	8,3	9,0	9,6	10,0	11,0	11,7	13

Мольний об'єм спирту $40,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, тиск насиченої пари 12800 Па , поверхневий натяг $22,6 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$.

21. Розрахуйте і побудуйте характеристичні криві для бензолу і гексану, а також ізотерму адсорбції гексану при 323 К за даними про адсорбцію бензолу на активованому вугіллі при 323 К:

p , Па	0,042	0,30	1,87	14,70	49,5	102,9	272,5	721,4
A, моль/кг	0,41	0,68	1,36	2,38	3,26	3,80	4,61	5,09

Коефіцієнт афінності для гексану дорівнює 1,46 (стандартна речовина – бензол). Тиск насиченої пари бензолу і гексану при цій

температурі відповідно дорівнює $35,48 \cdot 10^3$ і $170,75 \cdot 10^3$ Па, густина рідких бензолу та гексану $0,846$ і $0,631$ г/см³ відповідно.

22. Величина адсорбції поверхнево-активного барвника з розчину може бути використана для оцінки питомої поверхні порошків. При додаванні 1 г активованого вугілля до 100 мл водного розчину метиленового блакитного концентрація барвника змінюється від початкової $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л до рівноважної $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а при додаванні 2 г вугілля до такого ж початкового розчину рівноважна концентрація становила $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вважаючи, що адсорбція описується рівнянням Ленгмюра, розрахуйте $s_{\text{лит}}$ вугілля. Прийміть, що площа, яку займає 1 молекула барвника на поверхні, дорівнює $0,65$ нм².

Відповідь: $4,7 \cdot 10^3$ м²·кг⁻¹.

23. До 200 мл $0,12$ моль/л розчину NaOH додали 5 г повітряно-сухого сильноокислотного катіоніту в H⁺-формі. Після встановлення рівноваги відфільтрували 100 мл розчину, для нейтралізації якого було витрачено 20 мл $0,12$ моль/л розчину HCl. Визначити повну обмінну ємність катіоніту.

Відповідь: 3,84 моль/кг.

24. До 150 мл розчину H₂SO₄ з концентрацією $0,11$ моль/л ввели 3 г сильноосновного аніоніту в OH⁻-формі. Після встановлення рівноваги іонного обміну відібрали 50 мл розчину, для нейтралізації якого було витрачено 22 мл розчину KOH з концентрацією $0,05$ моль/л. Розрахуйте повну обмінну ємність аніоніту.

Відповідь: 9,9 моль/кг.

25. Повна обмінна ємність сухого сульфокатіоніту КУ-2-8 у Na⁺-формі дорівнює $4,8$ моль/кг. Визначити максимальну кількість (у г) іонів кобальту (II) і барію (II), яка може бути сорбованою з відповідних розчинів одним кілограмом іоніту.

Відповідь: $m(\text{Co}^{2+}) = 141,4$ г; $m(\text{Ba}^{2+}) = 329,6$ г.

26. Повна обмінна ємність аніоніту АВ-17-8 у Cl⁻-формі дорівнює $4,2$ моль/кг. Визначити гранично можливу кількість (у г) іонів кобальту (II) і золота (III), яка може бути сорбованою 1 кг іоніту з розчинів хлороводневої кислоти, якщо в розчині вказані елементи містяться у вигляді комплексних аніонів $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ і $[\text{AuCl}_4]^-$.

Відповідь: $m(\text{Co}^{2+}) = 123,76$ г; $m(\text{Au}^{3+}) = 827,23$ г.

27. Розрахуйте кількості сульфокатіоніту в H⁺-формі і аніоніту в OH⁻-формі, що необхідні для очищення 1000 м³ природної води (без регенерації), яка містить $0,025$ г/л NaCl, $0,04$ г/л MgSO₄ та

0,12 г/л $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Повна обмінна ємність катіоніту – 4,2 моль/кг, аніоніту – 3,5 моль/кг.

Відповідь: 613 кг катіоніту; 735 кг аніоніту.

28. Визначити, яку кількість морської води (у кг) можна знесолити без регенерації за допомогою хроматографічних колонок, які містять 1 кг катіоніту і 1 кг аніоніту, якщо динамічна обмінна ємність кожного іоніту дорівнює 3,5 моль/кг. Концентрація солей, що містяться у переважаючій кількості в воді, становить (в мас.%): NaCl – 2,74; MgCl_2 – 0,33; MgSO_4 – 0,23.

Відповідь: 6,07 кг.

29. До 0,2 л водного розчину CsCl з початковою концентрацією $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л ввели 3 г полістирольного сульфокатіоніту у H^+ -формі, повна обмінна ємність якого становить 5,12 моль/кг. Визначити рівноважні концентрації іонів H^+ і Cs^+ у розчині і в іоніті, якщо константа іонообмінної рівноваги дорівнює $K_{\text{cs}^+/\text{H}^+} = 2,7$.

Відповідь: у смолі: $[\overline{\text{Cs}^+}] = 3,25$ моль/кг, $[\overline{\text{H}^+}] = 1,87$ моль/кг;

у розчині: $[\text{Cs}^+] = 31,30$ моль/кг, $[\text{H}^+] = 48,75$ моль/кг.

До теми 3 „Дисперсні системи – властивості й одержання”

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Золь AgI був одержаний додаванням 15 мл водного розчину KI з концентрацією 0,04 моль/л до 5 мл водного розчину AgNO_3 з концентрацією 0,02 моль/л. Напишіть формулу міцели. Який заряд мають частинки золю? Яким методом можна визначити цей заряд?

2. Золь гідроксиду заліза (III) був отриманий при додаванні до 85 мл киплячої дистильованої води 15 мл 2 %-го розчину хлориду заліза (III). Напишіть формулу міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$, враховуючи, що при утворенні частинок гідроксиду заліза (III) у розчині присутні іони Fe^{3+} і Cl^- . Як заряджена частинка золю?

3. Золь берлінської лазури був отриманий при додаванні до 100 мл 0,005 моль/л розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,5 мл 0,1 моль/л розчину хлориду заліза (III). Напишіть формулу міцели. Який заряд мають частинки золю?

4. Запишіть формулу міцели золю, який був отриманий при додаванні 1,5 мл 0,05 моль/л розчину нітрату кобальту (II) до 25 мл 0,003 моль/л розчину $K_4 [Fe(CN)_6]$.

5. Однією з причин помутніння сірководневої води при стоянні на повітрі є утворення гідрозолу сірки. Запишіть рівняння хімічної реакції, що перебігає в цих умовах, а також найбільш ймовірну формулу міцели.

6. Колоїдний розчин виник при додаванні до водного розчину $AgNO_3$ розчину $NaBr$. Який спосіб одержання колоїдних розчинів демонструє даний дослід? Зобразіть будову міцели, вкажіть потенціалвизначальні іони, коіони, гранулу, агрегат, ядро, дифузний шар, адсорбційний шар.

7. Золь сульфиду арсену добувають як результат взаємодії As_2O_3 і H_2S . Який метод одержання колоїдних розчинів демонструє даний дослід? Запишіть можливі формули міцели.

8. Для отримання гідрозолу золота за Зігмонді розчин аурату калію ($KAuO_2$) змішують з вуглекислим калієм і розбавленим розчином формальдегіду. Напишіть рівняння хімічної реакції. Класифікуйте отриману дисперсну систему за всіма відомими Вам способами класифікації.

9. Розрахуйте концентрацію гідрозолу SiO_2 (у г/л), якщо відомо, що його в'язкість на 10 % більша за в'язкість дисперсійного середовища. Частинки сферичні, густина діоксиду кремнію $2,7 \text{ г/см}^3$.

Відповідь: 108 г/л.

10*. У повітрі, що містить пару води, утворюється туман при температурі 269 К, коли коефіцієнт пересичення стає рівним 3,71. Розрахуйте критичний розмір ядер конденсації і число молекул, що містяться в них. Поверхневий натяг води $76,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, прийняти, що густина води дорівнює 1 г/см^3 .

Відповідь: $9,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; 116.

11*. Розрахуйте концентрацію силікату натрію, що перебуває в розчиненому стані у рівновазі з аморфними частинками (питома поверхня частинок $3 \cdot 10^5 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$) гідрозолу кремнезему при 298 К. Розчинність кремнезему при рівновазі з макрофазою при цій же температурі становить 0,015 % (мас. часток). Густина частинок SiO_2 дорівнює $2,2 \text{ г/см}^3$, поверхневий натяг на межі кремнезему з розчином $45 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$.

* Приклади розв'язування подібних задач наведено в прикладах до теми 1.

Відповідь: 0,019 % (мас. часток)

12*. Розрахуйте енергію Гіббса утворення зародка критичного розміру при 298 К у пересиченому розчині кремнієвої кислоти, що отримана з водного розчину силікату натрію за допомогою іонного обміну. Поверхневий натяг на межі розділу кремнезему з водою дорівнює $45 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$. Коефіцієнт пересичення розчину дорівнює 3, густина частинок – $1,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Відповідь: $3,88 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

13*. Визначити поверхневий натяг кремнезему на межі з водним розчином, якщо розчинність макрофази при 298 К становить 0,015 % (мас.), а розчинність частинок з питомою поверхнею $8 \cdot 10^4 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ дорівнює 0,016 %. Густина кремнезему дорівнює $2,2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Відповідь: $49,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$.

До теми 4 „Оптичні властивості дисперсних систем”

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

1. Використовуючи закономірності світлорозсіювання відповідно до теорії Релея і ослаблення світлового потоку згідно із законом Бугера–Ламберта–Бера, розрахуйте радіус частинок латексу г з концентрацією 0,5 г/л, якщо оптична густина розчину, що виміряна у кюветі довжиною $l = 5 \text{ см}$ при довжині хвилі $\lambda = 440 \text{ нм}$, складає $D = 0,402$. Прийняти, що густина і показник заломлення дисперсної фази дорівнюють: $\rho = 0,965 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ й $n_1 = 1,655$, а показник заломлення води $n_0 = 1,333$.

Розв'язання. Рівняння Релея для мутності τ дисперсної системи має вигляд:

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

де c_v – об'ємна частка дисперсної фази.

Зменшення інтенсивності світла, що проходить через „білий” золь, описується рівнянням Бугера–Ламберта–Бера:

$$\ln \frac{I_0}{I} = 2,302 \cdot D = \tau \cdot l,$$

$$\text{звідки } \tau = \frac{2,302 \cdot D}{l} = \frac{2,302 \cdot 0,402}{0,05} = 18,492 \text{ м}^{-1}.$$

Розрахуємо об'ємну частку дисперсної фази:

$$c_v = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{0,965} = 5,181 \cdot 10^{-4}$$

Радіус частинки відповідно до рівняння Релея становить

$$r = \left[\frac{\tau \cdot \lambda^4}{32 \cdot \pi^4 \cdot c_v} \left(\frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{3}} =$$

$$= \left[\frac{18,492 \cdot (440 \cdot 10^{-9})^4}{32 \cdot 3,14^4 \cdot 5,181 \cdot 10^{-4}} \left(\frac{1,655^2 + 2 \cdot 1,333^2}{1,655^2 - 1,333^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{3}} = 2,64 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

2. При проходженні світла крізь золь з концентрацією c_0 при товщині шару $l=5$ см світлопропускання (I_n/I_0) дорівнює 0,5. Через 25 с після введення розчину коагулятора величина I_n/I_0 стає рівною 0,3. Розрахуйте час половинної коагуляції колоїдного розчину, враховуючи, що внаслідок розведення при додаванні розчину коагулятора концентрація золю зменшується до 0,8 від первинної концентрації c_0 .

Розв'язання. Згідно з рівнянням Бугера–Ламберта–Бера:

$$\ln \frac{I_n}{I_0} = -\tau \cdot l,$$

де τ – мутність золю.

Тоді мутність вихідного золю до розбавлення τ_0 дорівнює:

$$\tau_0 = -\frac{\ln(I_n/I_0)}{l} = -\frac{\ln 0,5}{0,05} = 13,86 \text{ м}^{-1}.$$

Мутність золю відразу ж після введення розчину коагулятора τ'_0 (з урахуванням розведення) визначасмо за співвідношенням:

$$\frac{\tau'_0}{\tau_0} = \frac{0,8 \cdot c_0}{c_0}, \text{ звідки } \tau'_0 = 0,8 \cdot \tau_0 = 0,8 \cdot 13,86 = 11,09 \text{ м}^{-1},$$

а мутність золю через 25 с після початку коагуляції

$$\tau_0 = -\frac{\ln 0,3}{0,05} = 24,08 \text{ м}^{-1}.$$

Відомо, що мутність у коагулюючому розчині зростає пропорційно часу коагуляції t і для полідисперсних систем може бути розрахована за співвідношенням:

$$\tau = \tau'_0 (1 + 2t/\theta),$$

де θ – час половинної коагуляції.

Звідки

$$\theta = \frac{2 \cdot t}{\tau/\tau'_0 - 1} = \frac{2 \cdot 25}{24,08/11,09 - 1} = 43 \text{ с.}$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Методом потокової ультрамікроскопії визначено, що в об'ємі $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3$ міститься 87 частинок аерозолу диму мартенівських печей. Концентрація аерозолу $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$; густина дисперсної фази $2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Обчислити діаметр частинок аерозолу, вважаючи, що вони мають сферичну форму.

Відповідь: $0,289 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

2. Використовуючи рівняння Релея, порівняйте інтенсивність світла I_p , що розсіюється емульсіями бензолу та *n*-пентану у воді, за умови, що розміри їх частинок і концентрації однакові. Показники заломлення води, бензолу та *n*-пентану відповідно дорівнюють: $n_0 = 1,333$; $n_1 = 1,501$; $n_2 = 1,357$.

Відповідь: для емульсії бензол–вода I_p в 47 разів більше.

3. Покажіть, в якому випадку і у скільки разів інтенсивність світла, що розсіюється дисперсною системою, більша: при освітленні синім світлом ($\lambda_1 = 410 \text{ нм}$) чи червоним світлом ($\lambda_2 = 630 \text{ нм}$). Світлорозсіювання відбувається відповідно до рівняння Релея, а інтенсивності монохроматичних потоків світла, що падають, однакові.

Відповідь: у разі синього світла в 5,6 разів більше.

4. За допомогою нефелометра вивчено світлорозсіювання стандартного та досліджуваного гідрозолей мастики з однаковими об'ємними частками дисперсної фази. Виявилось, що інтенсивності розсіяних світлових потоків однакові при висоті освітленої частини в досліджуваному золі $h = 5 \text{ мм}$ і в стандартному золі $h = 21 \text{ мм}$. Середній радіус частинок стандартного золю 120 нм. Розрахуйте радіус частинок досліджуваного золю.

Відповідь: 194 нм.

5. При вивченні ослаблення синього світла золями мастики отримано наступні дані:

Концентрація золю, % (мас.)	0,60	0,20	0,08	0,04
Товщина шару, мм	2,5	2,5	20	20
Частка світла, що пройшла крізь розчин, %	3,1	29,4	2,6	15,9

Покажіть застосовність рівняння Бугера–Ламберта–Бера для цієї дисперсної системи. Розрахуйте, яка частка світла буде розсіяна 0,25 %-м золем при товщині поглинаючого шару 10 мм.

Відповідь: 0,997.

6. Розгляньте можливість застосування рівняння Бугера–Ламберта–Бера для гідрозолів гідроксиду заліза, використовуючи дані з ослаблення монохроматичного світла ($\lambda = 500$ нм) цими дисперсними системами:

Концентрація золю, % (мас.)	0,20	0,10	0,08	0,04	0,02
Товщина шару, мм	2,5	2,5	2,5	5,0	5,0
Частка світла, що пройшла крізь розчин, %	1,7	11,8	18,6	18,2	43,0

Визначте, яка частка світла буде розсіяна 0,02 %-м золем, що міститься в кюветі довжиною 30 мм.

Відповідь: 0,994.

7. Два пучки монохроматичного світла з однаковою початковою інтенсивністю з $\lambda_1 = 440$ нм (синє світло) і $\lambda_2 = 630$ нм (червоне світло) проходять через емульсію бензолу у воді. Розрахуйте відношення інтенсивностей світла, що пройшло крізь розчин, якщо товщина шару емульсії дорівнює а) 1 см; б) 5 см; в) 10 см. Вміст дисперсної фази 0,1 % (об.); середній радіус частинок емульсії 40 нм; показник заломлення бензолу і води відповідно $n_1 = 1,501$, $n_2 = 1,333$. При розрахунках прийміть, що ослаблення світла відбувається тільки в результаті світлорозсіювання і показники заломлення не залежать від довжини хвилі світла.

Відповідь: а) 1,3; б) 3,9; в) 15,3.

8. Світло з довжиною хвилі 540 нм і початковою інтенсивністю I_0 проходить через шар емульсії тетраліну у воді товщиною: а) 5 см; б) 10 см; в) 15 см; г) 20 см. Розрахуйте частку світла, що пройшла крізь розчин, I_r/I_0 , і побудуйте графік залежності її від радіуса частинок дисперсної фази, що змінюється в результаті коалесценції від 10 до 50 нм. Вміст дисперсної фази 0,05 % (об.), показники заломлення тетраліну і води відповідно дорівнюють $n_1 = 1,540$ і $n_2 = 1,333$.

Відповідь: для $r = 10$ нм: а) 0,9908; б) 0,9817; в) 0,9727; г) 0,9638.

9. Розрахуйте радіус частинок дивінілстирольного латексу з концентрацією 0,2 г/л, якщо оптична густина, що визначена в кюветі

довжиною 5,01 см при довжині хвилі світла $\lambda = 400$ нм, складає $D = 0,347$. Густина і показник заломлення дисперсної фази становлять $\rho = 0,945$ г/см³ і $n_1 = 1,653$, а показник заломлення води $n_2 = 1,333$.

Відповідь: $2,99 \cdot 10^{-8}$ м.

10. Обчислити оптичну густину колоїдного розчину безбарвної речовини з показником заломлення $n_1 = 1,6$ у середовищі з показником заломлення $n_0 = 1,5$ при радіусі частинок $1 \cdot 10^{-8}$ м, концентрації $\nu = 10^{22}$ частинок у 1 м³ і довжині хвилі $\lambda = 500$ нм. Товщина шару розчину $l = 5 \cdot 10^{-2}$ м.

Відповідь: 0,087.

11. Мутність колоїдного розчину з концентрацією c_0 (моль/м³) при товщині шару l становить $17,8$ м⁻¹, а через 15 секунд після введення розчину коагулятора мутність досягла $25,5$ м⁻¹ при тій же товщині шару. Розрахуйте час половинної коагуляції колоїдного розчину, враховуючи, що внаслідок розведення при додаванні розчину коагулятора концентрація золю зменшується до 0,75 від первинної концентрації c_0 .

Відповідь: 33 с.

12. Час половинної коагуляції золю при додаванні до нього коагулюючого розчину становить 30 секунд. Обчисліть мутність вихідного золю, якщо через 20 секунд після початку коагуляції його мутність виявилася рівною 23 м⁻¹ (врахувати, що при введенні розчину коагулятора за рахунок розведення початкова концентрація розчину знизилася вдвічі).

Відповідь: 19,7 с.

13. Обчислити час половинної коагуляції за результатами вимірювання оптичної густини D в кюветі довжиною 5 см, якщо внаслідок коагуляції через 12 секунд після початку досліджу D збільшилася в 1,5 рази.

Відповідь: 48 с.

14. Час половинної коагуляції золю становить 40 секунд. У скільки разів збільшиться мутність розчину через 30 секунд після початку досліджу?

Відповідь: в 2,5 рази.

15. Розрахуйте середній радіус частинок гідрозоло латексу полістиролу, користуючись даними, що отримані за допомогою нефелометра: висота освітленої частини стандартного золю 8 мм, середній радіус частинок 88 нм, висота освітленої частини

невідомого золю 18 мм. Об'ємні частки дисперсної фази в стандартному і невідомому золях однакові.

Відповідь: $6,7 \cdot 10^{-8}$ м.

16. При ультрамікроскопічному дослідженні гідрозолу срібла в кветі площею $5,4 \cdot 10^{-12}$ м² і товщині поглинаючого світло шару $2,5 \cdot 10^{-4}$ м нараховано 2 частинки. Розрахуйте середню довжину ребра частинок, приймаючи їх форму за кубічну. Концентрація золю 0,2 кг/м³, густина срібла 10,5 г/см³.

Відповідь: $2,3 \cdot 10^{-7}$ м.

17. При дослідженні золю золота за допомогою ультрамікроскопа у видимому об'ємі, що дорівнює $12 \cdot 10^{-19}$ м³, нараховано 5 частинок. Розрахуйте середній радіус частинок, прийнявши їх форму за сферичну. Концентрація золю 0,3 кг/м³, густина золота 19,3 г/см³.

Відповідь: $9,6 \cdot 10^{-9}$ м.

18. Якої довжини потрібно взяти квету для дослідження ослаблення світла гідрозолем з дисперсністю $1,96 \cdot 10^7$ м⁻¹ при довжині хвилі 528 нм, щоб частка світла, що пройшла через розчин (I/I_0) не перевищувала 0,7. Об'ємна частка дисперсної фази в розчині становить 0,004, показники заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища відповідно дорівнюють 1,500 та 1,333?

Відповідь: 0,02 м.

19. Середній радіус частинок золю, що визначений методом нефелометрії, дорівнює $4 \cdot 10^{-8}$ м. При якій висоті освітленої частини цього золю інтенсивність світла, що пройшло через стандартний і досліджуваній золі, буде однаковою, якщо для стандартного золю висота освітленої частини дорівнює 12 мм, а дисперсність частинок становить 10^7 м⁻¹? Прийняти, що об'ємні частки дисперсної фази в стандартному і досліджуваному золі однакові.

Відповідь: 0,023 м.

До теми 5 „Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем”

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

1. Розрахуйте середній зсув (зміщення за 1 с за рахунок теплового руху) сферичних частинок піску з дисперсністю $5 \cdot 10^7$ м⁻¹ у воді та швидкість седиментації за наступних умов: $T=293$ К; в'язкість

Задачі

дисперсійного середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, густина піску $\rho = 2$ г/см³, густина дисперсійного середовища (води) $\rho_0 = 1$ г/см³.

Розв'язання. Середній зсув частинки $\bar{\Delta}$ за час t визначають згідно з законом Ейнштейна-Смолуховського:

$$\bar{\Delta} = (2 \cdot D \cdot t)^{\frac{1}{2}}.$$

Коефіцієнт дифузії D розраховують за рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}.$$

При дисперсності частинок $5 \cdot 10^7$ м⁻¹ радіус частинок $r = 1 \cdot 10^{-8}$ м. Таким чином,

$$\bar{\Delta} = \left(\frac{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-8}} \right)^{\frac{1}{2}} = 6,55 \cdot 10^{-6} \text{ м/с.}$$

Швидкість седиментації в гравітаційному полі розраховують за співвідношенням:

$$U_r = \frac{2(\rho - \rho_0)gr^2}{9\eta} = \frac{2 \cdot (2 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3) \cdot 9,8 \cdot 10^{-16}}{9 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 2,18 \cdot 10^{-10} \text{ м/с.}$$

2. Обчисліть концентрацію частинок диму на висоті $h = 1$ м, якщо на початковому рівні ($h_0 = 0$) їх концентрація складає $1,5 \cdot 10^3$ кг/м³. Середній радіус частинок $r = 1 \cdot 10^{-8}$ м, густина $\rho = 1,2$ г/см³, $T = 290$ К. Густиною повітря можна знехтувати.

Розв'язання. Розподіл частинок за висотою за умови досягнення дифузійно-седиментаційної рівноваги описується рівнянням:

$$\ln\left(\frac{v_h}{v_0}\right) = -\frac{Vg(\rho - \rho_0)h}{kT},$$

де V – об'єм частинки, який для сферичних частинок дорівнює $\frac{4\pi r^3}{3}$;

тоді

$$\begin{aligned} \ln v_h &= \ln v_0 - \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{g(\rho - \rho_0)h}{kT} = \\ &= \ln(1,5 \cdot 10^3) - \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 10^{-24} \cdot 1,2 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 9,18}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 290} = -18,817; \\ v_h &= 6,7 \cdot 10^{-9} \text{ кг/м}^3. \end{aligned}$$

3. Розрахувати радіус частинок золю хлориду срібла у воді, якщо час їх осідання в центрифугу становить 10 хв, за таких умов: початковий рівень $h_0 = 0,09$ м, кінцевий рівень $h = 0,14$ м, густина солі $5,6 \text{ г/см}^3$, густина води 1 г/см^3 , в'язкість води 10^{-3} Па·с, частота обертання центрифуги $n = 10^3$ об./хв. Визначити час осідання частинок цього золю на таку ж відстань під дією сили тяжіння.

Розв'язання. Для частинок, які осідають у відцентровому полі, виконується співвідношення

$$\ln \frac{h}{h_0} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2 t}{9\eta}$$

Кутова швидкість обертання центрифуги ω пов'язана із частотою обертання (n) співвідношенням: $\omega = 2\pi n = 2 \cdot 3,14 \cdot 1000/60 = 105 \text{ с}^{-1}$.
Тоді

$$r = \left[\frac{9\eta \cdot \ln(h/h_0)}{2(\rho - \rho_0)(2\pi n)^2 \tau} \right]^{1/2} = \left[\frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(0,14/0,09)}{2(5,6 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3) \cdot 105^2 \cdot 10 \cdot 60} \right]^{1/2} = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

Швидкість осідання частинок з радіусом r у гравітаційному полі в безперервному середовищі при виконанні закону Стокса виражається рівнянням:

$$U_r = \frac{H}{t} = \frac{2(\rho - \rho_0)gr^2}{9\eta};$$

за умовами задачі $H = h - h_0$, тоді

$$\tau = \frac{9\eta(h - h_0)}{2(\rho - \rho_0)gr^2} = \frac{9 \cdot 10^{-3}(0,14 - 0,09)}{2(5,6 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3) \cdot 9,81 \cdot 2,6^2 \cdot 10^{-14}} = 73758$$

с (або 20,5 годин).

4. Яке відцентрове прискорення повинна надавати центрифуга, щоб спричинити осідання частинок радіусом $5 \cdot 10^{-8}$ м і густиною 3 г/см^3 в середовищі з густиною $0,996 \text{ г/см}^3$ і в'язкістю $0,854 \cdot 10^{-3}$ Па·с при 300 К ?

Розв'язання. Для того, щоб відбувалося осідання частинок, необхідне перевищення швидкості осідання над швидкістю теплового руху приблизно на порядок. Для оцінки швидкості теплового руху частинок розраховують середній зсув $\bar{\Delta}$ за 1 с за рівнянням:

$$\bar{\Delta} = \left[\frac{kT}{3\pi\eta r} \right]^{1/2} = \left[\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{3 \cdot 3,14 \cdot 0,854 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-8}} \right]^{1/2} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ м/с.}$$

Задачі

Виходячи з величини $\bar{\Delta}$, задають швидкість осідання у відцентровому полі $U_{\alpha} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Швидкість осідання у відцентровому полі описується рівнянням:

$$U_{\alpha} = \frac{H}{t} = \frac{2(\rho - \rho_0)r^2\omega^2h}{9\eta},$$

де ω^2h – відцентрове прискорення. Тоді

$$\omega^2h = \frac{9\eta U_{\alpha}}{(\rho - \rho_0)2r^2} = \frac{9 \cdot 0,854 \cdot 10^{-3} \cdot 3,2 \cdot 10^{-5}}{(3 - 0,996) \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot (5 \cdot 10^{-8})^2} = 24546 \text{ м/с}^2;$$

$$\omega^2h \approx 2,5 \cdot 10^3 \text{ g.}$$

5. Розрахуйте осмотичний тиск 30 % (мас.) гідрозолу SiO_2 при 293 К, якщо питома поверхня частинок $s_{\text{пит}} = 2,7 \cdot 10^5$ м²/кг. Густина частинок гідрозолу $\rho = 2,2$ г/см³, густина середовища $\rho_0 = 1,15$ г/см³.

Розв'язання. Осмотичний тиск у дисперсних системах розраховують за наближеним рівнянням Вант-Гоффа:

$$\pi = \nu kT = \frac{c}{m} kT,$$

де c – маса частинок дисперсної фази в 1 м³ гідрозолу, m – маса однієї частинки.

Для сферичних частинок з діаметром d маса частинки

$$m = \frac{3,14 \cdot d^3 \cdot \rho}{6}.$$

$$\text{Оскільки } s_{\text{пит}} = \frac{6}{d \cdot \rho}, \text{ то } d = \frac{6}{s_{\text{пит}} \cdot \rho} \text{ і тоді}$$

$$m = \frac{36 \cdot 3,14}{s_{\text{пит}}^3 \cdot \rho^2} = \frac{36 \cdot 3,14}{(2,7 \cdot 10^5)^3 \cdot (2,2 \cdot 10^3)^2} = 1,19 \cdot 10^{-21} \text{ кг.}$$

Концентрацію дисперсної фази розраховують, виходячи з того, що 1 кг гідрозолу містить 0,3 кг дисперсної фази і 0,7 кг дисперсійного середовища, об'єм яких відповідно дорівнює $0,3/\rho$ та $0,7/\rho_0$ м³, тоді $c = \frac{0,3}{0,3/\rho + 0,7/\rho_0}$, після підстановки значень ρ і ρ_0

з умови задачі та обчислень маємо $c = 402,6$ кг/м³.

Осмотичний тиск дорівнює:

$$\pi = \frac{402,7 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{1,19 \cdot 10^{-21}} = 1,37 \cdot 10^3 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2} \text{ (Па).}$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Визначити коефіцієнт дифузії D та середній зсув $\bar{\Delta}$ частинки гідрозолу за 10 с, якщо радіус частинки дорівнює 50 нм, температура 293 К, в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Відповідь: $D = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $\bar{\Delta} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

2. Середньоквадратичне значення проекції зсуву частинки гідрозолу SiO_2 за 3 с становить 8 мкм. Визначити радіус частинки, якщо в'язкість дисперсійного середовища дорівнює $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с при 293 К.

Відповідь: $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

3. Визначити проекцію середнього зсуву $\bar{\Delta}$ для частинок гідрозолу за час 10 с, якщо радіус частинок 0,05 мкм, температура 293 К, в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Відповідь: $9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

4. Питома поверхня частинок гідрозолу кремнезему складає а) $1,1 \cdot 10^4 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$; б) $1,1 \cdot 10^5 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$; в) $1,1 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. Густина кремнезему $2,7 \text{ г/см}^3$, в'язкість дисперсійного середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, температура 293 К. Визначити проекції середнього зсуву частинок золю за час 4 с.

Відповідь: а) 4,1 мкм; б) 13 мкм; в) 41,2 мкм.

5. За даними Сведберга, коефіцієнт дифузії колоїдних частинок золота у воді при 298 К дорівнює $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ на добу. Визначити дисперсність частинок гідрозолу золота. В'язкість води при 298 К дорівнює $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

Відповідь: $6,4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$.

6. За результатами вимірювання середньоквадратичного зсуву частинок суспензії гумігугу у воді:

Час зсуву, с	30	60	90	120
Зсув, мкм	7,09	10,65	11,31	12,00

обчислити середнє значення числа Авогадро. Радіус частинок суспензії 0,212 мкм, температура 290 К, в'язкість середовища $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Відповідь: $7,3 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

7. Визначити концентрацію частинок узолі Al_2O_3 , виходячи з наступних даних: масова концентрація $0,3 \text{ г/л}^{-1}$, коефіцієнт дифузії сферичних частинок золю $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{доба}^{-1}$, густина Al_2O_3 4 г/см^3 , в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с при температурі 293 К.

Відповідь: $2,25 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$.

8. На основі результатів дослідження рівноважного розподілу сферичних частинок гідрозолу SiO_2 за висотою під дією сили тяжіння

7. Визначити концентрацію частинок у золі Al_2O_3 , виходячи з наступних даних: масова концентрація $0,3 \text{ г л}^{-1}$, коефіцієнт дифузії сферичних частинок золю $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{доба}^{-1}$, густина Al_2O_3 4 г см^3 , в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ при температурі 293 К .

Відповідь: $2,25 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$.

8. На основі результатів дослідження рівноважного розподілу сферичних частинок гідрозолу SiO_2 за висотою під дією сили тяжіння при 298 К встановлено, що на висоті $32,5 \text{ см}$ при досягненні рівноваги концентрація частинок зменшилася вдвічі. Розрахуйте радіус частинок. Густина SiO_2 становить $2,7 \text{ г см}^3$, густина води 1 г см^3 .

Відповідь: $5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

9. Результати експериментів Сведберга по визначенню середнього зсуву $\bar{\Delta}$ частинок золю платини в різних середовищах при 293 К такі:

Середовище	$\eta \cdot 10^4, \text{ Па} \cdot \text{с}$	$t, \text{ с}$	$\bar{\Delta}, \text{ мкм}$
ацетон	3,2	1,60	6,2
вода	10,0	0,65	2,1
пропіловий спирт	22,6	0,45	1,3

На основі цих даних визначити дисперсність частинок золю та коефіцієнти дифузії частинок у вказаних середовищах.

Відповідь: $D = 12,01 \cdot 10^{-12}; 3,39 \cdot 10^{-12}; 1,87 \cdot 10^{-12} \text{ (м}^2 \cdot \text{с}^{-1}\text{)}$;

$r = 5,59 \cdot 10^{-8}; 6,33 \cdot 10^{-8}; 5,05 \cdot 10^{-8} \text{ (м)}$;

$1/d = 8,95 \cdot 10^6; 7,91 \cdot 10^6; 9,89 \cdot 10^6 \text{ (м}^{-1}\text{)}$.

10. Визначити радіус частинок гідрозолу золота, якщо після встановлення дифузійно-седиментаційної рівноваги при 293 К на висоті $h = 8,56 \text{ см}$ концентрація частинок змінюється у $2,718$ разів. Густина золота становить $19,3 \text{ г см}^3$, густина води $1,0 \text{ г см}^3$.

Відповідь: $3,98 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

11. Обчисліть висоту над поверхнею Землі, на якій число частинок у 1 м^3 аерозолу вугільного диму при 300 К зменшиться в 2 рази, якщо радіус сферичних частинок $1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, густина частинок $1,2 \text{ г см}^3$, густиною повітря можна знехтувати.

Відповідь: $0,57 \text{ м}$.

12. Для гідрозолу Al_2O_3 розрахуйте висоту, на якій концентрація частинок зменшиться у $2,7$ рази. Форма частинок сферична, питома поверхня дисперсної фази гідрозолу: а) 10^9 м^{-1} ; б) $0,5 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$; в) 10^8 м^{-1} . Густина Al_2O_3 становить 4 г см^3 , густина дисперсійного середовища – 1 г см^3 , температура 293 К .

Відповідь: 1,23; 0,15; $1,21 \cdot 10^{-3}$ м.

13. Визначити висоту, на якій після встановлення дифузійно-седиментаційної рівноваги концентрація частинок гідрозолу SiO_2 зменшиться вдвічі. Частинки золю сферичні, дисперсність частинок а) $0,2 \text{ нм}^{-1}$; б) $0,01 \text{ нм}^{-1}$. Густина SiO_2 дорівнює $2,7 \text{ г/см}^3$, густина води – 1 г/см^3 , температура 298 К .

Відповідь: 2,6; $3,2 \cdot 10^{-4}$ м.

14. На основі результатів вивчення рівноважного розподілу частинок гідрозолу селену за висотою під дією сили тяжіння при 293 К

h , мкм	50	850	1050	1250
Число частинок в одиниці об'єму	595	271	165	90

розрахувати коефіцієнт дифузії частинок селену у воді. Густина селену дорівнює $4,81 \text{ г/см}^3$, густина води 1 г/см^3 , в'язкість води $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Відповідь: середня величина: $6,71 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

15. Розрахуйте розмір частинок діоксиду кремнію, якщо відомо, що час їх осідання на відстані 1 см складає а) 30 с ; б) 60 хв , в) 100 год . Густина дисперсної фази та дисперсійного середовища складає відповідно $2,7$ та $1,1 \text{ г/см}^3$, в'язкість дисперсійного середовища $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Відповідь: $1,20 \cdot 10^{-5}$; $1,09 \cdot 10^{-6}$; $1,09 \cdot 10^{-7}$ м.

16. Розрахувати і порівняти швидкість осідання частинок у гравітаційному та відцентровому полях. Радіус частинок 10^{-7} м, густина дисперсної фази 2 г/см^3 , густина дисперсійного середовища 1 г/см^3 , в'язкість середовища $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Відцентрове прискорення $\omega^2 h = 200 \cdot g$.

Відповідь: $U_c = 4,36 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$; $U_r = 2,18 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$; $U_c/U_r = 200$.

17. Розрахуйте, за який час сферичні частинки Al_2O_3 , що розподілені в середовищі з в'язкістю $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, осідають на висоту 1 см , якщо питома поверхня частинок складає: а) 10^4 м^{-1} ; б) 10^5 м^{-1} ; в) 10^6 м^{-1} . Густина дисперсної фази та дисперсійного середовища дорівнюють відповідно 4 та 1 г/см^3 .

Відповідь: $0,025 \text{ с}$; $2,55 \text{ с}$; 255 с .

18. Визначити питому поверхню порошку сульфату барію (у розрахунку на одиницю маси), якщо його частинки осідають у водному середовищі на висоту $0,226 \text{ м}$ за 1350 с (вважається, що частинки мають сферичну форму). Густини сульфату барію та води дорівнюють відповідно $4,5$ та 1 г/см^3 , в'язкість води $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Відповідь: $142 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

19. Розрахуйте час, за який сферичні частинки скла у воді осідають на відстань 1 см, якщо дисперсність частинок складає а) $0,1 \text{ мкм}^{-1}$; б) 1 мкм^{-1} ; в) 10 мкм^{-1} .

Відповідь: 131 с; 3,64 години; 364 години.

20. Межа між гідрозолем золота і дисперсійним середовищем у відцентровому полі ультрацентрифуги через 1 годину після початку досліду знаходилася на відстані 3,70 см від осі обертання, а через 1,5 години – на відстані 3,78 см. Визначити розмір і питому поверхню (у розрахунку на одиницю маси) сферичних частинок гідрозолу, якщо швидкість обертання ротора центрифуги 8700 оборотів на хвилину, густина золота $19,3 \text{ г/см}^3$, густина води 1 г/см^3 , в'язкість води $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Відповідь: $1,88 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; $8,28 \cdot 10^4 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

21. Розрахуйте час осідання у воді частинок піску з розмірами 10^{-5} м та 10^{-8} м з висоти 10 см при 293 К, приймаючи, що густина піску дорівнює 2 г/см^3 , густина води 1 г/см^3 , в'язкість води $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Відповідь: 459 с; $4,59 \cdot 10^8 \text{ с}$.

22. Розрахуйте час осідання частинок Al_2O_3 з радіусом $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ у відцентровому полі за наступних умов: густина дисперсної фази $3,9 \text{ г/см}^3$; густина дисперсійного середовища 1 г/см^3 ; початковий рівень осідання 0,05 м; кінцевий рівень осідання 0,12 м; в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; частота обертання центрифуги 1800 оборотів на хвилину.

Відповідь: 3827 с.

23. Частинки бентоніту з дисперсністю $0,8 \text{ мкм}^{-1}$ осідають у водному середовищі під дією сили тяжіння. Визначити час осідання на відстань 0,1 м, якщо густина бентоніту $2,1 \text{ г/см}^3$, густина середовища $1,1 \text{ г/см}^3$, в'язкість середовища $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. У скільки разів швидше осядуть частинки на ту ж відстань у відцентровому полі, якщо початкова відстань від осі обертання центрифуги дорівнює 0,15 м, а частота обертання центрифуги становить 600 оборотів за секунду?

Відповідь: $t_r = 2,35 \cdot 10^5 \text{ с}$; $t_{ц} = 0,828 \text{ с}$; у $2,83 \cdot 10^5$ разів швидше.

24. Яке відцентрове прискорення повинна мати центрифуга, щоб спричинити осідання колоїдних частинок хлориду срібла у водному середовищі за умови, що при 298 К густина дисперсійного

середовища 1 г/см^3 , густина дисперсної фази $5,6 \text{ г/см}^3$, в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, дисперсність 10 м^{-1}

Відповідь: $11,6 \cdot 10^3 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$

Веселе, когда $D = 10^7 \text{ м}^{-1}$. Честно.

25. Осмотичний тиск гідрозолу золота із сферичною формою частинок з концентрацією 2 г/л при 293 К дорівнює $3,74 \text{ Па}$. Розрахуйте коефіцієнт дифузії частинок гідрозолу за тих же умов, якщо густина золота $19,3 \text{ г/см}^3$, а в'язкість дисперсійного середовища $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Відповідь: $7,17 \cdot 10^{-11} \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$.

26. Розрахуйте швидкість осідання частинок пігменту кубового жовтого з радіусом частинок $1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ у воді у відцентровому полі при частоті обертання центрифуги 1800 оборотів на хвилину. Прийняти, що густина води дорівнює 1 г/см^3 , густина пігменту — $1,3 \text{ г/см}^3$, відстань від осі ротора до осаду $0,05 \text{ м}$, в'язкість $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Відповідь: $1,18 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$.

27. Розрахуйте відношення осмотичних тисків двох гідрозолів (форма частинок сферична) за умови, що масова концентрація золей однакова, а дисперсність частинок одного з них 40 мкм^{-1} , а іншого 20 мкм^{-1} .

Відповідь: 8 .

28. Розрахуйте відношення осмотичних тисків двох гідрозолів (форма частинок сферична) за умови, що масова концентрація одного з них 7 г/л , іншого $3,5 \text{ г/л}$, а дисперсність частинок однакова.

Відповідь: 2 .

До теми 6 „Електричні властивості дисперсних систем”

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

1. Розрахуйте, при якому значенні різниці потенціалів унаслідок електроосмосу $0,001 \text{ моль/л}$ розчину KCl через діафрагму, що складається з частинок глини, буде перенесено 3 мл розчину за 2 хв , якщо електрокінетичний потенціал діафрагми $\zeta = 58,4 \text{ мВ}$, електричний опір мембрани з цим розчином дорівнює $R_1 = 4000 \text{ Ом}$, відносна діелектрична проникність середовища $\epsilon = 78,3$, в'язкість $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Для визначення питомої електричної провідності розчину, яка містить поправку на поверхневу провідність, був вимірний електричний опір мембрани в $0,1 \text{ моль/л}$ розчині KCl , який дорівнює

$R_2 = 140$ Ом. Питома електрична провідність $0,1$ моль/л розчину KCl складає $\kappa_{KCl} = 1,289 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 298 К .

Розв'язання. Електрокінетичний потенціал розраховують за рівнянням:

$$\zeta = \frac{\nu \eta \kappa}{I \epsilon \epsilon_0},$$

де ν – об'ємна швидкість перенесення середовища при електроосмосі; I – величина сили струму, яку згідно із законом Ома можна виразити як $I = U/R_1$.

Питома електрична провідність дисперсійного середовища κ у порах мембрани складається з об'ємної електропровідності κ_v і поверхневої електропровідності κ_s , тобто $\kappa = \kappa_v + \kappa_s$; опір мембрани з цим розчином $R_1 = K/\kappa$ (K – стала мембрани).

Якщо мембрана заповнена $0,1 \text{ М}$ розчином KCl , то поверхневою провідністю κ_s можна нехтувати, і тоді опір мембрани $R_2 = K/\kappa_{KCl}$ і, отже, $R_1 \kappa = R_2 \kappa_{KCl}$, звідки:

$$\kappa = \kappa_{KCl} \cdot \frac{R_2}{R_1} = 1,289 \cdot \frac{140}{4000} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1},$$

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{-6}}{120} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot \text{с}.$$

Величина напруги дорівнює:

$$U = \frac{\nu \eta \kappa R_1}{\epsilon \epsilon_0 \zeta} = \frac{2,5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,9 \cdot 10^{-3} \cdot 4,5 \cdot 10^{-2} \cdot 4000}{78,3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 58,4 \cdot 10^{-3}} = 100 \text{ В}.$$

2. Розрахуйте товщину λ та ємність C_δ дифузного іонного шару на поверхні твердої пластинки, яка занурена у водний розчин з концентрацією індиферентного електроліту KCl $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Відносна діелектрична проникність розчину при 298 К дорівнює $78,5$. Визначити поверхневий заряд q_δ та об'ємну густину заряду ρ_δ на межі дифузного шару дисперсної фази, якщо потенціал поверхні $\phi_\delta = 0,03 \text{ В}$.

Розв'язання. Товщину дифузного іонного шару λ розраховують за рівнянням:

$$\lambda = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 R T}{2 F^2 I} \right)^{\frac{1}{2}},$$

де F – константа Фарадея, I – іонна сила розчину.

Іонну силу розчину розраховують за співвідношенням: $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$, де c_i та z_i – концентрація в моль/м³ і заряд i -го іона відповідно.

Отже,

$$\lambda = \left(\frac{78,5 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500^2 \cdot 10^{-2}} \right)^{\frac{1}{2}} = 9,62 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

Тоді ємність дифузного іонного шару

$$C_\delta = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\lambda} = \frac{78,5 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}}{9,61 \cdot 10^{-8}} = 7,23 \cdot 10^{-3} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Поверхневий заряд q_δ та об'ємну густину заряду ρ_δ розраховують за співвідношенням:

$$q_\delta = \frac{\epsilon \epsilon_0 \Phi_\delta}{\lambda} = -\rho_\delta \lambda.$$

Оскільки $\frac{\epsilon \epsilon_0}{\lambda} = C_\delta$, то $q_\delta = C_\delta \Phi_\delta = 7,23 \cdot 10^{-3} \cdot 0,03 = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ Ф} \cdot \text{В} \cdot \text{м}^{-2} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$;

$$\rho_\delta = -\frac{2,16 \cdot 10^{-4}}{9,61 \cdot 10^{-8}} = -2256 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-3}.$$

3. Обчислити значення потенціалу течії, що виникає при продавлюванні розчину хлориду калію крізь корундову діафрагму під тиском $2 \cdot 10^4$ Па, якщо питома електрична провідність розчину $\kappa = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, величина електрокінетичного потенціалу дорівнює 38,7 мВ, в'язкість розчину $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, відносна діелектрична проникність $\epsilon = 81$.

Розв'язання. Залежність потенціалу течії $U_{\text{теч}}$ від величини прикладеного тиску p і властивостей дисперсної системи виражається співвідношенням:

$$U_{\text{теч}} = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta p}{\eta \kappa},$$

$$\text{звідки } U_{\text{теч}} = \frac{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 38,7 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^4}{10^{-3} \cdot 1,37 \cdot 10^{-2}} = 0,04 \text{ В.}$$

4. Розрахувати значення потенціалу седиментації частинок карбонату барію у водному розчині хлориду натрію, якщо відомо, що об'ємна частка дисперсної фази $\phi = 0,2$; електрична провідність розчину $\kappa = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, величина електрокінетичного потенціалу дорівнює $\zeta = 40 \text{ мВ}$, в'язкість розчину дорівнює $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, відносна діелектрична проникність $\epsilon = 81$, різниця в густині дисперсної фази ρ та дисперсійного середовища ρ_0 становить $2,1 \text{ г/см}^3$.

Розв'язання. Потенціал седиментації розраховують за рівнянням:

$$U_{\text{сед}} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon_0 \phi (\rho - \rho_0) g}{\eta \kappa};$$

$$U_{\text{сед}} = \frac{40 \cdot 10^{-3} \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 0,2 \cdot 2,1 \cdot 10^3 \cdot 9,8}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = 0,0118 \text{ В.}$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Розрахуйте товщину дифузного іонного шару на поверхні частинок сульфату барію, що знаходяться у водному розчині хлориду натрію з концентрацією 25 мг/л . Відносна діелектрична проникність розчину при 288 К дорівнює $82,2$.

Відповідь: $1,48 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

2. Розрахуйте товщину дифузного іонного шару λ на поверхні пластинки, що занурена у водний розчин, в 1 л якого міститься $0,05 \text{ г NaCl}$ та $0,01 \text{ г Ba(NO}_3)_2$ (солі розглядаються як індиферентні електроліти). Відносна діелектрична проникність розчину при 300 К дорівнює $76,5$. У скільки разів зміниться λ , якщо розчин розбавити чистою водою в 4 рази?

Відповідь: $9,67 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; зросте в 2 рази.

3. Розрахуйте об'ємну густину заряду на межі дифузного шару ρ_δ дисперсної фази за наступними даними: $\phi_\delta = 0,03 \text{ В}$, навколишнім середовищем виступає водний розчин KCl з концентрацією $3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, відносна діелектрична проникність середовища $80,1$; температура 293 К . Чому дорівнює густина поверхневого заряду, зумовленого дифузним шаром?

Відповідь: $-6,88 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-3}$; $1,209 \cdot 10^{-3} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$;

4. Розрахуйте ємність дифузної частини подвійного електричного шару частинок дисперсної фази. Дисперсійним середовищем є водний розчин CaCl_2 з концентрацією $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ при 283 К та відносною діелектричною проникністю $83,8$. Визначте, у скільки

разів зміниться ємність, якщо до розчину CaCl_2 додати такий самий об'єм водного розчину NaCl з такою ж концентрацією солі?

Відповідь: $0,059 \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-2}$, зменшиться в 1,224 рази.

5. Розрахуйте значення електрокінетичного потенціалу поверхні кварцу за даними, отриманими при дослідженні електроосмотичного переносу рідини через кварцову мембрану: величина сили струму дорівнює $2\cdot 10^{-3} \text{ А}$, об'ємна швидкість переносу розчину KCl через мембрану становить $0,02 \text{ мл/с}$, питома електрична провідність розчину $1,2\cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$, в'язкість розчину $1\cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, відносна діелектрична проникність 80,1.

Відповідь: $0,169 \text{ В}$.

6. Розрахуйте значення електрокінетичного потенціалу на межі поділу фаз кварц – водний розчин KCl за наступними даними з вивчення електроосмосу: величина сили струму дорівнює $2\cdot 10^{-3} \text{ А}$, час переносу $0,1 \text{ мл}$ розчину становить 110 с , питома електрична провідність розчину $6,2\cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$, в'язкість розчину $1\cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, відносна діелектрична проникність 80,1.

Відповідь: $0,0397 \text{ В}$.

7. Розрахуйте об'єм розчину, що був перенесений через корундову мембрану за 1 годину внаслідок електроосмосу розбавленого розчину електроліту під дією різниці потенціалів 100 В . Електрокінетичний потенціал поверхні корунду $0,08 \text{ В}$, відносна діелектрична проникність середовища 80,1; в'язкість $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, електричний опір мембрани з цим розчином $R_1 = 3900 \text{ Ом}$. Для визначення питомої електричної провідності розчину, що включає поправку на поверхневу провідність, був виміряний електричний опір мембрани в $0,1 \text{ М}$ розчині KCl , який дорівнює $R_2 = 41,0 \text{ Ом}$. Питома електрична провідність $0,1 \text{ М}$ розчину KCl дорівнює $1,167 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Розрахуйте витрату електроенергії, що необхідна для переносу 1 м^3 розчину.

Відповідь: $4,26\cdot 10^{-4} \text{ м}^3$; $6,02 \text{ кВт}\cdot\text{год}\cdot\text{м}^{-3}$.

8. Розрахуйте електрофоретичну швидкість переміщення частинок золю As_2S_3 за наступними даними: ζ -потенціал частинок дорівнює $42,3 \text{ мВ}$, відстань між електродами становить $0,4 \text{ м}$, зовнішня різниця потенціалів дорівнює 149 В , в'язкість середовища $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, відносна діелектрична проникність 80,1.

Відповідь: $11,2\cdot 10^{-6} \text{ м/с}$.

9. Розрахуйте значення ζ -потенціалу поверхні частинок бентонітової глини за результатами вивчення електрофорезу за наступних умов: відстань між електродами 25 см, напруга 100 В, за 15 хв частинки переміщуються на 6 мм до анода, відносна діелектрична проникність середовища 78,2 при 298 К, в'язкість $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

Відповідь: $-0,0215$ В.

10. Частинки аеросилу SiO_2 у водному середовищі при $\text{pH} = 6,2$ мають електрокінетичний потенціал, що дорівнює $-34,7 \cdot 10^{-3}$ В. На яку відстань та до якого електрода змістяться частинки за 30 хв, якщо напруга на приладі для електрофорезу 110 В, відстань між електродами 25 см, відносна діелектрична проникність середовища 80,1, в'язкість $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Відповідь: 0,0195 м, до анода.

11. Розрахуйте значення електрокінетичного потенціалу частинок корунду у водному розчині за наступними даними: швидкість електроосмосу через корундову мембрану 0,02 мл/с, питома електрична провідність розчину $1,2 \cdot 10^{-2}$ $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, поверхнева провідність $2 \cdot 10^{-2}$ $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, в'язкість розчину $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, величина сили струму при осмосі $1,5 \cdot 10^{-2}$ А, відносна діелектрична проникність розчину 80,1.

Відповідь: 0,0602 В.

12. Розрахуйте значення електрокінетичного потенціалу частинок золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з даних із електрофорезу: зовнішня різниця потенціалів становить 170 В, відстань між електродами дорівнює 0,45 м, зміщення межі золю до катода становило 12 мм за 30 хв, температура 298 К, в'язкість дисперсійного (водного) середовища $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, відносна діелектрична проникність 78,2.

Відповідь: 0,0228 В.

13. Визначте значення електрокінетичного потенціалу на межі поділу фаз керамічний фільтр – водний розчин KCl , якщо при протіканні розчину під тиском $2 \cdot 10^4$ Па потенціал течії дорівнює $6,5 \cdot 10^{-2}$ В. Питома електрична провідність середовища дорівнює $1,3 \cdot 10^{-2}$ $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, в'язкість $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність 80,1.

Відповідь: $5,96 \cdot 10^{-2}$ В.

14. Розрахуйте значення потенціалу течії, що виникає при продавлюванні етилового спирту через мембрану з карбонату барію

під тиском $9,8 \cdot 10^8$ Па, якщо ζ -потенціал дорівнює $54 \cdot 10^{-3}$ В, питома електрична провідність середовища $1,1 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м $^{-1}$, в'язкість середовища $1,2 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с, а відносна діелектрична проникність 25.

Відповідь: 0,888 В.

15. Водний розчин NaCl під тиском $4,9 \cdot 10^4$ Па проходить через кварцову мембрану. Обчисліть величину потенціалу течії на межі мембрана – розчин, якщо ζ -потенціал дорівнює 0,04 В, питома електрична провідність середовища становить $1 \cdot 10^{-3}$ См \cdot м $^{-1}$, в'язкість $1 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с, відносна діелектрична проникність 80,1.

Відповідь: 0,139 В.

16. Розрахуйте значення потенціалу, що виникає при течії водного розчину через мембрану з полістиролу під дією тиску $2 \cdot 10^4$ Па, якщо відомо, що при електроосмосі в цій дисперсній системі об'ємна швидкість розчину дорівнює $8 \cdot 10^{-4}$ мл \cdot с $^{-1}$ при величині сили струму $4 \cdot 10^{-4}$ А.

Відповідь: 0,04 В.

17. Розрахуйте товщину дифузної частини подвійного електричного шару λ частинок дисперсної фази при 293 К у водному розчині, що містить $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л хлориду натрію, вважаючи, що відносна діелектрична проникність розчину лінійно змінюється від 87,8 до 69,7 при підвищенні температури від 273 до 323 К.

Відповідь: $3,05 \cdot 10^{-8}$ м.

18. Розрахуйте значення електрокінетичного потенціалу частинок кварцового скла, а також товщини дифузної частини подвійного електричного шару, якщо швидкість пересування цих частинок у водному розчині NaCl з концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 288 К та постійній напруженості електричного поля 100 В/м дорівнює 2,2 мкм/с. В'язкість розчину $1,14 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с, відносна діелектрична проникність 82.

Відповідь: $\zeta = 0,0345$ В; $\lambda = 1,37 \cdot 10^{-8}$ м.

19. Обчислити значення ζ -потенціалу, якщо відомо, що величина потенціалу течії, що визначений при продавлюванні розчину KCl через корундову діафрагму під тиском $2 \cdot 10^4$ Па, дорівнює $40,5 \cdot 10^{-3}$ В. Питома електрична провідність розчину дорівнює $\kappa_v = 1,37 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ \cdot м $^{-1}$, поверхнева електрична провідність $\kappa_s = 1,10 \cdot 10^{-2}$; в'язкість розчину становить $1 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с, відносна діелектрична проникність $\epsilon = 81$.

Відповідь: 0,0697 В.

20. Розрахуйте значення ζ -потенціалу кварцової діафрагми в розчині NaCl з урахуванням поверхневої електричної провідності, якщо питома електрична провідність розчину дорівнює $\kappa_v = 4,12 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, поверхнева провідність $\kappa_s = 0,5 \cdot \kappa_v$, потенціал течії становить $4,25 \cdot 10^{-3} \text{ В}$, відносна діелектрична проникність дорівнює 81, в'язкість $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, тиск, що викликає течію рідини, становить $8,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$.

Відповідь: 0,0426 В.

21. Розрахуйте значення електрокінетичного потенціалу на межі водний розчин – пориста скляна мембрана за даними вивчення електроосмосу: величина сили струму $I = 3 \cdot 10^{-3} \text{ А}$; за 1 хвилину переноситься 0,63 мл розчину, в'язкість дисперсійного середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; відносна діелектрична проникність середовища $\epsilon = 80,1$. Електричний опір мембрани з дисперсійним середовищем $R_1 = 4500 \text{ Ом}$, а опір мембрани, що заповнена 0,1 моль/л розчином KCl, складає $R_2 = 52 \text{ Ом}$. Питома електрична провідність 0,1 моль/л розчину KCl дорівнює $\kappa_{\text{KCl}} = 1,167 \text{ См}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Відповідь: 0,066 В.

22. При електрофоретичному дослідженні кварцового піску у воді величина електрокінетичного потенціалу становила 25 мВ за наступних умов: напруга на електродах $U = 100 \text{ В}$; швидкість електрофорезу $v_e = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$; відносна діелектрична проникність середовища $\epsilon = 81$; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Розрахуйте, якою за цих умов повинна бути відстань між електродами.

Відповідь: 0,275 м.

23. Розрахуйте, на яку відстань зміститься межа фаз при електрофорезі кварцового піску за 4 хвилини за наступних умов: напруженість поля $E = 3,6 \cdot 10^2 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$; $\zeta = 37,5 \text{ мВ}$; відносна діелектрична проникність середовища $\epsilon = 78,3$; в'язкість $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Відповідь: 0,0025 м.

24. Розрахуйте значення потенціалу седиментації частинок оксиду алюмінію у водному розчині хлориду калію за наступними даними: концентрація дисперсної фази становить $400 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$; відносна діелектрична проникність середовища дорівнює 81; ζ -потенціал становить 50 мВ; густина дисперсної фази та дисперсійного середовища відповідно дорівнюють 4 г/см^3 і 1 г/см^3 ; в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; питома електрична провідність розчину $1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Відповідь: $1,06 \cdot 10^{-2}$ В.

25. Розрахуйте значення потенціалу седиментації частинок 30 % (мас.) гідрозолу SiO_2 за наступних умов: відносна діелектрична проникність середовища дорівнює 78,3; ζ -потенціал становить 40 мВ, густина дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно дорівнюють $3,4 \text{ г/см}^3$ і 1 г/см^3 ; питома електрична провідність розчину $1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Відповідь: $7,3 \cdot 10^{-3}$ В.

26. Розрахуйте частинкову концентрацію дисперсії, потенціал седиментації якої 12 мВ, якщо відомо, що електрокінетичний потенціал дорівнює 35 мВ; відносна діелектрична проникність середовища дорівнює 80; густина дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно дорівнюють $2,4 \text{ г/см}^3$ і 1 г/см^3 , питома електрична провідність розчину $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, питома поверхня частинок $2,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

Відповідь: $1,27 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$.

До теми 9 „Агрегативна стійкість і коагуляція ліофобних дисперсних систем”

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

1. Розрахуйте загальне число частинок і число первинних частинок гідрозолу золота при швидкій коагуляції електролітом до моменту часу $t = 150 \text{ с}$ при температурі 298 К, якщо початкове число частинок в 1 м^3 золю v_0 становить $2,23 \cdot 10^{15}$ частинок, в'язкість дисперсійного середовища дорівнює $0,896 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Коагуляція золю описується теорією Смолуховського.

Розв'язання. Кінетика зміни загального числа частинок v_Σ при коагуляції в теорії Смолуховського описується рівнянням:

$$v_\Sigma = \frac{v_0}{1 + t/\theta},$$

де θ – час половинної коагуляції $\theta = \frac{1}{v_0 \cdot K_{\text{ш}}}$. Константа швидкості

швидкої коагуляції $K_{\text{ш}}$ визначається за співвідношенням:

$$K_{\text{ш}}^{\text{теор}} = \frac{4k_{\text{в}} \cdot T}{3\eta} = \frac{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3 \cdot 0,896 \cdot 10^{-3}} = 6,119 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Тоді

$$\theta = \frac{1}{2,23 \cdot 10^{15} \cdot 6,119 \cdot 10^{-18}} = 73,28 \text{ с;}$$

$$v_{\Sigma} = \frac{2,23 \cdot 10^{15}}{1 + 150/73,28} = 7,32 \cdot 10^{14} \text{ частинок/м}^3.$$

Концентрацію частинок 1-го, 2-го, 3-го, . . . n -го порядків можна розрахувати за співвідношенням:

$$v_n = \frac{v_0 \cdot (t/\theta)^{n-1}}{(1 + t/\theta)^{n+1}},$$

відповідно до якого число первинних частинок дорівнює:

$$v_1 = \frac{2,23 \cdot 10^{15} \cdot (150/73,28)^{1-1}}{(1 + 150/73,28)^{1+1}} = 2,40 \cdot 10^{14} \text{ частинок/м}^3.$$

2. Обчисліть енергію взаємодії сферичних частинок плавленого кварцу SiO_2 у розчині NaI у нітробензолі при 298 K на основі наступних даних: концентрація електроліту $c = 0,01$ ммоль/л; діелектрична проникність дисперсійного середовища $\epsilon = 34,62$; потенціал адсорбційного шару (шару Штерна) $\phi_8 = 20$ мВ; радіус частинок $r = 3 \cdot 10^{-7}$ м; відстань між частинками $h = 1 \cdot 10^{-8}$ м. Прийняти, що константа Гамакера A^* має значення $1 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Як зміниться енергія взаємодії між частинками в розрахунку на одиницю поверхні, якщо їм надати плоскої форми?

Розв'язання. Згідно з теорією стійкості дисперсних систем ДЛФО сумарна енергія взаємодії частинок дорівнює:

$$U = U_e + U_m,$$

де U_e – енергія електростатичного відштовхування частинок; U_m – енергія їх молекулярного притягання.

В області малих електричних потенціалів (до 100 мВ) і на малих відстанях h (до 50 нм) сумарна енергія взаємодії між двома сферичними частинками радіуса r розраховується за рівнянням:

$$U = 2\pi\epsilon_0\epsilon\phi_8^2 r \cdot \ln(1 + e^{-\kappa h}) - \frac{A^* r}{12h},$$

де перший доданок відповідає U_e ; другий – U_m ; ϕ_8 – потенціал шару Штерна; κ – величина, що є зворотною до товщини дифузного шару; ϵ – діелектрична проникність дисперсійного середовища; ϵ_0 – діелектрична стала.

Для плоских частинок (пластин) рівняння для розрахунку сумарної енергії взаємодії, що припадає на одиницю поверхні, описується рівнянням:

$$U = 2\epsilon_0 \epsilon \kappa \varphi_0^2 e^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}.$$

Параметр κ , який входить у ці співвідношення, знаходимо за формулою:

$$\kappa = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{2F^2 I} \right)^{\frac{1}{2}},$$

де I – іонна сила розчину, що дорівнює $\sum_i \frac{c_i z_i^2}{2}$, (c_i і z_i – концентрація та заряд i -го іона); F – константа Фарадея.

$$\kappa = \left(\frac{34,62 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500^2 \cdot 0,01} \right)^{\frac{1}{2}} = 1,56 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}.$$

Тоді для сферичних частинок маємо:

$$U = 2 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 34,62 \cdot 3 \cdot 10^{-7} (2 \cdot 10^{-2})^2 \cdot \ln(1 + e^{-1,56 \cdot 10^7 \cdot 10^{-8}}) - \frac{10^{-19} \cdot 3 \cdot 10^{-7}}{12 \cdot 10^{-8}} = -1,073 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Тоді на одиницю поверхні сферичної частинки, враховуючи, що поверхня сфери дорівнює $4\pi r^2$, отримаємо:

$$U = - \frac{1,073 \cdot 10^{-19}}{4 \cdot 3,14 \cdot (3 \cdot 10^{-7})^2} = -9,49 \cdot 10^{-8} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Для плоских частинок:

$$U = 2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 34,62 \cdot 1,56 \cdot 10^7 \cdot (2 \cdot 10^{-2}) \cdot e^{-1,56 \cdot 10^7 \cdot 10^{-8}} - \frac{10^{-19}}{12 \cdot 3,14 \cdot (10^{-8})^2} = -2,32 \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2};$$

значення U знизилася.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Розрахуйте значення константи швидкості швидкої коагуляції золю сірки розчином хлориду амонію, якщо сумарне число частинок в 1 л золю змінюється за 10 с від $16 \cdot 10^{14}$ до $0,2 \cdot 10^{14}$.

Відповідь: $4,9 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

2. При коагуляції аерозолу сажі під дією ультразвуку константа швидкості швидкої коагуляції (за теорією Смолуховського) K становить $3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. У скільки разів зміниться число частинок в аерозолі через 0,5 хв, якщо початкова концентрація $2,22 \cdot 10^{14}$ частинок в 1 м^3 ?

Відповідь: зменшиться в 3 рази.

3. При коагуляції золю золота розчином хлориду натрію число частинок в 1 л золю змінюється від $2,69 \cdot 10^{11}$ до $2,02 \cdot 10^{11}$ за 240 с. Скільки частинок буде в 1 л золю через 600 с?

Відповідь: $1,47 \cdot 10^{11}$ частинок.

4. У скільки разів зменшиться загальне число частинок диму мартенівських печей через а) 1 с; б) 10 с; в) 100 с після початку коагуляції? Радіус частинок 20 нм, концентрація 1 г/м^3 , густина $2,2 \text{ г/см}^3$. Константа Смолуховського $K = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

Відповідь: а) 5; б) 41,8; в) 409 разів.

5. Час половинної коагуляції туману мінерального масла з питомою поверхнею $1,5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ та концентрацією 25 мг/л становить 240 с. Розрахуйте і побудуйте криву зміни сумарного числа частинок при коагуляції через 60 с, 120 с, 240 с, 480 с і 600 с. Густина масла дорівнює $0,970 \text{ г/см}^3$. Форма частинок сферична.

Відповідь: $6,15 \cdot 10^{14}$; $5,13 \cdot 10^{14}$; $3,84 \cdot 10^{14}$; $2,56 \cdot 10^{14}$; $2,20 \cdot 10^{14}$.

6. 1 л золю містить $5,22 \cdot 10^{11}$ частинок. При коагуляції золю за 60 с число частинок зменшилося до $4,35 \cdot 10^{11}$. За який час число частинок зменшиться вдвічі?

Відповідь: 300 с.

7. При вивченні оптичним методом кінетики електролітної коагуляції гідрозолу AgI , який був стабілізований ПАР, визначено, що константа швидкості швидкої коагуляції дорівнює $3,2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при 293 К. В'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Порівняйте цю константу з константою, що розрахована за теорією Смолуховського. Поясніть вплив ПАР на характер коагуляції.

Відповідь: $K_{\text{ш}} = 5,39 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, тобто в 1,68 разів менше.

8. Час половинної коагуляції гідрозолу становить 340 с при початковій концентрації частинок $2,52 \cdot 10^{14}$ частинок/м³, в'язкості середовища $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ і температурі 293 К. Зробіть висновок про характер коагуляції (швидка або повільна). Як зміниться швидкість коагуляції, якщо в'язкість середовища збільшити в 3 рази?

Відповідь: $K_{ш}^{теор} = 1,167 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $K_{ш}^{теор} = 5,39 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, зменшиться в 3 рази.

9. Розрахуйте час половинної коагуляції аерозолу з дисперсністю $0,02 \text{ нм}^{-1}$ і концентрацією $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, якщо константа Смолуховського дорівнює $3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Густина частинок аерозолу дорівнює $2,2 \text{ г/см}^3$.

Відповідь: 0,32 с.

10. Розрахуйте час половинної коагуляції, якщо за 28 с загальне число частинок ліофобної дисперсної системи зменшилося з $32,2 \cdot 10^{15}$ частинок/м³ до $14,2 \cdot 10^{15}$ частинок/м³. Скільки подвійних частинок виникне за цей час?

Відповідь: 22,1 с; $3,5 \cdot 10^{15}$ частинок.

11. Розрахуйте загальне число частинок і число первинних частинок гідрозолу золота при коагуляції електролітом до моменту часу $t = 150$ с, якщо початкове число частинок в 1 м^3 золю становить $1,93 \cdot 10^{14}$, константа швидкості швидкої коагуляції становить $0,2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Відповідь: $1,82 \cdot 10^{14}$ і $1,72 \cdot 10^{14}$ частинок.

12. Розрахуйте константу швидкості швидкої коагуляції суспензії каоліну у воді, якщо при 293 К число частинок в 1 м^3 зменшилося з $5,0 \cdot 10^{14}$ до $1,96 \cdot 10^{14}$ за 500 с.

Відповідь: $6,2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

13. Перевірте застосовність рівняння Смолуховського для опису даних з кінетики коагуляції суспензії бентонітової глини у воді при 298 К:

$t, \text{ с}$	335	545	630	795
$v_2 \cdot 10^{-14}, \text{ част./м}^3$	2,52	1,92	1,75	1,50

Початкове число частинок в 1 м^3 золю становить $5 \cdot 10^{14}$, в'язкість середовища $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Розрахуйте час половинної коагуляції і число частинок 2-го порядку до моменту часу $t = 800$ с.

Відповідь: 340 с; $3,12 \cdot 10^{13}$ частинок.

14. Користуючись рівнянням Смолуховського, розрахуйте число первинних та подвійних частинок, що утворилися через 20 с після початку коагуляції гідрозолу сірки. Дисперсність вихідного золю $0,05 \text{ нм}^{-1}$, концентрація $0,65 \text{ мг/л}$, в'язкість дисперсійного середовища при 295 К становить $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Густина частинок сірки $0,9 \text{ г/см}^3$.

Відповідь: $4,45 \cdot 10^{14}$; $4,2 \cdot 10^{14}$ частинок/м³.

15. У скільки разів зміниться поріг коагуляції золю As_2S_3 , якщо для коагуляції замість розчину $NaCl$ з концентрацією $0,5$ моль/л (його потрібно $1,2$ мл на 10 мл золю) використати розчин $MgCl_2$ концентрації $0,025$ моль/л (його потрібно $0,4$ мл на 10 мл золю)? Отримане значення зіставити з таким, що розраховано за теорією ДЛФО.

Відповідь: зменшиться в 56 разів; за теорією ДЛФО – у 64 рази.

16. Поріг коагуляції гідрозолу металевого золота, що викликається $NaCl$, дорівнює 24 ммоль/л, а K_2SO_4 – $11,5$ ммоль/л. Використовуючи правила Шульце–Гарді та Дерягіна–Ландау, визначте знак заряду золю і розрахуйте значення порога коагуляції для наступних електролітів: $CaCl_2$, $MgCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$.

Відповідь: для $CaCl_2$ та $MgCl_2$: $\gamma = 0,37$ ммоль/л;

для $AlCl_3$: $\gamma = 0,032$ ммоль/л;

для $Al_2(SO_4)_3$: $\gamma = 0,016$ ммоль/л.

17. Значення порогів коагуляції деякого гідрозолу різними електролітами становлять: $LiCl$ – 58 ммоль/л, K_2SO_4 – 33 ммоль/л, $Al_2(SO_4)_3$ – $0,0425$ ммоль/л. Який знак має заряд гранул? Відповідь підтвердити розрахунками.

Відповідь: негативний.

18. Розрахуйте значення енергії притягання для плоскопаралельних пластин у водному середовищі, що знаходяться на відстані одна від одної а) 5 нм; б) 100 нм. Прийміть, що константа молекулярних сил Гамакера становить $2 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Відповідь: $-2,12 \cdot 10^{-5}$; $-5,30 \cdot 10^{-8}$ Дж·м⁻²;

19. Розрахуйте, у скільки разів зміниться енергія притягання сферичних частинок полістиролу, що перебувають у водному середовищі, при зміні відстані між поверхнями частинок від 2 до 20 нм. Радіус частинок становить 50 нм.

Відповідь: зменшиться у 10 разів.

20. Розрахуйте значення енергії електростатичного відштовхування двох товстих плоскопаралельних пластин у водному розчині KCl з концентрацією $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 300 К, якщо відстань між поверхнями дорівнює 5 нм, потенціал $\phi_8 = 0,02$ В, а діелектрична проникність середовища $77,8$.

Відповідь: $3,88 \cdot 10^{-5}$ Дж·м⁻².

21. Як і в скільки разів зміниться енергія електростатичного відштовхування сферичних частинок діоксиду кремнію діаметром 20 нм,

що знаходяться у водному розчині NaCl, якщо концентрація електроліту в розчині зміниться від $c_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ до $c_2 = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Потенціал шару Штерна $\phi_s = 40$ мВ, температура розчину 293 К, відстань між поверхніями частинок становить 1 нм, діелектрична проникність середовища 80,1.

Відповідь: знизиться в 1,57 разів.

22. Розрахуйте значення сумарної енергії взаємодії двох плоскопаралельних пластин, що знаходяться у водному розчині одно-одновалентного електроліту з концентрацією $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л на відстані 10 нм, якщо значення потенціалу $\phi_s = 0,02$ В, константа Гамакера $A^* = 5 \cdot 10^{-20}$ Дж, температура розчину 273 К, діелектрична проникність середовища дорівнює 87,8.

Відповідь: $9,60 \cdot 10^{-6}$ Дж·м⁻².

23. Розрахуйте значення енергії взаємодії двох плоскопаралельних пластин, що занурені у водний розчин NaCl з концентрацією 10 ммоль/л, за умови, що відстань між пластинами становить 20 нм, потенціал $\phi_s = 30$ мВ, діелектрична проникність середовища при 298 К становить 78,2, константа Гамакера A^* дорівнює $2 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Відповідь: $-7,62 \cdot 10^{-7}$ Дж·м⁻².

24. Розрахуйте значення енергії електростатичного відштовхування двох плоскопаралельних пластин у водному розчині KI з концентрацією 1 ммоль/л при відстані між поверхніями 5 нм. Потенціал $\phi_s = 30$ мВ, діелектрична проникність середовища при 293 К дорівнює 80,1.

Відповідь: $7,89 \cdot 10^{-5}$ Дж·м⁻².

25. Розрахуйте значення енергії взаємодії двох плоскопаралельних пластин у водному розчині одно-одновалентного електроліту, виходячи з наступних даних: потенціал $\phi_s = 1 \cdot 10^{-2}$ В, концентрація електроліту 1 ммоль/л; константа Гамакера A^* дорівнює $1,25 \cdot 10^{-20}$ Дж; відстань між поверхніями пластин 5 нм, діелектрична проникність середовища при 293 К становить 80,1.

Відповідь: $-4,5 \cdot 10^{-6}$ Дж·м⁻².

26. Розрахуйте значення енергії взаємодії сферичних частинок суспензії Al₂O₃ з радіусом 10^{-6} м у водному розчині KCl з концентрацією 0,7 моль/м³ при температурі 293 К, якщо відстань між поверхніями частинок $h = 5$ нм, константа Гамакера $A^* = 0,5 \cdot 10^{-19}$ Дж, потенціал шару Штерна $\phi_s = 0,02$ В. Як зміниться характер взаємодії (агрегативна стійкість), якщо відстань h збільшиться до 40 нм?

Відповідь: $5,6 \cdot 10^{-20}$ Дж; $-4,98 \cdot 10^{-20}$ Дж.

27. Визначте енергію взаємодії сферичних частинок суспензії CaCO_3 з метанольному розчині CaCl_2 з концентрацією $0,1$ моль/м³, якщо потенціал шару Штерна дорівнює $0,015$ В, радіус частинок $2 \cdot 10^{-6}$ м, відстань між поверхнями частинок 2 нм, діелектрична проникність середовища при 298 К дорівнює $32,63$, константа Гамакера $A^* = 0,9 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Відповідь: $-2,54 \cdot 10^{-19}$ Дж.

28. Розрахуйте енергію взаємодії сферичних частинок суспензії PbCO_3 з дисперсністю $5 \cdot 10^5$ м⁻¹, що містяться в розчині ZnSO_4 у пропанолі, якщо концентрація електроліту $0,2$ ммоль/л, а потенціал шару Штерна становить $0,02$ В. Прийняти, що відстань між поверхнями частинок становить 10 нм, діелектрична проникність середовища при 293 К дорівнює $20,78$; константа Гамакера $A^* = 1,2 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Відповідь: $-3,07 \cdot 10^{-20}$ Дж.

До теми 10 „Структурно-механічні властивості дисперсних систем і розчинів високомолекулярних сполук”

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

1. Розрахуйте товщину гідратних оболонок частинок золю Co_2O_3 з масовою часткою $\omega = 10,5\%$, якщо в'язкість золю дорівнює $1,15 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Прийняти, що густина дисперсної фази золю становить $3,5$ г/см³, а густина і в'язкість середовища відповідно дорівнюють 1 г/см³ і $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Частинки золю мають сферичну форму, їх радіус $r = 5 \cdot 10^{-7}$ м.

Розв'язання. Залежність в'язкості даного золю від концентрації дисперсної фази описується рівнянням Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha \cdot \varphi),$$

де η і η_0 – відповідно в'язкість золю і дисперсійного середовища; α – коефіцієнт форми (для сферичних частинок $\alpha = 2,5$); φ – концентрація дисперсної фази (з урахуванням гідратації) в об'ємних частках.

Тоді об'ємна частка дисперсної фази з гідратними оболонками дорівнює:

$$\varphi = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \alpha} = \frac{(1,15 - 1) \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5} = 0,060.$$

Об'ємна частка дисперсної фази без гідратних оболонок φ' складає:

$$\varphi' = \frac{\omega / \rho_{\text{CO}_2\text{O}_3}}{\omega / \rho_{\text{CO}_2\text{O}_3} + (100 - \omega) / \rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10,5/3,5}{10,5/3,5 + 89,5/1} = 0,0324.$$

Об'єм частинки без гідратної оболонки дорівнює $\frac{4}{3}\pi r^3$,

а з урахуванням гідратної оболонки $\frac{4}{3}\pi(r + \delta)^3$, де δ – товщина гідратної оболонки. Нехай в одиниці об'єму дисперсної фази міститься n частинок, тоді співвідношення між φ і φ' становить:

$$\varphi / \varphi' = \frac{n \cdot \frac{4}{3}\pi(r + \delta)^3}{n \cdot \frac{4}{3}\pi r^3} = (1 + \delta/r)^3.$$

Звідси знаходимо величину δ :

$$\delta = r \cdot [(\varphi / \varphi')^{1/3} - 1] = 5 \cdot 10^{-7} [(0,060/0,0324)^{1/3} - 1] = 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

2. Розрахуйте швидкість розвитку деформації в ньютонівській рідині з в'язкістю $2 \cdot 10^{-3}$ Па·с при напруженні зсуву 12 Н·м^{-2} .

Розв'язання. Для ньютонівських рідин згідно із законом Ньютона між напруженням зсуву і швидкістю розвитку деформації (швидкістю течії) виконується співвідношення:

$$P = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \gamma',$$

де P – напруження зсуву; γ і γ' – відповідно деформація і швидкість деформації.

$$\text{Звідки: } \gamma' = P / \eta = \frac{12}{2 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}.$$

3. Визначте час витікання 5 мл ньютонівської рідини з в'язкістю $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с у капілярному віскозиметрі з капіляром довжиною 10 см і діаметром 0,82 мм, якщо різниця тиску на кінцях капіляра становить 200 Н·м^{-2} .

Розв'язання. В'язкість рідини при вимірюваннях за допомогою капілярного віскозиметра розраховують за рівнянням Пуазейля:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta l},$$

де V – об'єм рідини, що витікає з капіляра радіусом r і довжиною l за час t , Δp – різниця тиску на кінцях капіляра; η – в'язкість рідини.

$$\text{Звідки: } t = \frac{8 \eta V}{\pi r^4 \Delta p} = \frac{8 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 5 \cdot 10^{-6}}{3,14 \cdot (0,41 \cdot 10^{-3})^4 \cdot 200} = 338 \text{ с.}$$

4. При дослідженні кінетики набухання полімеру в толуолі за допомогою приладу ЛДУ встановлено, що через 1 год спостережень маса зразка збільшується вдвічі, а через 3 год спостережень рівень рідини в приладі перестає змінюватися, причому маса зразка збільшується в три рази. Розрахуйте константу швидкості набухання досліджуваної ВМС у толуолі. У скільки разів збільшилась маса зразка через 30 хв спостережень.

Розв'язання. Позначимо масу сухого зразка ВМС – m_0 , тоді через 1 годину набухання його маса $2m_0$, а через 3 год спостережень зразок досягне граничного ступеня набухання, а його маса, відповідно, $m_{\max} = 3m_0$. Маса зразка через 30 хв спостережень збільшиться в x разів і стане xm_0 . Константу швидкості процесу набрякання розраховують за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t},$$

де α_t – ступінь набухання за час t , α_{\max} – граничний ступінь набухання.

Ступінь набухання полімеру α визначають як відношення маси поглиненої рідини Δm до маси полімеру m_0 :

$$\alpha = \frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m_t - m_0}{m_0},$$

де m_t – маса полімеру на момент часу t .

Таким чином, ступінь набухання зразка для кожного із зазначених в умові інтервалів часу складає:

$$\alpha_{30} = \frac{xm_0 - m_0}{m_0} = x - 1; \quad \alpha_{60} = \frac{2m_0 - m_0}{m_0} = 1; \quad \alpha_{\max} = \frac{3m_0 - m_0}{m_0} = 2.$$

Підстановка значень α_{60} і α_{\max} у рівнянні для константи швидкості набухання дає:

$$k = \frac{1}{60} \ln \frac{2}{2-1} = 0,0115 \text{ хв}^{-1}.$$

Відповідно для $t=30$ хв

$$0,0115 = \frac{1}{30} \ln \frac{2}{2-(x-1)}, \text{ звідки } x=1,58 \text{ разів.}$$

5. Розрахуйте молекулярну масу поліметилметакрилату, якщо характеристична в'язкість його розчину в хлороформі при 293 К складає $0,86 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$. Молярні маси двох ВМС, що належать до того ж гомологічного ряду, та значення характеристичної в'язкості їх розчинів у хлороформі при 293 К дорівнюють відповідно: $M_1 = 50000$; $M_2 = 500000$; $[\eta_1] = 0,349 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$; $[\eta_2] = 2,308 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$.

Розв'язання. Молекулярна маса полімеру може бути розрахована за рівнянням Марка–Куна–Хаувінка:

$$[\eta] = kM^a,$$

де k і a – постійні для даного гомологічного ряду і розчинника.

Постійні k і a знаходимо, використовуючи дані визначення молекулярних мас двох ВМС. Рівняння Марка–Куна–Хаувінка в логарифмічній формі має вигляд:

$$\lg[\eta] = \lg k + a \lg M.$$

Відповідно:

$$\lg[0,349] = \lg k + a \lg 50000.$$

$$\lg[2,308] = \lg k + a \lg 500000.$$

Із спільного рішення двох рівнянь знаходимо $k = 4,9 \cdot 10^{-5}$; $a = 0,82$.

Тоді

$$\lg[0,860] = \lg 4,9 \cdot 10^{-5} + 0,82 \lg M.$$

Звідки $M = 150000$.

6. Визначте молекулярну масу ВМС за даними визначення осмотичного тиску розчину полімеру при 273 К, що наведено у таблиці:

$c, \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	1	2	4	8	12	16	20
$\pi, \text{ Па}$	45	100	240	640	1200	1920	2800

Розв'язання. Концентраційну залежність осмотичного тиску можна представити у лінійній формі:

$$\pi/c = \frac{RT}{M} + A_2 \cdot c,$$

де A_2 – другий віріальний коефіцієнт, що є мірою спорідненості між ВМС і розчинником, c – масова концентрація розчину ВМС у $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

При нескінченному розведенні $A_2 \rightarrow 0$, відповідно

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \left[\frac{\pi}{c} \right] = \frac{RT}{M}$$

Для визначення молекулярної маси будують залежність у координатах $\frac{\pi}{c} = f(c)$,

$c, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	1	2	4	8	12	16	20
$\pi/c, \text{м}^2\cdot\text{с}^{-2}$	45	50	60	80	100	120	140

екстраполяцією до $c = 0$ визначають величину $\left[\frac{\pi}{c} \right]$, яка відповідає відрітку, що відсікається на вісі ординат.

Для даної умови $\left[\frac{\pi}{c} \right] = 40 \text{ м}^2\cdot\text{с}^{-2}$, звідки $M = \frac{8,314 \cdot 293}{40} = 60,90 \text{ кг}$ або 60900 вуглецевих одиниць.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Визначте в'язкість золю AgI з масовою часткою дисперсної фази 10 %, приймаючи, що частинки золю мають сферичну форму, густина AgI дорівнює $6,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, а густина і в'язкість дисперсійного середовища складають $1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ і $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, відповідно.

Відповідь: $1,045 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

2. Визначте концентрацію (у мас. частках) дисперсної фази золю Al_2O_3 , частинки якого мають сферичну форму, якщо в'язкість золю дорівнює $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, густина Al_2O_3 складає $4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. В'язкість і густина дисперсійного середовища відповідно складають $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ і $1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Відповідь: 0,075.

3. Розрахуйте концентрацію (у мас. частках) гідрозолю SiO_2 , частинки якого мають сферичну форму, їх густина складає $2,7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, якщо відомо, що в'язкість золю на 10 % більша за в'язкість дисперсійного середовища, густина середовища $1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Відповідь: 0,10.

4. Розрахуйте товщину гідратних оболонок частинок золю SiO_2 якщо в'язкість золю з вмістом діоксиду кремнію 15 % (мас.) складає

$1,3 \cdot 10^{-3}$ Па·с, діаметр сферичних частинок діоксиду кремнію складає 16 нм. Густина частинок дисперсної фази і середовища відповідно дорівнюють $2,7$ і 1 г·см $^{-3}$, в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Відповідь: $2,0 \cdot 10^{-9}$ м.

5. Розрахуйте радіус гідратованої частинки золю, що містить 10^{16} частинок у 1 м 3 , якщо відомо, що в'язкість колоїдного розчину і середовища відповідно дорівнюють $1,125 \cdot 10^{-3}$ і $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а частинки мають сферичну форму.

Відповідь: $1 \cdot 10^{-6}$ м.

6. Розрахуйте радіус сферичних частинок золю з концентрацією 15 % (мас.), якщо його в'язкість складає $1,2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, густина частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно дорівнюють 3 г·см $^{-3}$ і 1 г·см $^{-3}$, в'язкість дисперсійного середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Прийняти, що товщина гідратних оболонок складає 2 нм.

Відповідь: $1,5 \cdot 10^{-8}$ м.

7. Розрахуйте кількість частинок дисперсної фази в 1 м 3 золю з дисперсністю $0,005$ нм $^{-1}$ за умови, що частинки мають сферичну форму, а в'язкість золю і середовища відповідно складають $1,005 \cdot 10^{-3}$ і $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с (гідратацію не враховувати).

Відповідь: $4,8 \cdot 10^{17}$ частинок у 1 м 3 .

8. У результаті реологічних досліджень встановлено, що золь Al_2O_3 з масовою часткою 12 % і дисперсністю частинок $5 \cdot 10^7$ м $^{-1}$ є ньютонівською рідиною з в'язкістю $1,18 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Розрахуйте товщину гідратних оболонок золю, якщо густина частинок дисперсної фази дорівнює 4 г·см $^{-3}$, густина і в'язкість дисперсійного середовища відповідно складають 1 г·см $^{-3}$ і $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, форма частинок сферична.

Відповідь: $2,97 \cdot 10^{-9}$ м.

9. Визначте кількість гідратованих частинок дисперсної фази в 1 м 3 золю, діаметр яких складає 200 нм, якщо відомо, що частинки мають сферичну форму, а в'язкість золю і середовища відповідно дорівнюють $1,015 \cdot 10^{-3}$ і $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Відповідь: $1,4 \cdot 10^{18}$ частинок.

10. Розрахуйте радіус міцел ПАР у водному середовищі за наступними даними: коефіцієнт дифузії міцел при 313 К дорівнює $0,69 \cdot 10^{-11}$ м 2 ·с $^{-1}$, форма частинок сферична. Визначте в'язкість цього міцелярного розчину, якщо в 1 м 3 міститься $1 \cdot 10^{20}$ частинок. Прийняти, що в'язкість середовища дорівнює $8 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

Відповідь: $4,15 \cdot 10^{-8}$ м; $8,6 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

11. Розрахуйте в'язкість колоїдного розчину ПАР у водному середовищі, об'ємна частка дисперсної фази в якому складає 0,5, якщо при дії на нього напруження зсуву $18 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ швидкість розвитку деформації γ' складає $5,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Визначте значення коефіцієнта форми частинок α у рівнянні Ейнштейна. Прийняти, що в'язкість середовища складає $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Відповідь: $3,27 \cdot 10^{-3}$ Па·с; 4,5.

12. Розрахуйте, яка швидкість розвитку деформації в ньютонівській рідині при напруженні зсуву $10 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, якщо в'язкість рідини дорівнює $1,62 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Відповідь: $6,2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

13. Яким повинно бути напруження зсуву, якщо при в'язкості ньютонівської рідини $3 \cdot 10^{-3}$ Па·с швидкість розвитку деформації складає $4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Відповідь: $12 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

14. Розрахуйте швидкість розвитку деформації, якщо до водного розчину колоїдної ПАР з об'ємною часткою дисперсної фази 0,45 прикладено напруження зсуву $20 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$. Прийняти, що коефіцієнт форми частинок дорівнює 4, а в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Відповідь: $7,14 \cdot 10^3 \text{ с}$.

15. Визначте діаметр перетину капілярного віскозиметра з довжиною капіляра 5 см, якщо 3 мл ньютонівської рідини з в'язкістю $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с протікають через нього за 8 хвилин під тиском $200 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

Відповідь: 0,5 мм.

16. Визначте в'язкість машинного масла, якщо через капіляр довжиною 6 см і діаметром 1 мм воно протікає зі швидкістю $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1}$ під тиском 100 Па.

Відповідь: $2 \cdot 10^{-2}$ Па·с.

17. Визначте, якою повинна бути різниця тиску на кінцях капіляра, щоб 1,5 мл ньютонівської рідини з в'язкістю $1,16 \cdot 10^{-3}$ Па·с протікали через капіляр довжиною 5 см і діаметром 0,72 мм за 120 с.

Відповідь: 110 Па.

18. Визначте час витікання 1 мл ньютонівської рідини в капілярному віскозиметрі за наступних умов: в'язкість рідини

$1,02 \cdot 10^{-3}$ Па·с; діаметр капіляра 0,56 мм, довжина капіляра 7 см, різниця тиску на кінцях капіляра $150 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

Відповідь: 197 с.

19. Розрахуйте, за який час зразок полімеру масою 2 г у процесі набухання поглинає 1 г розчинника, якщо константа швидкості набухання даної ВМС складає $0,01 \text{ хв}^{-1}$, а максимальний ступінь набухання $\alpha_{\text{max}} = 90 \%$.

Відповідь: 81 хв.

20. За 3 години спостережень полімер масою 4 г при 20°C поглинає 4 мл толуолу. Граничний ступінь набухання даної ВМС у толуолі при цій температурі складає 140 %. Визначте, за який час зразок поглинає вдвічі менший об'єм розчинника. Густина толуолу $0,86 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Відповідь: 69 хв.

21. Який об'єм розчинника з густиною $0,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ поглинає полімер масою 5 г через 1 год спостережень, якщо α_{max} в цьому розчиннику дорівнює 120 %, а константа швидкості набухання дорівнює $0,02 \text{ хв}^{-1}$?

Відповідь: 5,24 мл.

22. Визначте граничний ступінь набухання ВМС в органічному розчиннику, якщо константа швидкості набухання дорівнює $0,01 \text{ хв}^{-1}$, а за 1 годину спостережень маса полімеру збільшується в 2 рази. У скільки разів збільшується маса зразка при граничному набряканні в порівнянні з масою сухого зразка?

Відповідь: 221 %; у 3,2 рази.

23. Процес набухання полімеру в бензолі припинився через 4 години, коли маса полімеру збільшилася на 90 %. Який обсяг бензолу був поглинений полімером через 2 години після початку дослідів, якщо константа швидкості набухання даної ВМС у бензолі складає $0,015 \text{ хв}^{-1}$, маса сухого зразка 10 г, густина бензолу $0,88 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Відповідь: 8,52 мл.

24. Два однакових зразки каучуку масою по 10 г кожний поміщені в діетиловий ефір і ацетон. Константи швидкості набухання каучуку в діетиловому ефірі й ацетоні дорівнюють відповідно $0,013 \text{ хв}^{-1}$ і $0,0075 \text{ хв}^{-1}$, граничні ступені набухання в цих же розчинниках дорівнюють 3,58 і 1,22. Визначте, за який час зразок,

що міститься в ацетоні, поглинає таку ж масу розчинника, яку полімер, поміщений в ефір, поглинає за 30 хв.

Відповідь: 381 хв.

25. Характеристична в'язкість $[\eta]$ розчину полівінілацетату в ацетоні при 30 °С дорівнює 0,0526 м³/кг. Розрахуйте середню молекулярну масу полімеру. Постійні рівняння Марка-Куна-Хаувінка $k = 2,8 \cdot 10^{-5}$ і $a = 0.67$.

Відповідь: 70000.

26. Молекулярні маси двох ВМС, що належать до одного гомологічного ряду, було визначено на підставі вимірювання в'язкості їх розчинів в органічному розчиннику и склали відповідно 55000 і 80000, значення характеристичної в'язкості $[\eta]$ розчинів цих ВМС у тому самому розчиннику дорівнюють відповідно 0,587 м³·кг⁻¹ і 0,796 м³·кг⁻¹. Визначте постійні рівняння Марка-Куна-Хаувінка для даного гомологічного ряду і розчинника.

Відповідь: $k = 8,5 \cdot 10^{-5}$; $a = 0,81$.

27. Визначте молекулярну масу целюлози, якщо характеристична в'язкість $[\eta]$ мідноаміачного розчину целюлози дорівнює 0,90 м³·кг⁻¹, постійні рівняння Марка-Куна-Хаувінка $k = 8,5 \cdot 10^{-5}$, $a = 0,81$.

Відповідь: 93100.

28. Молекулярні маси двох зразків каучуку, що належать до одного гомологічного ряду, визначені віскозиметрическим методом, дорівнюють 80000 і 200000, значення характеристичної в'язкості $[\eta]$ розчинів цих ВМС у бензолі рівні відповідно 0,96 л·г⁻¹ і 1,78 л·г⁻¹. Визначте молекулярну масу каучуку, для якого в бензолі $[\eta] = 1,47$ л·г⁻¹.

Відповідь: 150000.

29. Розрахуйте молекулярну масу полістиролу, якщо характеристична в'язкість $[\eta]$ його розчину в бензолі при 293 К складає 0,739 л·г⁻¹, використовуючи дані для двох ВМС того ж гомологічного ряду: $M_1 = 50000$; $M_2 = 100000$; $[\eta_1] = 0,0366$ л·г⁻¹; $[\eta_2] = 0,570$ л·г⁻¹.

Відповідь: 150100.

30. Розрахуйте молекулярну масу поліметилметакрилату, якщо відомо, що приведений осмотичний тиск π/c його розчину

в хлороформі при нескінченному розведенні ($c \rightarrow 0$) складає $50,0 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ при температурі 298 К .

Відповідь: 49550.

31. Розрахуйте молекулярну масу ВМС за даними визначення осмотичного тиску розчинів полімеру при $30 \text{ }^\circ\text{C}$, що наведені у таблиці:

$c, \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	1	2	4	6	8	10
$\pi, \text{ Па}$	45	104	268	492	776	1160

Відповідь: 66300.

32. Білок плазми крові людини (альбумін) має молекулярну масу 69000. Розрахуйте осмотичний тиск розчину альбуміну при 37°C , що містить $20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ білка.

Відповідь: 747 Па.

33. Визначте молекулярну масу ВМС за даними визначення осмотичного тиску розчинів полімеру при 273 К , наведеними у таблиці:

$c \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	1	2	3	4	5	6	7
$\pi, \text{ Па}$	63	150	261	392	540	780	910

Відповідь: 45400.

34. Приведений осмотичний тиск π/c розчину бутадієнового каучуку в бензолі при нескінченному розведенні ($c \rightarrow 0$) складає $12,38 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ при температурі 298 К . Розрахуйте молекулярну масу ВМС.

Відповідь: 200000.

ДОДАТОК
Фізико-хімічні властивості води

$t, ^\circ\text{C}$	Густина $\rho, \text{г/см}^3$	В'язкість $\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	Поверхневий натяг $\sigma, \text{мДж/м}^2$	Діелектри- чна проник- ність ϵ
0	0,99984	1,729	75,62	87,74
5	0,99996	1,518	74,90	85,76
10	0,99970	1,307	74,20	83,83
11	0,99960	1,271	74,07	-
12	0,99949	1,236	73,92	-
13	0,99937	1,203	73,78	-
14	0,99924	1,171	73,64	-
15	0,99910	1,140	73,48	81,94
16	0,99894	1,111	73,34	-
17	0,99877	1,083	73,20	-
18	0,99859	1,056	73,05	-
19	0,99840	1,029	72,89	-
20	0,99820	1,005	72,75	80,10
21	0,99799	0,981	72,60	-
22	0,99777	0,958	72,44	-
23	0,99756	0,936	72,28	-
24	0,99729	0,914	72,12	-
25	0,99704	0,894	71,96	78,30
26	0,99678	0,874	71,80	-
27	0,99651	0,854	71,64	-
28	0,99623	0,836	71,47	-
29	0,99594	0,818	71,31	-
30	0,99564	0,801	71,15	76,55

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Основна література

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 462 с.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
3. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
4. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 352 с.
5. Шелудко А. Коллоидная химия: Пер. с болг. – М.: Мир, 1984. – 320 с.
6. Усков И. А., Еременко Б. В., Пелишенко С. С., Нижник В. В. Коллоидная химия. – К.: Вища школа, 1988. – 167 с.
7. Захарченко В. Н. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1989. – 238 с.
8. Красовский И. В., Вайль Е. И., Безуглый В. Д. Физическая и коллоидная химия. – К.: Вища школа, 1983. – 352 с.
9. Колоїдна хімія / За ред. В. В. Манка. – К.: Вища школа, 1999. – 238 с.
10. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 215 с.
11. Кленин В. И. Практикум по коллоидной химии. – М.: Соль, 1996. – 56 с.

Додаткова література

1. Коллоидная химия и химия высокомолекулярных соединений: Метод. указания / Сост.: В. Н. Измайлова, В. С. Пшежецкий. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 48 с.
2. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах: Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
3. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах: Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
4. Химическая энциклопедия. – М.: Советская Энциклопедия; Большая Российская Энциклопедия, 1988-1998. –Т.1-5.
5. Киселев А. В. Поверхностные явления и адсорбция // Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Госхимиздат, 1963. –Т.1. – 624 с.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
7. Капиллярная химия / Под ред. К. Тамару: Пер. с японск. – М.: Мир, 1983. – 272 с.
8. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
9. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
10. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем: Пер. с нем. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.
11. Курський М. Д., Кучеренко С. М. Біомембранологія. – К.: Вища школа, 1993. – 260 с.
12. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина и др. – Л.: Химия, 1964. – 332 с.
13. Практикум по коллоидной химии / В. И. Баранова, Е. Е. Бибик, Н. М. Кожевникова и др. – М.: Высшая школа, 1983. – 216 с.
14. Філіпенко Т. А., Поліщук Т. Б., Ніколаєвський А. М. Збірник задач з колоїдної хімії. – Донецьк: Вид-во ДонНУ, 2001. – 86 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Адгезії робота	21
Адгезія	20
Адсорбат	32
Адсорбент	32
Адсорбтив	32
Адсорбції селективність	33
Адсорбції швидкість	34
Адсорбційна рівновага	33
Адсорбційний потенціал	40
Адсорбційний потенціал іона	128, 193
Адсорбційний шар Штерна	74, 125, 193
Адсорбція	32
Адсорбція газів і пари	37, 41, 43
Адсорбція гідролітична	141
Адсорбція мономолекулярна	37
Адсорбція обмінна	140
Адсорбція полімолекулярна	40
Адсорбція специфічна	128
Адсорбція фізична	33
Адсорбція хімічна	33
Адсорбції ізотерма	36, 38
Аерозолі	59
Аніоніти	141
Білки	160
Броунівський рух	108
Високомолекулярні сполуки	155
В'язкість дисперсних систем	214
В'язкість розчинів ВМС	215
В'язкість питома	215
В'язкість приведена	216
В'язкість характеристична	216
Гелі	62, 170, 207
Гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ)	78, 166
Детергенти	153, 172
Дзета-потенціал	132
Диспергування	67
Дисперсійне середовище	57
Дисперсійний аналіз	60
Дисперсна фаза	57
Дисперсних систем класифікація	56

Дисперсні системи	8
Дисперсності ступінь	8
Драглі	62, 224, 207
Електрокінетичний потенціал	132
Електроосмос	131
Електронна мікроскопія	103
Електрофорез	130
Емульсії	59, 76, 110
Емульсії газові	59, 79
Емульсії обернення	77
Емульсії Пікерінга	78
Емульсійна полімеризація	171
Ефект Дорна	131
ЕфектКвінке	131
Ефект поліелектролітний	217
Ефект Ребіндера	67
Ефект Тіндела	87
Ефект Томсона–Кельвіна	187
Закон Бугера–Ламберта–Бера	86
Закон Ейнштейна–Смолуховського	109
Закон Ньютона	214
Змочування	20
Змочування кут	22
Золі	59
Ізоелектрична точка	123, 161, 217
Іонітів обмінна ємність	145
Іоніти	141
Капілярна конденсація	43
Капілярний тиск	16
Капілярні явища	16, 18, 19
Катіоніти	141
Коагуляції поріг	188, 200
Коагуляція золів	185
Коагуляція золів електролітами	65, 188, 192, 201
Коагуляція швидка	189
Когезії робота	20
Когезія	20
Коефіцієнт іонного обміну	143
Коефіцієнт розтікання	25
Колоїдний захист	204
Конденсація фізична	71
Конденсація хімічна	69

Константа адсорбційної рівноваги	38, 129, 193
Константа іонного обміну	143
Константа Гамакера	197
Константа седиментації	111
Контракція	221
Крайовий кут	22
Ліотропні ряди	144, 193
Ліофільні системи	63, 152
Ліофільність	11
Ліофобні системи	63, 65
Ліофобність	11
Ліпофільність	11
Ліпофобність	11
Мембрани біологічні	176
Миоча дія	172
Мікроемульсії	171, 180
Мицели будова	73, 129, 166, 191
Мицели обернені	179
Мицелоутворення критична концентрація	153, 162, 169
Мицеллярний каталіз	171
Молекулярні колоїди	65
Мутність	86
Мутності спектр	98
Набування ВМС	220
Нефелометрія	94
Олеофільність	11
Олеофобність	11
Опалесценція	87
Пептизація	69, 206
Перезарядження поверхні	134
Періодичні колоїдні структури	199
Піни	79
Поліелектроліти	159, 217
Поверхнева активність	45
Поверхнева енергія	14
Поверхнева плівка	17, 49
Поверхневий натяг	9, 10, 14, 64
Поверхнево-активні речовини	45, 152, 162, 172
Поверхні кривизна	9
Поверхня гідрофільна	23
Поверхня гідрофобна	23
Поверхня питома	8

Поглинання світла	85
Подвійний електричний шар	122, 129, 191, 199
Потенціалвизначаючі іони	73, 123
Потенціал електричний шару Штерна	193, 199
Потенціал електрокінетичний	132
Потенціал мембранний	177
Потенціал седиментації	131
Потенціал течії	131
Потенціал Штерна	128, 193
Правило Антонова	16
Правило Дюкло–Траубе	46
Правило Ейлерса–Корфа	200
Правило зрівнювання полярності	34
Правило Коена	125
Правило осаду Вольфганга Освальда	207
Правило Панета–Фаянса–Гана	73, 124
Правило Шульце–Гарді	191
Реопексія	213
Рівновага адсорбційна	33
Рівновага дифузійно-седиментаційна	112
Рівновагаіонообмінна	143
Рівняння адсорбції Гіббса	36
Рівняння Ангстрема	98
Рівняння Генрі	36
Рівняння Гіббса	14
Рівняння Гіббса–Гельмгольца	15
Рівняння Гіббса для міжфазного шару	35
Рівняння Гельмгольца–Смолуховського	132
Рівняння Дюпре	21
Рівняння Ейнштейна	215
Рівняння Ленгмюра	38, 129, 193
Рівняння Нікольського	143
Рівняння Одена	115
Рівняння Пуазейля	219
Рівняння Ребіндера–Щукіна	154
Рівняння Релея	90
Рівняння Смолуховського	189
Рівняння стану поверхневого шару	49
Рівняння Фройндліха	37
Рівняння Хагінса	216
Рівняння Хеллера	94
Рівняння Шишковського	46

Рівняння Юнга	22
Розсіяння світла	86
Розтікання	21, 24
Розтікання коефіцієнт	25
Седиментаційний аналіз дисперсності	113
Седиментація	110
Седиментація зворотня	110
Синерезис	225
Солубілізація	170
Сорбція	142
Стійкість агрегативна	185, 187
Стійкість кінетична	112, 186
Стійкість термодинамічна	112
Стійкість фазова	187
Структурутворення коагуляційне	213
Структурутворення конденсаційно-кристалізаційне	213
Суспензії	59, 110, 118
Теорія Ленгмюра	37
Теорія БЕТ	41
Теорія Веймарна	72
Теорія Гельмгольца–Перрена	126
Теорія Гуї–Чепмена	126
Теорія ДЛФО	69, 194
Теорія Поляні	40
Теорія Релея	90
Теорія Штерна	128
Тиксотропія	208, 213
Тиск двомірний	49
Тиск розклиновальний	195
Точка Крафта	166
Турбідиметрія	98
Ультрамiкроскопія	94
Флокуляція	205
Флотація масляна	27
Флотація пінна	27
Флотація плівкова	27
Формула Гіббса–Оствальда–Фройндліха	187
Формула Лапласа	17
Формула Лапласа барометрична	112
Формула Томсона–Кельвіна	30
Фосфоліпідів бішари	176
Хемісорбція	33

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Мчедлов-Петросян Микола Отарович

Лебідь Валентин Ілліч

Глазкова Олена Миколаївна

Сльцов Сергій Віталійович

Дубина Олександр Михайлович

Папченко Валентина Григорівна

ОСНОВИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

ФІЗИКО-ХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ І ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

Редактор Агаркова І. Ю.

Коректор Пляхоніна О. В.

Комп'ютерна верстка Аксьонова Н. В.

Макет обкладинки Дончик І. М.

Підписано до друку 13.10.04. Формат 60x84/16.

Умов. друк. арк. 17.44. Обл. вид. арк. 18.75.

Папір офсетний. Друк ризографічний.

Наклад 300 прим. Ціна договірна.

14-04

61077, Харків, майдан Свободи, 4,

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,

Організаційно-видавничий відділ НМЦ

Надруковано ПП Азамаєв В. Р.

61144, м. Харків, вул. Героїв праці, 17