

Міністерство освіти і науки України  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"  
Інститут хімічних технологій та фармацевтики

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ  
з курсу  
**"Колоїдна хімія"**  
для здобувачів вищої освіти за спеціальністю  
161 – Хімічні технології та інженерія

Затверджено на засіданні кафедри ХТ  
Протокол № 10 від 27.04.2023 р.

Одеса: ОП, 2023

Конспект лекцій з курсу " Колоїдна хімія " для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / Уклад.: Г.М. Гордійчук, Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, Н.Н. Муратов; Національний університет "Одеська політехніка". – Одеса, 2023. – 97 с.

Укладачі: Гордійчук Г.М., к.т.н., доцент,  
Іванченко Л.В., к.т.н., доцент,  
Кожухар В.Я., д.т.н., професор,  
Муратов Н.Н., к.х.н., доцент

*Г.М. Гордійчук, Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, Н.Н. Муратов.* **Конспект лекцій з курсу "Колоїдна хімія"**. У конспекті лекцій викладено фізико-хімічні основи колоїдної хімії – науки про поверхневі явища та дисперсні системи. Детально розглядаються способи отримання дисперсних систем, питання їх стійкості та фізичні властивості ліофобних золів та ліофільних колоїдів. Значну увагу приділено опису мікрогетерогенних систем: емульсій, пін, суспензій, аерозолів, порошків, що зустрічаються у природі та широко застосовуються у різних галузях науки та промисловості. У конспекті також розглянуто основні питання будови та властивостей ВМС. Методичні вказівки призначено для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
1 ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ .....	5
1.1 Головні ознаки об'єктів колоїдної хімії.....	5
1.2 Класифікація дисперсних систем .....	6
1.3 Методи отримання колоїдних систем (золів).....	9
1.4 Очищення і концентрування колоїдних розчинів .....	11
1.5 Теорія мембранної рівноваги (рівновага Діббана).....	13
Контрольні запитання .....	14
2 ТЕРМОДИНАМІКА І БУДОВА ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ .....	15
2.1 Поверхневий натяг .....	15
2.2 Класифікація речовин за здатністю впливати на поверхневий натяг .....	16
2.3 Методи експериментального визначення поверхневого натягу.....	17
2.4 Термодинаміка поверхневих явищ .....	17
Контрольні запитання .....	18
3 ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АДСОРБЦІЇ .....	19
3.1 Основні поняття та визначення.....	19
3.2 Енергетичні характеристики адсорбції .....	20
3.2.1 Робота адсорбції .....	20
3.2.2 Теплота адсорбції .....	20
3.3 Фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса .....	20
3.4 Аналіз рівняння Гіббса .....	21
3.5 Ізотерми поверхневого натягу .....	22
3.6 Правило Дюкло-Траубе .....	23
3.7 Отримання ізотерми адсорбції.....	23
3.8 Види ізотерм адсорбції .....	24
3.9 Залежність адсорбції ПАР від температури .....	25
3.10 Графічна залежність адсорбції від різних параметрів .....	25
Контрольні запитання .....	26
4 ТЕОРІЇ АДСОРБЦІЇ .....	26
4.1 Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра .	26
4.2 Емпіричне рівняння адсорбції Фрейндліха .....	28

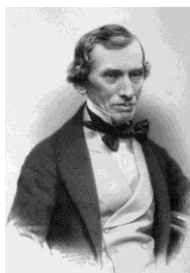
4.3 Рівняння Шишковського .....	29
4.4 Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ. Рівняння ізотерми адсорбції БЕТ.....	29
4.5 Потенційна теорія Полянї.....	31
Контрольні запитання .....	31
5 КАПЛЛЯРНА КОНДЕНСАЦІЯ.....	32
Контрольні запитання .....	33
6 МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ З РОЗЧИНІВ .....	34
Контрольні запитання .....	35
7 ЙОННА АДСОРБЦІЯ З РОЗЧИНІВ .....	35
Контрольні запитання .....	38
8 АДСОРБЦІЙНЕ ЗНИЖЕННЯ МІЦНОСТІ (ЕФЕКТ РЕБІНДЕРА) .....	38
Контрольні запитання .....	39
9 АДГЕЗІЯ, ЗМОЧУВАННЯ.....	39
9.1 Когезія та адгезія .....	39
9.2 Змочування та розтікання.....	41
9.3 Модифікація властивостей поверхні за допомогою ПАР .....	42
9.4 Флотаційне розділення сумішей твердих дрібних частинок .....	43
9.5 Механізм миючої дії ПАР .....	44
Контрольні запитання .....	45
10 ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ .....	45
10.1 Причини виникнення електричного заряду на поверхні дисперсних частинок .....	46
10.2 Теорії будови подвійного електричного шару .....	46
10.2.1 Теорія Гельмгольца – Перрена.....	46
10.2.2 Теорія Гуї – Чепмена.....	47
10.2.3 Теорія Штерна .....	47
10.3 Формула міцели.....	49
10.4 Електроосмос .....	50
10.5 Електрофорез .....	51
Контрольні запитання .....	51
11 СТІЙКІСТЬ ТА КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ .....	52
11.1 Чинники стійкості дисперсних систем.....	52
11.2 Теорія стійкості та коагуляції дисперсних систем ДЛФО .....	53
11.3 Коагуляція. Поріг коагуляції.....	55
11.4 Закономірність коагуляції гідрозолів електролітами. Види коагуляції.....	56
11.5 Кінетика швидкої коагуляції.....	57
11.6 Захист колоїдних систем від коагуляції.....	58
Контрольні запитання .....	58
12 МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ.....	59
12.1 Броунівський рух.....	59
12.2 Дифузія.....	60
12.3 Осмотичний тиск.....	60
12.4 Седиментаційна стійкість.....	62
Контрольні запитання .....	63
13 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	63
13.1 Особливості оптичних властивостей дисперсних систем.....	63
13.2 Абсорбція (поглинання) світла та фарбування колоїдних систем .....	65
13.3 Оптичні методи дослідження колоїдних систем.....	66
Контрольні запитання .....	68
14 РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ .....	69
14.1 Ідеальні реологічні моделі.....	69
14.2 Моделі реологічних властивостей реальних тіл .....	70
14.3 Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями.....	73

14.4 В'язкість вільнодисперсних систем .....	74
14.5 В'язкість зв'язнодисперсних систем .....	75
Контрольні запитання .....	76
15 КОЛОЇДНІ ПАР .....	77
Контрольні запитання .....	80
16 ГРУБОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ .....	80
16.1 Емульсії .....	80
16.2 Піни .....	83
16.3 Аерозолі .....	85
16.4 Суспензії .....	86
16.5 Порошки .....	87
Контрольні запитання .....	87
17 ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ (ВМС) .....	88
17.1 Загальна характеристика ВМС .....	88
17.2 Набухання полімерів .....	90
17.3 Білки .....	93
17.3.1 Загальна характеристика .....	93
17.3.2 Білки як колоїдні розчини .....	93
17.3.3 В'язкість розчинів ВМС .....	95
Контрольні запитання .....	96
ЛІТЕРАТУРА .....	97
ВІДЕО ІЗ YOU TUBE .....	97

## ВСТУП

**Колоїдна хімія** – це наука, яка вивчає шляхи отримання та властивості дисперсних систем, а так само явища, що проходять на поверхні розділу фаз, вона є фізикохімією реальних тіл.

Колоїдна хімія (її сучасна назва «Поверхневі явища та дисперсні системи») – це розділ фізичної хімії, що виділився в окрему наукову дисципліну, об'єктом вивчення якого є дисперсні системи.



Т. Грэм  
(1805-1869)

Основоположником колоїдної хімії є шотландський хімік Томас Грем. У 1861 році Грем назвав колоїдами [*термін «колоїди», означає «клеєподібні» (від грецького «kola» – клей)*] досліджені ним речовини ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ , білки, гуміарабік, крохмаль, танін тощо). Ці речовини у разі виділення з розчинів утворювали не кристали, а аморфні осадки (у протилежність кристалоїдам, таким, як  $NaCl$  або сахароза, які легко кристалізуються в процесі насичення або випаровуванні, а потім знову легко розчиняються з утворенням прозорих розчинів).



І.Г. Борщов  
(1833-1878)

Для вивчених об'єктів Т. Грем спостерігав нестійкість у часі, низьку швидкість дифузії, дуже малий осмотичний тиск, а також нездатність проникати крізь мембрани (*пергамент, бичачий міхур*). Остання властивість дозволила очищати колоїди від домішок речовин, що знаходяться у вигляді окремих молекул та іонів. Цей спосіб очищення Т. Грем назвав діалізом.

Основоположниками колоїдної хімії в Україні є Ілля Григорович Борщов, Олексій Іванович Ходнев та Антон Володимирович Думанській.



А.І. Ходнев  
(1818-1883)

Професор Київського університету І. Г. Борщов виступив у 1869 р. із ґрунтовним розбором природи колоїдних систем.

Харківський учений А.І. Ходнев описав у своєму «Курсі фізіологічної хімії» особливі властивості біоколоїдів і оборотність процесів коагуляції й пептизації.

Академік НАН України А. В. Думанський (його ім'я має Інститут колоїдної хімії та хімії води у Києві) створив першу лабораторію колоїдної хімії; досліджував умови утворення і осадження колоїдних систем, ліофільність дисперсних систем; вперше застосував ультрацентрифуги для визначення розмірів колоїдних частинок; на підставі його розробок



А.В. Думанський  
(1880-1967)

створено вчення про зв'язану воду.

Колоїдна хімія вивчає способи отримання та властивості **гетерогенних дисперсних систем** розміри частинок яких  $10^{-9} \dots 10^{-5}$  м та **молекули високомолекулярних сполук**. Розміри молекул ВМС можна порівняти з розмірами гетерогенних дисперсних систем.  $10^{-8} - 10^{-9}$  м. Розчини ВМС також мають всі властивості дисперсних систем.

**Дисперсна система** – це система, у якій дуже подрібнені частинки однієї речовини розподілені у об'ємі іншої, вони практично не поєднуються і не реагують один з одним хімічно.

Дисперсні системи, складаються з **дисперсної фази** та **дисперсійного середовища**.

**Дисперсна фаза** – це сукупність частинок диспергованої (роздробленої) до дрібних розмірів речовини, які розподілені у об'ємі іншої речовини. **Ознаками дисперсної фази є роздробленість та уривчастість.**

**Дисперсійне середовище** – це речовина, в якій рівномірно розподілені частинки дисперсної фази. **Ознакою дисперсійного середовища є її безперервність.**

Дисперсну фазу можна відокремити від дисперсійного середовища фізичними способами (центрифугуванням, сепаруванням, відстоюванням тощо).

## 1 ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

### 1.1 Головні ознаки об'єктів колоїдної хімії

Для об'єктів колоїдної хімії притаманні дві загальні ознаки: **гетерогенність** і **дисперсність**, всі особливості колоїдних систем є функцією або наслідком цих двох ознак.

**Гетерогенність (неоднорідність)**, якісна характеристика колоїдної системи. Вона свідчить про наявність міжфазної поверхні, та на різницю у природі (полярності) і структурі фаз. **Характеристикою гетерогенності є величина поверхневого натягу ( $\sigma$ )**. Вона визначає ступінь гетерогенності, різкість переходу від однієї фази до іншої.

**Дисперсність (ступінь роздробленості)** є кількісною характеристикою колоїдної системи. Вона визначається **розміром та геометрією частинок**. Ступінь роздробленості оцінюють:

- **величиною дисперсності D**

$$D = 1/a; [m^{-1}]$$

де  $a$  – поперечний розмір частки. У разі сферичних частинок  $D$  – діаметр;

- **величиною питомої поверхні. Питома поверхня ( $S_{\text{пит}}$ )** – це сумарна поверхня всіх частинок ( $S_{1,2}$ ), віднесена до їх сумарного об'єму  $V$ :

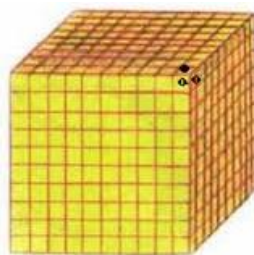
$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{1,2}}{V} = k D [cm^{-1}, m^{-1}],$$

де  $k$  – коефіцієнт форми частинок;

$$\text{для кубічних частинок } S_{\text{пит}} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a};$$

$$\text{для сферичних частинок } S_{\text{пит}} = \frac{6}{d} = \frac{3}{r}.$$

Розглянемо, як змінюється площа поверхні частинок із зміною їх розмірів. В якості прикладу візьмемо куб із довжиною грані 1 см, при подрібненні його отримаємо дані, наведені в табл. 1.1:



Таблиця 1.1 – Залежність площі поверхні від розміру частинок

Довжина ребра куба, см	Число кубиків, шт.	Сумарна поверхня $S_{1,2}$ , $\text{см}^2$
1	1	6
$10^{-1}$ (1 мм)	$10^3$	60
$10^{-3}$	$10^9$	6000
$10^{-4}$ (1 мкм)	$10^{12}$	$60000 = 6 \text{ м}^2$
$10^{-5}$	$10^{15}$	$600000 = 60 \text{ м}^2$
$10^{-7}$ (1 нм)	$10^{21}$	$60000000 = 6000 \text{ м}^2$

Як видно з табл. 1.1 у разі подрібнення різко збільшується сумарна площа поверхні частинок. Це призводить до зростання поверхневої енергії системи. Поверхнева енергія, віднесена до одиниці площі поверхні дорівнює поверхневому натягу ( $\sigma$ ). Поверхневий натяг за  $S_{1,2} = 1$  є питомою енергією Гіббса ( $G$ ):

$$G_{\text{дисперсн. сист.}} = S_{1,2} \cdot \sigma; \quad (1.1)$$

Оскільки колоїдні системи мають велику поверхню ( $S_{1,2}$ ), то як впливає з рівняння (1.1) для них  $\Delta G > 0$ . Однак, згідно з другого початку термодинаміки відповідно до принципу мінімуму вільної енергії, **для стійких систем** повинно бути  $\Delta G < 0$ , тому **колоїдні системи для яких  $\Delta G > 0$  є нестійкими і вони прагнуть до мимовільного зменшення поверхні**, тобто до зменшення дисперсності шляхом агрегації (укрупнення), оскільки це призводить до зменшення поверхневої енергії ( $\Delta G < 0$ ).

## 1.2 Класифікація дисперсних систем

Класифікація дисперсних систем може бути проведена на основі різних властивостей: *дисперсності, за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища, за характером взаємодії між дисперсною фазою з дисперсійним середовищем, за характером взаємодії між частинками дисперсної фази.*

**Класифікація дисперсних систем за дисперсністю** (рис. 1.1):

- 1) *грубодисперсні системи з розміром частинок  $a > 10^{-5}$  м;*
- 2) *мікрогетерогенні системи з розміром частинок  $a = 10^{-5} \dots 10^{-7}$  м*
- 3) *колоїдні системи (золі) з розміром частинок  $a = 10^{-7} \dots 10^{-9}$  м (аерозолі, ліозолі)*
- 4) *молекулярні та іонні (істинні) розчини з розміром частинок  $a < 10^{-9}$  м*

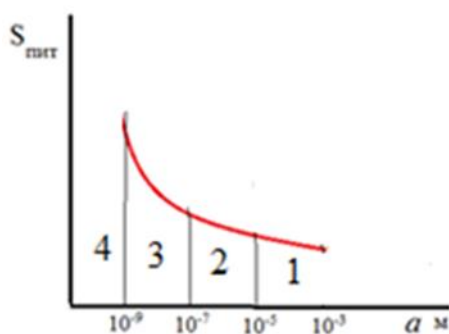


Рис. 1.1 – Залежність питомої поверхні від розміру частинок

### III. Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища

Речовини дисперсної фази та дисперсійного середовища можуть перебувати лише у трьох агрегатних станах: твердому (Т), рідкому (Р) та газоподібному (Г). Відповідно до цього можливе існування 9 типів дисперсних систем, але реальними є лише 8 (табл. 1.2). Це пояснюється тим, що різні гази можуть утворити один з одним лише гомогенні молекулярно-дисперсні системи.

Таблиця 1.2 – Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом речовини дисперсної фази (д.ф.) та дисперсійного середовища (д.с.)

Агрегатний стан д.ф.	Агрегатний стан д.с.	Позначення системи	Загальна назва системи	Приклади систем
Газ	Газ	Г/Г	не існують	не існують
Рідина		Р/Г	аерозолі *	тумани, хмари
Тверде тіло		Т/Г	аерозолі *	пил, дим, порошки
Газ	Рідина	Г/Р	ліозолі, піни або газові емульсії	мильна піна, протипожежні піни
Рідина		Р/Р	ліозолі, емульсії	молоко, вершкове масло, сира нафта
Тверде тіло		Т/Р	ліозолі, суспензії або підвіси	природні води
Газ	Тверде тіло	Г/Т	тверді золи, пористі та капілярні системи	пемза, силікагель, активоване вугілля
Рідина		Р/Т	тверді золи, тверді емульсії	грунти, вологі грунти, перли, опал
Тверде тіло		Т/Т	тверді золи	кольорові стекла, мінерали, сплави, бетон

\* **Смог** (від англ. smoke fog, буквально — «димовий туман»):– **аерозоль**, що складається з диму, туману і пилу, один з видів забруднення повітря у великих містах і промислових центрах рис. 1.2.



Рис. 1.2 – Повітря Пекіну, смог (праворуч)

Виділяють 3 типи смогу: **крижаний смог** (аляського типу); **вологий смог** (лондонського типу); **сухий, або фотохімічний, смог** (лос-анджелеського типу)

За умовного позначення дисперсних систем за цією ознакою першим називають агрегатний стан дисперсної фази, а другим – дисперсійного середовища. Колоїдні системи незалежно від агрегатного стану дисперсійного середовища мають загальну назву **золі**. У цьому розрізняють:

- 1) **аерозолі** (дисперсійне середовище – газ);
- 2) **ліозолі** (від грецького *lios* – рідина);
- 3) **тверді золі**.

**Ліозолі** класифікуються ще й від виду рідини, що їх утворює, на **гідрозолі** (дисперсійне середовище – вода) і **органозолі** (дисперсійне середовище – органічна рідина). Останні, у свою чергу, поділяють на **алкозолі**, **бензолі**, **етерозолі** тощо (дисперсійним середовищем є, відповідно, спирт, бензол, ефір тощо).

**Грубодисперсні системи** можуть мати як загальні назви: суспензії (підвиси), емульсії, піни, порошки – так і індивідуальні: молоко, хліб, пемза, перли, опал.

### **III. Класифікація дисперсних систем за характером взаємодії між дисперсною фазою з дисперсійним середовищем**

За характером взаємодії між частинками дисперсної фази та молекулами дисперсійного середовища колоїдні та грубодисперсні системи поділяються на **ліофільні** (від грецького *lyo* – розчиняю, *philia* – люблю) та **ліофобні** (*phobia* – страх, нелюбов).

**Системи, у яких дисперсійним середовищем є вода, називаються, відповідно, гідрофільними та гідрофобними.**

**Ліофільні (гідрофільні) системи** характеризуються сильно вираженою взаємодією частинок дисперсної фази з молекулами дисперсійного середовища. Результатом такої взаємодії є утворення на поверхні частинок сольватних оболонок із молекул розчинника, які перешкоджають їх злипанню та зменшують поверхневу енергію.

**Ліофільні системи термодинамічно стійкі, можуть утворюватися мимовільно і не вимагають добавок стабілізаторів.** Вони у природі зустрічаються рідко. До них можна віднести розчини деяких поверхнево-активних речовин, певні сорти глини.

**Гідрофобними** є більшість класичних дисперсних систем. Вони характеризуються слабкою взаємодією частинок дисперсної фази з молекулами дисперсійного середовища, внаслідок чого сольватна захисна оболонка на поверхні не утворюється. **Такі системи термодинамічно нестійкі, самовільно не утворюються, можуть існувати лише нетривалий час, для збільшення часу життя вони вимагають спеціальних стабілізаторів.**

### **IV. Класифікація дисперсних систем за характером взаємодії між частинками дисперсної фази (ступенем структурованості системи)**

Розрізняють **вільнодисперсні** та **зв'язнодисперсні** системи.

**До вільнодисперсних систем** відносять **безструктурні системи**, в яких частинки дисперсної фази не пов'язані одна з одною в одну суцільну сітку або тривимірний каркас. Вони кінетично незалежні, тобто здатні до самостійного переміщення в дисперсійному середовищі під впливом броунівського руху або сили тяжіння. Такі системи мають плинність (*течію*) і всі властивості, які характерні для звичайних рідин і газів. **До них відносять ліозолі, досить розбавлені суспензії та емульсії, а також аерозолі.**



Вільнодисперсні системи безперервно укрупнюють свій дисперсний склад до повного розшарування на 2 макрофази, тому їх часто називають **нестабілізованими**.

У зв'язнодисперсних (структурних) системах частинки дисперсної фази пов'язані одна з одною внаслідок дії міжмолекулярних сил, утворюючи дисперсійне середовище сітки або тривимірні каркаси. У подібних структурах окремі частинки не здатні до взаємного переміщення та можуть здійснювати лише коливальні рухи. До цих систем відносяться гелі, концентровані суспензії (пасти), концентровані емульсії та піни (рис. 1.3).



а – тривимірний каркас (сітки), б – пасти, креми.

Рис. 1.3 – Зв'язнодисперсні системи

**Гелі** – структуровані системи, що складаються з високомолекулярних та низькомолекулярних речовин. Наявність каркаса (сітки) дає гелям механічні властивості твердих тіл: відсутність плинності, здатність зберігати форму, міцність та здатність до деформації. **Гель (лікарська форма)** – це м'яка лікарська форма в'язкої консистенції, здатна зберігати форму і має пружність і пластичність. За типом дисперсних систем розрізняють гідрофільні та гідрофобні гелі.

Зв'язнодисперсні системи можуть зберігати свою дисперсність на постійному рівні протягом тривалого часу, тому називаються **стабілізованими**

### 1.3 Методи отримання колоїдних систем (золів)

Дисперсні частинки, у тому числі колоїдні, можуть бути утворені двома способами (рис. 1.4): 1) шляхом дроблення (диспергування) більших утворень речовин; 2) шляхом агрегації (конденсації) молекул та іонів істинних розчинів. Відповідно до цього розрізняють диспергаційні і агрегаційні (конденсаційні) методи отримання дисперсних частинок.

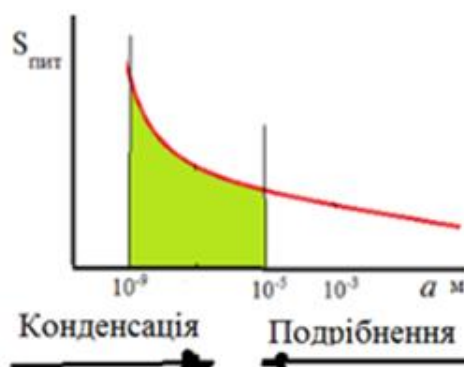


Рис. 1.4 – Залежність питомої поверхні від розмірів частинок

Загальними умовами одержання колоїдних систем є: нерозчинність дисперсної фази у дисперсійному середовищі, досягнення колоїдного ступеня дисперсності, наявність

стабілізатора (розчину ПАР або електроліту), який надає колоїдній системі агрегатну стійкість [перешкоджає укрупненню (злипання) частинок].

**Диспергаційні методи** використовують переважно для отримання грубодисперсних частинок від  $10^{-6}$  м. Для диспергування твердих тіл використовують механічні, ультразвукові методи, вибухи. Ці процеси широко застосовують під час виробництва цементів, помелу зерна, подрібнення вугілля, в процесах виготовлення фарб і наповнювачів. Світове виробництво порошків для вказаних вище цілей перевищує 1 млрд. т на рік. Механічне подрібнення твердих речовин здійснюється у відповідних установках (рис. 1.5): дробильних апаратах, млинах різного типу тощо. У них матеріал, що подрібнюється, піддається сильним механічним навантаженням (розтягуванню, стиску, ударам), які призводять до руйнування великих зразків речовини на дрібні частинки.

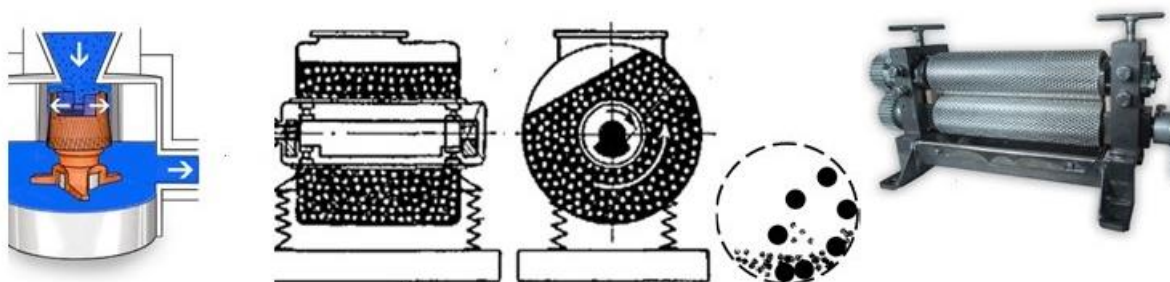


Рис. 1.5 – Млини та вальци

До диспергування можна віднести *пептизацію*. **Хімічне диспергування** або **метод пептизації** полягає у подрібненні свіжевиготовлених пухких опадів на окремі частинки у разі додавання до них розчинів електролітів або поверхнево-активних речовин (рис. 1.6). Ці сполуки (їх інакше називають *пептизаторами*) зменшують взаємодію між частинками осаду та полегшують їх перехід у стан золь. У цьому ступінь дисперсності речовини не змінюється, оскільки частинки пухкого осаду вже мають необхідні розміри, але знаходяться у зв'язаному стані за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії та розділені тонкими прошарками з молекул дисперсійного середовища.

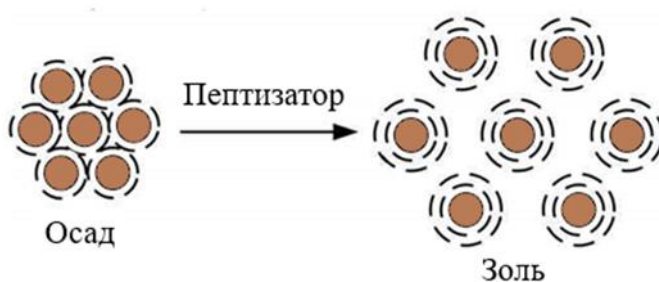


Рис. 1.6 – Перехід свіжевиготовленого осаду в золь під дією пептизаторів

**Конденсаційні методи.** Ці методи дають змогу отримати дисперсні частинки з будь-якими розмірами, у тому числі  $10^{-8} \dots 10^{-9}$  м. Тому вони широко застосовуються в *нанотехнологіях*. Розрізняють методи *фізичної конденсації* і методи *хімічної конденсації*. І в першому, і в другому випадку дисперсні частинки утворюються у вигляді нової фази в вихідному гомогенному середовищі. Загальною умовою їх виникнення є стан пересичення розчину чи пари, яке досягається зміною параметрів рівноважної системи (температури, тиску).

До методів *фізичної конденсації* відносяться методи заміни розчинника, конденсації пари в газовій (утворення туману) і рідкій фазах (утворення золь металів в процесі електророзпилення), спільна конденсація речовин, нерозчинних одна в одній.

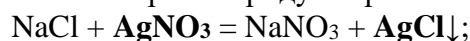
У методах **хімічної конденсації** нова фаза утворюється в процесі перебігу гомогенних хімічних реакцій, що призводять до утворення нерозчинних у цьому середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окиснення, обміну, гідролізу і т.п. Як правило, високодисперсні частинки одержують додаванням у розведений розчин одного з реагентів за інтенсивного перемішування невеликої кількості другого розчину реагенту. Отже, один з вихідних реагентів повинен бути взятий у надлишку, щоб слугувати стабілізатором одержуваного ліозолу. Якщо речовини буде взято в еквівалентних кількостях, то золь не утворюється.

**Умовами отримання колоїдних систем шляхом хімічної конденсації є:** утворення малорозчинної речовини, низька концентрація реагентів, надлишок одного з реагентів, який у цьому випадку є стабілізатором.

Шляхом хімічної конденсації одержують *міцели золів*. **Міцела** (від англ. micelle) – окрема частка високодисперсної колоїдної системи з рідким дисперсійним середовищем, що складається з ядра і поверхневої стабілізуючої оболонки. Середній розмір міцел становить від 1 до 100 нм.

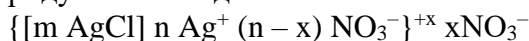
Прикладом утворення дисперсних систем за допомогою методу хімічної конденсації можуть бути такі процеси:

1) одержання золю аргентум хлориду за допомогою реакції йонного обміну, що перебігає під час змішування розведених розчинів натрій хлориду натрію та аргентум нітрату:



**Надлишок                      Осад**

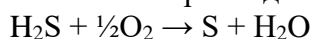
Міцела золю аргентум хлориду має вигляд:



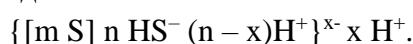
Будова міцели золю хлориду срібла



2) отримання гідрозолу сірки окисненням сірководню киснем:



Міцела золю сірки має вигляд:



## 1.4 Очищення і концентрування колоїдних розчинів

Колоїдні розчини, отримані будь-якими методами, містять домішки (вихідні та побічні речовини). Всі ці речовини змінюють властивості колоїдних систем і тому мають бути видалені. Для очищення та концентрування колоїдних розчинів використовують: *діаліз, електродіаліз, ультрафільтрацію, електроультрафільтрацію*. Всі ці методи ґрунтуються на використанні напівпроникних мембран. Напівпроникними є різні рослинні, тваринні та штучні мембрани. Їх можна приготувати з пергаменту, бичачого, свинячого, рибачого міхура, колодію, целофану і т. п.

**Діаліз** це процес очищення колоїдних розчинів, який ґрунтується на властивості напівпроникної мембрани пропускати домішки йонів та молекул малих розмірів та затримувати колоїдні частки. Прилад для очищення колоїдів називається *діалізатором* (рис. 1.7.).

Змінюючи розчинник у діалізаторі, домагаються очищення колоїдного розчину. *Недоліком діалізу є велика тривалість процесу очищення* (тижні, місяці).

**Електродіаліз** це процес діалізу, прискорений шляхом застосування постійного електричного струму (в розчинник вводяться електроди) рис. 1.8.

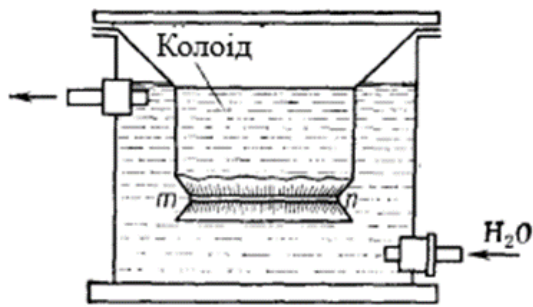


Рис. 1.7 – Схема діалізатора:  
m n – напівпроникна перегородка (мембрана)

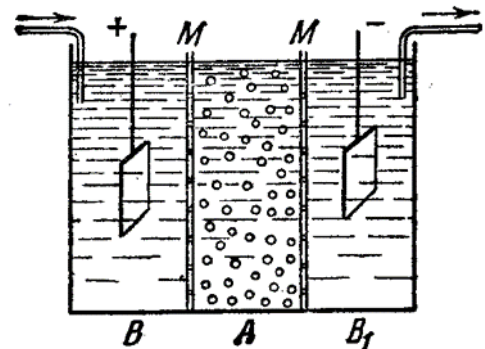


Рис. 1.8 – Схема електродіалізатора

Під дією електричного поля відбувається перенесення катіонів із середньої камери до катодної камери, аніонів – до анодної. Час очищення значно скорочується (години, хвилини). Електродіаліз має промислове застосування.

**Ультрафільтрація** це процес фільтрування колоїдних розчинів через напівпроникну мембрану під тиском або у вакуумі (рис. 1.9).

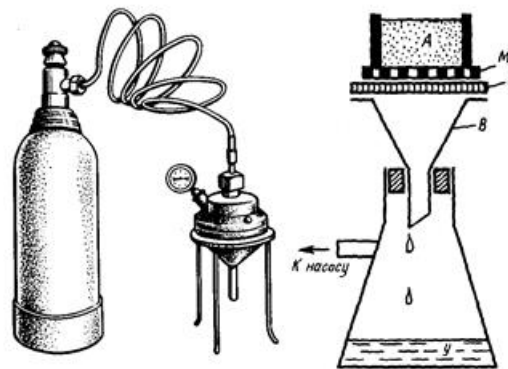


Рис. 1.9 – Схема процесу ультрафільтрації

При цьому колоїдні частинки залишаються на фільтрі (мембрані), а фільтрат, що містить низькомолекулярні речовини, переходить в розчинник.

**Електроультрафільтрація** це ультрафільтрація в електричному полі.

У табл. 1.3, як приклад, наведено відносні швидкості очищення колоїдних розчинів різними методами.

Таблиці 1.3 – Відносні швидкості очищення колоїдних розчинів різними методами

Метод	Відносні швидкості речовини, що видаляється	
	Сіль	Цукор
Діаліз	1	0,3
Електродіаліз	163	2
Ультрафільтрація	14	14
Електроультрафільтрація	182	14

Як видно з табл. 1.3 найшвидшими методами очищення є електродіаліз та електроультрафільтрація.

Для очищення біологічних рідин, що являють собою колоїдні системи, застосовують **компенсаційний діаліз**, в якому замість чистого розчинника використовують фізіологічні

розчини, що містять у своєму складі ті ж низькомолекулярні речовини, що повинні бути присутніми в дисперсній системі. У результаті із крові видаляються лише чужорідні «шлаки», тобто продукти розпаду тканин. Компенсаційний діаліз використовується для вибіркового очищення біологічних рідин від низькомолекулярних домішок.

Різновидом компенсаційного діалізу є *вивідіаліз*, під час якого очищення біологічної рідини (крові) здійснюють «наживо». Поєднання вивідіалізу та ультрафільтрації використовується в апараті «штучна нирка», призначеному для очищення крові у разі гострої ниркової недостатності. Цей пристрій оперативним шляхом підключають до системи кровообігу хворого. Завдяки великій робочій поверхні мембран (~15 000 см<sup>2</sup>) "шлаки" досить швидко видаляються з крові, а життєво необхідні речовини (неорганічні солі, глюкоза, амінокислоти) залишаються в ній.

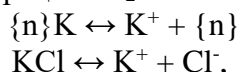
### 1.5 Теорія мембранної рівноваги (рівновага Доннана)



Ф. Д. Доннан  
1870-1956

Мембрани та мембранні рівноваги відіграють важливу роль у фізіології, мікробіології, медицині та технології. Перший крок до розуміння того, яким чином створюється нерівномірний розподіл йонів по обидві сторони мембран, був зроблений у роботі англійського фізико-хіміка Фредеріка Джорджа Доннана «The Theory of Membrane Equilibria», яка опублікована у 1924 року.

Розглянемо особливості взаємодії колоїдів з іонами здатними до діалізу, вільна дифузія яких обмежена мембраною. Для цього помістимо в ліву частину діалізатора колоїдний розчин {n}K з концентрацією C<sub>1</sub>, а в праву частину розчин KCl з концентрацією C<sub>2</sub>. Речовини {n}K та KCl дисоціюють за схемою:



де {n}<sup>-</sup> – велика частка, що має колоїдні розміри, не проходить через мембрану, вона не здатна до діалізу; K<sup>+</sup> і Cl<sup>-</sup>, – йони.

Для йонів KCl мембрана проникна. Концентрація йонів у діалізаторі спочатку експерименту може бути показана так (рис. 1.10):

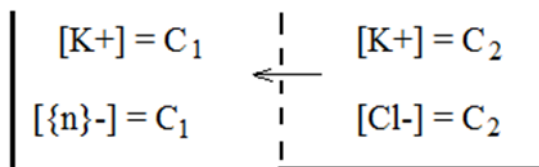


Рис. 1.10 – Концентрація йонів у діалізаторі спочатку експерименту

В результаті дифузії через мембрану пар йонів з правої частини діалізатора в ліву досягається рівновага (рис. 1.11).

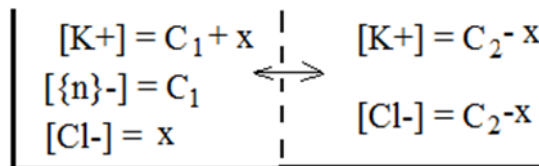


Рис. 1.11 – Концентрація йонів у стані рівноваги, де x – концентрація йонів K<sup>+</sup> і Cl<sup>-</sup> які перейшли з правої частини діалізатора в ліву.

У стані рівноваги, хімічні потенціали йонів у правій та лівій частинах діалізатора повинні бути рівні і добуток концентрацій йонів, які дифундують, по обидві сторони мембрани має бути однаковим (йони які недіалізуються до уваги не приймаються). Це призводить до умови:

$$[K^+]_{\text{лів.}} \cdot [Cl^-]_{\text{лів.}} = [K^+]_{\text{прав.}} \cdot [Cl^-]_{\text{прав.}}$$

або:

$$(C_1 + x) \cdot x = (C_2 - x)^2$$

Вирішимо це рівняння щодо  $x$  і отримаємо вираз:

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \quad (1.2)$$

Отриманий вираз (1.2) є *рівнянням мембранної рівноваги Доннана*.

З рівняння мембранної рівноваги випливає, що кількість електроліту KCl ( $x$ ), яка дифундує з права ліворуч, обернено пропорційна концентрації не здатного дифундувати через мембрану великого йона (у нашому випадку це  $\{n\}^-$ ) зліва від мембрани. *Нерівномірний розподіл дифундуючих йонів  $K^+$  і  $Cl^-$  між двома відділеннями діалізатора є наслідком ефекту Доннана.*

З рівняння мембранної рівноваги Доннана випливає:

I. *Якщо в системі мало речовини не здатної дифундувати ( $C_1 \ll C_2$ ), то:*

$$x = \frac{C_2^2}{2C_2} = \frac{C_2}{2}$$

*низькомолекулярний електроліт у стані рівноваги рівномірно розподілений по обидві сторони мембрани.*

II. *Якщо в системі достатня концентрація колоїду ( $C_1 \approx C_2$ ), то:*

$$x = \frac{C_2^2}{C_2 + 2C_2} = \frac{C_2}{3}$$

*концентрації низькомолекулярного електроліту зліва і праворуч від мембрани в стані рівноваги не рівні. У міру збільшення концентрації золю перехід низькомолекулярного електроліту через мембрану зменшується.*

### Контрольні запитання

1. Охарактеризуйте розвиток колоїдної хімії в Україні.
2. Наведіть визначення, основні поняття та об'єкти вивчення колоїдної хімії.
3. Які основні характеристики колоїдів вам відомі?
4. За якими ознаками класифікують об'єкти колоїдної хімії?
5. Наведіть класифікацію колоїдних систем за дисперсністю.
6. Наведіть класифікацію дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази.
7. Наведіть класифікацію дисперсних систем за дисперсійним середовищем.
8. Наведіть приклади утворення дисперсних систем в природних умовах.
9. Наведіть приклади утворення дисперсних систем у лабораторії.
10. Наведіть класифікацію дисперсних систем за характером взаємодії між дисперсною фазою з дисперсійним середовищем.
11. Наведіть класифікацію дисперсних систем за характером взаємодії між частинками дисперсної фази.
12. Наведіть методи отримання дисперсних систем.
13. Яка будова структурних одиниць дисперсної фази гідрофобних золів (міцел)?
14. Охарактеризуйте методи очищення колоїдних розчинів: діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація.
15. Поясніть теорію мембранної рівноваги Доннана.

## 2 ТЕРМОДИНАМІКА І БУДОВА ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ

### 2.1 Поверхневий натяг

У цьому розділі ми поговоримо про поверхневий натяг і пояснимо чому молекули, які знаходяться на поверхні мають більшу енергію, ніж ті, що знаходяться всередині, тобто відповімо на питання чому з'явилася колоїдна хімія як наука.

З появою поверхневого натягу рідини ми стикаємося щодня (рис. 2.1):

- краплі води прагнуть прийняти форму, близьку до кулястої;
- монета не тоне на поверхні води у склянці;
- багато комах можуть ковзати по поверхні води.



Рис. 2.1 – Ілюстрація явища поверхневого натягу

Як приклад розглянемо рідину на межі поділу з газом (рис. 2.2). У рідині виділимо молекули розташовані «на-» і «всередині-» поверхні рідини. **Молекули всередині** рідини оточені іншими такими ж молекулами і сили їх взаємодії врівноважені (рівнодіюча сила дорівнює нулю  $\vec{F} = 0$ ).

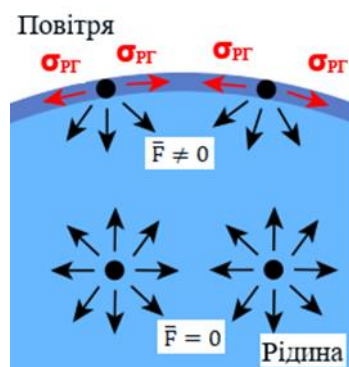


Рис. 2.2 – Пояснення до виникнення сили поверхневого натягу

Сили, що діють на **поверхневі молекули** з боку газу незначні, тому сумарні сили не скомпенсовані ( $\vec{F} \neq 0$ ) і їх рівнодіюча спрямована в глиб конденсованої фази. Ці сили, спрямовані вглиб конденсованої фази, діють на кожен молекулу на поверхні тому **молекули поверхневого шару**: по-перше **мають надмірну поверхневу енергію**, по-друге **прагнуть під дією цієї сили піти вглиб рідини**. **Рідина при цьому прагне скоротити свою поверхню до мінімуму**, тобто прийняти форму кулі. Сили, що діють уздовж поверхні рідини, що прагнуть скоротити її площу, називаються **силами поверхневого натягу** ( $\sigma$ ). Іншими словами, **поверхневий натяг** – це сила, яка поєднує молекули води в невидиму пружну плівку. В такий спосіб на поверхні рідини утворюється пружна плівка, яка прагне стиснути свій вміст.

Сила поверхневого натягу спрямована по дотичній до поверхні рідини, перпендикулярно до ділянки контуру, на який вона діє і пропорційна довжині цієї ділянки. **Поверхневий натяг** – це термодинамічна характеристика поверхні розділу двох фаз, що визначаються роботою оборотного ізотермо-кінетичного утворення одиниці площі цієї поверхні розділу за умови, що температура, обсяг системи і хімічні потенціали всіх компонентів в обох фазах залишаються сталими.

Поверхневий натяг має подвійне фізичне визначення – *енергетичне (термодинамічний)* та *силове (механічне)*.

**Енергетичне (термодинамічне) визначення: поверхневий натяг** – це питома *робота* оборотного ізотермічного процесу, яку необхідно витратити щоб отримати 1 м<sup>2</sup> поверхні. Тоді її розмірність Дж/м<sup>2</sup>.

**Силowe (механічне) визначення: поверхневий натяг** – це *сила*, спрямована тангенціально (паралельно) до поверхні розрахована на одиницю довжини контуру (периметра) межі розділу фаз, яка обумовлює зменшення поверхні рідини і вимірюється в Н/м.

Поверхневий натяг залежить від багатьох факторів.

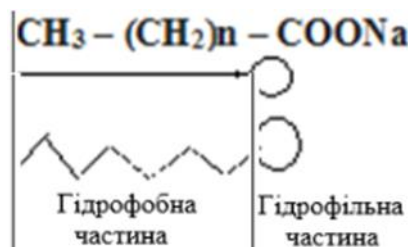
## 2.2 Класифікація речовин за здатністю впливати на поверхневий натяг

За здатністю речовин впливати на поверхневий натяг розчинів їх можна розділити на *поверхнево-активні (ПАР), поверхнево-інактивні (ПІР), поверхнево-неактивні речовини (ПНР)*.

**1. Поверхнево-активні речовини (ПАР) або детергенти** – речовини, які концентруються на поверхні розділу фаз та викликають зниження поверхневого натягу.

ПАР – органічні сполуки, що мають *дифільну будову*, їх молекули мають у своєму складі *полярну частину, гідрофільний компонент* (функціональні групи –ОН, –СООН, –О–, –NH<sub>2</sub> тощо, або їх солі) та *неполярну (вуглеводневу) частину, гідрофобний компонент*.

Наприклад:



Основне застосування ПАР – використання їх в якості активного компонента миючих і чистячих засобів, мил для догляду за приміщеннями, посудом, одягом, речами, автомобілями та ін. В нащ час найпоширенішими ПАР в синтетичних миючих засобах є алкілбензосульфонати.

**За здатністю до дисоціації ПАР поділяють** на ті, що розпадаються на йони (*аніонні, катіонні, амфотерні*) та не утворюють йонів (*неіоногенні*).

**Аніонні ПАР** у водному розчині розпадаються з утворенням поверхнево-активних аніонів (*алкілсульфати*). Це найбільш широко використовувані **сурфактанти** (*поверхнево-активні речовини*). Вони мають невисоку вартість, хороший миючий ефект; однак найагресивніші відносно організму людини і чутливі до жорсткості води.

**Катіонні ПАР** у водному розчині розпадаються з утворенням поверхнево-активних катіонів (*солі четвертинних амонієвих основ*). Як миючі речовини слабші, ніж аніонні та погано спінуються. В якості активних речовин у складі піномиючих засобів практично не застосовуються, але їх введення в невеликих кількостях надає пом'якшуючу, антистатичну та дезінфікуючу дію. Використовують в основному в шампунях і гелях для душу. Катіонні ПАР мають бактерицидні властивості та кондиціонуючий ефект, однак низькі функціональні властивості.



**Амфотерні ПАР** у водному розчині, залежно від рН середовища, можуть проявляти катіонні (у кислому середовищі  $\text{pH} < 7$ ) або аніонні (у лужному середовищі  $\text{pH} > 7$ ) властивості (*сульфобетайни*). Вони є найбезпечніші з поверхнево-активних речовин, однак мають високу вартість і не стійкі в жорсткій воді.

**Неіоногенні ПАР** у водному розчині не утворюють йонів (*етоксилати*). Вони мають хорошу дію на тканини; позитивний вплив на структуру волосся; високий миючий ефект; стабілізують піну, однак мають високу вартість.

**2. Поверхнево-інактивні речовини (ПІР)** – сполуки, які прагнуть перейти з поверхні розділу фаз в об'єм і викликають збільшення поверхневого натягу. Найчастіше це неорганічні речовини.

**3. Поверхнево-неактивні речовини (ПНР)** не змінюють поверхневий натяг. Часто для води це цукор.

### 2.3 Методи експериментального визначення поверхневого натягу

Методи визначення поверхневого натягу на межі розділу рідина – газ ділять на дві групи: *динамічні (кінетичні)* і *статичні*.

*До динамічних методів належать:*

- метод найбільшого тиску утворення газових бульбашок (метод Ребіндера);
- метод підрахунку крапель (сталагмометричний метод);
- метод відриву кільця;
- метод платівки Вільгельмі.

*Зі статичних методів* найвідомішим є метод підняття рідини в капілярі. Відповідно до цього методу за отриманими експериментальними даними будують графічну залежність поверхневого натягу від концентрації за сталої температури – *ізотерму поверхневого натягу*. Для ПІВ, ПІВ і ПАР ізотерми поверхневого натягу мають вигляд, наведений на рис. 2.3.

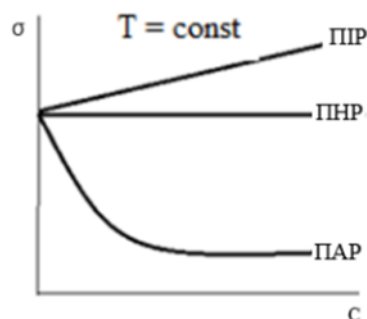


Рис. 2.3 – Ізотерми поверхневого натягу

### 2.4 Термодинаміка поверхневих явищ

У дисперсних системах більша частина всіх молекул або атомів, що складають речовину, знаходиться на поверхні розділу фаз. Ці поверхневі молекули відрізняються від молекул, що знаходяться всередині фази за своїм енергетичним станом, що призводить до виникнення надмірної поверхневої енергії. Надмірна поверхнева енергія дорівнює добутку поверхневого натягу на площу міжфазної поверхні:

$$G_s = S_{1,2} \cdot \sigma; \quad (2.3)$$

Будь-яка термодинамічна система прагне зменшити свою поверхневу енергію. Надмірна поверхнева енергія може знизитися внаслідок:

- зменшення поверхневого натягу (в результаті адсорбції, адгезії, змочування, утворення подвійного електричного шару);

- зменшення площі поверхні: сферична форма крапель, поєднання частинок (в результаті коагуляції, агрегації, коалесценції).

Термодинамічне визначення поверхневого натягу впливає з об'єданого першого і другого законів термодинаміки для відкритих гетерогенних систем. Так, зміна внутрішньої енергії дорівнює:

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sigma \cdot dS_{1,2} + \sum \mu_i \cdot dni + \varphi \cdot dq. \quad (2.4)$$

Звідси за сталості відповідних параметрів ( $S, V, n_i, q = \text{const}$ ) поверхневий натяг дорівнює:

$$\sigma = \left( \frac{\partial U}{\partial S_{1,2}} \right)_{S, V, n_i, q}. \quad (2.5)$$

Для інших термодинамічних потенціалів можна записати:

$$\sigma = \left( \frac{\partial H}{\partial S_{1,2}} \right)_{S, P, n_i, q} = \left( \frac{\partial F}{\partial S_{1,2}} \right)_{T, V, n_i, q} = \left( \frac{\partial G}{\partial S_{1,2}} \right)_{T, P, n_i, q}. \quad (2.6)$$

Звідси, **поверхневий натяг** чисельно дорівнює приватної похідної від термодинамічного потенціалу за площею міжфазної поверхні за сталості відповідних параметрів.

З позицій хімічної термодинаміки поверхневі явища можна описати рівнянням:

$$\Delta U_s = \Delta G_s + T \cdot \Delta S_s. \quad (2.7)$$

де  $s$  – індекс, свідчить про те, що розглядається поверхнєве явище;

$\Delta U_s$  – зміна внутрішньої енергії поверхневого шару у перерахунку на одиницю площі поверхні.

Відповідно до другого закону термодинаміки зміна ентропії одиниці площі поверхні дорівнює:

$$\Delta S_s = \frac{q_s}{T}, \quad (2.8)$$

де  $q_s$  – теплота утворення одиниці площі поверхні.

Враховуючи, що за  $S_{1,2} = 1$ :

$$\Delta G_s = \sigma. \quad (2.9)$$

Підставивши рівняння (2.8) та (2.9) у рівняння (2.7) отримаємо:

$$\begin{aligned} \Delta U_s &= \sigma + T \frac{q_s}{T}. \\ \Delta U_s &= \sigma + q_s. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Як видно з рівняння (2.10) внутрішня енергія поверхні складається з поверхневого натягу і теплоти утворення одиниці площі поверхні. При цьому величина  $q_s$  для кожної окремо взятої речовини є величиною позитивною, оскільки під час утворення поверхні теплота поглинається.

Використовуючи фундаментальні рівняння термодинаміки для енергії Гіббса за сталості всіх параметрів, крім температури можемо записати:

$$dG_s = - S_s \cdot dT. \quad (2.11)$$

Виразив з рівняння (2.11)  $S_s$  та враховуючи умови (2.8) та (2.9) отримаємо:

$$\left( \frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_P = - S_s = - \frac{q_s}{T} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P. \quad (2.12)$$

Підставив рівняння (2.12) в (2.10) отримаємо:

$$\Delta U_s = \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P. \quad (2.13)$$

**Рівняння (2.13) є рівнянням Гіббса – Гельмгольца для поверхневих явищ.** Воно пов'язує повну поверхнєву енергію з поверхневим натягом (енергією Гіббса).

Як очевидно з рівняння Гіббса – Гельмгольца (2.13) для визначення  $\Delta U_s$  необхідно знати залежність  $\sigma = f(T)$ . Величину  $(\partial \sigma / \partial T)_P$  визначають за тангенсом кута нахилу дотичної в експериментальній залежності  $\sigma = f(T)$  за необхідної температури.

### Контрольні запитання

1. Охарактеризуйте поверхневий натяг та наведіть приклади природних явищ, які пов'язані з поверхневим натягом.
2. Чому ПАР понижують поверхневий натяг розчину?
3. Дайте визначення поверхневого натягу.
4. Чим зумовлена сферична форма краплин рідини в умовах невагомості?

5. Чим викликана некомпенсованість міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз?
6. Укажіть причини появи надлишку поверхневої енергії.
7. Що таке питома вільна поверхнева енергія?
8. Що таке поверхневий натяг та як його можна виразити через термодинамічні функції стану?
9. Як виразити зміну енергії Гіббса на поверхні розділу фаз?
10. Як виразити зміну енергії Гельмгольца на поверхні розділу фаз?
11. Наведіть класифікацію речовин за здатністю впливати на поверхневий натяг.
12. Охарактеризуйте методи експериментального визначення поверхневого натягу.

## 3 ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АДСОРБЦІЇ

### 3.1 Основні поняття та визначення

**Адсорбція** – це процес мимовільного ( $\Delta G < 0$ ) перерозподілу компонентів системи між *поверхневим шаром* та об'ємною фазою.

**Абсорбція** – це поглинання сорбату *всім об'ємом* сорбенту.

**Адсорбент** – тверда або рідка речовина, на поверхні частинок якої відбувається адсорбція.

Речовину, яка *поглинається* в процесі адсорбції, *но ще знаходиться в об'ємній фазі*, називають **адсорбтивом**, а *вже поглинену* – **адсорбатом**. Процес, зворотній адсорбції, називають **десорбцією**.

**Адсорбційна рівновага**. Під час адсорбції деякі адсорбовані молекули відриваються від адсорбенту та переходять у навколишнє середовище, і навпаки, молекули з навколишнього середовища можуть осідати на адсорбент. Співвідношення між цими процесами називають **адсорбційною рівновагою**. Адсорбційна рівновагою – це динамічна рівновага. Положення адсорбційної рівноваги залежить від концентрації адсорбата, активності адсорбента та температури. Збільшення концентрації адсорбтиву посилює адсорбцію, а підвищення температури викликає десорбцію, оскільки процес адсорбції є екзотермічним. Адсорбційна рівновага, як правило, встановлюється дуже швидко – протягом декількох секунд.

Для кількісного опису адсорбції використовуються: *абсолютна адсорбція* та *надлишкова адсорбція (гіббсівська адсорбція)*

**Абсолютна адсорбція (A)** – число молей або грам адсорбату, що припадає на одиницю поверхні чи маси адсорбенту. Одиницями виміру A є моль/м<sup>2</sup>, моль/г або моль/см<sup>2</sup>.

**Надлишкова адсорбція (гіббсівська адсорбція) (Г)** – надлишок адсорбату в поверхневому шарі в порівнянні з його кількістю в такому ж обсязі фази, що припадає на одиницю поверхні або маси адсорбенту. Одиницями виміру Г є також моль/м<sup>2</sup>, моль/г або моль/см<sup>2</sup>.

За своїм фізичним визначенням A завжди позитивна ( $A > 0$ ). Значення Г може бути як позитивним (речовина концентрується на поверхні), так і негативним (у разі ППВ). За малих концентрацій адсорбату та сильної його адсорбції  $A \approx Г$ . Зазвичай це спостерігається у водних розчинах ПАР.

Розрізняють *фізичну* та *хімічну адсорбцію*.

**Фізична адсорбція** відбувається під впливом сил Ван-дер-Ваальса та електростатичної взаємодії (адсорбція газів на вугіллі).

**Хімічна адсорбція (хемосорбція)** типова хімічна адсорбція відбувається під час усупільнення електронів, тобто внаслідок міжмолекулярної взаємодії, що призводить до утворення хімічного зв'язку:  $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$ .

Як правило адсорбція (і фізична і хімічна) є *екзотермічним процесам*. **Фізична адсорбція** – завжди оборотна і підпорядковується закону Ле-Шательє – Брауна. Тому у випадку збільшення температури фізична адсорбція зменшується. **Фізична адсорбція** може бути локалізованою та нелокалізованою. Тобто молекули адсорбату можуть бути закріплені на поверхні адсорбенту або можуть переміщатися по ній.

**Хімічна адсорбція** завжди необоротна і, згідно із законом Вант-Гоффа, збільшується зі збільшенням температури. **Хемосорбція** завжди локалізована. Молекули адсорбенту пов'язані з поверхнею (молекулами адсорбату) необоротно і не можуть пересуватися по ній.

### 3.2 Енергетичні характеристики адсорбції

Енергетичними параметрами адсорбції є *робота* (інтегральна і диференціальна) та *теплота* (інтегральна і диференціальна).

#### 3.2.1 Робота адсорбції

**Інтегральна робота адсорбції** – це зменшення енергії Гіббса адсорбції, взяте із протилежним знаком. Вона залежить від довжини вуглецевого ланцюга ПАР та з розрахунку на 1 моль молекул ПАР, що складаються з  $n$  ланок  $\text{CH}_2$  дорівнює:

$$W_{\text{адс}} = -\Delta G_S = \varphi \cdot N_A \cdot n, \quad (3.1)$$

де  $\varphi$  – робота адсорбції однієї групи  $\text{CH}_2$ ;  $N_A$  – стала Авогадро.

**Диференціальна робота адсорбції** або **адсорбційний потенціал** – це величина, що дорівнює зміні хімічного потенціалу адсорбату ( $\Delta\mu$ ) у випадку переходу 1 моля його з рівноважного стану на поверхню адсорбенту, яка взята зі зворотним знаком.

$$\varepsilon = -\Delta\mu = RT \ln \frac{P_S}{P}, \quad (3.2)$$

де  $P$  – тиск газу адсорбату,  $P_S$  – тиск насиченої пари над адсорбатом.

#### 3.2.2 Теплота адсорбції

Як відомо,  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ . Адсорбція є мимовільним процесом, тому  $\Delta G < 0$ . В процесі адсорбції спостерігається обмеження вільного руху молекул, тобто  $\Delta S < 0$ . Тому зазвичай адсорбція є екзотермічним процесом ( $Q = -\Delta H$ ;  $\Delta H < 0$ ).

Розрізняють дві теплові характеристики процесу адсорбції: *інтегральну теплоту адсорбції* і *диференціальну теплоту адсорбції*.

**Інтегральна теплота адсорбції** ( $q_{\text{інт}}$ ) – це загальна кількість тепла, що виділяється в процесі адсорбції, яка віднесена до одиниці маси чи площі адсорбенту.

$$q_{\text{інт}} = \frac{Q}{m(S)} \text{ [Дж/кг; Дж/м}^2\text{]}, \quad (3.3)$$

**Диференціальна теплота адсорбції** ( $Q_{\text{диф}}$ ) – дорівнює кількості теплоти, що виділяється в процесі адсорбції 1 моль адсорбату на нескінченно великій поверхні адсорбенту (настільки великий, що адсорбція 1 моль не змінює ступеня заповнення поверхні).

$$Q_{\text{диф}} = \frac{dQ}{dn} = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ [Дж/моль]} \quad (3.4)$$

Зазвичай  $Q_{\text{диф}}$  зменшується в процесі адсорбції, оскільки спочатку насичуються найактивніші центри адсорбції.

### 3.3 Фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса



Д. У. Гіббс  
(1839-1903)

Зв'язок між поверхневим натягом, адсорбцією та хімічним потенціалом для **багатокомпонентної системи** виражається **фундаментальним адсорбційним рівнянням Джозая Уїлларда Гіббса**

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i \cdot d\mu_i \quad (3.5)$$

де  $\Gamma_i = n_i/S_{1,2}$  – поверхневий надлишок компонента в поверхневому шарі порівняно з його концентрацією в об'ємній фазі (величина гіббсівської адсорбції);

$d\mu_i$  – зміна хімічного потенціалу; знак мінус (-) показує, що поверхневий натяг у разі позитивної адсорбції зменшується.

Рівняння (3.5) переважно використовують для меж розділу Г–Р, Р–Р, оскільки поверхневий натяг на цих межах розділу фаз легко визначається з досліду.

Для системи, що складається з **двох компонентів**: розчинника та розчиненої речовини фундаментальне адсорбційне **рівняння Гіббса** має вигляд:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (3.6)$$

де похідна  $d\sigma/dc$  показує вплив природи речовин на адсорбцію і знак гіббсівської адсорбції.

Отже, величина похідної  $d\sigma/dc$  може бути характеристикою поведінки речовин в процесі адсорбції. Щоб виключити вплив концентрації на похідну, беруть її граничне значення  $c \rightarrow 0$ ; цю величину П. А. Рєбіндер назвав **поверхневою активністю (g)**:

$$g = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_{c \rightarrow 0} = RT\left(\frac{\Gamma}{c}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (3.7)$$

Поверхнева активність є найважливішою адсорбційною характеристикою речовин, яка визначає багато їх властивостей та сфери застосування. *Одиницями вимірювання поверхневої активності в СІ є Дж · м/моль або Н · м<sup>2</sup>/моль, а також у гіббсах (ерг · см/моль).*

З рівняння (3.7) випливає, що чим сильніше зменшується поверхневий натяг зі збільшенням концентрації речовини, що адсорбується, тим більша поверхнева активність цієї речовини. **Фізичне визначення поверхневої активності** полягає в тому, що вона є силою, яка утримує речовину на поверхні і розраховану на одиницю гіббсівської адсорбції.

Поверхневу активність можна уявити як негативний тангенс кута нахилу до дотичної, проведеної до кривої  $\sigma = f(c)$  у точці перетину її з віссю ординат (рис. 3.1).

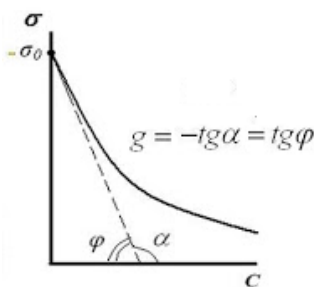


Рис. 3.1 – Графічне знаходження поверхневої активності

### 3.4 Аналіз рівняння Гіббса

Поверхнева активність (g) та гіббсівська адсорбція (Γ), у рівнянні Гіббса можуть бути позитивними та негативними. Абсолютне значення і їх знак залежать як від природи речовини, що адсорбується, так і середовища (розчинника).

1. Якщо зі збільшенням концентрації розчиненої речовини поверхневий натяг на межі розділу фаз знижується, **адсорбція і поверхнева активність позитивні** – це характерно **для поверхнево-активних речовин (ПАР)**. Для них:

$$d\sigma/dc < 0; \Gamma > 0; g > 0.$$

Зменшення поверхневого натягу для ПАР зі зростанням концентрації пояснюється тим, що поверхнєве натяг ПАР менше поверхневого натягу розчинника. Звідси, взаємодія між молекулами ПАР та молекулами розчинника завжди менше ніж між молекулами розчинника. Тому молекули ПАР витісняються на поверхню і там накопичуються. В результаті накопичення на поверхні молекул ПАР, що слабо взаємодіють один з одним молекулярна взаємодія в поверхневому шарі, зменшується. Це призводить до зменшення поверхневого натягу.

2. Якщо зі збільшенням концентрації розчиненої речовини поверхневий натяг на межі розділу фаз збільшується, то **адсорбція та поверхнева активність негативні** – це характерно **для поверхнево-інактивних речовин (ПІР)**. Для них:

$$d\sigma/dc > 0; \Gamma < 0; g < 0.$$

Негативна гіббсовская адсорбція  $\Gamma < 0$  означає, що концентрація речовини, що адсорбується в об'ємі більше, ніж у поверхневому шарі. У разі збільшення концентрації поверхнево-інактивної речовини в об'ємі її концентрація в поверхневому шарі зростає повільніше. В результаті зі зростанням концентрації поверхнево-інактивної речовини в об'ємі, зростає негативна величина гіббсівської адсорбції. Особливістю ПІВ є їхня висока розчинність у сильнополярних середовищах (воді).

3. Якщо розчинена речовина практично *не впливає на поверхневий натяг розчину, вона рівномірно розподіляється між об'ємом та поверхнею розчину* – це характерно *поверхнево-неактивним речовинам (ПНР)*. Для них:

$$d\sigma/dC = 0; \Gamma = 0; g = 0.$$

### 3.5 Ізотерми поверхневого натягу

Розглянемо докладніше ізотерми поверхневого натягу. Для цього проаналізуємо рис. 3.2.

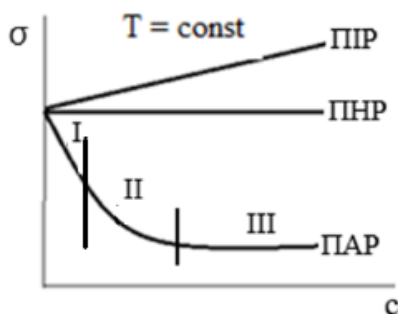


Рис. 3.2 – Ізотерми поверхневого натягу

Для **ППР** ізотерма поверхневого натягу ППР плавно піднімається зі збільшенням концентрації. Це пояснюється тим, що молекули ППР мають поверхневий натяг більший ніж молекули розчинника і хорошу розчинність, що сприяє їхньому прагненню переміститися з поверхні в об'єм (*негативна адсорбція*). Іншими словами, взаємодія між молекулами поверхнево-інактивних речовин і розчинника завжди більша, ніж взаємодія між самими молекулами розчинника, тому поверхнево-інактивні речовини прагнуть перейти в об'єм розчину.

Для **ПНР** у разі підвищення концентрації поверхневий натяг не змінюється, так як молекули ПНР не впливають на поверхневий натяг і ізотерма є прямою, паралельною осі концентрацій.

Для **ПАР** ізотерма поверхневого натягу має 3 ділянки:

**Перша ділянка (I)** характерна для малих концентрацій ПАР. Під час підвищення концентрації поверхнево-активної речовини ізотерма спочатку круто падає майже по прямій (рис. 3.2). Наявність цієї ділянки на ізотермі визначається тим, що спочатку вся поверхня розділу фаз рідина-повітря вільна (рис. 3.3, а) від поверхнево-активної речовини і невеликі його кількості, присутні в розчині, майже повністю без перешкод йдуть на поверхню.

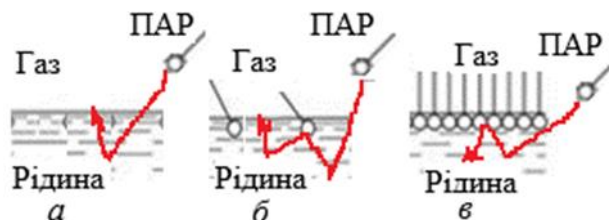


Рис 3.3 – Вплив концентрації ПАР на будову адсорбційного шару

**Друга ділянка (II)** характерна для середніх концентрацій ПАР. Під час підвищення концентрації поверхневий натяг плавно зменшується, і ізотерма поверхневого натягу змінюється по експоненті (рис. 3.2). Причиною цього є часткова зайнятість міжфазної поверхні розділу рідина-повітря (рис. 3.3, б) молекулами ПАР, що не дозволяє доданим молекулам без перешкод відразу вийти на поверхню.

**Третя ділянка (III)** характерна для великих концентрацій ПАР. Під час підвищення концентрації поверхневий натяг майже не змінюється, а ізотерма поверхневого натягу паралельна осі концентрацій (рис.3.3). Причиною цього є повна зайнятість усієї поверхні розділу фаз (рис. 3.4, в), коли подальша адсорбція вже неможлива, оскільки нові молекули, що додаються до розчину не можуть вийти на поверхню, що повністю занята. При цьому молекули ПАР розташовані на поверхні вертикально і утворюють щільно упакований моношар (*частокіл Ленгмюра*).

### 3.6 Правило Дюкло-Траубе

Правило було сформульовано для водних розчинів гомологічних рядів ПАР. **Правило Дюкло-Траубе:** зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в гомологічному ряду на одну групу  $\text{CH}_2$  (гомологічну різницю) поверхнева активність зростає в 3...3,5 рази:

$$\frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n} \approx 3 \dots 3,5.$$

Проілюструємо це правило графічно (рис. 3.4).

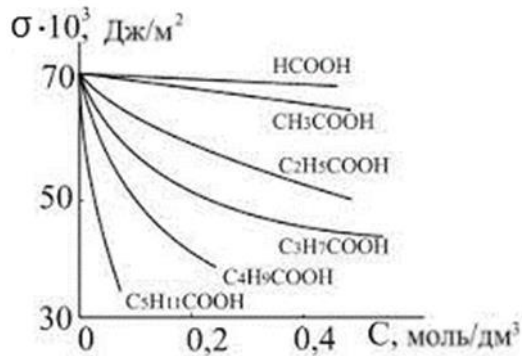


Рис. 3.4 – Залежність ізоТЕРМИ поверхневого натягу від концентрації для членів гомологічного ряду ПАР

Як видно з рис. 3.4, чим довше вуглеводневий ланцюг, тим сильніше зменшується поверхневий натяг. *Правило справедливе в процесі розчинення ПАР лише у полярних розчинниках. На пористих адсорбентах спостерігається обернення правила Дюкло-Траубе. При цьому адсорбція зменшується зі зростанням довжини ланцюга, оскільки зі зростанням розміру молекул зменшується доступна для адсорбції площа адсорбенту; великі молекули не можуть потрапити у його вузькі пори.*

### 3.7 Отримання ізоТЕРМИ адсорбції

Графічна залежність адсорбції від концентрації (у разі газів від тиску) адсорбенту за сталої температури називається **ізоТЕРМОЮ адсорбції** (залежність  $\Gamma = f(c)$ ).

ІзоТЕРМУ адсорбції можна отримати графічно з аналізу ізоТЕРМИ поверхневого натягу (залежність  $\sigma = f(c)$ ). Рівняння Гіббса дає змогу розрахувати ізоТЕРМУ адсорбції за ізоТЕРМОЮ поверхневого натягу (рис. 3.5). Для цього за різних концентрацій знаходять графічним шляхом чисельне значення похідної  $d\sigma/dc$ , тобто за нахилом дотичних до кривої  $\sigma = f(c)$  у різних точках знаходять величину відрізка  $z$  і за рівнянням розраховують значення адсорбції за різних концентрацій. За отриманими значеннями будують ізоТЕРМУ адсорбції.

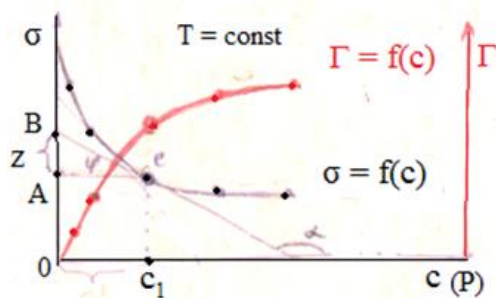


Рис. 3.5 – Схема графічного розрахунку ізоТЕРМИ адсорбції  $\Gamma = f(c)$

Рівняння Гіббса:  $\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ . Знаходимо на графіку (рис. 3.5):  $\text{tg}\alpha = -\text{tg}\varphi$ ;  $\text{tg}\varphi = \frac{z}{c}$ .

За різних концентрацій ( $c_1, c_2, \dots, c_n$ ) знаходять графічним шляхом чисельне значення похідної  $d\sigma/dc$ , тобто за нахилом дотичних до кривої  $\sigma = f(c)$  у різних точках знаходять величину відрізка  $z$ .

Наприклад, для концентрації  $c_1$ :  $-\left(\frac{d\sigma}{dc}\right) = \frac{z}{c_1}$ .

Підставимо отримані значення у рівняння Гіббса:

$$\Gamma = \frac{z}{RT} \quad (3.8)$$

За отриманими значеннями з рівняння (3.8) будують ізотерму адсорбції  $\Gamma = f(c)$ .

### 3.8 Види ізотерм адсорбції

Ізотерми адсорбції для ПАР, ПНР і ППР мають вигляд, наведений на рис. 3.6.

**Для ПАР.** У випадку збільшення у розчині концентрації ПАР адсорбція збільшується (пояснення дивись у темі «Ізотерма поверхневого натягу»). Аналогічно ізотермі поверхневого натягу ізотерма адсорбції має 3 ділянки.

**Ділянка I** – прямолінійна, характерна для малих концентрацій, на ній різко збільшується адсорбція.

**Ділянка II** – має параболічну форму, характерна для середніх концентрацій.

**Ділянка III** – прямолінійна, паралельна осі концентрацій, характерна для високих концентрацій. Третій ділянці відповідає граничне значення адсорбції  $\Gamma_\infty (A_\infty)$ , коли у разі збільшення концентрації ПАР адсорбція не змінюється.

**Для ПНР.** Адсорбція не спостерігається, ізотерма адсорбції паралельна осі концентрацій.

**Для ППР.** Адсорбція зменшується зі збільшенням концентрації ППВ, тому що концентрація молекул ППР на поверхні зростає повільніше ніж у об'ємі.

Для членів гомологічного ряду ПАР згідно з правилом Дюкло-Траубе ізотерми адсорбції мають вигляд, наведений на рис. 3.7. Як видно з рис. 3.7 зі збільшенням концентрації **для всіх членів гомологічного ряду, адсорбція збільшується і досягає граничного значення  $\Gamma_\infty (A_\infty)$ .**

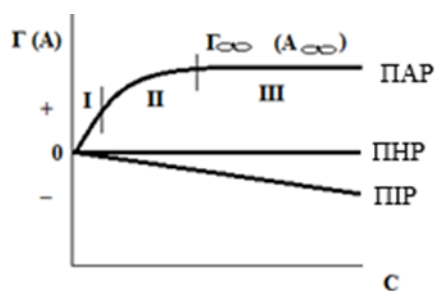


Рис. 3.6 – Види ізотерм адсорбції

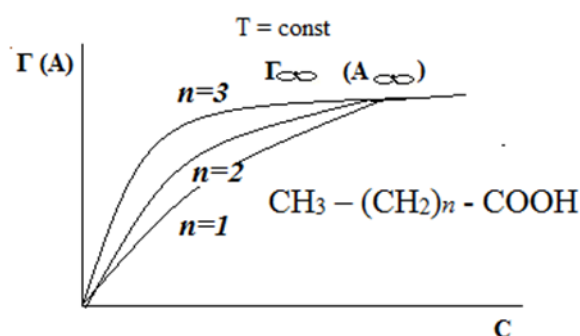


Рис. 3.7 – Залежність ізотерми адсорбції від концентрації і довжини членів гомологічного ряду ПАР

Це можливо тільки в тому випадку, якщо всі молекули не залежно від довжини вуглеводневого ланцюга, орієнтовані вертикально (рис. 3.8), тобто і довгі і короткі молекули займають однакову площу на поверхні.



Причому полярна частина молекули ПАР, що має спорідненість до полярної фази, втягується в неї, а неполярна частина молекули виштовхується в неполярну фазу. Отже, величина граничної адсорбції не залежить від довжини молекул ПАР.

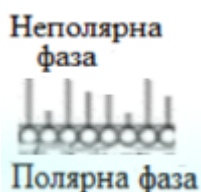


Рис. 3.8 – Будова адсорбційного шару за  $\Gamma_{\infty}$  ( $A_{\infty}$ )

Звідси, як що відома величина граничної адсорбції  $\Gamma_{\infty}$  ( $A_{\infty}$ ) можна знайти **площу одної молекули в адсорбційному шарі**, яку займає вона у щільно упакованому моношарі:

$$S_0 = \frac{1}{N_A \cdot A_{\infty}} \quad (3.9)$$

### 3.9 Залежність адсорбції ПАР від температури

Адсорбція це екзотермічний процес і, отже, перебіг його має сприяти зниженню температури. Для кожної температури є свій стан рівноваги. **У разі збільшення температури величина рівноважної адсорбції зменшується.**

Чим вища концентрація адсорбату, тим більша адсорбція, а **чим вища температура, тим менша фізична адсорбція**. Вплив температури на фізичну адсорбцію відповідає принципу Ле-Шательє, оскільки десорбція як процес, зворотний адсорбції, супроводжується поглинанням теплоти. Підвищення температури сприяє десорбції, внаслідок чого кількість адсорбованої речовини зменшується. Тому, як видно з рис. 3.9, для вищих температур ( $T_3$ )

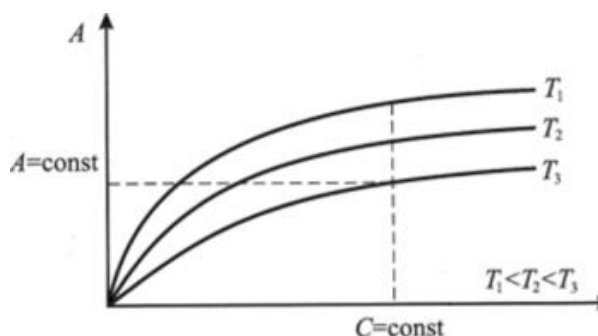


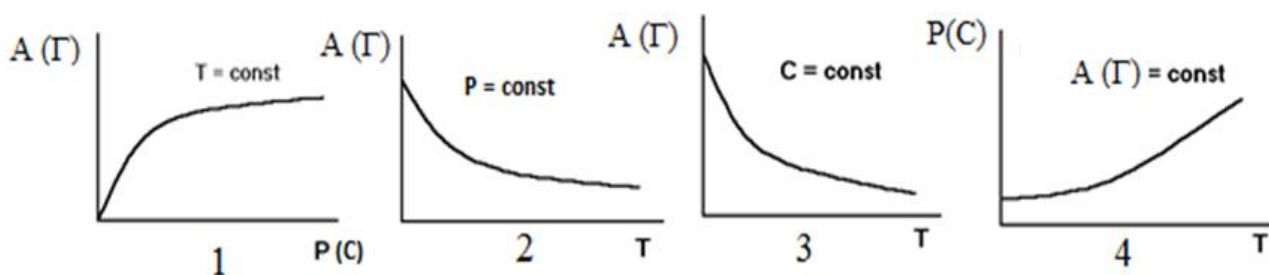
Рис. 3.9 – Залежність адсорбції ПАР від температури

ізотерма адсорбції лежить нижче, ніж для нижчих температур ( $T_3 > T_2 > T_1$ ).

### 3.10 Графічна залежність адсорбції від різних параметрів

Адсорбція є функцією тиску  $P$  (для газів) чи концентрації  $C$  (для рідких розчинів) і температури, тобто вона зображується на площині в координатах  $A = f(P, T)$  або  $\Gamma = f(C, T)$ .

Зазвичай один з параметрів підтримують сталим і адсорбцію графічно зображують у вигляді кривих, наведених на рис.3.10.



1 – ізотерма; 2 – ізобара; 3 – ізопікна; 4 – ізостера

Рис. 3.10 – Залежність адсорбції від різних параметрів

1. **Ізотерма** – це залежність адсорбції від тиску газу або від концентрації розчину за сталої температури.

2. **Ізобара** – це залежність адсорбції від температури за сталого тиску газу.

3. **Ізопікна** – це залежність адсорбції від температури за сталої концентрації.

4. **Ізостера** - залежність тиску (або концентрації) від температури за сталої адсорбції.

На практиці для опису адсорбції частіше використовують ізотерми адсорбції.

### Контрольні запитання

1. Охарактеризуйте терміни адсорбція, абсорбція, адсорбент, адсорбтив, адсорбат, десорбція, адсорбційна рівновага.
2. Охарактеризуйте процеси фізичної та хімічної адсорбції, у чому їх відмінності?
3. Охарактеризуйте інтегральну і диференціальну роботу адсорбції.
4. Охарактеризуйте інтегральну та диференціальну теплоту адсорбції, чому  $\Delta H_{\text{адс}} < 0$  і  $Q_{\text{диф}}$  зменшується в процесі адсорбції?
5. Наведіть адсорбційне рівняння Гіббса.
6. Охарактеризуйте поверхнево-активні та поверхнево-інактивні речовини на різних міжфазних межах.
7. Які відмінності між фізичною та хімічною адсорбцією?
8. Як графічно визначити поверхневу активність?
9. Охарактеризуйте надлишкову та абсолютну адсорбції.
10. Який зв'язок між поверхневою активністю та адсорбцією?
11. Яка кількісна характеристика адсорбції?
12. Що таке поверхнева активність і як її можна визначити графічно?
13. Проаналізуйте рівняння адсорбції Гіббса для ПАР, ПІВ та ПНР.
14. Поясніть формулу ізотерми адсорбції для ПАР.
15. Поясніть у яких випадках і чому не застосовується правило Дюкло-Траубе.
16. Як графічно з ізотерми поверхневого натягу отримати ізотерму адсорбції?
17. Поясніть чому для всіх членів гомологічного ряду, гранична адсорбція досягає одного й того ж значення  $\Gamma_{\infty}$  ( $A_{\infty}$ ).
18. Поясніть, що таке ізотерма; ізобара; ізопікна; ізостера адсорбції.

## 4 ТЕОРІЇ АДСОРБЦІЇ

Єдиної теорії, яка досить коректно описувала би всі види адсорбції на різних поверхнях розділу фаз, немає. Розглянемо тому найпоширеніші теорії адсорбції, які описують окремі види адсорбції на поверхні розділу тверде тіло – газ чи тверде тіло – розчин.

### 4.1 Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра



І. Ленгмюр  
(1881-1957)

Цю теорію розробив американський хімік Ірвінг Ленгмюр, лауреат Нобелівської премії з хімії в 1932 р. «за відкриття та дослідження в галузі хімії поверхневих явищ».

#### *Основні положення теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.*

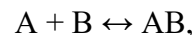
1. Адсорбція є локалізованою та викликається силами, близькими до хімічних.
2. Адсорбція відбувається не над всією поверхнею адсорбенту, але тільки на активних центрах, якими є виступи чи западини на поверхні адсорбенту і які характеризуються наявністю вільних валентностей. Активні центри вважаються незалежними (тобто один активний центр не впливає на адсорбційну здатність інших).
3. Кожен активний центр здатний взаємодіяти лише з однією молекулою адсорбату; в результаті на поверхні може утворитися тільки моношар адсорбованих молекул.
4. Процес адсорбції є оборотним та рівноважним – адсорбована молекула утримується активним центром деякий час, після чого десорбується; отже, через деякий час між процесами адсорбції та десорбції встановлюється динамічна рівновага.

Теорію мономолекулярної адсорбції Ленгмюра можна представити схемою, наведеною на рис. 4.1.



Рис. 4.1 – Формування адсорбційних шарів згідно з теорією Ленгмюра

Для отримання рівняння ізотерми звернемося до основного положення теорії Ленгмюра. Прийнемо, що в процесі адсорбції відбувається реакція між компонентом, що розподіляється, і адсорбційними центрами поверхні:



де  $A$  – адсорбційні центри поверхні;  $B$  – речовина, що розподіляється;  $AB$  – комплекс, що утворюється на поверхні.

У міру збільшення концентрації речовини реакція зрушується у бік утворення комплексу і вільних адсорбційних центрів стає менше. Константа адсорбційної рівноваги дорівнює:

$$K = \frac{C_{AB}}{C_A C_B}. \quad (4.1)$$

У цьому співвідношенні:

$$c_{AB} = A; c_A = A_0 = A_\infty - A, \quad (4.2)$$

де  $A$  – величина адсорбції;  $A_\infty$  – ємність адсорбційного моношару, або кількість адсорбційних центрів, що припадають на одиницю площі поверхні або на одиницю маси адсорбенту;  $A_0$  – кількість адсорбційних центрів, що залишилися вільними та припадають на одиницю площі поверхні або на одиницю маси адсорбенту. Підставляючи рівняння (4.2) до рівняння (4.1), отримаємо:

$$K = \frac{A}{(A_\infty - A) \cdot C}, \quad \text{звідси}$$

$$A = A_\infty \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (4.3)$$

Вираз (4.3) називають **рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра**. У разі адсорбції газів у рівнянні (4.3) концентрацію можна замінити пропорційною величиною – парціальним тиском газу. Константа адсорбційної рівноваги в рівнянні Ленгмюра ( $K$ ) характеризує енергію взаємодії адсорбату з адсорбентом. Чим сильніша ця взаємодія, тим більша константа адсорбційної рівноваги.

Типова ізотерма адсорбції Ленгмюра має вигляд, наведений на рис. 4.2.

Рівняння Ленгмюра описує всі три ділянки ізотерми адсорбції.

За **малих концентрацій** або **тисків** (ділянка I) коли  $Kc \ll 1$

$$A = A_\infty \cdot Kc. \quad (4.4)$$

Вираз (4.4) відповідає закону Генрі: величина адсорбції лінійно зростає із збільшенням концентрації.

За **середніх концентрацій** або **тисків** (ділянка II) адсорбція описується рівнянням Ленгмюра (4.3).

За **високих концентрацій** або **тисків** (ділянка III) коли  $Kc \gg 1$

$$A = A_\infty. \quad (4.5)$$

Співвідношення (4.5) відповідає насиченню, коли вся поверхня покрита мономолекулярним шаром адсорбату.

Експериментальне визначення  $A_\infty$  дає змогу розрахувати питому поверхню адсорбенту:

$$S_{\text{пит}} = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0, \quad (4.6)$$

де  $A_\infty$  – гранична адсорбція, що виражається числом молей адсорбату на одиницю маси адсорбенту;  $N_A$  – число Авогадро;  $S_0$  – площа, яку займає одна молекула адсорбату.

Експериментальні результати визначення параметрів ізотерми адсорбції зазвичай обробляють за допомогою рівняння Ленгмюра, записаного в лінійній формі:

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{A_\infty K} + \frac{1}{A_\infty} \cdot c; \quad (4.7)$$

$$y = a + b \cdot x.$$

Така лінійна залежність дає змогу графічно визначити обидва сталих параметри адсорбційної ізотерми ( $A_\infty$ ,  $K$ ). На рис. 4.3 наведено типову ізотерму адсорбції в координатах рівняння (4.7).

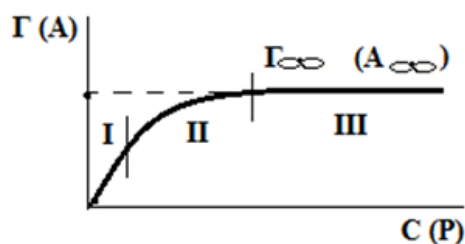


Рис. 4.2 – Ізотерма адсорбції Ленгмюра

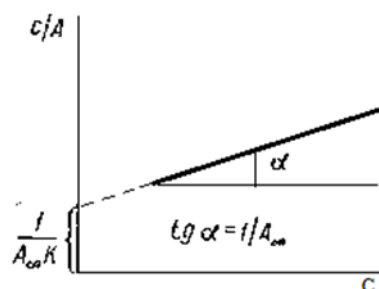


Рис. 4.3 – Ізотерма адсорбції в координатах рівняння (4.7)

Екстраполяція лінійної залежності адсорбції до осі ординат дає відрізок  $a$ , що дорівнює  $1/(A_\infty K)$ , а тангенс кута нахилу  $\alpha$  прямиї дорівнює  $1/A_\infty$ . Вирішуючи систему рівнянь

$$\begin{cases} b = \frac{1}{A_\infty} \\ a = \frac{1}{A_\infty K} \end{cases}$$

знаходять величини  $A_\infty$  та  $K$ .

## 4.2 Емпіричне рівняння адсорбції Фрейндліха

Ізотерма адсорбції на вигляд нагадує параболу. Для опису адсорбції на межі розподілу фаз тверде тіло – газ, тверде тіло – розчин німецький фізико-хімік **Герберт Макс Фрейндліх** запропонував рівняння параболі:

$$\text{Тверде тіло – розчин: } A = \frac{x}{m} = \beta \cdot c^{1/n};$$

$$\text{Тверде тіло – газ: } A = \frac{x}{m} = K \cdot p^{1/n},$$



Г. М. Фрейндліх  
(1880-1941)

де  $x/m$  – число молей адсорбату в одиниці об'єму, віднесене до одиниці маси адсорбенту;

$c$ ,  $(p)$  – рівноважні концентрації, (тиски) адсорбату;

$K$ ,  $\beta$  – коефіцієнти адсорбції (величина адсорбції за  $c(p) = 1$ );

$1/n$  – показник адсорбції, який характеризує ступінь наближення ізотерми до прямої ( $1 > 1/n > 0$ ).

У випадку збільшення температури  $n$  зростає, а  $K$  і  $\beta$  зменшуються.

Хоча рівняння Фрейндліха і описує лише другу ділянку (параболічну) ізотерми адсорбції, проте його точності достатньо для інженерних розрахунків.

Для знаходження констант рівняння Фрейндліха його логарифмують (приводять до лінійного вигляду).

$$\lg \frac{x}{m} = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg c \quad (4.8)$$

З графічної побудови (рис. 4.4) знаходять коефіцієнт та показник адсорбції.

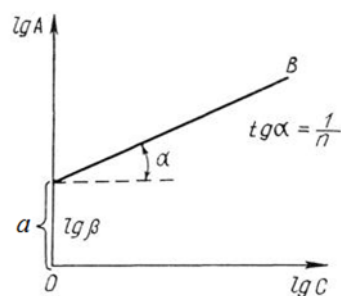


Рис. 4.4 – Ізотерма адсорбції в координатах рівняння (4.8)

### 4.3 Рівняння Шишковського

Польський фізико-хімік Богдан Шишковський (1873-1931) експериментально встановив (1908) зв'язок між поверхневим натягом та концентрацією водних розчинів ПАР.

Ця залежність виражається **рівнянням Шишковського**:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \cdot \ln(1 + bc), \quad (4.9)$$

де  $a$  і  $b$  – коефіцієнти;

$\Delta\sigma$  – зниження поверхневого натягу адсорбатом;

$\sigma_0$  та  $\sigma$  – поверхневий натяг чистого розчинника та розчину з концентрацією  $c$ .

Параметр  $a$  є константою для всього гомологічного ряду ПАР, величина  $b$  збільшується в 3...3,5 рази під час переходу до кожного наступного гомолога. У разі мономолекулярної адсорбції показано що:

$$K = b; \quad (4.10)$$

$$\frac{a}{RT} = A_{\infty}, \quad (4.11)$$

де  $K$  = константа адсорбційної рівноваги в рівнянні Ленгмюра.

### 4.4 Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ. Рівняння ізотерми адсорбції БЕТ

Американські вчені Брунауер, Еммет і Теллер відмовилися від припущення Ленгмюра, що призводить до мономолекулярної адсорбції. Вони розробили теорію полімолекулярної адсорбції, яку називають теорією БЕТ, за початковими літерами прізвищ її авторів.



Стівен (Іштван) Брунауер  
(1903-1986)



Пол Х'ю Еммет  
(1900-1985)



Едвард Теллер  
1908-2003

Теорія БЕТ описує всі види ізотерм адсорбції. Ізотерма полімолекулярної адсорбції БЕТ має вигляд, наведений на рис. 4.5.

**Основні положення теорії полімолекулярної адсорбції БЕТ:**

- 1. Молекули першого шару адсорбуються на поверхні адсорбенту внаслідок міжмолекулярної взаємодії адсорбент-адсорбат;

- 2. Кожна адсорбована молекула першого адсорбційного шару може бути вторинним центром адсорбції для молекул другого шару, а ті у свою чергу молекул третього і т. п. (формується другий та наступні адсорбційні шари). Адсорбція вважається полішаровою;
- 3. Теплота адсорбції у першому шарі визначається взаємодією адсорбат-адсорбент, у всіх наступних шарах – взаємодією адсорбат-адсорбат;
- 4. Кожен адсорбційний шар знаходиться в динамічній рівновазі з навколишнім середовищем та сусідніми шарами.

Схематично теорію полімолекулярної адсорбції БЕТ можна представити так (рис. 4.6)

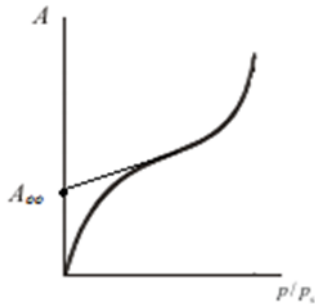


Рис. 4.5 – Ізотерма адсорбції БЕТ

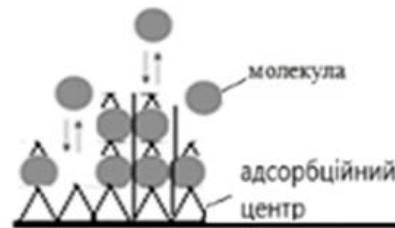


Рис. 4.6 – Формування адсорбційних шарів згідно з теорією БЕТ

Автори теорії склали рівняння адсорбційної рівноваги для кожного шару, підсумували їх та отримали рівняння ізотерми адсорбції (**основне рівняння теорії БЕТ у лінійному вигляді**):

$$\frac{P/P_S}{A(1 - P/P_S)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C - 1}{A_\infty C} P/P_S, \quad (4.12)$$

де  $P/P_S$  – відносний тиск пари адсорбтиву ( $P_S$  – тиск насиченої пари за даної температури);

$A_\infty$  – величина адсорбції за моношарового заповнення поверхні, ємність моношару;

$C$  – константа.

Значення константи  $C$  визначає форму початкової ділянки ізотерми у рівнянні БЕТ.

Рівняння БЕТ широко використовують для визначення питомої поверхні адсорбенту. Найпоширенішим адсорбатом для визначення питомої поверхні є азот, оскільки він показує близькі значення константи для більшості твердих поверхонь.

У координатах рівняння (4.128) –  $\left[ \frac{P/P_S}{A(1 - P/P_S)} - P/P_S \right]$  ізотерма виражається прямою лінією (рис. 4.7), що дає змогу за відрізок, що відсікається на осі ординат, і тангенсу кута нахилу до осі абсцис обчислити адсорбцію в моношарі  $A_\infty$  і константу  $C$ .

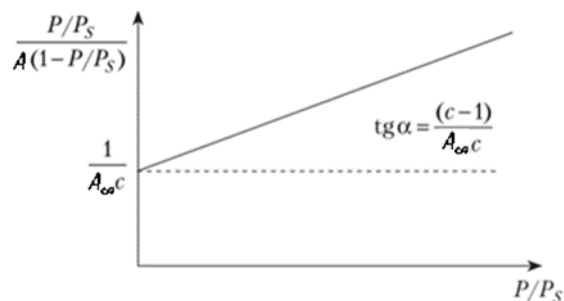


Рис. 4.7 – Ізотерма адсорбції в координатах рівняння (4.12)

Розрахунок величини питомої поверхні аналогічний розрахунку за рівнянням Ленгмюра (4.6).

## 4.5 Потенційна теорія Поляні



М. Поляні  
(1891-1976)

Ця теорія була запропонована англійським фізико-хіміком угорського походження Майклом Поляні (Полані) для термодинамічного опису полімолекулярної адсорбції, проте найширше її використовують для опису адсорбції на пористих адсорбентах.

**Основні положення потенційної теорії полімолекулярної адсорбції Поляні:**

1. Адсорбція визначається фізичними силами.
2. На поверхні адсорбенту немає активних центрів, а адсорбційні сили діють поблизу поверхні адсорбенту і утворюють біля цієї поверхні з боку газової фази безперервне силове поле.
3. Адсорбційні сили діють на відстанях більших, ніж розміри окремих молекул, і тому у поверхні адсорбенту утворюється адсорбційний об'єм, який в процесі адсорбції заповнюється молекулами адсорбату.
4. Дія адсорбційних сил у міру віддалення від поверхні зменшується і на деякій відстані практично стає рівним нулю.
5. Притягування даної молекули поверхнею адсорбенту не залежить від наявності в адсорбційному просторі інших молекул, внаслідок чого можлива полімолекулярна адсорбція
6. Адсорбційні сили не залежать від температури, і, отже, із зміною температури адсорбційний об'єм не змінюється. Це не суперечить тому, що з підвищенням температури адсорбція зменшується; у цьому випадку зниження адсорбції обумовлюється не зменшенням адсорбційних сил, а збільшенням, внаслідок нагрівання, інтенсивності теплового руху адсорбованих молекул, що призводить до збільшення десорбції.

Схематично теорію полімолекулярної адсорбції наведено на рис. 4.8.

За міру інтенсивності адсорбційної взаємодії прийнято **адсорбційний потенціал** ( $\epsilon$ ), що являє собою роботу ізотермічного стиснення пари від тиску  $P$  до тиску насиченої пари  $P_s$ :

$$\epsilon = -RT \ln \left( \frac{P}{P_s} \right) \quad (4.13)$$

У теорії потенційної адсорбції Поляні використовують не ізотерму адсорбції, а **потенційну характеристичну криву** (рис. 4.9).

**Потенційна характеристична крива** – це залежність адсорбційного потенціалу від адсорбційного об'єму  $V$ .

Кожному значенню  $P/P_s$  ізотерми адсорбції відповідає свій адсорбційний потенціал і свій адсорбційний об'єм. Потенційна теорія Поляні описує адсорбцію як притягування і наступну конденсацію в рідину молекул газової фази під впливом поля адсорбційних сил адсорбенту.



Рис.4.8 – Формування адсорбційних шарів згідно з теорією Поляні

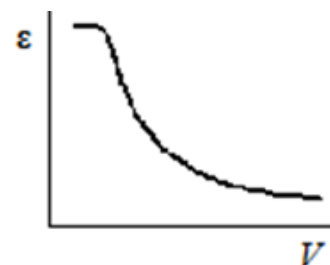


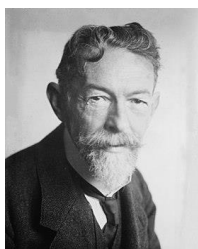
Рис. 4.9 – Потенційна характеристична крива

### Контрольні запитання

1. Наведіть основні тези теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.
2. Проаналізуйте рівняння мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.

3. Як визначають константи рівняння Ленгмюра?
4. За яких умов у випадку адсорбції реалізується закон Генрі?
5. Які параметри можна розрахувати за константами з рівняння Ленгмюра?
6. Як визначають константи рівняння Ленгмюра?
7. Яка залежність між поверхневою активністю та адсорбцією для ПАР?
8. Проаналізуйте емпіричне рівняння адсорбції Фрейндліха.
9. Покажіть як пов'язані поверхневий натяг із концентрацією водних розчинів ПАР.
10. Наведіть основні тези теорії полімолекулярної адсорбції БЕТ.
11. Проаналізуйте рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ.
12. Наведіть основні тези потенційної теорії полімолекулярної адсорбції Поляні

## 5 КАПЛЯРНА КОНДЕНСАЦІЯ



Р. А. Зігмонді  
(1865-1929)

Теорія капілярної конденсації, розроблена в 1911 р. Зігмонді, розглядає конденсацію пари в капілярних *мезопорах* (порах діаметром 2...50 нм). Ріхард Адольф Зігмонді австро-угорський, а потім німецький хімік, лауреат Нобелівської премії з хімії в 1925 році «за встановлення гетерогенної природи колоїдних розчинів і за розроблені у зв'язку з цим методи, що мають фундаментальне значення в сучасній колоїдній хімії як усі прояви органічного життя зрештою пов'язані з колоїдною середовищем».

Розглянемо, як відбуватиметься капілярна конденсація в адсорбентах із порами капілярних розмірів. Спочатку, на стінках пір утворюється мономолекулярний, потім подвійний та наступні шари адсорбату (рис. 5.1, а). У міру збільшення числа шарів на стінці поступово створюється плівка рідини, в яку перетворилася пара, що сконденсувалася. Оскільки процес відбувається не на плоскій поверхні поділу фаз, а в порах, то поверхня рідини виявляється увігнутою (рис. 5.1, б).

Тиск, за якого пара над викривленою поверхнею стінок пор буде насиченою і почне конденсуватися в рідину, пов'язан з радіусом кривизни поверхні **рівнянням Томсона (Кельвіна)**:

$$P = P_s \cdot e^{\pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}}, \quad (5.1)$$

де знак "+" – для опуклої, а "-" – для увігнутої поверхні;

$P$  – тиск насиченої пари над викривленою поверхнею;

$P_s$  – тиск насиченої пари над плоскою поверхнею;

$\sigma$  – поверхневий натяг рідини, що утворюється в процесі конденсації пари;

$V_m$  – молярний об'єм рідини;

$r$  – радіус кривизни поверхні.

Як видно з рівняння Томсона в системі рідина – газ *тиск насиченої пари над увігнутою поверхнею менше* ( $P/P_s < 1$ ), *ніж над плоскою поверхнею* ( $P/P_s = 1$ ), і це призводить до виникнення **капілярної конденсації**. Внаслідок конденсації утворюється рідина, яка заповнює капілярні пори.

На ізотермі адсорбції капілярна конденсація проявляється у вигляді різкого підйому (ділянка BDC, рис. 5.2).

*Ізотерма адсорбції на пористому адсорбенті*, отримана спочатку у напрямку збільшення тиску пари (*адсорбції*), а потім, після досягнення  $P/P_s = 1$  – у зворотному напрямку (*десорбції*), *утворює петлю BDCE*. Таку розбіжність ізотерм адсорбції та десорбції називають **капілярно-конденсаційним гістерезисом**. Наявність та вид гістерезисної петлі на ізотермі сорбції залежить від радіусу і форми пір.

В процесі конденсації товщина плівки рідини збільшується, а радіус вільної поверхні в порі зменшується, і тому вона швидко заповнюється рідиною, а на адсорбційній ділянці ізотерми спостерігається ділянка різкого підйому до повного заповнення пори рідиною ( $P/P_s = 1$ ).



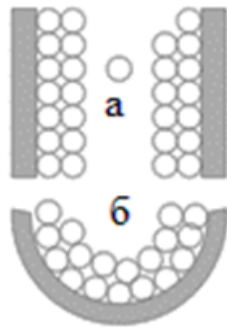


Рис.5.1 – Утворення рідкої плівки на стінках пір в результаті адсорбції

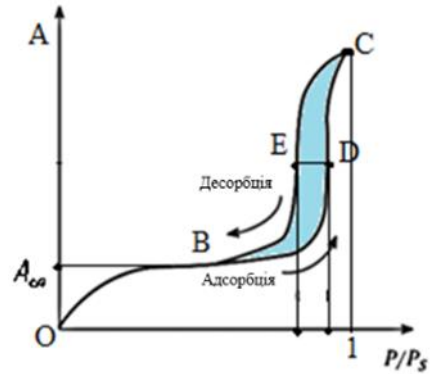


Рис. 5.2 – Ізотерма адсорбції з капілярно-конденсаційним гістерезисом

Після заповнення на кінці пори виникне меніск рідини з радіусом кривизни трохи менше, ніж радіус пір адсорбенту, в процесі десорбції починається випаровування рідини з поверхні плівки. Радіус кривизни поверхні, з якої відбувається випаровування, менше, ніж в процесі конденсації (рис. 5.3).

Це означає, що випаровування у капілярі (*десорбція*) відбувається за меншого  $P/P_s$ , ніж заповнення капіляра (*адсорбція*). В результаті десорбційна гілка СЕВ не збігається з адсорбційною гілкою ВДС, тобто виникає характерна петля капілярно-конденсаційного гістерезису. Форма гістерезисних петель значно відрізняється для різних пористих адсорбентів

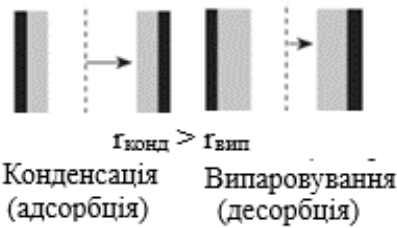


Рис. 5.3 – Конденсація та випаровування в циліндричних порах

Явище капілярної конденсації істотно підвищує поглинальну здатність пористих адсорбентів, що використовують для *рекуперації* легких розчинників (*рекуперація* – повернення частини матеріалів або енергії для повторного використання у тому ж технологічному процесі). У деяких посушливих областях встановлюють спеціальні резервуари з пористих матеріалів для збирання

конденсованої вологи, що дає змогу одержувати прісну воду з повітря. У Криму до 1912 р. діяла установка, в якій збиралася вода, що утворюється за рахунок капілярної конденсації в спеціально покладеному пористому камінні. З кількох кам'яних установок отримували до 350 л води на добу, яку трубами відводили до Феодосії для невеликого фонтану.

### Контрольні запитання

1. Опишіть характерне явище в процесі адсорбції в мезопорах.
2. Чому в капілярах пари рідини конденсуються за значно менших тисків, ніж на плоскій поверхні?
3. Опишіть процес капілярно-конденсаційного гістерезису у мезопорах.
4. Як рівняння Томсона (Кельвіна) пояснює капілярну конденсацію?
5. Опишіть де використовується капілярна конденсація.

## 6 МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ З РОЗЧИНІВ



Г. Є Ловіц  
(1757-1804)

Явище адсорбції з розчинів твердими тілами було відкрито та вивчено у 1785 р. хіміком та фармацевтом Товієм Єгоровичем (Іоганн Тобіас) Ловіцем.

В процесі адсорбції концентрація розчиненої речовини у розчині зменшується. Величину адсорбції визначають за різницею концентрацій вихідного та рівноважного розчинів адсорбату:

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (6.1)$$

де  $C_0$  – в'східна концентрація адсорбату, моль/л;

$C$  – рівноважна концентрація адсорбату, моль/л;

$V$  – об'єм розчину адсорбату, з якого походила адсорбція, л;

$m$  – маса адсорбенту, кг;

$A$  – величина адсорбції, моль/кг.

### Чинники, що впливають на молекулярну адсорбцію.

1. **Розчинник (середовище).** Молекули розчиненої речовини та середовища – конкуренти у боротьбі за активні центри, тому чим гірше адсорбується середовище на адсорбенті, тим краще відбувається адсорбція розчиненої речовини. Чим більший поверхневий натяг середовища, тим менше його молекули схильні до адсорбції, тим повніше адсорбція розчиненої речовини. Тому **адсорбція на твердому тілі добре перебігає з водних розчинів і гірше з розчинів вуглеводнів, спиртів та інших органічних рідин з порівняно малим поверхневим натягом.**

2. **Природа адсорбенту.** Поверхні адсорбентів можуть бути гідрофільні (змочуються водою) і гідрофобні (незмочуються водою). **З водних розчинів слід вести адсорбцію на гідрофобних адсорбентах (активоване вугілля), а з вуглеводневих середовищ – на гідрофільних (різні сорти гідрофільних глин).**

3. **Природа адсорбату.** Академік Петро Олександрович Рєбіндер сформулював **правило вирівнювання полярностей: на полярних адсорбентах краще адсорбуються полярні адсорбати з малополярних розчинників; на неполярних адсорбентах – неполярні адсорбати із полярних розчинників.**

За правилом зрівнювання полярностей речовина може адсорбуватися на поверхні розділу фаз А і В; її присутність призводить до зрівнювання полярностей цих фаз.

Полярність фази можна характеризувати **діелектричною проникністю** ( $\epsilon$ ). Чим більше значення  $\epsilon$ , тим більша полярність фази. Виходячи з правила Рєбіндера, можна записати:

$$\epsilon_B > \epsilon_C > \epsilon_A \text{ або } \epsilon_B < \epsilon_C < \epsilon_A.$$

За правилом вирівнювання полярностей для адсорбції ПАР з водних розчинів слід використовувати неполярні (гідрофобні) тверді тіла. У цьому випадку виконується умова:

$$\epsilon_{(\text{адсорбенту})} < \epsilon_{(\text{ПАР})} < \epsilon_{(\text{H}_2\text{O})}$$

і адсорбція буде тим більшою, чим більша різниця  $\epsilon_{(\text{адсорбенту})} - \epsilon_{(\text{H}_2\text{O})}$ .

В процесі адсорбції молекули ПАР строго орієнтовані: полярна частина направлена у воду, неполярна – до адсорбенту (рис. 6.1, а).

Тому, у водних розчинах ПАР (*прального порошку*), легше стираються синтетичні тканини, ніж бавовняні або лляні. Оскільки синтетика більш полярна, а значить для неї,

$$\epsilon_{(\text{H}_2\text{O})} - \epsilon_{(\text{синтетика})} > \epsilon_{(\text{H}_2\text{O})} - \epsilon_{(\text{б})},$$

і адсорбція прального порошку на синтетичній тканині більше, ніж на бавовняній або лляній тканині.



П. О. Рєбіндер  
(1898-1972)

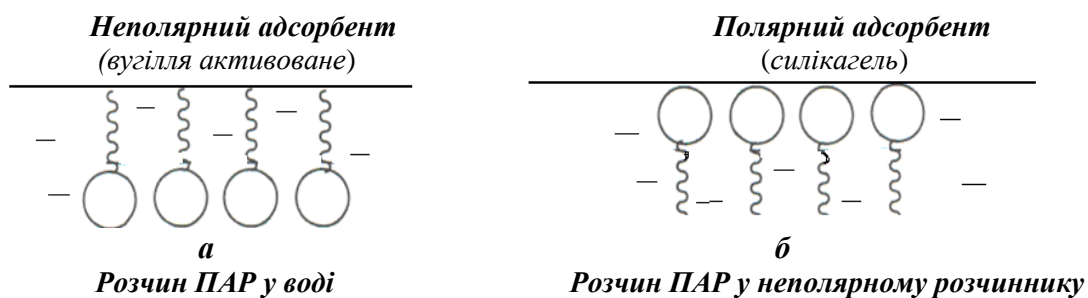


Рис. 6.1 – Орієнтація молекул ПАР на границе тверде тіло – розчин

Для адсорбції ПАР з неполярних розчинників (бензолу, толуолу) слід використовувати полярні (гідрофільні) адсорбенти (силікагель, глину). Орієнтація молекул ПАР така: неполярний вуглеводневий радикал – спрямований неполярний розчинник, а полярна частина молекули взаємодіє з полярним адсорбентом (рис. 6.1, б). У цьому випадку виконується умова:

$$\epsilon_{\text{(бензол)}} < \epsilon_{\text{(ПАР)}} < \epsilon_{\text{(адсорбент)}}.$$

**Можна наголосити і приватні правила** (однак, приватні правила не виконуються для адсорбції на дрібнопористих адсорбентах):

- зі збільшенням молярної маси розчиненої речовини його адсорбційна здатність зростає;
- ароматичні сполуки адсорбуються краще за аліфатичні;
- ненасичені органічні сполуки адсорбуються краще, ніж граничні.

Під час адсорбції граничних органічних кислот та спиртів дотримуються правила Дюкло-Траубе.

4. **Температура.** Зі зростанням температури величина адсорбції зменшується, що свідчить про фізичний характер процесу.

Молекулярна адсорбція з розчинів на твердому адсорбенті використовується в науці, промисловості, медицині та побуті. Її застосовують для очищення питної води, стічних вод промислових підприємств, для уловлювання ціанідів, міді, цинку, хрому, фенолу, покращення експлуатаційних характеристик нафтопродуктів. У випадку отруєння приймають активоване вугілля для адсорбції газів та токсичних молекул із ШКТ. Адсорбційні методи використовують під час детоксикації крові та лімфи у процесах гемо- та лімфосорбції. У харчовій промисловості сорбенти застосовують для очищення харчових розчинів, сиропів, соків та олій.

### Контрольні запитання

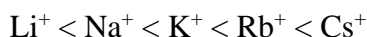
1. У чому особливість молекулярної адсорбції з розчинів?
2. Наведіть фактори, що впливають на молекулярну адсорбцію.
3. Як природа адсорбенту, згідно з теорією Ребіндера, впливає на молекулярну адсорбцію?
4. Як правильно підібрати адсорбент у разі молекулярній адсорбції з розчинів?

## 7 ЙОННА АДСОРБЦІЯ З РОЗЧИНІВ

Сильні електроліти на відміну від недисоціюючих та слабо дисоціюючих сполук адсорбуються у вигляді йонів. В цьому випадку адсорбція відбувається під дією хімічних сил, а не сил Ван-дер-Ваальса, тому зі зростанням температури величина адсорбції збільшується.

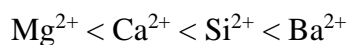
Йонну адсорбцію називають полярною, оскільки йони, що здатні поляризуватися, адсорбуються на тих поверхнях, які складаються з полярних молекул або йонів. Адсорбційна здатність йонів залежить від їхньої природи, радіусу та величини заряду. Чим більший радіус йона, тим менше він гідратується, тим легше поляризується, тим вища його адсорбційна здатність. За зростаючою здатністю адсорбуватися одно- і двозарядні катіони можна розмістити в **ліотронні ряди**:

### **однозарядні катіони**



Посилення адсорбційних властивостей

### **двозарядні катіони**



Посилення адсорбційних властивостей

Йонна адсорбція може відбуватися за двома механізмами: *виборча адсорбція на кристалах*; *йоннообмінна адсорбція*. В обох випадках адсорбція йонів пов'язана з утворенням подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі розділу твердої та рідкої фаз.

### **I. Виборча адсорбція йонів**

**Виборча (селективна) адсорбція** – це процес фіксації на твердій поверхні йонів одного знака заряду, за збереженням рухливості йонів протилежного знака. Вона ґрунтується на неоднаковій здатності окремих компонентів газової або рідкої суміші поглинатися з даного розчинника даним адсорбентом.

Процес підпорядковується **правилам Панета – Фаянсу**.

**На поверхні кристалів з розчину переважно адсорбуються йони,**

а) **які мають спорідненість до поверхні.** При цьому адсорбцію можна розглядати як добудову кристалічних решіток адсорбенту. Наприклад, на поверхні кристала AgI, в розчині AgNO<sub>3</sub>, адсорбуються йони Ag<sup>+</sup>. Якщо ж кристал AgI перебуває у розчині KI, то вибірково адсорбуються йони I<sup>-</sup>;

б) **здатні добудовувати кристалічні решітки.** Це не тільки йони, що входять до складу решіток, а й ізоморфні їм (*родинні*). Наприклад, кристалічну структуру AgI можуть добудовувати йони інших галогенів: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, At<sup>-</sup>, що ізоморфні йону I<sup>-</sup>;

в) **здатні утворювати з йонами протилежного знака, що входять в кристалічну решітку, важкорозчинні сполуки.** Так, на поверхні AgI адсорбуються йони Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>. На зарядженій поверхні адсорбенту адсорбуються ті йони, знак заряду яких протилежний знаку заряду адсорбенту. Наприклад, *поверхня каоліну у воді негативно заряджена*. Якщо ввести каолін у розчин основного барвника – метиленового синього, який дисоціює за реакцією:



то розчин знебарвиться внаслідок адсорбції барвника R<sup>+</sup> на негативній поверхні. Розчин кислого барвника – еозину, який дисоціює за реакцією:



у присутності каоліну колір не змінює.

### **II. Йоннообмінна адсорбція.**

**Йоннообмінна адсорбція** – це процес, в якому твердий адсорбент обмінює свої йони на йони того ж знака з розчину в еквівалентних кількостях. До особливостей йонного обміну належать:

- а) специфічність, (до обміну здатні лише певні йони);
- б) менша швидкість, ніж у молекулярної адсорбції;
- в) можливість зміни рН середовища;
- г) процес не завжди оборотний.

Адсорбенти, на яких відбувається йонообмінна адсорбція, називають **йонітами** або **йонообмінниками** (рис. 7.1). Вони бувають *природного походження* (грунти, цеоліти), та *отримані синтетично*. Йоніти можуть мати *кислотний, основний* чи *амфотерний характер*.



Рис. 7.1 – Зерна йоніту

Речовини кислотного характеру обмінюються з розчином катіонами та називаються **катіонітами**.

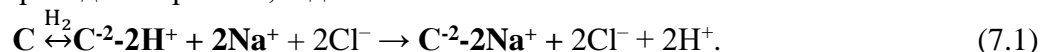
Основні сорбенти – **аніоніти**, віддають у розчин аніони, заміщаючи їх аніонами розчину.

Амфотерні йоніти (**амфоліти**) містять і катіонні, і аніонні групи, що обмінюються, одночасно, тобто. вони можуть одночасно сорбувати і катіони, і аніони.

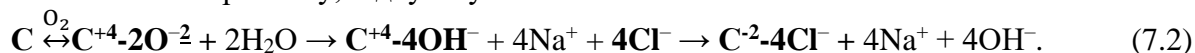
До **природних неорганічних катіонітів** відносять кристалічні силікати (*глауконіт*), до **аніонітів** – *апатит*. Природними **йонітами органічного походження** є *гумінові кислоти* – високомолекулярні сполуки, що мають амфотерні властивості. **Природні йоніти хімічно** нестійкі та не мають достатньої механічної міцності.

**Як йоніт може бути використане активоване вугілля**, поверхня якого оброблена воднем (рівняння 7.1) або киснем (рівняння 7.2).

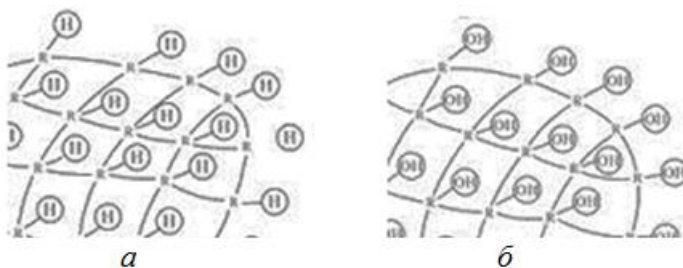
а) Активоване вугілля, на поверхні якого **адсорбований  $H_2$**  у водному розчині є *водневим електродом – акцептором електронів*. Іони  $H^+$ , що утворилися, можуть обмінюватися з катіонами металів і переходять в розчин, підкислюючи його:



б) Якщо на поверхні активованого вугілля **адсорбовано  $O_2$** , то у водному розчині він працює як *кисневий електрод і є донором електронів*. Утворені гідроксид-іони  $OH^-$  можуть обмінюватися з аніонами розчину, підлугуюючи його:



В нмш час широко використовують **полімерні йонообмінні матеріали**. Органічні полімерні йонообмінники мають просторову сітчасту – каркасну структуру, де розташовані йоногенні групи, що визначають властивості йонітів (рис. 7.2).

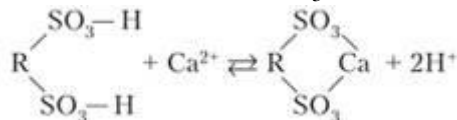
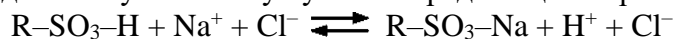


а – катіоніт R-H, б – аніоніт R-OH, R – каркасна (сітчаста) структура

Рис. 7.2 – Будова йонітів

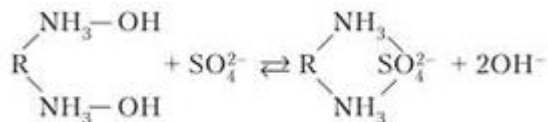
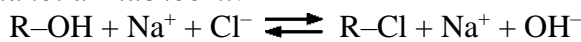
Йоніти здатні до набухання у воді, що обумовлено присутністю фіксованих гідрофільних груп, здатних до гідратації. Однак безмежного набухання, тобто розчинення, перешкоджають поперечні зв'язки (*сітчаста структура*).

У **катіонітах** (КУ-2, КУ-23, СДВ; КБ-1, КБ-4, КФУ-1) йоногенними групами можуть бути  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-SiOH$ , що обмінюють йон  $H^+$  на катіони розчину. Катіоніти поділяють на: *сильнокислотні*, що обмінюють катіони в розчинах за будь-яких значень рН і *слабокислотні*, здатні до обміну катіонів у лужних середовищах за  $pH > 7$ :

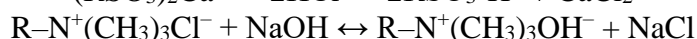
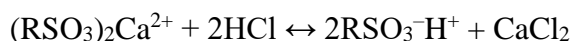


де R – органічна полімерна матриця.

В **аніонітах** (АВ-16, АВ-17, АВ-18; АН-2Ф, АН-1, АН-23) містяться активні групи:  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $\equiv\text{N}$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ . Аніонообмінники застосовують як в  $\text{OH}^-$ , так і в хлоридній формах. Аніоніти поділяють на: *сильноосновні*, здатні до обміну аніонів будь-якого ступеня дисоціації в розчинах за будь-яких значень рН; *слабоосновні*, здатні до обміну аніонів із розчинів кислот за  $\text{pH} = 1 \dots 6$ ; *проміжної та змішаної активності*.



Йонний обмін – оборотний процес, він дає можливість **регенерувати** використані йоніти. Регенерацію проводять пропусканням через шар катіоніту кислоти, або розчину луку через шар аніоніту.



Для характеристики іонітів використовують його **поглинаючу здатність**, яку характеризують **обмінною ємністю** (ОЕ). **ОЕ** – вимірюють кількістю речовини йонів, поглинутих 1 г сухого йоніту з розчину у рівноважних умовах. Наприклад, для природних йонітів  $\text{ОЕ} = 0,2 \dots 0,3$  мг-екв/г; для полімерних (АВ-16)  $\text{ОЕ} = 9,8 \dots 10,5$  мг-екв/г.

Основними перевагами синтетичних йонообмінників є їхня хімічна стійкість, механічна міцність, різноманітність кислотно-основних властивостей, велика обмінна ємність. Йоніти знаходять широке застосування у процесах водопідготовки, у хімічній, харчовій та фармацевтичній промисловості, сільському господарстві, медицині.

### Контрольні запитання

1. У чому особливість йонної адсорбції з розчинів?
2. Охарактеризуйте два механізми перебігу йонної адсорбції.
3. Наведіть правило Панета – Фаянса та відповідні приклади для його ілюстрації.
4. Охарактеризуйте йонообмінну адсорбцію.
5. Які йоніти в йонообмінній адсорбції застосовують?
6. Опишіть процес йонообмінної адсорбції на активованому вугіллі за різних рН.
7. Які аніоніти та катіоніти застосовують в промисловості та чим вони характеризуються?

## 8 АДСОРБЦІЙНЕ ЗНИЖЕННЯ МІЦНОСТІ (ЕФЕКТ РЕБІНДЕРА)

Багато технологічних процесів починаються з дроблення. Це одна з наймасовіших та енергоємних операцій. Розмелюють щорічно мільярди тонн сировини, витрачаючи величезну кількість електроенергії. Явище адсорбційного впливу середовища на зниження міцності твердих тіл (ефект Ребіндера) було відкрито П. А. Ребіндером у 1928 році. Сутність цього явища у полегшенні деформування та руйнування твердих тіл внаслідок зниження їх вільної поверхневої енергії під час контакту з середовищем, що містить речовини, здатні до адсорбції на міжфазній поверхні.

Як видно з рис. 8.1, молекули поверхнево-активного середовища проникають у тріщини (дефекти) та внаслідок адсорбції "розсувають" їх. Це призводить до того, що виникає додатковий вплив на стінки тріщини внаслідок дії адсорбенту, що розклинає тріщину, і тиск необхідний для руйнування твердого тіла за допомогою механічних напруг знижується ( $P_2 < P_1$ ). Це стає можливим за рахунок додаткового тиску ( $P$ ), що викликається адсорбованим шаром і розклинювальною силою ( $Q$ ).

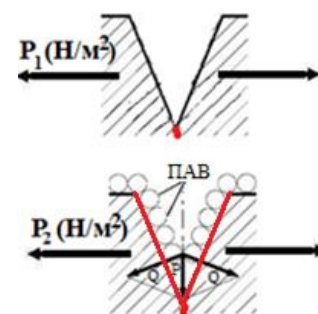


Рис. 8.1 – Схема розклинювальної дії:  $P$  – тиск адсорбованого шару;  $Q$  – сили, що розклинають)

**Для ефекту Ребіндера характерно:**

1. Дія середовищ специфічна: на кожен тип твердого тіла діють лише певні середовища.

2. Для прояви впливу середовища досить малої його кількості.

3. Ефект Ребіндера проявляється лише за спільної дії середовища та механічних напруг.

4. Після видалення середовища механічні властивості тіл відновлюються.

Адсорбційне зниження міцності спостерігається у присутності середовищ, що викликають сильне зниження поверхневої енергії твердих тіл. Найефективніші рідкі середовища, близькі твердому тілу за молекулярною природою. **Для твердих металів** такими середовищами є розплави більш легкоплавких металів; **для іонних кристалів і оксидів** – вода, розчини електролітів і сольові розплави; **для молекулярних неполярних кристалів** – вуглеводні.

Ефект Ребіндера дав змогу знизити витрати енергії під час дроблення на 20...30 %, а також отримати матеріали надтонкого помелу. Ефект Ребіндера використовується і під час механічного оброблення металів, дроблення зерна, буріння свердловин, розмелу, у фармації і т. п.

### Контрольні запитання

1. Що таке ефект Ребіндера? Яке його значення в техніці?
2. Поясніть механізм адсорбційного зниження міцності твердих тіл.
3. Що характерно для ефекту Ребіндера?
4. Які речовини і чому викликають адсорбційне зниження міцності твердих тіл.

## 9 АДГЕЗІЯ, ЗМОЧУВАННЯ

Поняття адгезія, змочування, розтікання відносяться до міжфазних взаємодій, які спостерігаються між конденсованими фазами.

### 9.1 Когезія та адгезія

**Когезія** – це зв'язок між однаковими молекулами (атомами, йонами) всередині тіла в межах однієї фази. Когезія характеризується роботою когезії.

**Робота когезії** ( $W_k$ ) визначається величиною оборотної ізотермічної роботи розриву тіла за перерізом одиничної площі.

Оскільки поверхневий натяг характеризує міжмолекулярну взаємодію всередині фази і дорівнює роботі утворення одиниці площі, а у випадку розриву утворюється 2 одиничних площі поверхні, то **робота когезії дорівнює:**

$$W_k = 2 \sigma_{p/g} \quad (9.1)$$

де  $\sigma_{p/g}$  – поверхневий натяг на межі розділу рідина – газ.

**Когезія** відображає міжмолекулярну взаємодію та характеризується такими параметрами, як  $E_{\text{пароутворення}}$ ,  $T_{\text{кіп}}$ .

**Адгезія** – це міжфазна взаємодія конденсованих тіл різної природи. Адгезія – результат прагнення системи до зменшення поверхневої енергії, тому адгезія – мимовільний процес за відповідних умов.

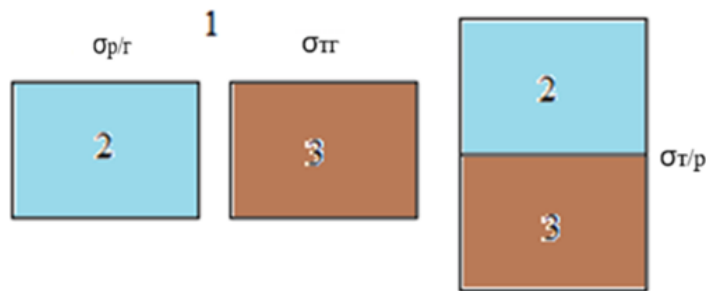
Адгезія характеризується роботою адгезії. **Робота адгезії** ( $W_a$ ) характеризує міцність зв'язку і чисельно дорівнює роботі оборотного ізотермічного розриву адгезійного з'єднання одиничної площі.

**Повна робота адгезії** ( $W_s$ ) дорівнює:

$$W_s = W_a \cdot S \quad (9.2)$$

Розглянемо співвідношення між роботою адгезії та поверхневим натягом взаємодіючих компонентів.

Для цього візьмемо 2 контактуючі фази в конденсованому стані (рис. 9.1), які мають на межі розділу з повітрям одиничну площу поверхні ( $S = 1$ ).



1 – газ, 2 – рідина, 3 – тверде тіло.

Рис. 9.1 – Утворення адгезійного зв'язку

У разі суміщення поверхонь контактуючих фаз відбувається адгезія і з'явиться міжфазне поверхнєве натягування, що дорівнює  $\sigma_{p/\gamma}$ . У результаті початкова енергія Гіббса системи зменшиться на величину  $\Delta G$ :

$$\Delta G = G_{\text{кін}} - G_{\text{почат}} = \sigma_{t/p} - \sigma_{p/\gamma} - \sigma_{t/\gamma}. \quad (9.3)$$

Відповідно до термодинаміки, **корисна робота** (у нашому випадку  $W_a$ ) здійснюється за рахунок зменшення енергії, тому вона дорівнює роботі адгезії:  $W_a = -\Delta G$ . Звідси

$$W_a = \sigma_{t/p} + \sigma_{p/\gamma} - \sigma_{t/\gamma}. \quad (9.4)$$

Рівняння (9.4) є **рівнянням Дюпре**.

З рівняння Дюпре випливає: робота адгезії тим більше, чим більше поверхневий натяг вихідних компонентів ( $\sigma_{t/\gamma} + \sigma_{p/\gamma}$ ) і чим менше кінцевий міжфазний натяг ( $\sigma_{t/p}$ ). Дійсно, чим сильніші міжмолекулярні взаємодії рідини і твердого тіла, тим менша некомпенсованість сил у їх поверхневому шарі і тим менший міжфазний натяг  $\sigma_{t/p}$ .

Різницю між роботами адгезії та когезії називають **коефіцієнтом розтікання Гаркінса** ( $f$ ):

$$W_a - W_k = f \quad (9.5)$$

- Якщо  $f > 0$  – рідина розтікається поверхнею.
- Якщо  $f < 0$  – рідина не розтікається поверхнею.

Отже, розтікання відбувається у тому випадку, якщо робота адгезії перевищує роботу когезії.

Розтікання рідини з меншим поверхневим натягом по рідині з більшим поверхневим натягом називають **ефектом Карло Марангоні**. Під ним розуміють рух поверхневих шарів, спричинений градієнтом поверхневого натягу. *Течія проходить з області малих поверхневих натягів у бік великих поверхневих натягів* внаслідок мимовільного зменшення енергії Гіббса поверхні.



## 9.2 Змочування та розтікання

**Змочування** – це поверхневе явище, що полягає у взаємодії рідини з твердим тілом (або іншою рідиною) за наявності одночасного контакту трьох фаз, що не змішуються (одна з яких зазвичай є газом).

Ступінь змочуваності характеризують безрозмірною величиною *косинуса крайового кута змочування* або просто *крайового кута*.

**Крайовий кут змочування** ( $\theta$ ) – це кут  $\theta$ , утворений дотичними до міжфазних поверхонь, що обмежує рідину, що змочується, і має вершину на лінії розділу фаз.

За наявності краплі рідини на поверхні рідкої або твердої фази, за умови що фази взаємно нерозчинні, можуть спостерігатися 2 процеси:

1. Рідина залишається на поверхні іншої фази як крапля (*рідина не змочує поверхню*).
2. Крапля розтікається поверхнею (*рідина змочує поверхню*).

На рис. 9.2 показано краплю рідини на поверхні твердого тіла за умов рівноваги. При цьому на краплю діють 3 питомі поверхневі енергії, що рівні поверхневим натягам, тобто силам, прикладеним до одиниці довжини периметра змочування і діючих по дотичних до відповідних поверхонь.

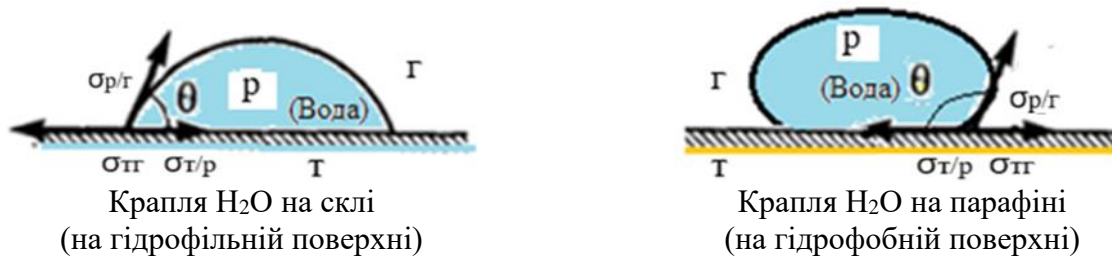


Рис. 9.2 – Рівновага сил поверхневого натягу під час змочування та незмочування

*Поверхнева енергія твердої поверхні* дорівнює  $\sigma_{т/г}$ ; вона прагне зменшитися, тому розтягує краплю по поверхні. *Міжфазна енергія на межі тверде тіло – рідина* дорівнює  $\sigma_{т/р}$ ; вона прагне стиснути краплю, тобто поверхнева енергія зменшується внаслідок зменшення площі поверхні. *Розтіканню перешкоджають сили когезії*, що діють усередині краплі. Їхня дія спрямована від межі між рідкою, твердою та газоподібною фазами, по дотичній до сферичної поверхні краплі і дорівнює  $\sigma_{р/г}$ . За умов рівноваги між цими силами встановлюється таке співвідношення:

$$\sigma_{т/г} = \sigma_{р/г} + \sigma_{р/г} \cdot \cos \theta. \quad (9.6)$$

Отримане співвідношення (9.6) є **законом Юнга**. З нього випливає кількісна характеристика змочування – **косинус крайового кута змочування** ( $B$ ).

$$B = \cos \theta = \frac{\sigma_{т/г} - \sigma_{р/г}}{\sigma_{р/г}} \quad (9.7)$$

Чим менший крайовий кут змочування і більше  $\cos \theta$ , тим краще змочування.

- Якщо  $\theta < 90^\circ$  і  $\cos \theta > 0$ , то поверхня **добре змочується** цією рідиною.
- Якщо  $\theta > 90^\circ$  і  $\cos \theta < 0$ , то рідина **погано змочує** це тіло.

З погляду змочуваності розрізняють **гідрофільні** та **гідрофобні поверхні**.

- Якщо крайовий кут  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  **для води**, **поверхня гідрофільна**,
- Якщо крайовий кут  $\theta > 90^\circ$  **для води**, **поверхня гідрофобна**.

Зручну формулу для розрахунку роботи адгезії отримують внаслідок об'єднання формули Дюпре та закону Юнга:

$$W_a = \sigma_{р/г} (1 + \cos \theta). \quad (9.8)$$

**Рівняння Дюпре-Юнга** (9.8) дає змогу розраховувати роботу адгезії за крайовим кутом та поверхневим натягом рідини. Виразимо рівняння (9.8) у вигляді:

$$\frac{W_a}{\sigma_{р/г}} = (1 + \cos \theta). \quad (9.9)$$

З цього рівняння видно різниця між явищами адгезії та змочування. Розділимо обидві частини рівняння (9.9) на 2 і враховуючи рівняння (9.1) отримаємо:

$$\frac{W_a}{W_k} = \frac{(1 + \cos \theta)}{2}. \quad (9.10)$$

Оскільки змочування кількісно характеризується  $\cos \theta$ , то згідно з рівнянням (9.10) воно визначається ставленням роботи адгезії до роботи когезії для рідини, що змочує.

З рівняння (9.10) можна зробити такі висновки:

1. За  $\theta = 0^\circ \cos \theta = 1, W_a = W_k$ .
2. За  $\theta = 90^\circ \cos \theta = 0, W_a = \frac{1}{2}W_k$ .
3. За  $\theta = 180^\circ \cos \theta = -1, W_a = 0$ .

Останнє співвідношення на практиці не реалізується.

Змочування має важливе значення як у побуті, так і в промисловості. Хороше змочування необхідно в процесах фарбування, прання, оброблення фотоматеріалів, нанесення лакофарбових покриттів, під час склеювання матеріалів, паяння, у флотаційних процесах (збагачення руд).

### 9.3 Модифікація властивостей поверхні за допомогою ПАР

Зміна вільної поверхневої енергії міжфазних поверхонь в процесі адсорбції ПАР дає змогу регулювати змочування твердих тіл рідинами. Шляхи регулювання полягають в **адсорбційному модифікуванні поверхонь** – їх **ліофілізації** або **ліофобізації** за допомогою орієнтованої адсорбції молекул ПАР на межах розділу фаз.

Розглянемо 2 випадки модифікації поверхні.

1. **Гідрофілізація твердої гідрофобної поверхні** внаслідок її адсорбційного модифікування ПАР. Якщо **поверхня гідрофобна**, крайовий кут води  $\theta > 90^\circ$  та змочування  $V = \cos \theta < 0$  (рис. 9.3 а). У випадку внесення ПАР у воду відбувається його адсорбція на межах розділу *рідина – газ* та *рідина – тверде тіло* та зниження  $\sigma_{p/g}$  та  $\sigma_{p/t}$ , що відповідно до рівняння Юнга призводить до збільшення змочування (рис. 9.4, крива 1). Концентрація ПАР  $c_i$ , яка відповідає переходу від незмочування до змочування (або навпаки), за  $V = 0$  називається **точкою інверсії змочування**.

2. **Гідрофобізація твердої гідрофільної поверхні** внаслідок її адсорбційного модифікування ПАР. Якщо **поверхня гідрофільна**, крайовий кут води  $\theta < 90^\circ$ , змочування  $V = \cos \theta > 0$  (рис. 9.3 б). У разі внесення ПАР у воду його молекули можуть вступати в реакцію з полярними групами поверхневих атомів. Внаслідок **хемосорбції утворюється адсорбційний шар**, в якому **гідрофобний вуглеводневий радикал орієнтований в полярну водну фазу**, а полярні групи **закріплюються на поверхні рідина – тверде тіло**. Така орієнтація термодинамічно невигідна але можлива, якщо зростання вільної поверхневої енергії ( $\sigma_{T/p}$ ) **компенсується зменшенням її за рахунок хемосорбційної взаємодії**. Гідрофобізація твердої поверхні та зниження змочування з переходом через **точку інверсії** в область незмочування показана на рис. 9.4, крива 2.

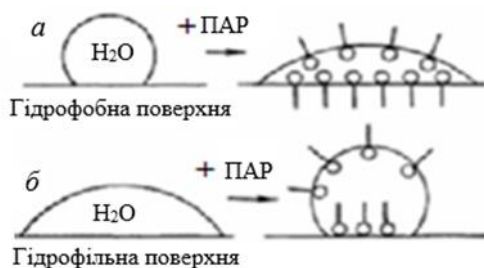


Рис. 9.3 – Схема впливу ПАР на змочування



1 – гідрофілізація гідрофобної поверхні;  
2 – гідрофобізація гідрофільної поверхні.  
Рис. 9.4 – Вплив ПАР на змочування

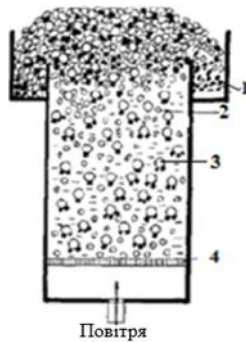
Процеси гідрофілізації та гідрофобізації мають велике значення у друкарській справі та у процесах очищення поверхонь. Багато поверхонь (*шкіра рук, білизна*) внаслідок забруднення (*засолювання*) втрачають властивість змочуватися водою, але від додавання мила знову стають гідрофільними. Виготовлення непромокальних тканин ґрунтується на процесі гідрофобізації їх жировими та іншими дифільними ПАР (*солі органічних кислот алюмінію*).

#### 9.4 Флотаційне розділення сумішей твердих дрібних частинок

**Флотація** – це спосіб розділення сумішей твердих дрібних частинок, що належать різним речовинам, а також виділення крапель дисперсної фази з емульсій. Флотація ґрунтується на різній змочуваності та здатності накопичуватися на поверхні розділу фаз. Основні способи флотації: *пінна, плівкова, вакуумна, компресійна, йонна, хімічна, соляна, масляна, електрофлотація, флотація з носієм, пінна та адгезійна сепарація*.

У процесі **пінної флотації** (рис. 9.5) частинки, що погано змочуються водою (*гідрофобні*) прилипають до бульбашок повітря, що вводять в *пульпу* (*пульпа* – суміш води і гірської породи) і піднімаються з ними на поверхню, утворюючи піну, а частинки, що добре змочуються водою (*гідрофільні*), не прилипають до бульбашок повітря і поступово осідають на дно.

Розглянемо дві тверді частинки: гідрофобну та гідрофільну, що знаходяться у флотаторі на поверхні розділу фаз вода – повітря: (рис. 9.6).



1 – частинка, що не змочується; 2 – частинка, що змочується; 3 – повітряний міхур з частинкою, що закріпилася; 4 – пориста перегородка.

Рис. 9.5 – Схема флотаційного збагачення

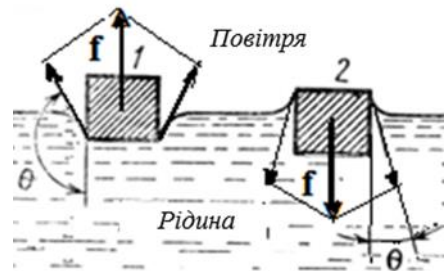


Рис. 9.6 – Механізм флотаційного змочування

Вода утворює з гідрофобною частинкою (1) тупий крайовий кут, а з гідрофільною частинкою (2) – гострий. На кожну одиницю довжини периметра змочування ( $l$ ) гідрофільної частинки діє сила  $f = \cos \theta$ , яка спрямована в більш щільну фазу і втягує тіло в рідину.

Якщо частинка не змочується (1), то сила  $f$  виштовхує частинку з води. *Повна відштовхувальна (флотуюча) сила  $F$  за абсолютної величини дорівнює  $F = f \cdot l$ . Якщо ця сила  $F$  врівноважує силу тяжіння, то відбувається флотація* – частинка, навіть маючи більшу густину, ніж у води, залишається на поверхні. Ефективність пінної флотації визначається адгезією (міцністю контакту) між частинкою мінералу та повітряною бульбашкою.

**Умова прилипання (адгезії)**, як це впливає зі схеми (рис. 9.6), виражається співвідношенням:

$$\sigma_{т/г} < \sigma_{р/г} + \sigma_{т/р},$$

і робота адгезії між частинкою та бульбашкою становить:

$$W_a = \sigma_{т/р} - \sigma_{р/г} - \sigma_{т/г}.$$

За допомогою рівняння Юнга (9.6), отримуємо вираз для роботи адгезії в процесі флотації ( $W_a^\Phi$ ):

$$W_a^\Phi = \sigma_{р/г} (1 - \cos \theta). \quad (9.11)$$

З рівняння (9.11) випливає, що робота адгезії між частинкою і бульбашкою, залежить від крайового кута змочування: чим він більше (*частка більш гідрофобна*), тим міцніше зв'язок частинка – бульбашка (*повітря*) і вище селективність (*вибірковість*) флотації.

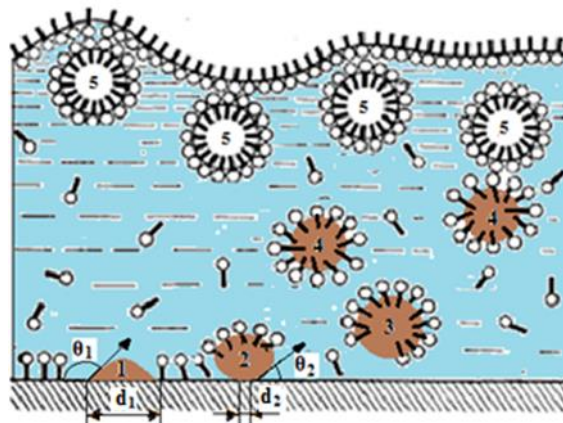
Коли відмінності за змочуваності компонентів недостатньо, тоді для підвищення гідрофобності частинок корисного мінералу в пульпу вводять *флотореагенти*, звані *збирачами* (*колекторами*). **Колектори** – це ПАР, які мають специфічну спорідненість до даної речовини (*мінералу*) і забезпечують хемосорбційне закріплення молекул на поверхні частинок, внаслідок її гідрофобізації (*жирні кислоти; алкілсульфати; первинні, вторинні, третинні і четвертинні аміни*).

Флотацію використовують для очищення води від органічних речовин і твердих суспензій, розділення сумішей, прискорення відстоювання в хімічній, нафтопереробній, харчовій та інших галузях промисловості.

### 9.5 Механізм миючої дії ПАР

Основою синтетичних миючих засобів (*детергентів*) є ПАР. Забруднення складаються з двох фаз: рідкої (олії) та твердої. Видалення забруднень з поверхні здійснюють двома шляхами: *емульгуванням рідкої фази (утворення емульсії)* та *диспергуванням твердої фази (утворення дисперсії)*. Важливим етапом в миючому процесі є *стабілізація в розчині відмитих забруднень і запобігання їх повторного осадження на очищену поверхню*.

Миючий процес можна уявити так. Вода, що має значний поверхневий натяг ( $72,86 \cdot 10^{-3}$  Н/м), не змочує забруднені поверхні, а утворює окремі краплі (рис. 9.7). У разі розчинення у воді миючого засобу (ПАР) поверхневий натяг розчину зменшується ( $\approx 40 \cdot 10^{-3}$  Н/м).



1 – вихідне забруднення (масло); 2 – крапля забруднення на поверхні з адсорбованими молекулами ПАР; 3, 4 – краплі забруднення у розчині ПАР; 5 – бульбашки повітря з адсорбованими молекулами ПАР;  $\downarrow$  – молекули ПАР.

Рис. 9.7 – Схема миючої дії розчинами ПАР

Молекули ПАР адсорбуються і на поверхні волокна, і на поверхні масла (*забруднення*), розчин змочує забруднення, проникаючи в його тріщини і пори. При цьому міжфазний поверхневий натяг на межі масло – волокно стає більше, ніж міжфазний натяг на межі розчин ПАР – волокно. В результаті олія гірше змочує волокно, збирається в краплі ( $\theta_1 > \theta_2$ ) і переходить у колоїдний стан. Відбувається зниження зчіплювання частинок забруднення між собою та з поверхнею.

Внаслідок механічного впливу і ефекту, що розклинає, захоплені молекулами миючого засобу грязьові частинки легко переходять в розчин (оскільки краплі з адсорбованими ПАР мають площу контакту з поверхнею меншу, ніж вихідне забруднення ( $d_1 > d_2$ )); відбувається обволікання молекулами миючого засобу забруднень та відмитої поверхні; це перешкоджає

укрупненню частинок і осіданню їх на поверхню. У розчині проходить стабілізація частинок забруднення у завислому стані їх видалення разом із розчином.

### Контрольні запитання

1. Поясніть терміни когезія, робота когезії та адгезія, робота адгезії.
2. Розгляньте співвідношення між роботою адгезії та поверхневим натягом взаємодіючих компонентів (рівняння Дюпре).
3. Що характеризує коефіцієнт Гаркінса?
4. У чому полягає ефект Карло Марангоні?
5. Охарактеризуйте змочування, крайовий кут змочування, закон Юнга.
6. Охарактеризуйте косинус крайового кута змочування, наведіть приклади кута змочування для різних поверхонь і різних рідин.
7. Проаналізуйте рівняння Дюпре-Юнга.
8. Чим зумовлено покращення змочування водою гідрофобних поверхонь, якщо ввести до неї ПАР?
9. Поясніть модифікацію властивостей поверхні за допомогою ПАР.
10. Поясніть процес флотаційного розділення сумішей твердих дрібних частинок.
11. Поясніть механізм миючої дії за допомогою ПАР

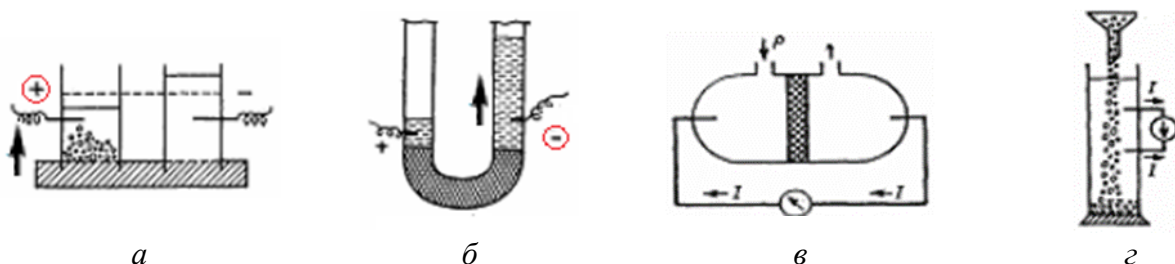
## 10 ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Явища, у яких відносний рух фаз зумовлено різницею електричних потенціалів, або навпаки, різниця потенціалів є результатом відносного руху фаз, називають **електрокінетичними явищами**. Розрізняють 4 таких явища: *електрофорез*, *електроосмос* і зворотні їм *потенціал течії* та *потенціал осідання*.

1. **Електрофорез** – це електрокінетичне явище переміщення частинок дисперсної фази в рідкому або газоподібному середовищі (в ліо- і аерозолях, суспензіях, емульсіях) під дією зовнішнього електричного поля (рис. 10.1, а). Це явище (а також *електроосмос*) відкрив професор Фердинанд–Фрідріх Рейсс у 1808 р.

2. **Електроосмос** – це електрокінетичне явище перенесення рідини через капіляр чи капілярно-пористе тіло (діафрагму) під дією зовнішнього електричного поля (рис. 10.1, б). При цьому кварцова діафрагма у воді набуває негативного заряду, рідина – позитивного і переміщується до негативного полюса під дією зовнішнього поля.

3. **Потенціал течії (ефект Георга Германа Квінке, 1859)** – це електрокінетичне явище, зворотне електроосмосу, яке полягає у виникненні різниці потенціалів у рідині під час протікання її через пористе тіло під дією перепаду тиску (рис. 10.1, в). У цьому випадку під час протікання позитивно зарядженої рідини до негативно зарядженого кварцу по ходу руху рідини створюється надлишок позитивних, а в протилежному напрямку – негативних зарядів, і виникає різниця потенціалів.



а – електрофорез, б – електроосмос, в – потенціал течії, г – потенціал осідання.

Рис. 10.1 – Електрокінетичні явища

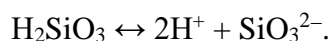
4. **Потенціал осідання (потенціал седиментації) (ефект Фрідріха Ернста Дорна, 1878 р.)** – це електрокінетичне явище, зворотне електрофорезу, яке полягає у виникненні різниці потенціалів у нерухомому стовпі рідини під час осідання у ньому заряджених частинок дисперсної фази. (рис. 10.1, з). По ходу руху негативно заряджених частинок кварцу створюється надлишок негативних, а протилежному напрямі – надлишок позитивних зарядів, і виникає різниця потенціалів за висотою судини.

### 10.1 Причини виникнення електричного заряду на поверхні дисперсних частинок

Електрокінетичні явища в дисперсних системах можливі тільки якщо частинки дисперсної фази в рідкому середовищі несуть на поверхні електричний заряд і подвійний електричний шар (ПЕШ) з протилежно заряджених іонів.

Поява ПЕШ може бути пояснена двома шляхами: *йонізацією поверхневих молекул твердих частинок*, або *вибірковою адсорбцією поверхнею частинок одного з іонів електроліту, що знаходиться в розчині*.

**Перший шлях виникнення ПЕШ** полягає в тому, що поверхневі молекули частинок дисперсної фази дисоціюють на йони. Міцно пов'язані з частинкою йони залишаються на поверхні і визначають заряд частинки, а слабо пов'язані з частинкою йони переходять у дисперсійне середовище; при цьому частина з них, під дією електростатичних сил, притягується до поверхні частинки, утворюючи ПЕШ. Наприклад, в такий спосіб виникає ПЕШ у золі метасилікатної кислоти ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ). На поверхні частинок твердої фази молекули  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  дисоціюють за схемою:



Йони  $\text{SiO}_3^{2-}$  – як міцніше пов'язані, залишаються на поверхні, а йони  $\text{H}^+$  переходять у рідку фазу, утворюючи ПЕШ (рис. 10.2).

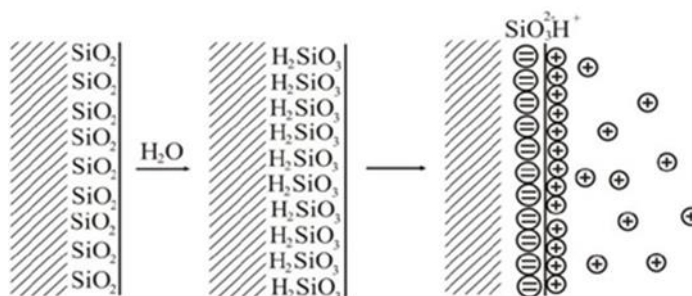


Рис. 10.2 – Схема будови ПЕШ на кордоні  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

**Другий шлях виникнення ПЕШ** пов'язаний з адсорбцією на поверхні частинок твердої фази йонів з розчину. При цьому краще адсорбуються йони однакові або ізоморфні з йонами, що входять в частинку твердої фази (правила Панета – Фаянсу). Отже, частинка виявляється зарядженою і до неї притягуються йони протилежного знаку і утворюється ПЕШ йонів.

### 10.2 Теорії будови подвійного електричного шару

#### 10.2.1 Теорія Гельмгольца – Перрена

Першу кількісну теорію ПЕШ розробив Гельмгольц (1879). За теорією Гельмгольца-Перрена ПЕШ складається з 2-х плоских шарів зарядів (рис. 10.3), розташованих на молекулярній (малій) відстані один від одного *в адсорбційному шарі* ( $\delta$ ). Цю модель можна розглядати як конденсатор, одна обкладка якого пов'язана з твердою поверхнею, а інша, протилежно заряджена обкладка, знаходиться в рідині. Йони першого шару утримуються на твердій поверхні за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил, а йони другого шару – внаслідок електростатичної взаємодії з йонами,

які визначають потенціал. Відповідно до теорії плоского конденсатора, відбувається лінійне падіння потенціалу в межах даного шару. Модель не враховує теплового руху протиіонів, не пояснює електрокінетичні явища.

### 10.2.2 Теорія Гуї – Чепмена

Відповідно до цієї теорії, розробленої 1915 р., протиіони перебувають під впливом електростатичних сил тяжіння до іонів, що визначають потенціал, і також сил дифузії (*теплого руху йонів*), які призводять до *розмивання зовнішнього шару йонів*, тобто до *дифузійного розташування йонів у дисперсійному середовищі* (рис. 10.4).

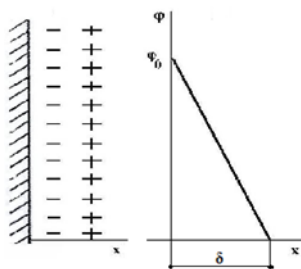


Рис. 10.3 – Будова ПЕШ за теорією Гельмгольца

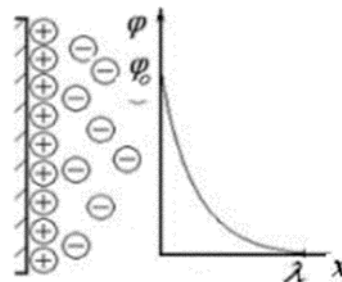


Рис. 10.4 – Будова ПЕШ за теорією Гуї – Чепмена

Ця теорія вводить поняття *дифузійний шар (λ)*. Зміна потенціалу у межах ПЕШ відбувається за експонентним законом. Теорія розглядає йони як точкові заряди, які не мають власних розмірів і які необмежено підходять до поверхні; вона не враховує специфічну адсорбцію йонів; не пояснює явище перезарядження частинок дисперсної фази.

### 10.2.3 Теорія Штерна

У 1924 р. Штерн запропонував схему будови подвійного електричного шару (рис. 10.5), у якій об'єднав схеми Гельмгольца – Перрена і Гуї – Чепмена.

За цією теорією частина протиіонів знаходиться на молекулярній відстані від поверхні і утворює шар, *подібний до шару Гельмгольца – адсорбційний шар (δ)*.

*Адсорбційний потенціал на межі щільної частини ПЕШ (φδ)* можна знайти за рівнянням:

$$\varphi_{\delta} = \varphi_0 - \frac{\delta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{C}$$

де  $C$  – ємність щільної частини ПЕШ;

$\varepsilon, \varepsilon_0$  – діелектричні проникності.

Частина протиіонів, що залишилася, знаходиться в розчині і в результаті теплового руху утворює *дифузійний шар (λ) – шар Гуї*. Товщина дифузійного шару ( $\lambda$ ) відповідає відстані, на якій потенціал дифузійної частини ПЕШ ( $\varphi_{\delta}$ ) зменшується в  $e$  раз і дорівнює:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 RT}{2F^2 I}}$$

де  $I$  – йонна сила розчину;

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

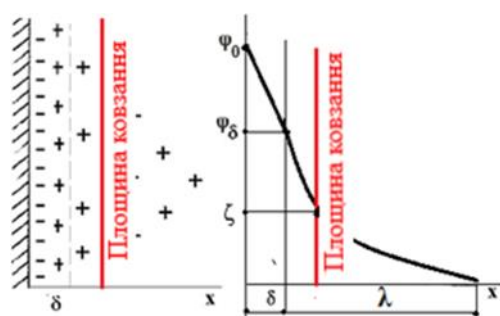
В адсорбційній частині ПЕШ спостерігається лінійне зниження потенціалу в міру віддалення межі розділу фаз. Товщина шарів залежить від індивідуальних властивостей системи та додавання до неї електролітів. У дифузійній частині ПЕШ потенціал знижується плавно за експонентою.

Під час руху частинки подвійний електричний шар розривається. Місце розриву під час переміщення твердої та рідкої фаз одна щодо одної називається **площиною ковзання**. Площина ковзання лежить на межі між дифузними та адсорбційними шарами, або в дифузному шарі поблизу цього кордону. Потенціал на площині ковзання називають **електрокінетичним** або **дзета-потенціалом** ( $\zeta$ -потенціал).

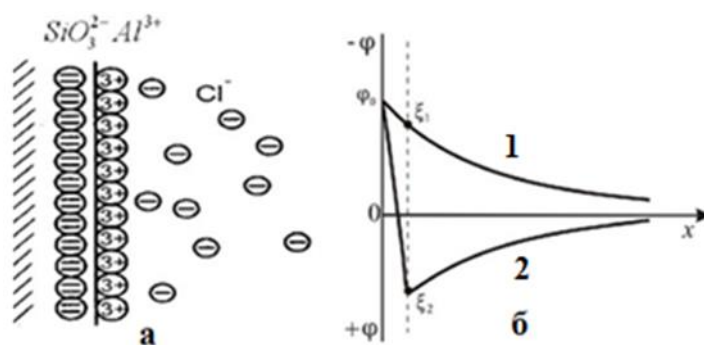
Дзета-потенціал – це різниця потенціалів дисперсійного середовища та нерухомого шару рідини, що оточує частинку. **Фізичне визначення дзета потенціалу** – це необхідна робота для перенесення одиничного заряду з об'єму з потенціалом нуль, на площину ковзання з потенціалом  $\zeta$  (дзета).

Дзета-потенціал визначає ступінь та характер взаємодії між частинками дисперсної системи. Колоїди з високим  $\zeta$ -потенціалом є електрично стабілізованими, а з низьким – схильні до коагуляції або флокуляції. Значення дзета-потенціалу **більше  $\pm 30$  мВ** свідчить про хорошу стійкість колоїдів.

Під час введення в систему багатовалентних індиферентних іонів, заряд яких протилежний заряду дисперсної фази, вони втягуються в адсорбційний шар через сильну електростатичну взаємодію і велику адсорбційну здатність. **Індиферентними називають електроліти**, йони яких не здатні адсорбуватися на незарядженій поверхні агрегату золю, внаслідок чого вони не входять до складу ядра колоїдної частинки. Йони можуть адсорбуватися в такій кількості, що не тільки нейтралізують заряд твердої поверхні, але і перезаряджають частинку (рис. 10.6).



$\psi_0$  – поверхневий потенціал,  $\psi_\delta$  – потенціал адсорбційного шару,  $\zeta$  – дзета-потенціал.  
Рис. 10.5 – Будова ПЕШ шару за теорії Штерна



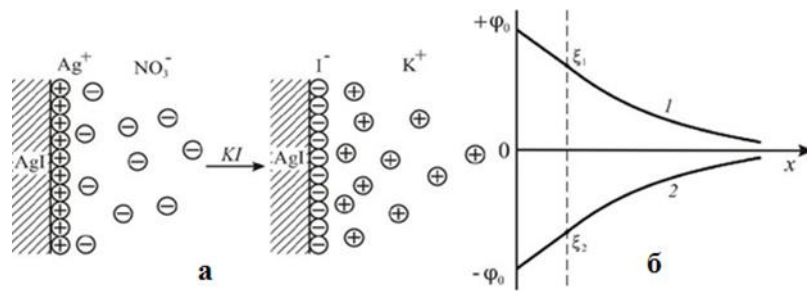
1 – до перезарядки; 2 – після перезарядки.  
Рис. 10.6 – Будова ПЕШ (а) та зміна потенціалу поверхні (б) у випадку перезарядження колоїдної частинки індиферентними електролітами

Внаслідок цього характер падіння потенціалу в подвійному електричному шарі зміниться і  $\zeta$ -потенціали змінюють знак на зворотний. Багатовалентні іони особливо часто застосовують для перезарядки частинок, що мають негативний  $\zeta$ -потенціал.

У разі значного збільшення концентрації полівалентних іонів товщина дифузійного шару зменшується до товщини шару Гельмгольца. При цьому  $\zeta$ -потенціал зменшується до нуля. Такий стан системи називається **ізоелектричним станом**.

У випадку використання для перезарядження неіндиферентних електролітів (наприклад, в золь  $\text{AgI}$ , стабілізований розчином  $\text{AgNO}_3$  вводять розчин  $\text{KI}$ ) змінюються на протилежні  $\zeta$ - і  $\psi_0$  потенціали (рис. 10.7). **Неіндиферентними називаються електроліти**, йони яких здатні адсорбуватися на незарядженій поверхні агрегату золю, входячи при цьому до складу ядра колоїдної частинки.





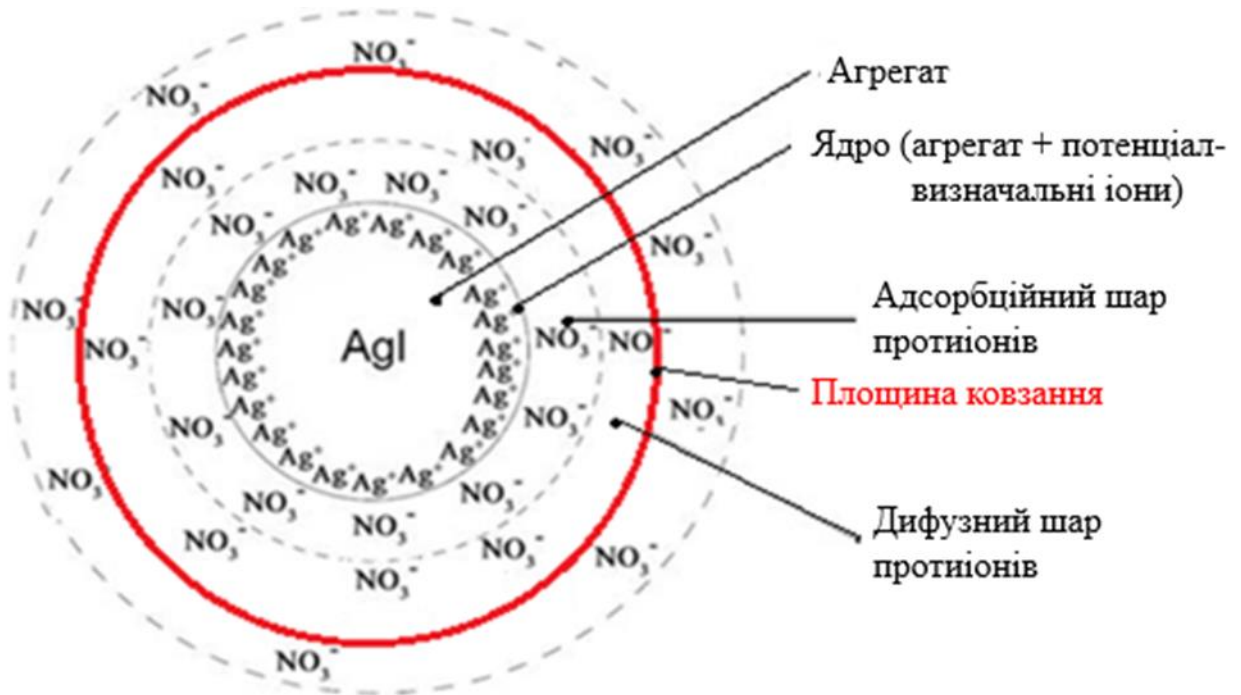
1 – до перезарядки; 2 – після перезарядки.

Рис. 10.7 – Будова ПЕШ (а) та зміна потенціалу поверхні (б) у випадку перезарядження колоїдної частинки неіндиферентними електролітами

В наш час теорію Штерна розвивають і використовують для пояснення таких явищ як коагуляція розчинів, флотація, йонний обмін, перезарядка колоїдних частинок.

### 10.3 Формула міцели

Розглянемо утворення міцели гідрофобного золю згідно з теорією Штерна на прикладі золю AgI (рис. 10.8).



$[m \text{ AgI}]$  – агрегат

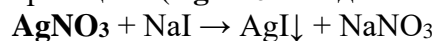
$[m \text{ AgI}] n\text{Ag}^+$  – ядро

$\{[m \text{ AgI}] n\text{Ag}^+ (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+}$  – колоїдна частинка

$\{[m \text{ AgI}] n\text{Ag}^+ (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} x\text{NO}_3^-$  – міцела.

Рис. 10.8 – Утворення міцели гідрофобного золю

У процесі одержання золю за реакцією (**AgNO<sub>3</sub> в надлишку**):



у випадку дотримання певних умов (розведені розчини, надлишок реагенту) AgI формується у вигляді високодисперсних з розмірами від 1 до 100 нм (**нанорозмірних**) частинок, які називають

**агрегатами.** Надмірна енергія частинок, що утворилися, призводить до того, що на них прагнуть адсорбуватися молекули води і присутні в розчині йони.

Нехай у реакційній суміші є надлишок  $\text{AgNO}_3$  порівняно зі стехіометричною кількістю. Внаслідок реакції всі наявні в системі йодид-іони видаляються з розчину і переходять в нерозчинну сполуку. Тоді у розчині залишаються лише йони  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Na}^+$ . Виникає питання, які саме йони будуть адсорбуватися на агрегаті  $\text{AgI}$ ?

За правилом **Панета – Фаянса** в результаті добудовування молекулярної решітки, між адсорбованими йонами і агрегатом, утворюють міцні хімічні зв'язки тільки йони  $\text{Ag}^+$ . У загальному випадку, добудувати решітку нерозчинної речовини здатні не тільки йони, що входять до складу речовини, але і інші йони, які близькі за властивостями і розмірами (**ізоморфні**) йонам які адсорбуються (наприклад, йони  $\text{Mg}^{2+}$  ізоморфні йонам  $\text{Ca}^{2+}$ , а йони  $\text{I}^-$  і  $\text{Br}^-$  ізоморфні йону  $\text{Cl}^-$ ). Йони  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{Na}^+$ , присутні в розглянутій системі поряд з йонами  $\text{Ag}^+$ , здатні притягуватися до агрегату лише внаслідок електростатичної взаємодії і поступаються місцем йонам  $\text{Ag}^+$  на поверхні агрегату.

Отже, йони  $\text{Ag}^+$  міцно зв'язуються з агрегатом і, будучи зарядженими, надають йому заряд. Тому **такі йони називаються потенціаловизначальними** (ПВІ); тобто вони визначають заряд ядра (**ядром міцели називають агрегат з потенціаловизначальними йонами**). Ядро міцели має значний заряд і притягує із розчину протилежно заряджені йони – **протиіони** (ПІ). У даному випадку це йони  $\text{NO}_3^-$ . Протиіони в міцелі утворюють два шари, які розрізняються за силою їх тяжіння до ядра – **відносно щільний адсорбційний шар протиіонів** (в ньому реалізується досить сильна електростатична взаємодія протиіонів з зарядом ядра) і **віддалений від ядра дифузний шар** (в якому протиіони притягуються до ядра набагато менше внаслідок ослаблення заряду ядра протиіонами адсорбційного шару). Протиіони адсорбційного шару разом з ядром утворюють єдину структуру – **колоїдну частинку**.

Колоїдна частка має заряд, менший, ніж заряд ядра, тому що заряд ядра частково компенсований зарядом протиіонів. Сукупність протиіонів дифузного («розмитого») шару компенсує заряд колоїдної частинки і разом вони утворюють електрично нейтральну міцелу. Звідси можна дати таке визначення міцели. **Міцела** – це окрема частка високодисперсної колоїдної системи з рідким дисперсійним середовищем, що складається з ядра і поверхневої стабілізуючої оболонки. Середній розмір міцел становить від 1 до 100 нм.

## 10.4 Електроосмос

Подвійний електричний шар в процесі електроосмосу утворюється на внутрішній поверхні капілярів пористого тіла або внаслідок виборчої адсорбції одного з іонів електроліту, або внаслідок йонізації молекул речовини, з якої складаються стінки капіляра, або в результаті адсорбції на поверхні капіляра йонів  $\text{OH}^-$  або  $\text{H}^+$  завжди присутніх у воді. На рис. 10.9 наведено подвійний електричний шар, що утворився в капілярі: потенціаловизначальні йони заряджені негативно, а протиіони – позитивно. У випадку накладення на капіляр електричного поля шар протиіонів зміщуватиметься паралельно нерухомому шару потенціаловизначальних йонів до катода, внаслідок чого відбувається і переміщення до катода і всієї рідини, що заповнює капіляр, під дією сил тертя і молекулярного зчеплення. Звільнені місця протиіонів негайно займають катіони, що знаходяться в об'ємі рідини, що заповнює капіляр, а йони, що відповідають цим катіонам, направляються до анода. **Електрокінетичний потенціал в процесі електроосмосу** визначається за **рівнянням Гельмгольца – Смолуховського**:

$$\zeta = \frac{\eta \kappa V}{\epsilon \epsilon_0 I},$$

де  $\eta$  – в'язкість середовища,  $\kappa$  – питома електропровідність,  $\epsilon$  – відносна діелектрична проникність середовища,  $\epsilon_0$  – абсолютна діелектрична проникність вакууму ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Кл<sup>2</sup>/н·м<sup>2</sup>).  $V$  – об'ємна швидкість руху рідини,  $I$  – сила струму.

## 10.5 Електрофорез

Під час дії електричного поля на частинки, що несуть подвійний електричний шар, якщо дисперсна фаза заряджена негативно, колоїдні частинки разом з адсорбованими на них негативними потенціаловизначальними йонами рухаються до анода, а позитивно заряджені протиіони – до катода. Якщо дисперсна фаза заряджена позитивно, напрямок руху частинок та йонів змінюється на зворотний. Явище електрофорезу можна пояснити схемою, що наведено на рис. 10.10.

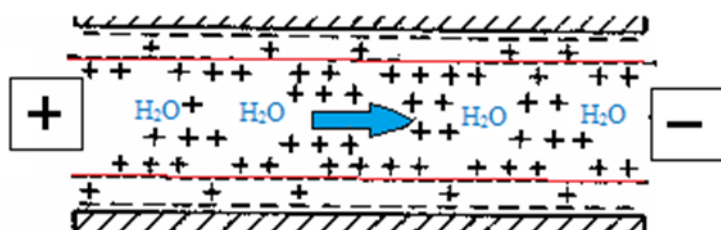


Рис. 10.9 – Схема руху дисперсійного середовища та протиіонів в процесі електроосмосу

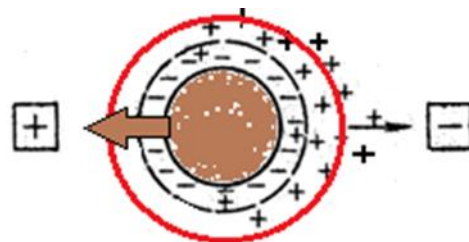


Рис. 10.10 – Схема руху колоїдної частинки та протиіонів в процесі електрофорезу

Електрофорез треба розглядати не як просте перенесення заряджених частинок і протиіонів до відповідних електродів, а як перенесення, що супроводжується постійним взаємним обміном між протиіонами сусідніх колоїдних частинок. **Електрокінетичний потенціал в процесі електрофорезу** визначається за рівнянням **Гельмгольца – Смолуховського**:

$$\zeta = f \frac{\eta \times V_0}{\epsilon \epsilon_0 E},$$

де  $V_0$  – лінійна швидкість руху твердих частинок,  $E$  – різниця потенціалів,  $f$  – коефіцієнт форми частинок (для сферичних –  $2/9$ , для циліндричних –  $1$ )

Електрокінетичні явища мають велике практичного значення. Так  $\zeta$ -потенціал є важливою характеристикою колоїдних систем. Електрофорез використовують в медицині, в біології для фракціонування сполук різної природи, в промисловості для нанесення покриттів, у виноробстві тощо.

### Контрольні запитання

1. Охарактеризуйте відомі Вам електрокінетичні явища.
2. Як виникає заряд на поверхні дисперсних частинок?
3. Поясніть теорію будови подвійного електричного шару Гельмгольца – Перрена.
4. Поясніть теорію будови подвійного електричного шару Гуї-Чепмена.
5. Поясніть теорію будови подвійного електричного шару Штерна.
6. Які йони називаються потенціалвизначальними та протиіонами?
7. Що таке щільний (адсорбційний) шар? Яка його товщина?
8. Що таке дифузійний шар? Яка його товщина?
9. Яка будова міцели ліофобного золю?
10. Який стан дисперсної системи називають ізоелектричним?
11. Яке практичне значення мають електрокінетичні явища?
12. Під час дії яких електролітів проходить “перезарядження” частинок дисперсної фази?
13. Під час дії яких електролітів відбувається збільшення поверхневого та інших потенціалів?
14. Під час дії яких електролітів відбувається зміна знаку поверхневого потенціалу?
15. Опишіть механізм електрофорезу.

16. Опишіть механізм електроосмосу.

17. Що таке “перезарядження” частинок дисперсної фази і коли вона виникає?

## 11 СТІЙКІСТЬ ТА КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Проблема стійкості дисперсних систем має значення для перебігу багатьох процесів у різних галузях промисловості. Під **стійкістю дисперсних систем** розуміють сталість їх властивостей у часі. При цьому розглядають стійкість дисперсних систем по відношенню до укрупнення (*агрегації*) та осадження (*кремажа*) частинок.

Відповідно до Н.Н. Пескова (1920 р.), прийнято розрізняти *агрегативну* та *седиментаційну стійкість* дисперсних систем.

**Седиментаційна стійкість** – здатність дисперсних систем зберігати рівномірний і сталий у часі розподіл часток дисперсної фази за всім об'ємом дисперсійного середовища. Втрата седиментаційної стійкості призводить до осідання – *пряма седиментація*, або спливання частинок дисперсної фази – *зворотна седиментація (кремаж)*. Прикладами прямої седиментації є осідання частинок водної суспензії, дощ та снігопад; зворотної – відстоюванні вершків із молока.

**Агрегативна стійкість** – здатність дисперсної системи зберігати сталу в часі дисперсність та індивідуальність частинок дисперсної фази. Ліофільні дисперсні системи агрегативно стійкі; ліофобні – агрегативно нестійкі.

Спільним для дисперсних систем способом укрупнення частинок є **коагуляція**, внаслідок якої окремі частинки дисперсної фази злипаються. До процесу коагуляції відносять адгезійну взаємодію частинок дисперсної фази з макроповерхнею (*адагуляція*). Коагуляція в концентрованих дисперсних системах призводить до структуроутворення. Процес злиття рідких частинок дисперсної фази отримав назву **коалесценції**.

Коагуляцію частинок, що мають однакову природу, називають **гомокоагуляцією**; у разі, якщо частинки, що злипаються, мають різну природу, її називають **гетерокоагуляцією**.

Явище коагуляції найбільше виражено для високодисперсних ліофобних систем, оскільки вони мають велику міжфазну поверхню і надлишок поверхневої енергії, і найбільш нестійкі агрегативно.

Агрегативна та седиментаційна стійкості дисперсних систем взаємопов'язані. Втрата агрегативної стійкості призводить до укрупнення частинок дисперсної фази, що спричиняє седиментацію. Втрата системою седиментаційної стійкості призводить до зближення частинок дисперсної фази, що веде до їх злипання.

Процес втрати стійкості середньо-і грубодисперсних систем під дією високомолекулярних сполук називають **флокуляцією**, а ці ВМС – **флокулянтами**. Флокуляцію широко використовують для очищення стічних вод, для концентрування суспензій і поліпшення фільтраційних характеристик осадів. Як і під час коагуляції, в процесі флокуляції дисперсна система втрачає спочатку агрегативну, а потім седиментаційну стійкість. При цьому утворюються пухкі пластів'єподібні структури – **флокули**. Як флокулянти використовують неорганічні або органічні полімери (*кромаль, целюлозу, поліакриламід*).

### 11.1 Чинники стійкості дисперсних систем

Розрізняють *термодинамічні* та *кінетичні* чинники стійкості дисперсних систем.

**Термодинамічні чинники стійкості** знижують поверхневий натяг, створюють потенційні бар'єри, що уповільнюють або виключають процес коагуляції. До термодинамічних факторів відносять:

- **електростатичний** – полягає у зменшенні поверхневого натягу внаслідок утворення ПЕШ;
- **адсорбційно-сольватний** – полягає у зменшенні міжфазного натягу під час взаємодії частинок із середовищем;

• **ентропійний фактор** – полягає у прагненні дисперсної фази до рівномірного розподілу по об'єму системи.

**Кінетичні фактори стійкості** знижують швидкість коагуляції та пов'язані з гідродинамічними властивостями дисперсійного середовища. До кінетичних факторів відносять:

• **структурно-механічний** – зумовлений утворенням плівки ПАР на поверхні, яка уповільнює процес агрегації частинок;

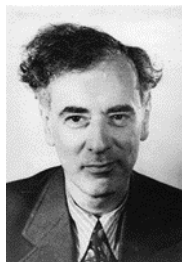
• **гідродинамічний** – знижує швидкість коагуляції завдяки збільшенню в'язкості дисперсійного середовища.

## 11.2 Теорія стійкості та коагуляції дисперсних систем ДЛФО

У 1937-1941 р. вченими Дерягіним, Ландау, Фервеем та Овербеком розроблено теорію стійкості та коагуляції дисперсних систем. За першими буквами прізвищ цих учених теорія отримала назву **теорії ДЛФО**.



Б. В. Деря́гин  
(1902-1994)



Л. Д. Ланда́у  
(1908-1968)



Е. Й. В. Фервей  
(1905-1981)



Я. Т. Д. Овербек  
(1911-2007)

В теорії ДЛФО стійкість системи, тобто **загальна енергія взаємодії між частинками** ( $U$ ) обумовлена балансом енергій **відштовхування** ( $U_{\text{відш}}$ ) і **тяжіння** ( $U_{\text{тяж}}$ ):

$$U = U_{\text{відш}} + U_{\text{тяж}} \quad (11.1)$$

**Сили тяжіння** – це сили міжмолекулярної взаємодії (Ван-дер-Ваальса). Сили тяжіння, що виникають між окремими атомами, **виявляються на дуже малих відстанях**, порядку атомних розмірів. Під час взаємодії частинок, внаслідок дії дисперсійних сил, тяжіння між частинками проявляється на великих відстанях. Енергія тяжіння обернено пропорційна квадрату відстані між частинками:

$$U_{\text{тяж}} = -\frac{A^*}{12\pi x^2} \approx \frac{1}{x^2}. \quad (11.2)$$

**Сили відштовхування** між частинками **мають електростатичну природу**. Електростатична енергія відштовхування, що виникає у разі перекриття дифузних шарів, зменшується зі збільшенням відстані за експонентою:

$$U_{\text{відш}} = \frac{2\varepsilon\varepsilon^0\varphi_d^2}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} \approx e^{-x}. \quad (11.3)$$

У наведених формулах  $A^*$  – константа Гамакера (чим сильніше взаємодіють дисперсна фаза з середовищем, тим менша величина  $A^*$  і тим слабші сили тяжіння між частинками дисперсної фази);  $x$  – відстань між частинками;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність дисперсійного середовища;  $\varepsilon_0$  – електрична постійна;  $\varphi_d$  – потенціал дифузного шару;  $\lambda$  – товщина дифузного шару подвійного електричного шару (ПЕШ).

Енергії тяжіння надають знак "мінус", енергії відштовхування – знак "плюс". Енергії тяжіння та відштовхування розглядаються в теорії ДЛФО як складові тиску, що розклинає частинки.

Повна енергія системи залежить від умов її існування та змінює знак залежно від відстані між частинками  $h$ . Залежно від балансу цих сил в тонкому прошарку рідини між частинками, що зближуються, виникає розклинювальний тиск. Це поняття введено Дерягіним і є ключовим у теорії.

**Розклинювальний тиск** ( $\pi$ ) – надлишковий тиск, що виникає в міжфазному прошарку рідини за достатнього її потоншення;

$$\pi = p - p_0, \quad (11.4)$$

де  $p$  – тиск у плівці;  $p_0$  – гідростатичний тиск у навколишній плівці фази;  $S$  – площа міжфазної поверхні.

Розгляд взаємодії двох міцел теорії ДЛФО замінюється розглядом взаємодії двох пластин, розділених розчином плівки електроліту. Нехай плівка (рис 11.1) на поверхні частинок має товщину  $h$  більше двох товщин поверхневих шарів ( $h > 2\delta$ ), тоді перекриття поверхневих адсорбційних шарів (ПЕШ) не відбувається. У разі зменшення товщини плівки ( $h < 2\delta$ ), її поверхневі шари починають перекриватися, в результаті взаємодії між ними виникає **розклинювальний тиск**.

**Розклинювальний тиск** ( $\pi$ ) у плівці товщиною  $h$  дорівнює:

$$\pi = -\frac{1}{S} \left( \frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, n_i, S} dh, \quad (11.5)$$

де  $S$  – площа міжфазної поверхні.

Якщо тиск у плівці рідини менший ніж в об'ємі ( $p_0 > p$ ), то  $\pi > 0$ , тобто рідина прагне влитися у цей зазор, що забезпечує виникнення додаткового тиску, який дорівнює розклинювальному і запобігає злипанню частинок (**система агрегативно стійка**).

Якщо тиск у плівці рідини менший ніж в об'ємі ( $p_0 < p$ ), то  $\pi < 0$ , тобто рідина прямує в об'єм із прошарків між пластин та переважають сили тяжіння і пластинки злипаються (**відбувається коагуляція**).

Розклинювальний тиск має 2 складові: **електростатичну** і **молекулярну**.

**Електростатична складова** – сприяє відштовхуванню частинок у випадку позитивного розклинювального тиску.

**Молекулярна складова** – сприяє злипанню частинок у випадку негативного розклинювального тиску.

Взаємодія двох частинок дисперсної фази прийнято характеризувати за допомогою потенційних кривих – залежностей сумарної енергії взаємодії від відстані, побудованих відповідно до рівнянь (11.2) та (11.3).

Схематично співвідношення сил, які діють між частинками наведено на рис. 11.2. Експоненціальна крива (1) характеризує зміну енергії відштовхування, а степенева крива (2) характеризує зміну енергії притягання між частинками від відстані між ними. Результуюча крива (3) показує, що на середніх відстанях є енергетичний бар'єр, де переважають сили відштовхування.

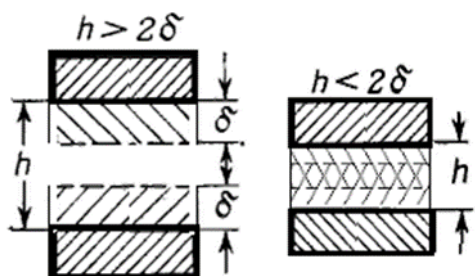


Рис. 11.1 – Схема виникнення розклинювального тиску



Рис. 11.2 – Енергетичні криві взаємодії двох колоїдних частинок як функції відстані між ними

Як видно, повна енергія системи залежить від умов її існування та змінює свій знак залежно від відстані між частинками  $h$ . На результуючій кривій (червона) сумарної енергії можна

виділити три ділянки. На малих (ділянка ОА) та великих відстанях (ділянка ВС) між частинками переважають сили тяжіння ( $U < 0$ ), а на середніх – сили відштовхування ( $U > 0$ ).

Негативна величина загальної енергії системи у *близькому мінімумі* ділянки ОА відповідає безпосередньому злипанню частинок. Система з частинками на малих відстанях коагулює внаслідок близької взаємодії. Осади виходять густими та незворотними, оскільки енергія тяжіння набагато перевищує енергію відштовхування.

*Далекий мінімум* на ділянці ВС відповідає тяжінню частинок через прошарок середовища. Виникає взаємодія на далеких відстанях, і осади виходять пухкими та оборотними, тому що мінімум не глибокий. Для системи, у якій частинки знаходяться на такій відстані, буде характерним явище пептизації. Другому мінімуму відповідає явище флокуляції, або утворення коагуляційних структур. Безпосередній контакт між частинками та утворення конденсаційно-кристалізаційних структур, або грубих дисперсій відбувається на відстанях, що відповідають *першому мінімуму*.

Середні відстані (ділянка АВ) характеризуються потенційним бар'єром  $\Delta U$ , що перешкоджає злипанню частинок ( $\Delta U$  – це енергія активації процесу коагуляції). Система на середніх відстанях буде агрегатно стійка. ***Порушити цю відносну стійкість можна в два способи.***

1. Підвищення кінетичної енергії частинок у системі призводить до збільшення числа зіткнень між ними. Якщо енергія швидких частинок перевищить потенційний бар'єр, частинки можуть злипнутися. Саме тому ***підвищення температури*** може призвести до коагуляції системи.

2. Потенційний бар'єр може бути зменшений у разі ***додавання електролітів***. Це пов'язано з тим, що додавання електролітів до системи призводить до перебудови ПЕШ та сприяє стиску дифузної частини ПЕШ, внаслідок чого частинки підходять одна до одній на менші відстані, де посилюються сили тяжіння.

Якщо електроліту введено в тій кількості, що невеликий бар'єр відштовхування зберігається, то в системі відбувається, так звана, повільна коагуляція, коли не всі частинки, що зіштовхуються, коагулюють. У випадку повного зникнення енергетичного бар'єру має місце швидка коагуляція, коли кожне зіткнення частинок призводить до коагуляції.

### 11.3 Коагуляція. Поріг коагуляції

***Коагуляцією*** називають процес злипання частинок дисперсної фази, під дією різних факторів: зміни температури, механічного або акустичного впливу на систему, зміни концентрації частинок дисперсної фази в дисперсійному середовищі, а також у разі додавання до дисперсної системи різних електролітів. Коагуляцію гідрозолів проводять електролітами-коагуляторами. Мінімальна концентрація електроліту, що викликає коагуляцію (поява пластівців), ***називається порогом коагуляції*** ( $\gamma$ ).

$$\gamma = \frac{c_{\text{ел}} \cdot V_{\text{ел}}}{V_{\text{золю}} + V_{\text{ел}}}, \quad (11.6)$$

де  $c_{\text{ел}}$  – молярна концентрація еквівалента вихідного розчину електроліту (коагулятора), моль-екв/л;

$V_{\text{золю}}$  і  $V_{\text{ел}}$  – об'єми золю та електроліту (мл), що викликають коагуляцію.

Поріг коагуляції відповідає стиску подвійного електричного шару настільки, що він перестає слугувати енергетичним бар'єром, що оберігає частки від злипання.

Розрізняють *повільну* та *швидку* коагуляцію. Для здійснення швидкої коагуляції необхідно досягти такого значення концентрації ( $c_{\text{ш}}$ ) електроліту-коагулятора, за якого швидкість коагуляції досягає максимального значення та у разі подальшого збільшення концентрації електроліту вже не змінюється (рис. 11.3). Величина, зворотна порогоу коагуляції, називається ***коагулюючою здатністю електроліту-коагулятора*** і розраховується за формулою:

$$\beta = \frac{1}{\gamma} = \frac{V_{\text{золю}} + V_{\text{ел}}}{c_{\text{ел}} V_{\text{ел}}}. \quad (11.7)$$

**Коагулююча здатність** показує, який об'єм гідрозолу здатний коагулювати у разі додавання до нього одного моля електроліту-коагулятора; **розмірність** коагулюючої здатності – л(золя)/моль.

#### 11.4 Закономірність коагуляції гідрозолів електролітами. Види коагуляції

Агрегативна стійкість дисперсних систем, згідно з теорією ДЛФО, у випадку додавання до гідрозолу електроліту-коагулятора знижується (рис. 11.2), оскільки зменшується потенційний бар'єр ( $\Delta U$ ) Це відбувається внаслідок:

– стиснення дифузного шару протиіонів ( $\lambda$ ), що призводить до зниження потенціалу на межі розділу адсорбційного та дифузного шарів протиіонів ( $\phi_\delta$ ) та електрокінетичного потенціалу ( $\zeta$ );

– зменшення потенціалу поверхні ( $\phi_0$ ), що викликає зниження  $\phi_\delta$  а також електрокінетичного потенціалу ( $\zeta$ ).

Залежно від зазначених причин розрізняють *концентраційну* та *нереалізаційну коагуляцію*.

**Концентраційна коагуляція** викликається збільшенням концентрації протиіонів у дисперсійному середовищі та в адсорбційному шарі протиіонів, що призводить до стиснення дифузного шару протиіонів. Даний вид коагуляції *характерний для дисперсних систем із високим потенціалом поверхні*. Концентраційна коагуляція гідрозолів протікає під час додавання до них *індиферентних електролітів*. Індиферентними називаються електроліти, йони яких не здатні адсорбуватися на незарядженій поверхні агрегату золю, внаслідок чого вони не входять до складу ядра колоїдної частинки та не можуть впливати на величину потенціалу поверхні ( $\phi_0$ ). Для гідрозолу  $\{[m \text{ AgCl}] n \text{ Cl}^- (n-x) \text{ K}^+\}^{x-x} \text{ K}^+$  таким електролітом є  $\text{KNO}_3$ .

Для *концентраційної коагуляції величина порога швидкої коагуляції* гідрозолу обернено пропорційна заряду йона-коагулятора ( $z$ ) в шостому ступені (**закон шостого ступеня Дерягіна**):

$$\gamma = k \cdot z^{-6}. \quad (11.8)$$

**Нейтралізаційна коагуляція** викликається зменшенням потенціалу поверхні ( $\phi_0$ ), що відбувається внаслідок зв'язування потенціалвизначаючих йонів у важкорозчинне з'єднання. Цей вид коагуляції *характерний для золів із низькими значеннями потенціалу поверхні*. Нейтралізаційна коагуляція гідрозолів відбувається у випадку додавання до них *неіндиферентних електролітів*. Неіндиферентними називаються електроліти, йони яких здатні адсорбуватися на незарядженій поверхні агрегату золю, входячи при цьому до складу ядра колоїдної частинки та змінюючи величину, а іноді й знак потенціалу поверхні ( $\phi_0$ ) та електрокінетичного потенціалу ( $\zeta$ ). Для гідрозолу  $\{[m \text{ AgCl}] n \text{ Cl}^- (n-x) \text{ K}^+\}^{x-x} \text{ K}^+$  таким електролітом є  $\text{AgNO}_3$ .

Для *нейтралізаційної коагуляції величина порога швидкої коагуляції* гідрозолу обернено пропорційна заряду йона-коагулятора ( $z$ ) у квадраті (**формула Ейлера-Корфа**)

$$\gamma = kz^{-2}. \quad (11.9)$$

**Основні закономірності електролітної коагуляції такі:**

1. **Коагулюючу дію має той йон електроліту коагулятора, знак заряду якого протилежний знаку заряду колоїдної частинки;** його називають йоном-коагулятором (**перше правило Шульце – Гарді**).

2. **Величина порога коагуляції зменшується у разі збільшення заряду йона-коагулятора,** при цьому пороги коагуляції гідрозолу під дією одно-, дво- та тризарядних йонів-коагуляторів відносяться як сто до десяти та одиниці (**друге правило Шульце - Гарді**):

$$\gamma_{\text{Na}^+} : \gamma_{\text{Ca}^{2+}} : \gamma_{\text{Al}^{3+}} = 100 : 10 : 1;$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} : \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} : \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} = 100 : 10 : 1.$$

3. **Коагулююча дія йонів-коагуляторів однакового заряду зростає зі збільшенням їх йонного радіусу** (у ліотропному ряду):  $\gamma_{\text{Li}^+} > \gamma_{\text{K}^+} > \gamma_{\text{Cs}^+}$ .

4. **Коагуляція гідрозолів починається тоді, коли величина електрокінетичного потенціалу досягає критичного значення:**  $(-30 \text{ мВ} < \zeta < +30 \text{ мВ})$ .



5. **Коагулююча здатність органічних йонів-коагуляторів вище, ніж неорганічних з таким же зарядом**; причина цього полягає в тому, що незаряджена частина органічних йонів є гідрофобною, тому вони інтенсивніше адсорбуються на поверхні агрегату і легше нейтралізують заряд ядра колоїдної частинки.

Коагулююча дія суміші електролітів проявляється залежно від природи йонів, що викликають коагуляцію (рис. 11.4).

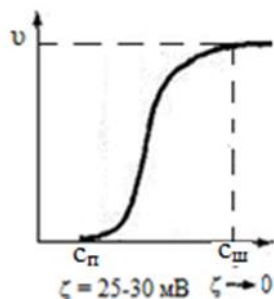
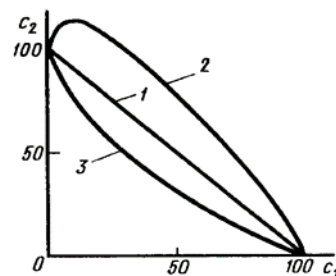


Рис. 11.3 – Залежність швидкості коагуляції ( $v$ ) від концентрації коагулятора:  $c_{II}$  і  $c_{III}$  – пороги повільної і швидкої коагуляції



1 – адитивність коагулюючої дії; 2 – антагонізм; 3 – синергізм коагулюючої дії.  
Рис. 11.4 – Коагуляція суміші електролітів

Якщо електроліти у суміші близькі за властивостями, то коагулююча дія їх підсумовується, у цьому спостерігається **адитивність йонів**. У деяких випадках коагулююча дія йонів електроліту послаблюється у разі введення в розчин іншого електроліту, це явище отримало назву **антагонізм йонів**. Коагулююча дія суміші електролітів може зростати більшою мірою, ніж за правилом адитивності, це явище називають **синергізмом йонів**.

### 11.5 Кінетика швидкої коагуляції

Коагуляція відбувається у термодинамічно нестійких системах. Їхню агрегативну стійкість визначають за швидкістю коагуляції. Якщо всі зіткнення частинок золю призводять до злипання, **коагуляцію вважають швидкою**.

Відповідно до теорії швидкої коагуляції Маріана Смолуховського зіткнення частинок дисперсної фази є достатньою умовою коагуляції (*будь-яке зіткнення частинок призводить до коагуляції*); враховуються лише парні зіткнення частинок, як найімовірніші. Отже, кінетику швидкої коагуляції можна описувати як реакцію другого порядку: **швидкість коагуляції** пропорційна квадрату часткової концентрації ( $v$ ) частинок золю відповідно до рівняння:

$$V = -\frac{dv}{dt} = k \cdot v^2, \quad (11.10)$$

де  $k$  – константа швидкості швидкої коагуляції, яка залежить від природи дисперсної фази, дисперсійного середовища та температури і не залежить від часткової концентрації.

Теоретично знайдена константа швидкості швидкої коагуляції дорівнює:

$$k_{\text{теор}} = 4\pi D(r_1 + r_2) = \frac{4RT}{3\eta N_A}, \quad (11.11)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $r_1, r_2$  – радіуси сфер дії тяжіння частинок 1 та 2.

Розділивши в рівнянні (11.10) змінні та проінтегрував його частинами від  $v_0$  за  $\tau = 0$  до  $v$  в момент часу  $\tau$ , отримаємо інтегральну форму кінетичного рівняння для швидкої коагуляції:

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} = k \cdot \tau \quad (11.12)$$

або

$$v = \frac{v_0}{1 + v_0 k \tau}. \quad (11.13)$$

Константу швидкості швидкої коагуляції можна визначити графічно з кінетичного рівняння на основі експериментальних даних зі зміни чисельної концентрації частинок фази у часі. Перетворимо рівняння (11.12) на вигляд:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_0} + k \cdot \tau. \quad (11.14)$$

Отримане рівняння (11.14) є рівнянням прямої  $y = a + bx$ .

На графіку (рис. 11.5) в координатах  $1/v = f(\tau)$  тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис є величиною константи швидкості швидкої коагуляції.

Константа, визначена на основі експериментальних даних, може не збігатися з теоретичною. Визначивши теоретично та експериментально знайдені константи, можна зробити висновки стосовно стадії коагуляції (швидка чи повільна).

Якщо експериментальна константа менша від теоретичної, то має місце повільна коагуляція.

### 11.6 Захист колоїдних систем від коагуляції

Для стабілізації дисперсних ліофобних систем за допомогою ліофільних колоїдів (переважно ВМС) використовують колоїдний захист. Механізм захисної дії можна пояснити тим, що макромолекули ВМС (*желатин, білок*) адсорбуються на поверхні колоїдних частинок та створюють адсорбційні сольватні шари, які підвищують гідрофільність колоїдних частинок (рис. 11.6).

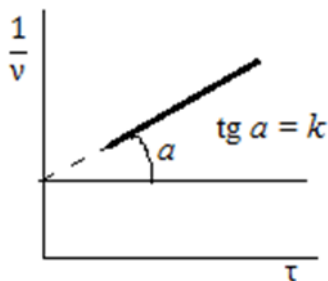


Рис. 11.5 – Рівняння коагуляції в координатах рівняння 11.14

Рис. 11.6 – Механізм захисної дії макромолекулами ВМС

Внаслідок цього посилюється взаємодія частка – розчинник. Сольватні шари забезпечують великий тиск, що розклинає, та у разі зближення двох частинок перешкоджають їх злипанню. Колоїдний захист характеризують за допомогою *захисного числа*. **Захисне число** – це мінімальна кількість стабілізатора, що запобігає коагуляції одного літра дисперсної системи (*гідрозолу*) у присутності порогової кількості електроліта-коагулятора:

$$S = \frac{c_{ст} \cdot V_{ст}}{V_{золь}} [\text{моль/л}_{золь} \text{ або } \text{г/л}_{золь}]. \quad (11.15)$$

Ріхард Зігмонді запропонував кількісно оцінювати захисну дію стабілізатора у «*золотих числах*». "**Золоте число**" – це мінімальна маса стабілізатора (у міліграмах), яка запобігає коагуляції 10 мл золь золота (зміна забарвлення від червоного до синього) у разі додавання до нього 1 мл 10 % розчину NaCl. Чим більше «золоте число», тим слабша захисна дія стабілізатора. Желатин має дуже мале «золоте число» (0,001), що вказує на його високу захисну дію, у картопляного крохмалю «золоте число» становить 20. Іноді замість золь золота за стандарт вибирають золь срібла (*срібне число*), або конго рубінового (*рубінове число*).

### Контрольні запитання

1. Як відповідно до М.П. Пескова, прийнято розрізняти стійкість дисперсних систем?
2. Які чинники стійкості дисперсних систем вам відомі?
3. Викладіть основні положення теорії стійкості та коагуляції дисперсних систем ДЛФО.
4. Які є можливі приклади потенціальних кривих взаємодії між частинками для дисперсної системи із різним ступенем стійкості?

5. Які особливості коагуляції частинок дисперсної фази у першому та другому потенціальному мінімумі згідно з теорією ДЛФО?
6. Які умови коагуляції дисперсної фази згідно з теорією ДЛФО?
7. Які умови стійкості дисперсної фази згідно з теорією ДЛФО?
8. Що таке поріг коагуляції та коагулююча здатність для електроліту?
9. Опишіть розклинювальний тиск ( $\pi$ ) в теорії ДЛФО.
10. Опишіть концентраційну коагуляцію та її закономірності.
11. Опишіть нейтралізаційну коагуляцію та її закономірності.
12. Поясніть основні закономірності електролітної коагуляції.
13. Як можна захистити гідрофобний золь від електролітної коагуляції?
14. Як впливає концентрація електроліту на швидкість повільної та швидкої коагуляції?
15. Яка відмінність між концентраційною та нейтралізаційною коагуляцією?
16. Проведіть аналіз потенціальної кривої сумарної енергії взаємодії між частинками гідрофобного золю.
17. Як і чому впливає заряд йона-коагулятора на поріг швидкої коагуляції?
18. Дія яких чинників підвищує агрегативну стійкість дисперсної системи?
19. Охарактеризуйте кінетику швидкої коагуляції.
20. Що таке захисні числа золів, які захисні числа вам відомі?

## 12 МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

**Молекулярно-кінетичними** називаються властивості, пов'язані з хаотичним тепловим рухом частинок. До них відносять – *броунівський рух, дифузію, осмотичний тиск, седиментацію.*

### 12.1 Броунівський рух

**Броунівський рух** – невпорядкований, хаотичний рух частинок дисперсної фази під дією ударів частинок дисперсійного середовища, що не загасає в часі, названий на честь британського ботаніка Роберта Броуна, який спостерігав це явище під мікроскопом у 1827 р. Теорію броунівського руху сформулював у 1905 р. Альберт Ейнштейн. Цей вид руху характерний для частинок з розмірами  $< 10^{-6}$  м. Якщо розміри частинок дисперсної фази більші, то частки лише коливаються.



Р. Броун  
(1773-1858)

Інтенсивність броунівського руху тим більша, чим вища температура і чим менша маса частинки та в'язкість дисперсійного середовища.

Броунівський рух обумовлено зіткненнями молекул середовища, що перебувають у безперервному тепловому русі, зі завислими в ньому частинками мікроскопічних або колоїдних розмірів. В результаті цих зіткнень частинки отримують величезну кількість ударів з усіх боків і набувають поступального, обертального і коливального руху.

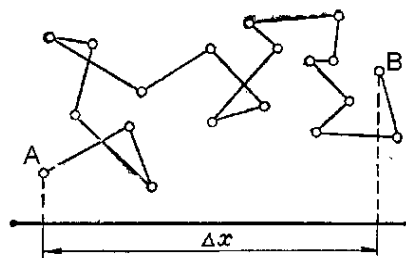


Рис. 12.1 – Схема броунівського руху

Кількісною характеристикою броунівського руху прийнято вважати **середнє квадратичне відхилення** частки ( $\bar{\Delta x}$ ) за час  $\tau$ , тобто відрізок прямий, що з'єднує початкову точку руху (за  $\tau = 0$ ) з положенням частинки в момент часу  $\tau$  в площині горизонтальної проекції, що спостерігається в мікроскоп (рис. 12.1).

$$\bar{\Delta x} = \sqrt{\frac{\sum \Delta x_i^2}{n_i}}$$

де  $\Delta x_i^2$  – окремі проекції усуненням на вісь «x»,  $n_i$  – число проекцій, взяте до розрахунку.

Для оцінки броунівського руху на підставі статистичних законів Ейнштейн і Смолуховський вивели рівняння, згідно з яким *середнє квадратичне відхилення* частинки ( $\bar{\Delta x}$ ) за безладі руху може бути обчислене за формулою:

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

де  $R$  – універсальна газова стала;  $N_A$  – число Авогадро;  $T$  – абсолютна температура;  $\tau$  – час спостереження;  $\eta$  – коефіцієнт в'язкості;  $r$  – радіус частинки.

## 12.2 Дифузія

**Дифузія** – процес мимовільного перенесення речовини внаслідок теплового руху, що призводить до вирівнювання концентрацій або встановлення рівноважних концентрацій. Дифузія процес незворотній і перебігає за зростання ентропії ( $\Delta S > 0$ ).

Кількісно дифузію описують законами німецького фізика і фізіолога Адольфа Ойгена Фіка.



А. О. Фік  
1829-1901

Згідно з *першим законом Фіка*: швидкість дифузії прямо пропорційна різниці концентрацій та площі поверхні, через яку відбувається дифузія:

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot S \frac{dc}{dx}, \quad (12.1)$$

де  $dm/dt$  – швидкість дифузії,  $S$  – площа поверхні,  $dc/(dx)$  – градієнт концентрацій,  $D$  – коефіцієнт дифузії.

**Коефіцієнт дифузії** – дорівнює кількості речовини, що проходить (дифундує) через поперечний переріз одиничної площі за одиницю часу, при цьому градієнт концентрації дорівнює одиниці. **Знак мінус** "-" показує, що дифузія йде у бік меншої концентрації.

Між коефіцієнтом дифузії та середнім квадратичним відхиленням частинки існує співвідношення:

$$D = \frac{\bar{\Delta x}^2}{2\tau}, \quad (12.2)$$

Залежність коефіцієнта дифузії від температури, в'язкості дисперсійного середовища і розміру частинок дисперсної фази передає *рівняння Стокса – Ейнштейна*:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}, \quad (12.3)$$

де  $k$  – Константа Больцмана;  $r$  – радіус частинки;  $\eta$  – в'язкість середовища.

Значення коефіцієнтів дифузії в рідині невеликі і становлять  $10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с для колоїдних частинок. Для грубодисперсних систем ( $r > 10^{-5}$  м) коефіцієнт дифузії та сама дифузія мізерно малі.

Подібно до броунівського руху, дифузія проявляється в ультрамікрогетерогенних (високодисперсних) системах і ослаблена в мікрогетерогенних (середньодисперсних) і практично відсутня в макрогетерогенних (грубодисперсних) системах.

## 12.3 Осмотичний тиск

Перші вимірювання осмотичного тиску провів німецький хімік, ботанік Вільгельм Пфедер у 1877 році, досліджуючи водні розчини тростинного цукру. Його результати дали змогу голландському фізику і хіміку, лауреату Нобелівської премії з хімії 1901 року «на знак визнання величезної важливості відкриття законів хімічної динаміки і осмотичного тиску в розчинах» Якобу Гендріку Вант-Гоффу встановити (у 1887 р.) залежність осмотичного тиску від концентрації розчиненої речовини.



В. Пфедер  
(1845-1920)



Я. Г. Вант-Гофф  
(1852-1911)

У випадку розділення двох розчинів з різною концентрацією або розчину та чистого розчинника напівпроникною

перегородкою (мембраною) виникає потік розчинника, спрямований від розчину з меншою концентрацією розчиненої речовини до розчину з більшою концентрацією цієї речовини, що призводить до вирівнювання концентрацій в обох розчинах (рис. 12.2); *цей процес називається осмосом*.

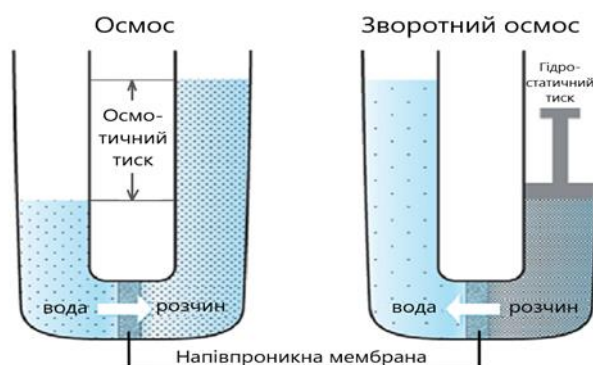


Рис. 12.2 – Ілюстрація принципів осмосу і зворотного осмосу

**Осмоз** – це одностороння дифузія (через напівпроникну мембрану) молекул розчинника (для істинних розчинів) або дисперсійного середовища (для дисперсних систем). **Осмотичний тиск** – це надлишковий тиск над розчином, який необхідний для виключення перенесення розчинника через мембрану.

Осмотичний тиск дорівнює тому тиску, який виробляла б розчинена речовина, якби вона у вигляді ідеального газу за тієї ж температури займала той самий об'єм, що і розчин. **Осмотичний тиск** ( $\pi$ ) може бути визначений за допомогою **рівняння Вант-Гоффа**, яке для молекулярних розчинів має вигляд:

$$\pi = c \cdot R \cdot T, \quad (12.4)$$

де  $c$  – молярна концентрація розчиненої речовини;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура.

Для дисперсних систем осмотичний тиск виражається рівнянням Вант-Гоффа у вигляді:

$$\pi = v \cdot k \cdot T = v \cdot \frac{R \cdot T}{N_A}, \quad (12.5)$$

де  $v$  – часткова концентрація;  $k$  – стала Больцмана;  $N_A$  – число Авогадро.

Часткова концентрація дисперсної фази ( $v$ ) пов'язана з масовою концентрацією ( $\omega$ ), густиною ( $\rho$ ) і для сферичних частинок дорівнює:

$$v = \frac{3\omega}{4\pi r^3 \rho}. \quad (12.6)$$

Тоді, рівняння Вант-Гоффа для осмотичного тиску золів можна виразити так:

$$\pi = \frac{3 \cdot \omega \cdot R \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot N_A}. \quad (12.7)$$

Отже, осмотичний тиск залежить від кількості частинок в одиниці об'єму дисперсної системи та для золю з однією і тією ж масовою концентрацією дисперсної фази може змінюватися внаслідок агрегації або диспергування частинок.

Так, відношення осмотичних тисків двох гідрозолів з **однаковими розмірами частинок** дисперсної фази дорівнює відношенню часткових ( $v$ ) або масових ( $\omega$ ) концентрацій золів:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2}. \quad (12.8)$$

Якщо золі мають **однакову масову концентрацію**, то відношення їх осмотичних тисків обернено пропорційне відношенню кубів радіусів частинок дисперсної фази (за сферичної форми частинок):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3. \quad (12.9)$$

Осмотичний тиск колоїдних розчинів, незначний (зазвичай  $\sim 10$  Па). Наприклад, осмотичний тиск 6 % розчину цукру становить  $60 \cdot 10^5$  Па, екстракту кави –  $25 \cdot 10^5$  Па. Осмотичний тиск в оболонках живих клітин може спричинити *тургор* (досягає  $\approx 100$  атмосфер) та *плазмоліз*. *Тургор* – це напружений стан оболонок живих клітин, що розвивається в клітині, коли в неї в результаті осмосу входить вода, цей тиск перешкоджає подальшому проникненню води в клітину. *Плазмоліз* – це відділення протоплазми від клітинної стінки та зменшення її об'єму у випадку занурення клітини у гіпертонічний розчин під дією різниці між осмотичним тиском клітини та зовнішнього розчину, а отже, від ступеня втрати води протоплазмою.

## 12.4 Седиментаційна стійкість

*Седиментація* – це осідання частинок дисперсної фази. Якщо густина дисперсної фази більша за густину дисперсійного середовища, то під дією сили тяжіння частинки будуть осідати. Внаслідок цього порушується рівномірність розподілу частинок за висотою системи.

Здатність дисперсної системи зберігати незмінним у часі розподіл частинок за об'ємом називається *седиментаційною стійкістю* або *стійкістю до осідання*.

Внаслідок седиментації високодисперсних частинок на дні судини концентрація частинок збільшиться, а у верхній частині – зменшиться. Виникає градієнт концентрацій частинок за висотою, що викликає дифузію частинок вгору, у бік меншої концентрації (рис. 12.3).

Чим інтенсивніше йде седиментація, тим більше стає градієнт концентрації і тим значнішим є дифузійний потік. Зрештою, за якогось градієнту концентрації швидкості обох потоків зрівняються. Встановлений рівноважний (але не рівномірний) розподіл частинок висотою називається *дифузійно-седиментаційною рівновагою*.

*Дифузійно-седиментаційна рівновага* в седиментаційних стійких системах описується *гіпсометричним законом розподілу Лапласа-Перрена*:

$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{m_0 \cdot N_A \cdot g \cdot h}{R \cdot T}, \quad (12.10)$$

де  $v_0$  і  $v_h$  – часткова концентрація на початковій висоті та висоті  $h$  відповідно,  $m_0$  – маса однієї сферичної частинки з урахуванням сили Архімеда;  $m_0 = 4/3\pi r^3(\rho_1 - \rho_0)$ ;  $\rho_1$ ,  $\rho_0$  – густина частинки та середовища відповідно.

*Седиментаційна стійкість* – здатність дисперсної системи зберігати сталим у часі розподіл часток за об'ємом системи. Вона визначається дисперсністю системи, тобто розміром частинок (рис. 12.4).

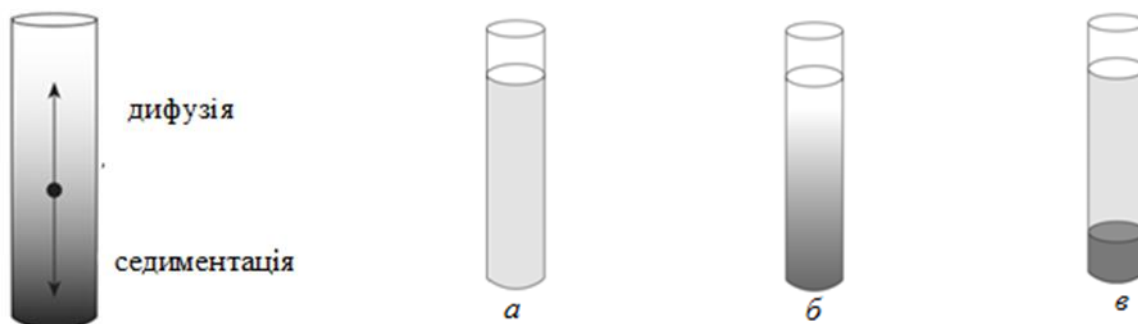


Рис. 12.3 – Напрямок потоків а – високодисперсна; б – середньодисперсна; в – дифузії та седиментації у грубодисперсна система  
Рис. 12.4 – Седиментаційна стійкість гетерогенних систем

*Високодисперсні системи* ( $a < 10^{-7}$  м). Потік дифузії переважає над потоком седиментації. Система седиментаційно стійка, дифузія призводить до рівномірного розподілу частинок з усього об'єму судини (рис. 12.4,а).

**Середньодисперсні системи** ( $a = 10^{-7} \dots 10^{-5}$  м). Потіки седиментації та дифузії приблизно рівні. У системі встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага, характерний розподіл частин висотою судини, що описується гіпсометричним законом (рис. 12.4,б).

**Грубодисперсні системи** ( $a > 10^{-5}$  м). Потік седиментації більший за потоку дифузії. Система седиментаційно нестійка, відбувається швидке осідання (седиментація) частинок (рис. 12.4,в).

### Контрольні запитання

1. Опишіть броунівський рух та його закономірності.
2. Опишіть дифузію та її закономірності.
3. Опишіть осмотичний тиск та його закономірності.
4. Опишіть седиментацію та гіпсометричний закон розподілу Лапласа-Перрена.
5. Охарактеризуйте седиментаційну стійкість та седиментаційний аналіз.

## 13 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

### 13.1 Особливості оптичних властивостей дисперсних систем

Оптичні властивості вивчають процеси поширення світла в різних середовищах та його взаємодію з речовиною. Світло, що проходить через середу, змінює: свою інтенсивність, спектральний склад, стан поляризації. Під час падіння променя світла на дисперсну систему відбувається:

- 1) *проходження* світла через систему;
- 2) *заломлення* світла частинками дисперсної фази;
- 3) *відображення* світла частинками дисперсної фази;
- 4) *розсіювання* світла (у вигляді опалесценції);
- 5) *абсорбція (поглинання)* світла дисперсною фазою.

**Проходження світла** характерно для **оптично однорідних незабарвлених систем молекулярного або йонного ступеня дисперсності** (гази, істинні розчини, кристали). Такі системи **гомогенні і прозорі**, речовини, що входять до їх складу, дисперговані до молекул або йонів, розміри яких значно менше довжини хвилі падаючого світла. У разі гетерогенних дисперсних систем прямому проходженню променів світла заважає фазова неоднорідність. Якщо в якості таких неоднорідностей виявляються **дисперсні** частинки з розмірами багато більшими за довжину світлової хвилі, то це **виражається каламутністю** грубодисперсних систем (*суспензій, емульсій, димів*), що спостерігається як у прямому, так і відображеному світлі. Пов'язано це з тим, що, потрапляючи на їх поверхню, світлові промені відображаються і переломлюються під різними кутами.

**Заломлення і відображення світла** спостерігають на межі розподілу фаз під час переходу світла з одного середовища до іншого, де інші показники заломлення. **Заломлення і відображення світла відбуваються, коли розміри неоднорідностей середовища значно більше довжини хвилі.** У таких гетерогенних дисперсних системах частина світлового потоку розсіюється, і інтенсивність світла послаблюється. Чим вище неоднорідність та об'єм системи, а також дисперсність та концентрація частинок, тим більше послаблення інтенсивності світла. Для **колоїдних систем** завдяки сумірності частинок дисперсної фази з довжиною світлових хвиль характерні **дифракційне розсіювання світла (опалесценція)** та **абсорбція (поглинання)** світла, пов'язані з переходом світлової енергії в теплову.

**Розсіяння світла (опалесценція)** – це дифракційне явище, *обумовлене неоднорідностями середовища, розміри яких менше довжини хвилі світла, що проходить*. Під час розсіяння світла енергія променів, що падають на частки, не переходить у теплову енергію, а випускається ними в різних напрямках. Розсіяне світло можна спостерігати візуально. *Якщо безбарвний золь спостерігати в світлі, що проходить, то він здається прозорим, а якщо в бічному світлі, то каламутним*. При цьому промінь світла, проходячи через золь, залишає в ньому світлу смугу. Це називається *опалесценцією*. **Опалесценція (світіння)** – фізичне явище розсіювання світла каламутним середовищем, обумовлене її оптичною неоднорідністю.



Рис.13.1 – Ефект Тіндаля

Джон Тіндаль встановив, що якщо направити на золь пучок світла, то всередині золю можна побачити конус, що світиться блакитним світлом – **конус Тіндаля** (рис. 13.1).



Д. Тіндаль (1820-1893)

Опалесценція і конус Тіндаля – це наслідок розсіювання світла, його використовують для встановлення колоїдної природи розчинів. Розсіювання світла спостерігається тільки тоді, коли довжина світлової хвилі

$\lambda$  більша за розмір частинки дисперсної фази  $r$ , а відстань між частинками більше довжини світлової хвилі. **Якщо довжина світлової хвилі менше діаметра частки, то спостерігається відображення світла**, що проявляється у вигляді каламутності.

**Теорію розсіювання світла дисперсними системами розробив** Джон Вільям Стретт (лорд Релей). Він вивів рівняння, що зв'язує інтенсивність розсіяного світла ( $J_p$ ) з інтенсивністю падаючого світла ( $J_0$ ) для колоїдного розчину, в якому частинки:



Д. В. Стретт лорд Релей (1842-1919)

- мають сферичну форму;
- не проводять електричний струм;
- не поглинають світло (безбарвні);
- розчин є розведеним (відстань між частинками в ньому більша, ніж довжина хвилі падаючого світла).

**Рівняння Релея:**

$$J_p = J_0 \cdot K \cdot \frac{v \cdot V^2}{\lambda^4 \cdot R^2} \cdot (1 + \cos^2 \theta); \quad (13.1)$$

$$K = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

де  $v$  – концентрація частинок в одиниці об'єму системи;  $V$  – об'єм однієї частинки;  $R$  – відстань частинки від джерела світла;  $\lambda$  – довжина хвилі падаючого світла;  $J_0$  – інтенсивність падаючого світла;  $J_p$  – інтенсивність розсіяного світла;  $n_1$  – показник заломлення частки;  $n_2$  – показник заломлення середовища.  $\theta$  – кут між напрямками розсіяного світла та падаючого світла.

Інтенсивність світла, розсіяного під прямим кутом  $90^\circ$ , дорівнюватиме:

$$J_p = J_0 \left[ 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{vV^2}{\lambda^4} \right]$$

З аналізу рівняння Релея випливає, що інтенсивність розсіяного світла  $J_p$  прямо пропорційна інтенсивності падаючого світла  $J_0$ , концентрації та квадрату об'єму частинок і обернено пропорційна довжині хвилі світла в четвертому ступені ( $\lambda^4$ ).

Останнє свідчить про те, що на інтенсивність світлорозсіювання величезний вплив має довжина світлової хвилі ( $\lambda^4$ ) і *переважно має розсіюватися короткохвильове (синє) випромінювання*.

Видиме людським оком "біле" сонячне світло складається з променів різної довжини хвилі (від 400 до 760 нм) з різним забарвленням. Тому у випадку освітлення природним білим світлом розсіяне світло буде багатшим короткохвильовим (блакитним) випромінюванням, а світло яке пройшло – довгохвильовим (червоним). Найінтенсивніше відбувається розсіювання світла малих



довжин хвиль. У видимій частині спектра меншу довжину хвилі мають блакитні промені (450...480 нм); отже, вони більше схильні до розсіювання, ніж жовто-червоні (570...780 нм). З цими явищами пов'язані блакитний колір піднебіння та червоні кольори сходів і заходів, і застосування з метою маскування синього кольору, а для сигналізації червоного (рис. 13.2).

Рівняння Релея застосовують для частинок, розмір яких становить не більше 0,1 довжини світлової хвилі. Це відповідає частинкам трохи більше 40...50 нм. Зі збільшенням розміру частинок ступінь залежності інтенсивності розсіяного світла від довжини хвилі знижується. Коли розмір частинок значно перевищує  $\lambda$ , то показник ступеня  $n$  перетворюється на нуль і світлорозсіювання переходить у відображення світла, що не залежить від довжини світлової хвилі.

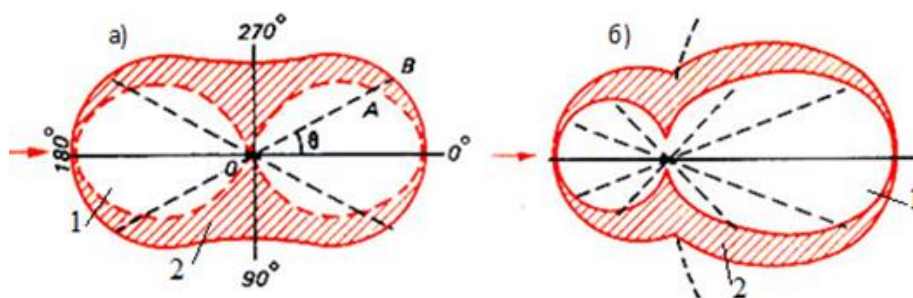


Г. Мі  
1869-1957

Більш загальну теорію розсіювання світла для дисперсій всіх розмірів запропонував німецький фізик Густав Адольф Феодор Вільгельм Людвіг Мі.

Розсіювання світла частинками показано за допомогою векторної діаграми Мі (рис. 13.2). Як видно з рисунку, розсіяне світло поширюється у всіх напрямках. Інтенсивність розсіяного світла у різних напрямках різна. Діаграма розсіювання для малих частинок має симетричний вигляд, інтенсивність розсіяного світла вперед і назад у два рази більша, ніж у напрямках, перпендикулярних до падіння світла, для більших частинок втрачається симетрія інтенсивності розсіяного світла. Основна кількість розсіяного світла прямує вперед у напрямку падіння

світла.



а) малі (релєєвські) частинки; б) – великі частинки.

1 – неполяризована частина світла; 2 – поляризована частина світла.

Рис. 13.2 – Індикатриси розсіювання світла

Особливістю розсіяного світла є його поляризація; ступінь поляризації залежить від напрямку розсіювання, розміру частинок та їх форми.

### 13.2 Абсорбція (поглинання) світла та фарбування колоїдних систем

Явище світлопоглинання для золів може бути описане рівнянням **Бугера–Ламберта–Бера**:

$$I_n = I_0 \cdot e^{-\varepsilon c \ell}, \quad (13.2)$$

де  $I_n$  – інтенсивність світла, що пройшло через золь (поглинутого системою);  $I_0$  – інтенсивність світла, що потрапляє у систему (падаючого світла);  $\varepsilon$  – константа екстинкції, чи коефіцієнт поглинання світла;  $c$  – концентрація золю у шарі;  $\ell$  – товщина поглинаючого шару.

Це рівняння часто наводять у логарифмічному вигляді:

$$\ln(I_0/I_n) = \varepsilon \cdot c \cdot \ell. \quad (13.3)$$

Відношення  $I_0/I_n$  називають **світлопропусканням** або **відносною прозорістю розчину**, обернена величина  $I_n/I_0$  характеризує **світлопоглинання системи**. Вираз  $\lg(I_0/I_n)$  називають **оптичною густиною (D)**.

Оптична густина золів характеризує ослаблення світла системою, обумовлене світлопоглинанням та світлорозсіюванням (каламутністю) системи. Для незабарвлених золів світлопоглинання відсутнє, а зниження інтенсивності світла, що проходить, обумовлено не поглинанням, а розсіюванням світла або **каламутністю** ( $\tau$ ) системи. Тоді:

$$2,3D = \tau \cdot \ell. \quad (13.4)$$

Оптична густина дисперсної системи залежатиме від довжини хвилі світла. Для **білих золів** (білі золі не поглинають світла, для них зменшення інтенсивності світла, що проходить через такий золь, зумовлене тільки світлорозсіюванням) з релєївськими частинками величина оптичної густини підпорядковується закону Релея і тому поглинаюча здатність середовища залежить не тільки від концентрації дисперсної фази (с), але і довжини хвилі падаючого світла ( $\lambda$ ), і розміру сферичних частинок (r), тобто:

$$D = K (r^6 c) / (\lambda^4 \rho), \quad (13.5)$$

де K – константа, що поєднує стали величини у рівнянні Релея.

Це дає змогу визначити розміри частинок турбідиметричним методом. У разі "білих" золів, частинки яких перевищують релєївські розміри, використовують **рівняння Геллера**:

$$D = K \cdot \lambda^{-n}; \quad (13.6)$$

$$\tau = K' \cdot \lambda^{-n}, \quad (13.7)$$

де  $\tau$  – каламутність, що характеризує здатність системи розсіювати світло; n – показник дисперсності, змінюється від 2 до 4 (за n = 4 система має релєївське світлорозсіювання; за n = 2 світлорозсіювання не підпорядковується закону Релея).

**Поглинання світла має вибірковий характер. Золь забарвлений у колір, додатковий до поглиненого.** Наприклад, поглинаючи синю частину (450...480 нм) видимого спектру (400...780 нм), золь забарвлюється жовтим (570...590). У випадку спільної дії всього видимого спектра на око людини виникає сприйняття білого кольору, тому, якщо промені всього видимого спектру проходять через безбарвне прозоре тіло або відображаються від непрозорого, то прозоре тіло здається безбарвним, а непрозоре – білим. Якщо тіло поглинає випромінювання всього видимого спектра, воно здається чорним.

Зі зміною дисперсності золів змінюється інтенсивність їхнього забарвлення. Вона **максимальна за середніх розмірів частинок** ультрамікрогетерогенних систем і зменшується як у разі збільшення, так і зменшення дисперсності. Наприклад, найбільша інтенсивність забарвлення гідрозолу золота відповідає розмірам частинок від 20 до 37 нм.

### 13.3 Оптичні методи дослідження колоїдних систем

Явища, пов'язані з розсіюванням світла, використовуються для встановлення розмірів, форми та концентрації дисперсних частинок. Основними методами дослідження є **нефелометрія, турбідиметрія, ультрамікроскопія, електронна мікроскопія.**

На рис. 13.3 наведено схему, що демонструє відмінності між характерними оптичними властивостями дисперсних систем у разі проходження через них світла та методів аналізів, які на цьому ґрунтуються.

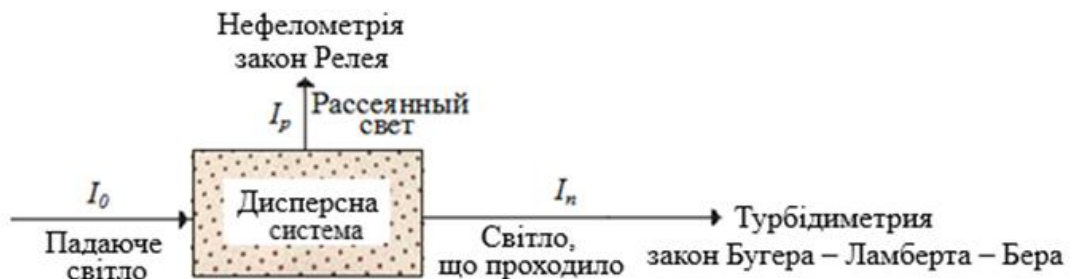


Рис. 13.3 – Оптичні властивості золів та методи їх дослідження

**Нефелометрія** – метод дослідження, який ґрунтується на вимірюванні інтенсивності розсіяного світла, яке падає на кювету з дисперсною системою, що дає змогу визначити концентрацію та розмір дисперсних частинок.

Принципову схему нефелометра наведено на рис. 13.4. В одну з його кювет наливають еталонний розчин, в іншу – випробуваний. Кювети із золями висвітлюють рівномірно падаючим світлом і, змінюючи висоту освітленої частини золів  $h_1$  і  $h_2$ , домагаються рівності інтенсивності світла, розсіяного обома золями, тобто.  $I_{p,1} = I_{p,2}$ . При цьому має дотримуватися: рівність:

$$I_0 \cdot K \cdot v_1 \cdot c_1 \cdot h_1 = I_0 \cdot K \cdot v_2 \cdot c_2 \cdot h_2, \quad (13.8)$$

де  $K$  – константа, що об'єднує сталі величини в рівнянні Релея;  $c_1$  і  $c_2$  – об'ємна концентрація у випробуваному та еталонному золі;  $h_1$  та  $h_2$  – висота освітленої частини кювет із золями  $c_1$  та  $c_2$ .  $v_1$  і  $v_2$  – об'єм частинок випробуваного та еталонного золів.

Для сферичних частинок їх об'єм дорівнює:  $v = 4/3 \pi r^3$ . Знаючи концентрацію або розмір частинок у стандартній системі можна розрахувати розмір частинок  $r$  або їх концентрацію  $c$  досліджуваної дисперсної системи. **Вагову концентрацію золю і дисперсність (розмір частинок)** визначають таким чином.

а) **За однакової концентрації золю** розмір частинок досліджуваного золю розраховують за формулою:

$$r_1 = r_2 \sqrt[3]{\frac{h_2}{h_1}}. \quad (13.9)$$

б) **За однакового розміру частинок золів** концентрацію досліджуваного золю розраховують за формулою:

$$c_1 = c_2 \frac{h_2}{h_1}. \quad (13.10)$$

**Турбідиметрія** – метод аналізу, у якому порівнюють не інтенсивність розсіяного світла, а інтенсивності світлових потоків, що проходять через дисперсну систему. Оптичну густину системи визначають за допомогою ФЕК.

Розсіяне світло можна вважати фіктивно поглиненим, і тому можна прийняти, що закономірності розсіювання світла підпорядковуються рівнянню Бугера-Ламберта-Бера:

$$\lg I_0/I_n = 2,3D = \tau \cdot \ell, \quad (13.11)$$

де  $I_0$  – інтенсивність світла, що пройшло через систему;  $D = \lg I_0/I_n$  – оптична густина;  $\tau$  – каламутність системи;  $\ell$  – товщина шару системи.

Для двох золів з **однаковим розміром частинок за  $v = const$ :**

$$D_1/D_2 = v_1/v_2 = c_1/c_2.$$

Для двох золів з **однаковою ваговою концентрацією за  $c = const$ :**

$$D_1/D_2 = v_1/v_2 = r_1^3/r_2^3.$$

Для "білих" золів із частинками, що перевищують релєївські, використовується метод Геллера.

**Ультрамiкроскопія** – оптичний метод вивчення колоїдних систем, який ґрунтується на спостереженні за світлом, що розсіяне одиночними частинками за допомогою щілинного мікроскопа. Метод запропонували німецькі фізики Р. Зіґмонді та Г. Зідентопф у 1903 р., тому що колоїдні частинки не можна спостерігати за допомогою звичайного мікроскопа.

Схему щілинного мікроскопу наведено на рис. 13.5.

Під час освітлення золю збоку колоїдні частинки розсіюють світло. Внаслідок цього частинки здаються точками, що світяться, за поведінкою яких їх можна спостерігати на темному фоні.

Ультрамiкроскопія в дисперсній системі дає змогу робити висновки про форми частинок, оскільки інтенсивність світла, що розсіюється сферичними частинками, не змінюється з часом, а анізодіаметричні частинки внаслідок обертального руху мерехтять.

Для визначення розміру колоїдних частинок за допомогою ультрамiкроскопії через певні проміжки часу підраховують число частинок  $n$  у певному об'ємі сильно розведеного  $V$  золю. Якщо  $(c \cdot V)$  – маса частинок  $n$ , видимих в об'ємі  $V$ , то маса однієї частинки  $n_0$  становить:

$$n_0 = \frac{c \cdot V}{n}. \quad (13.12)$$

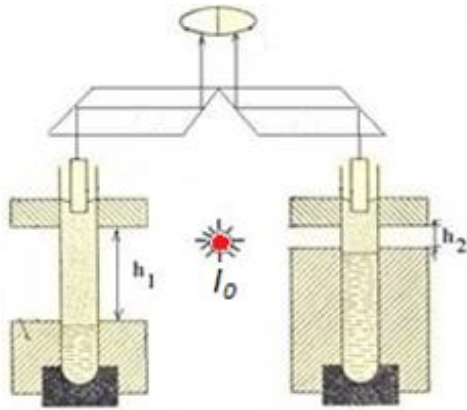
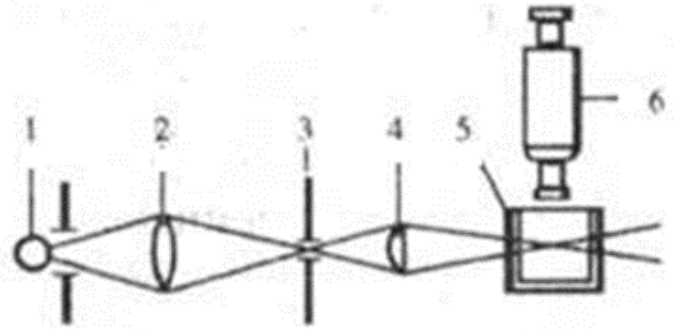


Рис. 13.4 – Схема нефелометра



1 – джерело світла; 2 – конденсор; 3 – щілина; 4 – освітлювальний об'єктив; 5 – кювета; 6 – мікроскоп.

Рис. 13.5 – Схема щілинного ультрамікроскопа

Для сферичної частинки середній радіус можна розрахувати за формулою:

$$r = \sqrt[3]{\frac{c \cdot V}{4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot n_0}}, \quad (13.13)$$

де  $\rho$  – густина речовини;  $c$  – концентрація золю.

Для кубічної частинки середню довжину ребра куба можна знайти за формулою:

$$l = \sqrt[3]{\frac{c \cdot V}{\rho \cdot n_0}}. \quad (13.14)$$

Сучаснішим приладом, що дає змогу вести спостереження за колоїдами, є електронний мікроскоп. Збільшення в електронному мікроскопі становить  $2 \cdot 10^6$  разів, в теорії оптичний світловий мікроскоп може давати збільшення до  $2 \cdot 10^3$ .

### Контрольні запитання

1. Опишіть проходження світла через систему.
2. Опишіть заломлення і відображення світла частинками дисперсної фази.
3. Опишіть розсіювання світла у вигляді опалесценції.
4. Опишіть абсорбцію (поглинання) світла дисперсною фазою.
5. Проаналізуйте рівняння розсіювання світла дисперсними системами Джона Вільяма Стретта (лорда Релея).
6. Поясніть, чому під час освітлення природним світлом розсіяне світло буде блакитним, а світло, яке пройшло – червоним.
7. Поясніть векторну діаграму Густава Мі для розсіяного частинками світла.
8. Опишіть явище світлопоглинання для золів, рівняння Бугера-Ламберта-Бера.
9. Опишіть нефелометрію, яку використовують для встановлення розмірів, форми та концентрації дисперсних систем.
10. Опишіть турбідиметрію, яку використовують для встановлення розмірів, форми та концентрації дисперсних систем.
11. Опишіть ультрамікроскопію, яку використовують для встановлення розмірів, форми та концентрації дисперсних систем.
12. Які оптичні явища спостерігаються під час проходження світлового променя через дисперсну систему?

## 14 РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

**Структурно-механічні властивості дисперсних систем** – це сукупність механічних та реологічних властивостей (*в'язкість, пружність, пластичність, міцність*). Структурно-механічні властивості вивчають методами реології.

**Реологія** – наука про деформації та течії матеріальних систем. Під **деформацією** ( $\gamma$ ) розуміють відносне усунення точок системи, у якому не порушується її суцільність. Розрізняють **пружну** – вона зникає після зняття навантаження (напруги) та **залишкову деформації** – вона необоротна. **Напруга** ( $P$ ) – це питома сила, що діє на одиницю площі поверхні зразка.

### 14.1 Ідеальні реологічні моделі

У реології механічні властивості матеріалів представляють у вигляді реологічних моделей – це *ідеально пружне тіло Гука, ідеально в'язке тіло Ньютона (ньютонівська рідина) та ідеально пластичне тіло Сен-Венана – Кулона*.

**Ідеально пружне тіло Гука** відображають у вигляді пружини (рис. 14.1, а).

Відповідно до закону Гука деформація ( $\gamma$ ) в пружному тілі пропорційна напрузі зсуву ( $P$ ):

$$\gamma = \frac{P}{E}, \quad (14.1)$$

де  $E$  – модуль пружності (модуль Юнга), Па.

**Модуль Юнга** – характеризує пружні властивості (жорсткість). Для металів  $E \approx 10^{11}$  Па. Після зняття навантаження ідеально пружне тіло Гука миттєво перетворюється на початковий стан (рис. 14.1, б.)

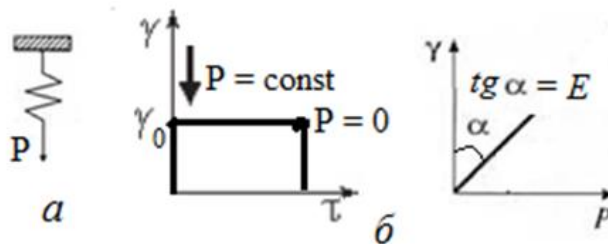


Рис. 14.1 – Модель ідеально пружного тіла Гука (а) та його реограма (б)

**Ідеально в'язке тіло Ньютона** подають у вигляді поршня, який знаходиться у циліндрі з рідиною (рис. 14.2, а).

Відповідно до закону Ньютона для ідеально в'язкої рідини **напруга зсуву** ( $P$ ) за ламінарного руху рідини з в'язкістю  $\eta$  пропорційна градієнту її швидкості  $du/dy$ :

$$P = \eta \frac{du}{dy}, \quad (14.2)$$

$$\frac{du}{dy} = \frac{d\gamma}{d\tau} = \dot{\gamma}, \quad (14.3)$$

де  $\dot{\gamma}$  – швидкість деформації зсуву;

$P = \eta\dot{\gamma}$  – **напруга зсуву пропорційна швидкості деформації**;

$\eta$  – динамічна в'язкість,  $1 \text{ Па}\cdot\text{с} = 10 \text{ П}$ .

Динамічна в'язкість характеризує опір течії. Величину, обернену в'язкості, називають **плинністю**, яка описує рухливість рідини. В'язкість для газів  $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , для води в'язкість за  $293 \text{ К}$  становить  $1 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

**Розмір деформації** рідини залежить від часу дії напруги:

$$\gamma_1 = \frac{P}{\eta} \tau_1. \quad (14.4)$$

Ідеальні (ньютонівські) рідини здатні текти (деформуватися) під дією дуже малих зовнішніх навантажень до тих пір, поки ці навантаження діють (рис. 14.2, б).

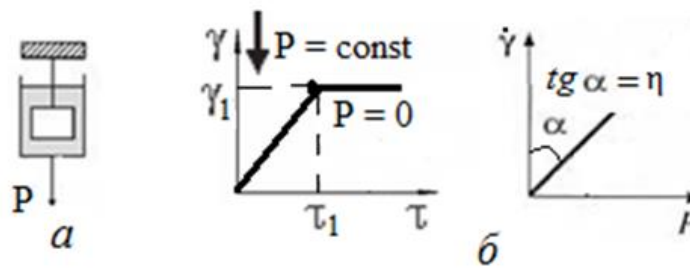


Рис. 14.2 – Модель ідеально пружного тіла Ньютона (а) та його реограма (б)

**Ідеально пластичне тіло Сен-Венана - Кулона** представляють у вигляді твердого тіла, що знаходиться на площині, під час руху якого тертя не залежить від сили перпендикулярної поверхні (рис. 14.3, а).

В основу моделі покладено закон зовнішнього (сухого) тертя, згідно з яким:

- якщо напруга зсуву менше деякої величини  $P_T$ , яка називається **межею плинності**, то деформація відсутня, тобто за  $P < P_T$   $\gamma = 0$  та  $\dot{\gamma} = 0$ ;
- якщо напруга досягає межі плинності, то деформація, що розвивається, не має межі, і перебіг відбувається з будь-якою швидкістю, тобто за  $P = P_T$   $\gamma > 0$  та  $\dot{\gamma} > 0$ .



Рис. 14.3 – Модель ідеально пластичного тіла Сен-Венана – Кулона (а) та його реограма (б)

До елемента сухого тертя може бути прикладено напруга, що перевищує  $P_T$ . Розмір  $P_T$  характеризує **міцність структури**. За  $P < P_T$  структура ідеально пластичного тіла руйнується, після чого опір напруги повністю відсутній.

Енергія, витрачена на деформацію тіла Гука, повертається після зняття напруги, а у випадку деформації в'язкого та пластичного тіл перетворюється на теплоту.

## 14.2 Моделі реологічних властивостей реальних тіл

Структурно-механічні властивості реальних тіл моделюють з допомогою ідеальних моделей, з'єднаних між собою послідовно чи паралельно. При цьому формули для розрахунку **повного навантаження** ( $P$ ), **деформації** ( $\gamma$ ) та **швидкості деформації** ( $\dot{\gamma}$ ) наведено в табл. 14.1.

Таблиця 14.1 – Повне навантаження, деформація та швидкість деформації в реологічних моделях реальних тіл

За <b>послідовного</b> з'єднання елементів	За <b>паралельного</b> з'єднання елементів
$P = P_1 + P_2 + \dots$	$P = P_1 = P_2 = \dots$
$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 + \dots$	$\gamma = \gamma_1 = \gamma_2 = \dots$
$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 + \dot{\gamma}_2 + \dots$	$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}_2 = \dots$

**Модель Максвелла** – модель в'язкопружної рідини. Модель включає послідовно з'єднані елементи Гука та Ньютона (рис. 14.4, а).

Залежність деформації від часу наведено на рис. 14.4, б. Додаток до системи сталої напруги призводить спочатку до пружної деформації ( $\gamma_{\text{пруж}}$ ), а потім до рівномірного розтягування всієї системи, що визначається в'язким опором. Після зняття напруги відбувається часткове повернення системи до вихідного стану (*релаксація*) із збереженням залишкової пластичної деформації ( $\gamma_{\text{пл}}$ ).

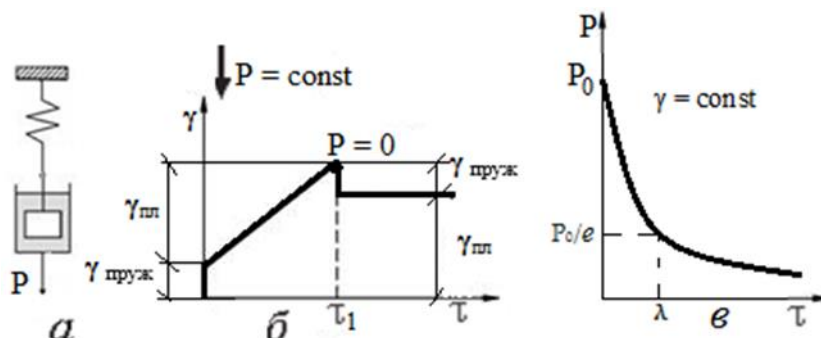


Рис. 14.4 – Модель тіла Максвелла (а) та залежності його деформації (за  $P = \text{const}$ ) (б) та напруги (за  $\gamma = \text{const}$ ) (в) від часу

За величиною  $\gamma_{\text{пруж}}$  розраховують **модуль пружності**:

$$E_1 = \frac{P}{\gamma_{\text{уп}}} \quad (14.5)$$

За величинами  $\gamma_{\text{пл}}$  та  $\tau_1$  розраховують **динамічну в'язкість**:

$$\eta = \frac{P}{\gamma_{\text{пл}}} \cdot \tau_1 \quad (14.6)$$

Для цієї моделі справедливо:

$$P = P_{\Gamma} + P_{\text{H}}; \quad (14.7)$$

$$\gamma = \gamma_{\Gamma} + \gamma_{\text{H}}; \quad (14.8)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\Gamma} + \dot{\gamma}_{\text{H}}. \quad (14.9)$$

Підставивши вирази деформацій із відповідних законів, отримаємо:

$$\gamma = \frac{P}{E} + \frac{P}{\eta} \tau = P \left( \frac{1}{E} + \frac{\tau}{\eta} \right); \quad (14.10)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{1}{E} \frac{dP}{d\tau} + \frac{P}{\eta}. \quad (14.11)$$

Рівняння (14.10) і (14.11) є математичним виразом моделі Максвелла (моделі пружного тіла, або пружної рідини). Перетворимо рівняння (14.11.) до вигляду:

$$\frac{dP}{d\tau} = -\frac{E}{\eta} P$$

і проінтегруємо його у межах від  $P_0$  за  $\tau = 0$  до  $P$  за  $\tau$ :

$$P = -P_0 \cdot e^{-\tau/\lambda}; \quad (14.12)$$

$$\lambda = \frac{\eta}{E}; \quad (14.13)$$

де  $\lambda$  – **час релаксації напруги**.

Величина  $\lambda$  є час, протягом якого початкова напруга ( $P_0$ ) зменшується в  $e$  разів (рис. 14.4, в). Чим більше  $\lambda$ , тим повільніше розсмоктуються (*релаксують*) напруги в системі. Якщо час релаксації більше часу дії напруги, тіло поводить як тверде.

**Модель Кельвіна – Фойгта** – модель твердого в'язкопружного тіла, здатного відновлювати свої властивості після зняття навантаження (тіло має *еластичність*). Модель включає паралельно з'єднані елементи Гука та Ньютона (рис. 14.5, а).

Залежність деформації від часу наведено на рис. 14.5, б. Під дією сталої навантаження ( $P_0$ ) тіло оборотно повільно деформується; швидкість деформації знижується, оскільки на пружний елемент Гука припадає все більше зусилля, і коли  $\dot{\gamma} = 0$ , **деформація досягає максимального значення**  $\gamma_e$ .

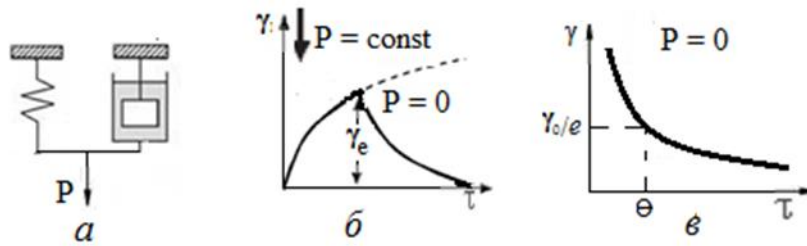


Рис. 14.5 – Модель в'язкопружного тіла Кельвіна – Фойгта (а) та залежності його деформації за  $P = P_0 = \text{const}$  (б) та після зняття навантаження (в) від часу

За величиною  $\gamma_e$  розраховують модуль пружності (модуль повільної еластичної деформації):

$$E_2 = \frac{P}{\gamma_e}. \quad (14.14)$$

На відміну від пружності, що характеризується миттєвими деформаціями ( $E_1$  – **модуль швидкої деформації**), за яких рівноважний стан досягається зі швидкістю, близькою до швидкості звуку в даному тілі, **еластичність** або **пружна післядія проявляється в часі**. Чим більший час релаксації деформації, тим еластичнішим вважається тіло. У цій моделі справедливо рівняння 14.7.

Підставив вирази деформацій Гука і Ньютона в рівняння (14.7), отримаємо:

$$P = E\gamma + \eta \frac{d\gamma}{d\tau}. \quad (14.15)$$

Наведемо це рівняння до вигляду:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} + \frac{E\gamma}{\eta} - \frac{P}{\eta} = 0. \quad (14.16)$$

**Рівняння (14.16) є математичним виразом моделі Кельвіна – Фойгта.**

Рішення цього рівняння за умови сталої напруги ( $P = \text{const} = P_0$ ) дає такий математичний вираз моделі Кельвіна – Фойгта:

$$\gamma = \frac{P_0}{E_2} \left( 1 - e^{-\tau E_2 / \eta} \right). \quad (14.17)$$

Позначимо  $\Theta = \frac{\eta}{E_2}$ .  $\Theta$  – **час релаксації деформації**, час запізнення у встановленні рівноважної деформації за  $p = \text{const}$ . Він характеризує еластичність: чим більше величина  $\Theta$  тим тіло більш еластично. Тоді отримаємо:

$$\gamma = \frac{P_0}{E_2} \left( 1 - e^{-\tau / \Theta} \right). \quad (14.18)$$

**Релаксація деформації називається повзучістю.** Вона характерна для коагуляційних структур та має ентропійний характер. Спочатку під дією зовнішнього навантаження відбувається взаємна орієнтація частинок (при цьому  $\Delta S < 0$ ), а після зняття навантаження – мимовільна розорієнтація частинок (при цьому  $\Delta S > 0$ ), під час чого еластична деформація спадає до нуля.

**Модель Бінгама** – модель в'язкопластичного тіла в залежності від напруги, що виявляє в'язкі або пружні властивості. Модель включає з'єднані паралельно елементи Ньютона та Сен-Венана – Кулона, до яких послідовно приєднаний елемент Гука (рис. 14.6, а).

У цій моделі за малих напруг розвиваються тільки пружні деформації, а у разі досягнення  $P = P_T$  має місце **пластична деформація**, що зростає до безкінечності (рис. 14.6, б). Модель Бінгама може бути наведена без елемента Ньютона, деформація якого за сталою навантаження з часом не змінюється.

Складання деформацій та рахування незалежності пружної деформації від часу дає змогу отримати **математичну модель в'язкопластичного тіла – рівняння Бінгама (Бінгама – Шведова)**:

$$P = P_T + \eta^* \cdot \dot{\gamma}, \quad (14.19)$$



де  $\eta^*$  – пластична в'язкість.

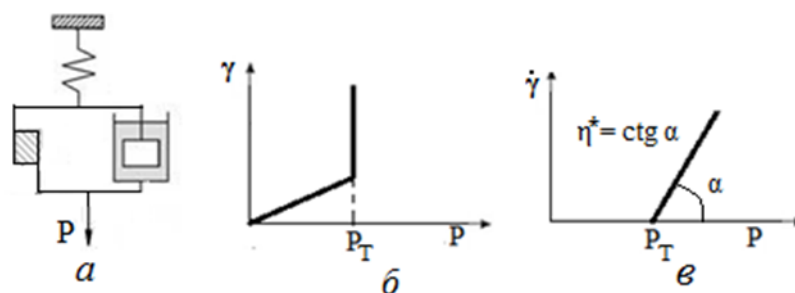


Рис. 14.6 – Модель в'язкопластичного тіла Бінгама (а) та залежності його деформації (б) та швидкості деформації (в) від напруг

За  $P < P_T$  швидкість деформації дорівнює нулю, і лише за  $P > P_T$  вона зростає зі збільшенням напруги (рис. 14.6, в). За  $P_T = 0$  рівняння Бінгама перетворюється на закон Ньютона. Напруга  $P$  розбивається хіба що на дві складові: напруга  $P_T$ , **необхідне руйнації структури**, і **напруга** ( $P - P_T$ ), **що здійснює течію**. Графічно пластична в'язкість  $\eta^*$  знаходиться як  $\text{ctg } \alpha$  (рис. 14.6, в.).

Співвідношення між ньютонівською та пластичною в'язкістю показує, що **ньютонівська в'язкість враховує всі види опору течії**, а **пластична в'язкість**, будучи частиною ньютонівської, **не враховує міцність структури** (яка характеризується параметром  $P_T$ ), **але відображає швидкість її руйнування**:

$$\eta = \eta^* + \frac{P_T}{\dot{\gamma}}. \quad (14.20)$$

Аналогічно розглянутим, можна моделювати реологічні властивості будь-яких складних реальних об'єктів, складаючи різні комбінації з трьох ідеальних елементів.

### 14.3 Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями

Під **структурою розуміють** просторову взаємодію складових частин тіла. Залежно від природи діючих між частинками сил за структурно-механічними властивостями дисперсні системи поділяють на два основні класи: **коагуляційні** та **конденсаційно-кристалізаційні структури**.

**I. Коагуляційні структури (КС)** утворюються, коли агрегативна стійкість систем під впливом будь-яких чинників знижується, але не втрачається повністю. Це спостерігається під час коагуляції на дільниці вторинного (II) мінімуму на потенційній кривій ДЛФО (рис. 14.7). В цьому випадку взаємодія частинок здійснюється через прошарки дисперсійного середовища, і є ван-дер-вальсовою, тому просторові каркаси таких колоїдів неміцні. Витягнуті частинки втрачають на кінцях стійкість та з'єднуються адсорбційними шарами, утворюючи нестійку еластичну структуру. **У разі деформування** такої системи зв'язки між елементами структурної сітки руйнуються і **гель перетворюється на золь**.

Здатність коагуляційних структур ізотермічно відновлюватися після механічного руйнування називається **тиксотропією**. Схематично тиксотропію наведено на рис. 14.8, крива 1.

Явище зворотне тиксотропії називається **реопексією**. **Реопексія** – здатність коагуляційних структур збільшувати свою міцність під дією невеликої напруги зсуву (наприклад, зміцнення бетону у випадку вібрації).

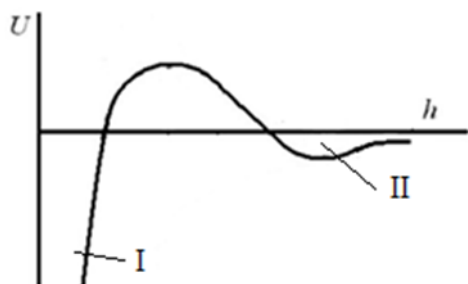


Рис. 14.7 – Залежність потенційної енергії взаємодії між частинками (U) від відстані між ними (h) 1 – КС; 2 – ККС.

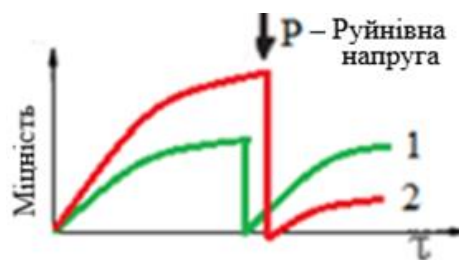


Рис. 14.8 – Структурно-механічні властивості

Для гелів характерне *старіння*. Вони згодом стискаються, зменшуються в об'ємі і виділяють при цьому дисперсійне середовище. Це явище називається **синерезисом** (рис. 14.9).



Рис. 14.9 – Схема синерезису

Синерезис пояснюється збільшенням контактів між частинками у часі, а це призводить до ущільнення системи (дозрівання сиру, черствіння хліба, старіння).

За реологічними властивостями тіла ділять на: *рідкоподібні* ( $P_T = 0$ ) і *твердоподібні* ( $P_T > 0$ ).

**Рідкоподібні дисперсні системи** класифікують на *ньютонівські* та *неньютонівські рідини*.

**Ньютонівські рідини** називають системи, в'язкість яких не залежить від напруги зсуву і відповідно до закону Ньютона є константою. **В'язкість неньютонівських рідин залежить від напруги зсуву.**

**Твердоподібні дисперсні системи** – це гелі та колодці.

**II. Конденсаційно-кристалізаційні структури (ККС).** Конденсаційно-кристалізаційне структуроутворення відповідає коагуляції у первинному (I) потенційному мінімумі кривої ДЛФО (рис. 14.7), воно здійснюється шляхом хімічної взаємодії між частинками та їх зрощенням з утворенням жорсткої об'ємної структури.

**Якщо частинки аморфні, то структури, що утворюються, прийнято називати конденсаційними, якщо кристалічні – то кристалізаційними.**

Під час зрощення частинок механічні властивості структур, що утворюються, типові для зв'язнодисперсних систем, ці структури надають тілам міцність, крихкість і не відновлюються після руйнування. Конденсаційно-кристалізаційні структури на відміну від коагуляційних руйнуються необоротно (рис. 14.8, крива 2). Такі структури виникають під час зстеження порошків, утворення бетону, у виробництві морозива.

#### 14.4 В'язкість вільнодисперсних систем

Як було сказано усі рідини поділяються на *ньютонівські* (що підкоряються законам Ньютона і Пуазейля) та *аномальні*.

**До ньютонівських** відносяться всі низькомолекулярні рідини (вода, спирти, вуглеводні, кислоти, альдегіди). **До аномальних** відносяться золі, розчини полімерів, структуровані системи.

Описують в'язкість вільнодисперсних систем рівняння Ньютона, Пуазейля та Ейнштейна.

**Рівняння Ньютона:**

$$F = \eta \cdot S \frac{du}{dx} \quad (14.21)$$

звідки,

$$\frac{F}{S} = P = \eta \frac{du}{dx}, \quad (14.22)$$

де P – напруга зсуву;  $\eta$  – в'язкість;  $du/dx$  – градієнт швидкості.

Залежність  $du/dx$  від напруги зсуву для ньютонівської рідини наведено на рис. 14.10.

**Рівняння Пуазейля:**

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot P}{8 \cdot V \cdot l}, \quad (14.23)$$

де  $r, l$  – радіус та довжина капіляра;  $V$  – об'єм рідини, що пройшла через капіляр за час  $\tau$ ;  $P$  – тиск під яким відбувався перебіг.

**Рівняння Ейнштейна**, описує в'язкість золів:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + \alpha\varphi), \quad (14.11)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт, що враховує форму частинок;  $\varphi$  – об'ємна концентрація золю.

Ейнштейн виходив під час виведення рівняння із таких припущень:

- 1) міцели є жорсткими кулями;
- 2) концентрація міцел порівняно невелика;
- 3) сили взаємодії між міцелами відсутні.

Для золів з частинками неправильної форми (*з анізотричними частинками – палички, пластинки, голки*) в'язкість вища за розраховану за рівнянням Ейнштейна. Це пояснюється тим, що рідина, яка потрапляє в еліпсоїд обертання навколо частинок, виявляється, як би пов'язаної з частинкою. Це збільшує об'ємну концентрацію золю, а значить і його в'язкість.

Якщо взяти два однакових золі, що відрізняються лише тим, що в одному з них частинки мають ПЕШ, а в іншому не мають, то в'язкість першого золю буде вищою, ніж другого за інших рівних умов. Підвищення в'язкості золю, обумовлене утворенням ДЕШ навколо його частинок, називається **електров'язкісним ефектом**.

Сольватація частинок дисперсної фази золю також збільшує в'язкість золю.

#### 14.5 В'язкість зв'язнодисперсних систем

Зв'язнодисперсні системи не є текучими. Взаємодія між частинками призводить до утворення у системі тримірної просторової сітчастої структури. У порівнянні з силами, що діють усередині частинок або макромолекул, ці сили відносно слабкі і досить легко розриваються, коли дисперсна система піддається зовнішньому впливу. Залежність градієнту швидкості ( $du/dx$ ) від напруги зсуву  $P$  для течії зв'язнодисперсної системи за Бінгамом наведено на рис. 14.10.

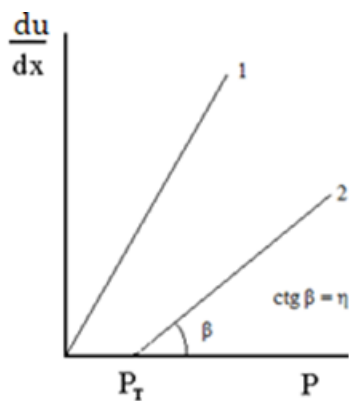


Рис. 14.10 – Залежність  $du/dx$  від напруги зсуву для рідини Ньютона (2) і Бінгама (1)

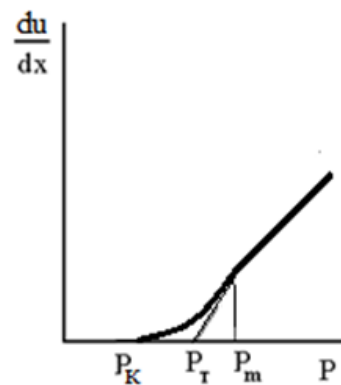


Рис. 14.11 – Залежність  $du/dx$  від напруги зсуву для реальної пластичної течії

Відповідно Бінгаму після досягнення межі плинності  $P_T$  протягом часу процес відбувається з постійною в'язкістю. Проте експериментальні дані показують, що у більшості структурованих систем залежність  $du/dx = f(P)$  виражається не прямою лінією, а кривою лінією (рис. 14.11).

При цьому:

$P_K$  – **мінімальна межа плинності**. Вона відповідає зовнішньому зусиллю, у якому починається руйнація просторового каркаса.

$P_T$  – **межа плинності за Бінгамом**. Фізичного сенсу вона немає.

$P_m$  – **максимальна межа плинності**. Це зовнішнє зусилля, у якому руйнація просторового каркаса завершується повністю і протягом системи відбувається з постійної мінімальної в'язкістю.

Для багатьох технічно важливих рідин (емульсій, суспензій) характерне суттєве зниження в'язкості у разі підвищення швидкості перебігу дисперсної системи.

Ребіндером встановлено, що за будь-якої швидкості перебігу в дисперсній системі відбуваються два протилежно спрямовані процеси:

- 1) руйнація просторової сітки під впливом зовнішньої сили;
- 2) мимовільне (тиксотропне) відновлення структури.

Рівновага цих протилежних процесів характеризується **ефективною в'язкістю системи**  $\eta^*$ . У цьому, чим більше зовнішнє зусилля  $P$ , тим більше швидкість руйнації просторової структури і тим менше в'язкість системи.

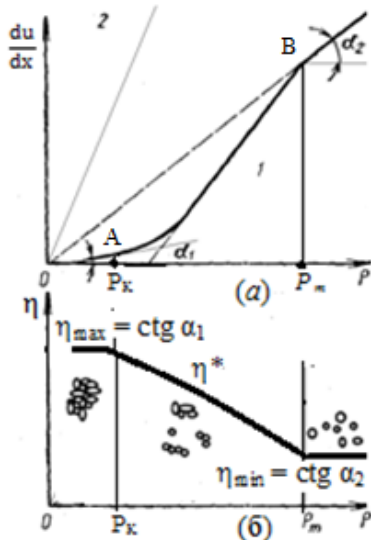


Рис. 14.12 – Криві течії (а) та залежність ефективної в'язкості від напруги зсуву (б)

На кривій течії структурованої псевдопластичної рідини (рис. 14.12) є три характерні ділянки.

**На ділянці  $OA$**  система веде себе подібно до ньютонівської рідини з великою в'язкістю:  $\eta_{\max} = \text{ctg } \alpha_1$ . Така поведінка системи пояснюється тим, що за малих швидкостях течії структура, що руйнується прикладеним навантаженням, встигає відновлюватися. *Іде повільна течія з постійною в'язкістю без прогресуючого руйнування структури, це називається повзучістю.*

**Ділянка  $AB$ :** за подальшого збільшення напруги в'язкість (ньютонівська) зменшується. Це пояснюється руйнуванням структури.

**У точці  $B$**  кривої течії структура повністю зруйнована, і зв  $P > P_t$  система тече подібно ньютонівської рідини, що має в'язкість  $\eta_{\min} = \text{ctg } \alpha_2$ .

У зв'язку з цим, в'язкість золів і структурованих систем доцільно визначати не за якоїсь конкретної напруги зсуву, а одержувати криві  $du/dx = f(P)$ , що описують реологічні властивості системи в широкому інтервалі значень  $P$ .

Найпоширеніші три **методи вимірювання в'язкості рідин**:

- за витратою в капілярі – ґрунтується на законі Пуазейля;
- за швидкістю падаючої кулі – закон Стокса;
- за крутного моменту для коаксіальних циліндрів.

### Контрольні запитання

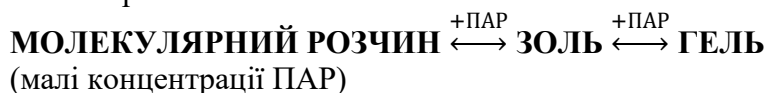
1. Охарактеризуйте реологічні моделі: напругу, в'язкість, пластичність.
2. Опишіть ідеально пружне тіло Гука та закономірності під час його деформації.
3. Опишіть ідеально в'язке тіло Ньютона та закономірності під час його деформації.
4. Опишіть ідеально пластичне тіло Сен-Венана – Кулона та закономірності під час його деформації.
5. Поясніть, чим рівні повне навантаження, деформація та швидкість деформації у разі послідовного та паралельного поєднання ідеальних реологічних моделей.
6. Опишіть модель Максвелла – модель в'язкопружної рідини, та закономірності під час її деформації.
7. Опишіть модель Кельвіна – Фойгта – модель твердого в'язкопружного тіла, здатного відновлювати свої властивості після зняття навантаження, та закономірності під час його деформації.
8. Опишіть модель Бінгама – модель в'язкопластичного тіла в залежності від напруги, що виявляє в'язкі або пружні властивості, та закономірності під час його деформації.
9. Опишіть структуру дисперсних систем; типи дисперсних структур, реопексію.
10. Опишіть коагуляційні структури; явище тиксотропії синерезису. Кристалізаційні структури.

11. Опишіть повні реологічні криві вільнодисперсної системи з анізотричними частинками та зв'язнодисперсної системи з коагуляційними контактами між частинками.

12. Які криві течії характерні для ньютонівських та неньютонівських рідин?

## 15 КОЛОЇДНІ ПАР

Більшість колоїдних розчинів є гетерогенними та термодинамічно нерівноважними. Колоїдні ПАР можуть бути справжніми розчинами і ставати золями або гелями. Такі системи оборотні та термодинамічно рівноважні.



До систем, у яких спостерігаються оборотні переходи, належать *водні розчини мила, танінів (дубильних речовин) та деяких барвників*. Ці розчини відносять до *ліофільних колоїдних систем*, оскільки *вони мають ознаки колоїдних систем – гетерогенність та високу дисперсність*, але *на відміну від ліофобних колоїдних систем термодинамічно рівноважні та агрегативно стійкі*.

Усі поверхнево-активні речовини, які здатні переходити в розчинах з молекулярного роздроблення в колоїдне, називають *колоїдними поверхнево-активними речовинами*. Колоїдні ПАР поділяються на: *аніонні, катіонні, амфолітні та неіоногенні*.

**Аніонні ПАР** дисоціюють у воді, утворюючи негативно заряджені поверхнево-активні йони (*мила*). Колоїдні властивості проявляють лише солі жирних кислот, з числом атомів карбону в ланцюзі 10...22. Мила з багатовалентним катіоном (кальцієві, магнієві, алюмінієві) нерозчинні у воді, але утворюють колоїдні системи у вуглеводневих середовищах.

**Катіонні ПАР** (*солі чотиризаміщених амонієвих основ*), дисоціюючи у воді, утворюють позитивно заряджені поверхнево-активні йони.

**Амфолітні ПАР** містять кілька полярних груп; у воді залежно від рН вони можуть йонізуватися з утворенням або довголанцюгових аніонів, або катіонів. Амфолітні ПАР зазвичай містять одночасно аміногрупу з сульфоефірною, карбоксильною або сульфонатною групами (*бетайн, лецитин*).

**Неіоногенні ПАР (НПАР)**. Це речовини, молекули яких не дисоціюють. Дифільні молекули таких ПАР зазвичай складаються з довгого вуглеводневого, часто оксіетиленового, ланцюжка з декількома полярними, але неіоногенними групами на кінці [(R(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH; R включає 6...18 атомів С, n = 10...100)] (*поліпропіленгліколь*).

Колоїдні поверхнево-активні речовини характеризуються малою розчинністю та здатністю знижувати поверхневий натяг розчинів. Ізотерма поверхневого натягу розчину колоїдного ПАР (рис. 15.1, крива 2), складається з майже прямолінійної ділянки падіння поверхневого натягу, криволінійної ділянки, і майже горизонтальної ділянки в області концентрацій вище ККМ. На останньої ділянці поверхневий натяг не змінюється, оскільки знову вводиться ПАР та не відбувається адсорбція на межі розчин-повітря, а утворюються міцели в розчині.

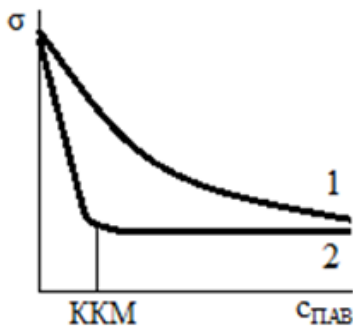
Для колоїдних ПАР характерна *критична концентрація міцелоутворення*. За *критичної концентрації міцелоутворення* (ККМ) у розчині починають утворюватися агрегати молекул – міцели, унаслідок чого їх розчинність збільшується, а молекулярна розчинність залишається незмінною і рівною ККМ. Чим довше вуглеводневий радикал і слабша полярна група, тим менше величина ККМ.

Зі зростанням довжини ланцюга колоїдних ПАР величина ККМ знижується:

$$\frac{\text{ККМ}_n}{\text{ККМ}_{n+1}} = 3,2$$

Для йоногенних колоїдних ПАР ККМ зазвичай підвищується зі збільшенням температури внаслідок дезагрегуючої дії теплового руху молекул. Для неіоногенних колоїдних ПАР критична концентрація міцелоутворення завжди зменшується у разі підвищення температури.

Методи визначення ККМ колоїдних ПАР ґрунтуються на різкій зміні фізико-хімічних властивостей (наприклад, поверхневого натягу  $\sigma$ , каламутності  $\tau$ , еквівалентної електропровідності  $\lambda$ , осмотичного тиску  $\pi$ , показника заломлення  $n$ ) розчинів ПАР під час переходу від молекулярного розчину до міцелярного (рис. 15.2.). Концентрації ПАР, за яких спостерігаються перегини на графіках "властивість-склад", відповідають ККМ.



1 – істинно розчинний ПАР, 2 – колоїдний ПАР

Рис. 15.1 – Ізотерми поверхневого натягу

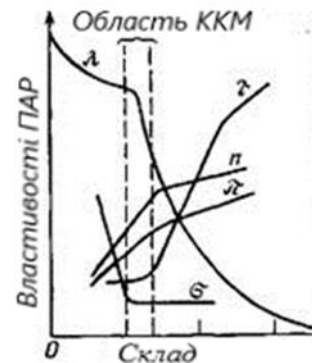


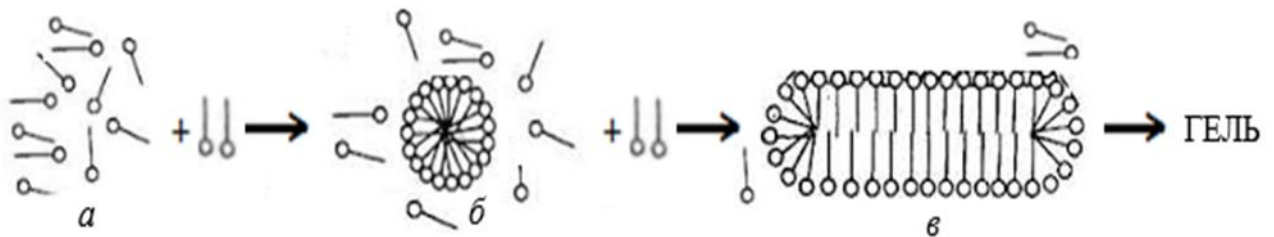
Рис. 15.2 – Графічне визначення ККМ колоїдних ПАР

Для того, щоб ПАР була здатна утворювати міцели, вона повинна задовольняти двом вимогам:

- мати досить великий вуглеводневий радикал (що перевищує 7...8 атомів карбону), що знижує розчинність у воді;
- мати досить сильну полярну групу, що сприяє її розчинності.

Основною причиною виникнення у водних розчинах агрегатів з вуглеводневих ланцюгів є когезійні сили між молекулами води, які більші, ніж взаємне тяжіння молекул води та вуглеводневих ланцюгів. Молекули води як би «виштовхують» вуглеводневі ланцюги з розчину, що супроводжується зменшенням ентальпії системи. Одночасно з розчиненням ПАР відбувається поєднання вуглеводневих частин молекули ПАР у водному середовищі – йде **гідрофобна взаємодія**. Причиною гідрофобної взаємодії є ослаблення структури води під час переходу вуглеводневих ланцюжків з водних розчинів ПАР в ядро міцели, де між ними виникають ван-дер-ваальсові зв'язки.

Утворення агрегатів йде у разі збільшення концентрації колоїдних ПАР в істинному розчині вище ККМ, при цьому в системі крім молекул ПАР утворюються сферичні міцели Гартлі і пластинчасті міцели Мак Бена (рис. 15.3).



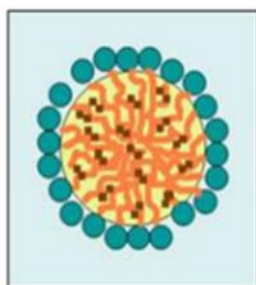
а – розведений (молекулярний) розчин, що містить окремі молекули ПАР; б – більш концентрований розчин, що містить сферичні міцели Гартлі; в – концентрований розчин, що містить пластинчасті міцели Мак Бена

Рис. 15.3 – Схема утворення міцел у розчині колоїдних ПАР

Ці міцели є агрегатами, в яких вуглеводневі ланцюги молекул переплелися, а полярні групи звернені назовні (у воду). Внаслідок утворення пластинчастих міцел і їх характерного розташування, достатньо концентровані розчини здатні переходити в гель.

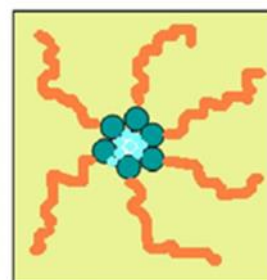
Для йоногенних ПАР будова такого агрегату цілком подібна до будови типової колоїдної міцели. Агреговані вуглеводневі ланцюги, які утворюють як би крапельку рідкого вуглеводню, грають у міцелі роль агрегату звичайної міцели, а частково дисоційовані йоногенні групи, що знаходяться у воді, утворюють подвійний електричний шар.

Міцели можуть утворитися не тільки у водних розчинах колоїдних ПАР, але і в розчинах ПАР у вуглеводнях. При цьому молекули ПАР у міцелі орієнтовані полярними групами всередину міцели, а вуглеводневими кінцями звернені до розчинника. Однією з найважливіших властивостей колоїдних ПАР є *солюбілізація*. **Солюбілізація** – це мимовільний процес переходу нерозчинних або малорозчинних сполук у водну фазу в присутності колоїдних ПАР (рис. 15.4, 15.5).



 – малорозчинна у воді речовина,

Рис. 15.4 – Солюбілізація неполярних речовин у прямих міцелах ПАР у водному середовищі




 – малорозчинна в олії речовина.

Рис. 15.5 – Солюбілізація полярних речовин у зворотних міцелах у неполярному середовищі

Солюбілізація супроводжується зменшенням вільної енергії системи, призводить до утворення термодинамічно і агрегативно стійких, прозорих, рівноважних розчинів які не розшаровуються.

Механізм солюбілізації полягає в залученні молекул нерозчинної речовини до складу гідрофобного ядра міцели колоїдного ПАР і перенесення їх в об'єм розчину. Речовина, яка розчиняється в розчинах ПАР, називають *солюбілізатом*, а ПАР – *солюбілізатором*.

Йоногенні ПАР мають більшу солюбілізуючу здатність у порівнянні з неіоногенними. Дуже висока солюбілізуюча здатність у біологічно активних йоногенних ПАР – *натрію холату* та *дезоксихолату*, що входять до складу жовчі. Вони забезпечують солюбілізацію жирів у шлунковому соку. Явищем солюбілізації пояснюється висока миюча активність колоїдних ПАР.

Важливою характеристикою молекул колоїдних ПАР, що має важливе значення для їх застосування, є співвідношення гідрофільної та гідрофобної (*ліпофільної*) властивостей у молекули.

Це співвідношення має назву *гідрофільно-ліпофільний баланс* (ГЛБ), рис. 15.6. Система ГЛБ дозволяє кількісно оцінити у вигляді умовних групових чисел ступінь взаємодії з водою окремих груп, з яких складається молекула ПАР. Кожна структурна одиниця робить свій чисельний внесок у ГЛБ. На підставі цих даних можна розрахувати *числа ГЛБ* колоїдних ПАР за рівнянням:

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{Г}} - \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{Л}}, \quad (15.1)$$

де  $\Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{Г}}$  – сума чисел ГЛБ всіх гідрофільних груп;  $\Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{Л}}$  – сума чисел ГЛБ ліпофільних (гідрофобних) груп.

Групові числа гідрофільних груп позитивні, а ліпофільні – негативні. Числа ГЛБ неіоногенних ПАР не перевищують 20, а для йоногенних ПАР становлять більше 40. За *фізичним визначенням чисел ГЛБ* визначають відношення роботи адсорбції молекули ПАР

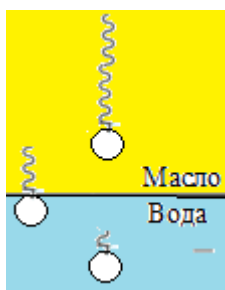


Рис. 15.6 – Розташування молекул ПАР відносно поверхні розділу фаз залежно від ГЛБ

на межі розділу з фази "масло" до роботи адсорбції на тій же межі з фази "вода"

Числа ГЛБ визначають області застосування ПАР. Для емульсій типу  $в/м$  значення чисел ГЛБ дорівнює 3...6, для змочувачів – 7...9, для миючих речовин – 13...15, емульсій типу  $м/в$  – 8...18.

Немає майже жодної галузі господарства, де б не використовували колоїдні ПАР. Цінні технічні характеристики ПАР обумовлені утворенням в розчинах міцел або високою поверхневою активністю, тобто здатністю їх молекул утворювати поверхневі адсорбційні шари. Колоїдні ПАР застосовують для поліпшення змочування, отримання стійких емульсій і пін, флотації, солюбілізації і т. п.

### Контрольні запитання

1. Чим відрізняються колоїдні ПАР від істинно розчинних ПАР?
2. Які типи колоїдних ПАР вам відомі?
3. Охарактеризуйте критичну концентрацію міцелоутворення та способи її визначення.
4. Чому за концентрацій ПАР, які перевищують ККМ, поверхневий натяг розчинів практично не змінюється?
5. Яке явище називається солюбілізацією? Де воно застосовується?
6. Охарактеризуйте будову та властивості міцел колоїдних ПАР.
7. Опишіть систему ГЛБ, групові числа, фізичне визначення чисел ГЛБ.
8. Охарактеризуйте ізотерми поверхневого натягу розчинів колоїдних ПАР та істинно розчинних ПАР.

## 16 ГРУБОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

### 16.1 Емульсії

**Емульсії** – це вид дисперсних систем, дисперсна фаза та дисперсійне середовище є взаємно нерозчинними рідинами, це системи Р– Р.

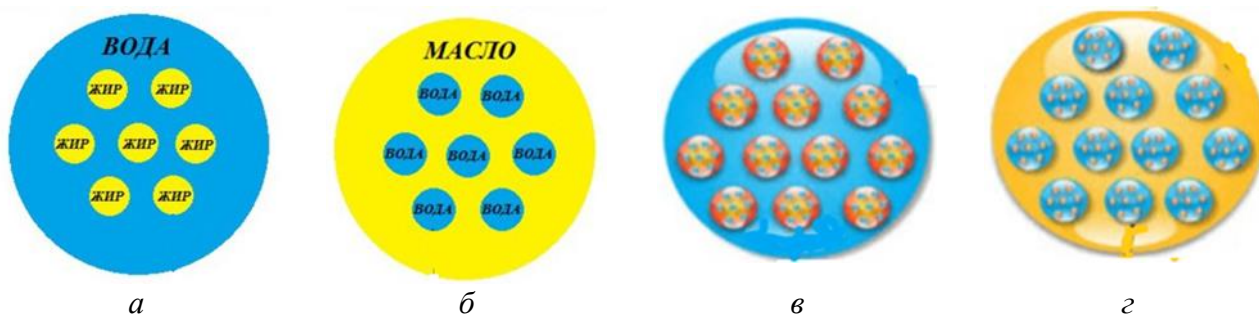
**Класифікація емульсій.** Емульсії класифікують за полярністю фаз та за концентрацією дисперсної фази.

1. **Залежно від складу дисперсної фази та дисперсійного середовища** можуть бути емульсії *прямі, зворотні та множинні*.

а) **прямі (емульсії першого роду)**, які складаються з полярного дисперсійного середовища (вода) і неполярної дисперсної фази (масло); їх позначають  $м/в$  – «масло у воді» (рис. 16.1, а);

б) **зворотні (емульсії другого роду)**, у яких дисперсійне середовище неполярне (масло), а дисперсна фаза полярна (вода), їх позначають  $в/м$  – «вода у маслі» (рис. 16.1, б);

в) **множинні емульсії** – це комплексні системи, в яких краплі дисперсної фази самі містять ще дрібніші крапельки, тобто множинні емульсії складаються як мінімум з трьох фаз: вода–масло–вода ( $в/м/в$ ) (рис. 16.1 в); або масло–вода–масло ( $м/в/м$ ) (рис. 16.1 г).



а – «масло у воді»; б – «вода у маслі»; в – вода–масло–вода; г – масло–вода–масло  
Рис. 16.1 – Типи емульсій



В процесі отримання емульсій утворюються одночасно всі типи, проте виживає більш стійка емульсія. Природу і тип емульсії визначають **емульгатори** (речовини емульсії, що її стабілізують). **Гідрофільні емульгатори**, які краще розчиняються у воді, ніж у вуглеводнях, – сприяють утворенню емульсій типу *м/в*; **гідрофобні (олеофільні) емульгатори**, краще розчинні у вуглеводнях, – сприяють утворенню емульсії типу *в/м* – **правило Банкрофта**, отже в процесі утворення емульсій дисперсійним середовищем стає та рідина, яка краще змочує або розчиняє емульгатор.

Тип емульсії легко встановити за властивостями дисперсійного середовища. Якщо емульсія не змочує гідрофобну поверхню, розбавляється водою, забарвлюється водорозчинним барвником (наприклад, синім метиленовим) і виявляє значну електричну провідність, то це емульсія типу *м/в*. Навпаки, якщо емульсія змочує гідрофобну поверхню, розбавляється маслом, забарвлюється маслорозчинним барвником (суданом III) і не виявляє помітної електричної провідності, то це емульсія типу *в/м*.

**2. Залежно від концентрації роздробленої фази емульсії розділяють** на розбавлені, концентровані та висококонцентровані.

**Розбавлені** – з концентрацією дисперсної фази не більше 0,1 % від об'єму емульсії; **концентровані** – з концентрацією від 0,1 до 74 % об'єму; **висококонцентровані** – із вмістом дисперсної фази більшим, ніж 74 % об'єму. 74 % – це максимальна концентрація, коли в емульсії існують недеформовані сферичні краплини. За більшої концентрації відбувається деформування краплин, такі емульсії нагадують **бджолині соти** (рис. 16.2). Висококонцентровані емульсії мають властивості гелів. Вони не течуть і не здатні до седиментації (маргарин).

**Стійкість емульсій.** Емульсії можуть бути **ліофільними** та **ліофобними**.

**Ліофільні емульсії** – термодинамічно стійкі і утворюються мимовільно. До них відносяться критичні емульсії, які утворені з двох рідин, що обмежено змішуються (анілін – вода, ізоаміловий спирт – вода) за температур поблизу температури повного змішування двох фаз.

**Ліофобними** є більшість емульсій, вони термодинамічно нестійкі, неспроможні утворюватися мимоволі, існувати тривалий час, потребують стабілізації. Стійкість ліофобних емульсій досягають **введенням емульгаторів**, здатних стабілізувати емульсії.

**Емульгатори** можуть бути **гідрофобними** та **гідрофільними**. Для прямої емульсії потрібен емульгатор, «люблячий» воду – гідрофільний. Для емульсії «вода в маслі» потрібні ліпофільні емульгатори, які «дружать» з оліями, жирами.

**Гідрофільні емульгатори** – це ПАР, що стабілізують прямі емульсії. Полярні радикали ПАР на межі розділу фаз адсорбційного шару знаходяться на зовнішній стороні крапель масла, перешкоджаючи їх зближенню (рис. 16.3, а). Для емульсій типу *м/в* хорошими емульгаторами слугують розчинні у воді мила (натрієві і калієві солі жирних кислот, желатин, крохмаль, пектини).

**Гідрофобні емульгатори** (ланолін, похідні холестерину, фітостерин, емульгатор Т-2) стабілізують емульсії типу "вода в маслі". Їхня молекула, що перебуває здебільшого в дисперсійному середовищі (маслі), утримується на поверхні крапель води своїм гідрофільним угрупуванням (рис. 16.3, б).

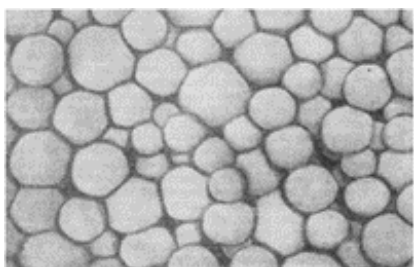


Рис. 16.2 – Висококонцентрована емульсія

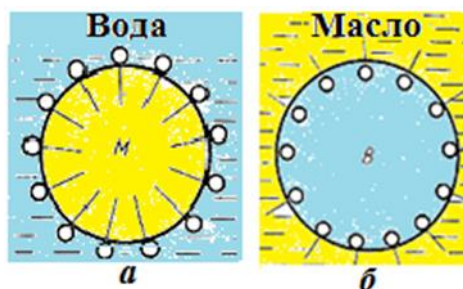
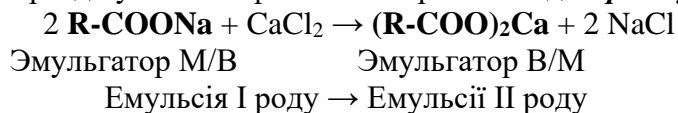


Рис. 16.3 – Схема стабілізації емульсії гідрофільними (а) та гідрофобними (б) емульгаторами

У *зворотних емульсіях* ПАР адсорбуються на внутрішній поверхні крапель води (рис. 16.3, б), адсорбційний шар, що утворюється, не перешкоджає злипанню крапель. Стабілізацію емульсій в/м проводять за допомогою ПАР, які краще розчиняються в маслі, ніж у воді. Для емульсії типу в/м хорошими емульгаторами можуть бути нерозчинні у воді мила (кальцієві, магнієві та алюмінієві солі жирних кислот). Орієнтація ПАР йде за правилом зрівнювання полярності Ребіндера: полярна група молекул ПАР звернена до полярної рідини, а неполярний радикал – до неполярної.

**Інверсія фаз.** Введення речовин, що змінюють розчинність емульгатора та сприяє переходу його молекул з поверхні розділу в об'єм фази може призвести до *ефекту обігу фаз*.

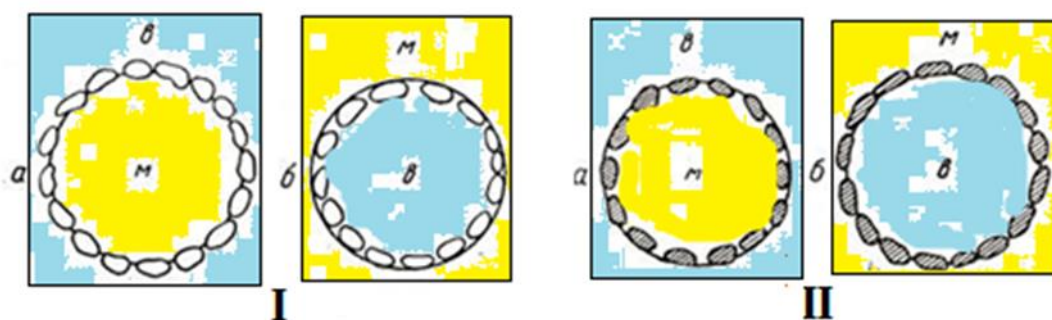


Наприклад, додаванням солей лужноземельних металів до емульсій прямого типу, стабілізованим солями жирних кислот лужних металів, можна змінити стійкість емульсії. При цьому збільшується розчинність стабілізатора у вуглеводневій рідині і відбувається руйнування емульсії. Однак, якщо додати значну кількість йонів лужноземельних металів, то може відбутися перехід від емульсії прямого типу до емульсії зворотного типу.

Співвідношенням між гідрофільними та гідрофобними частинами ПАР (емульгатора) визначають: числами ГЛБ, ефективністю емульгатора та його поверхневою активністю. Для прямої емульсії потрібен емульгатор з гідроліпідним балансом (ГЛБ) 8...15. Для емульсії «вода в маслі» потрібні ліпофільні емульгатори з ГЛБ від 3 до 8.

Тобто певне оптимальне співвідношення дії води та олії на молекули ПАР визначає умови утворення адсорбційного шару на межі розділу двох рідин. Дія адсорбційних шарів ПАР, що екранують межу розділу фаз, залежить від властивостей ПАР і рідин, що утворюють емульсію. Міцні адсорбційні шари утворюють білки, вуглеводи, що мають слабку поверхневу активність.

**Роль емульгаторів можуть виконувати порошки.** Дія порошоків забезпечується особливим положенням частинок порошку межі розділу двох рідких фаз. Твердими емульгаторами можуть бути порошки, здатні вибірково змочуватися полярною або неполярною рідинами, з яких утворена емульсія (*сажа, глина, гіпс*). Залежно від своєї природи твердий емульгатор може стабілізувати пряму або зворотну емульсії, як наведено на рис. 16.4.



I – гідрофільний емульгатор (глина); II – гідрофобний емульгатор (сажа).  
а – у воді, б – в маслі.

Рис. 16.4 – Розташування частинок твердого емульгатора у міжфазній поверхні крапельок емульсії

**Методи одержання емульсій** можна розділити на *конденсаційні* та *диспергаційні*.

**Конденсаційні методи** пов'язані з утворенням крапельок емульсії з окремих молекул. Отже, одержують *критичні емульсії* в процесі виділення крапель нової фази розчину поблизу критичної температури змішування.

**Диспергаційні методи** використовують у промисловості та лабораторній практиці диспергуючи одну рідину до іншої. Їх можна розділити на *методи на підставі збовтування, та методи на підставі перемішування, емульгування ультразвуком.*

Спільним для приготування будь-якої емульсії є черговість змішування фаз. Завжди до рідини, яка повинна стати дисперсійним середовищем, поступово додається друга рідина. Для одержання стійкої емульсії у зовнішній фазі вже має бути присутнім стабілізатор. Для полегшення диспергування слід вводити емульгатор, причому його можна розчиняти як у масляній, так і у водній фазі.

Твердження, що емульгування відбувається краще, ніж сильніше перемішування рідин неправильно. Існує оптимальна інтенсивність механічного впливу, вище якої відбувається не диспергування, а навпаки – коалесценція.

**Руйнування емульсій.** Руйнування емульсій відбувається внаслідок порушення будови адсорбційних шарів стабілізатора або у разі зниження їх стабілізуючої здатності, внаслідок недостатньої кінетичної стійкості, пов'язаної з розміром крапельок.

У випадку **мимовільного руйнування емульсій** процес відбувається у 2 етапи.

- Спочатку емульсія поділяється на концентровану та розведену. Концентрована емульсія (вершки) спливає або осаджується залежно від густини дисперсної фази.

- Потім великі краплі під час зближення виявляють ван-дер-ваальсове тяжіння внаслідок цього відбувається коалесценція.

**Немимовільне руйнування емульсій** пов'язане з руйнуванням адсорбційних шарів стабілізатора, внаслідок чого зникає перешкода, що стримує коалесценцію.

На практиці для руйнування емульсій використовують: *деемульгування, хімічне руйнування, теплове руйнування, електрофорез, механічний вплив, руйнування за допомогою фільтрів, інверсія фаз.*

1. **Деемульгування.** В емульсію вводять речовину, яка має високу поверхневу активність і витісняє молекули стабілізатора з поверхні розділу фаз, але не здатна до утворення механічно міцного гелеподібного шару. В результаті під час зіткнення крапель відбувається руйнування захисного шару і злиття крапель. До деемульгаторів відносять нижчі спирти та їх ефіри. Цей метод часто використовують для видалення води з нафти.

2. **Хімічна руйнація** пов'язана з хімічною зміною стабілізатора. Утворений продукт не здатний служити стабілізатором і емульсія стає нестійкою.

3. **Теплове руйнування** емульсії ґрунтується на зниженні адсорбційної здатності стабілізатора та міцності тиксотропної структури адсорбційного шару.

4. **Електрофорез.** Якщо краплі емульсії стабілізовані з допомогою ПЕШ, таку емульсію можна зруйнувати з допомогою електричного струму. Відбувається електрофорез, краплі розряджаються, це призводить до їхньої коалесценції.

5. **Механічний вплив** – сепарація, центрифугування, ультразвук пов'язані з механічним видаленням адсорбційного стабілізуючого шару та коалесценцією позбавлених захисту крапель.

6. Руйнування емульсій за допомогою фільтрів, що добре змочуються дисперсійним середовищем, але не змочуються внутрішньою (дисперсною) фазою, що залишається на фільтрі.

7. **Інверсія фаз.** Введення речовин, що змінюють розчинність стабілізатора.

**Застосування емульсій:** виробництво продуктів харчування та фармацевтичних препаратів; будівництво (бітумні емульсії); синтез різних речовин; одержання пористих органічних сорбентів, мембран, покриттів.

## 16.2 Піни

**Піни** (рис. 16.5) – це грубодисперсні дисперсні системи типу Г–Р, дисперсна фаза – газ або пара, дисперсійне середовище – рідина. Піни – висококонцентровані дисперсні системи. На відміну від інших дисперсних систем, що характеризуються концентрацією дисперсної фази, піни **характеризуються вмістом дисперсійного середовища.**

Піни характеризується **кратністю піни**, яка показує, скільки разів об'єм піни  $V_p$  перевищує об'єм рідини  $V_r$ , необхідної для формування піни.

1. **Кратність піни** ( $\beta$ ) – відношення об'єму піни до об'єму рідини, що її утворила:

$$\beta = \frac{V_p}{V_r} = \frac{V_r + V_p}{V_r} = 1 + \frac{V_p}{V_r}. \quad (16.1)$$

**Відносна частка газу в піні** ( $\varepsilon$ ) пов'язана з кратністю піни за допомогою співвідношення:

$$\varepsilon = \frac{V_g}{V_p} = \frac{V_g \cdot V_p}{V_p \cdot V_p} = \frac{\beta - 1}{\beta} = 1 - \frac{1}{\beta}. \quad (16.2)$$

**Частку рідини в об'ємі піни** ( $1 - \varepsilon$ ) визначають через кратність піни за формулою:

$$1 - \varepsilon = \frac{1}{\beta}. \quad (16.3)$$

2. **Дисперсність піни** ( $D$ ) характеризується як обернена величина середнього діаметра її бульбашки

$$D = \frac{1}{d}. \quad (16.4)$$

**Час існування піни** – це час з її утворення до мимовільного руйнування.

У деяких випадках за час існування беруть час руйнування половини об'єму піни.

3. За значенням **кратності піни** розрізняють:

- 1) вологі (низькократні) –  $\beta < 10$ ;
- 2) напівсухі –  $10 < \beta < 100$ ;
- 3) сухі (високократні) –  $\beta > 100$ .

Зі збільшенням кратності піни росте діаметр бульбашок.

Плівки рідини утворюють **трикутники Плато** (рис. 16.6). У кожному ребрі багатогранника сходяться три рідкі плівки, які є стінками бульбашок. Ці плівки утворюють між собою кути, близькі до  $120^\circ$ . У місцях стиків плівок утворюються потовщення – канали. Чотири канали сходяться в одній точці, утворюючи вузли.

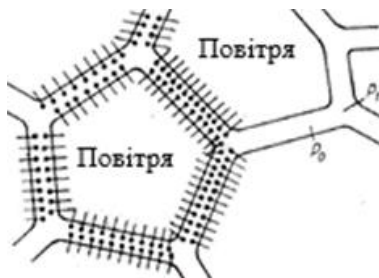
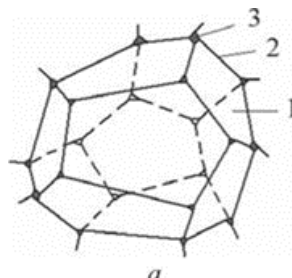


Рис. 16.5 – Схема будови піни



1 – плівки рідини, 2 – канал, 3 – вузли

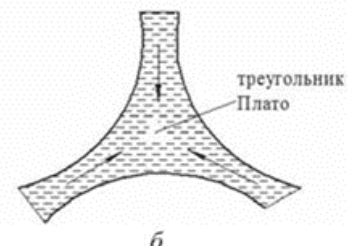


Рис. 16.6 – Трикутник Плато

Канали Плато відіграють важливу роль у структурі та стійкості пін. За довжини кожного каналу є три поверхні негативної кривизни (рис. 16.6, б), під якими тиск менше, ніж під плоскою поверхнею плівок, що поділяють бульбашки газу  $P_g < P_1$ . Тому рідина з плівок, розташованих між бульбашками, видавлюється в канали Плато, що призводить до витончення та руйнування плівки між бульбашками.

**Стійкість і отримання пін.** Піни – **термодинамічні нестійкі ліофобні дисперсні системи**. Надмірна поверхнева енергія викликає процеси, які ведуть до збільшення розмірів бульбашок, зменшення дисперсності піни та її руйнування та визначають агрегативну нестійкість пін.

Пінам надають стійкості ПАР та ВМС. У стабілізованих пінах на межі «рідина–газ» адсорбовано молекули стабілізатора. Міжмолекулярні взаємодії між молекулами стабілізатора підвищують міцність адсорбційних шарів та густину рідинної плівки між бульбашками газу.

Речовини, що використовуються для отримання пін і надання їм стійкості називають **піноутворювачами**. Є 2 типи піноутворювачів:

1. Дають малостійкі пінні – спирти; ПАР, що не мають миючої дії.
2. Мила та синтетичні ПАР.

Стійкість пін визначають: *кінетичні, структурно-механічні та термодинамічні фактори*. Насправді іноді потрібно **виключити піноутворення**.

**Руйнуванню пінні.** Руйнуванню пінні сприяє укрупнення бульбашок пінні. Цей процес відбувається внаслідок результату дифузії газів з дрібних пін у більші і за рахунок прориву шару рідини між пухирцями.

Для руйнування пінні застосовують *механічні, фізичні і хімічні способи*. **Механічні** – використовують струмінь повітря, **фізичні** – термічний вплив, **хімічні** – застосування піногасників (*жири, олії*).

Пінні знаходять широке застосування у багатьох галузях промисловості та у побуті: миючі засоби, у пожежогасінні, будівництві, у гірничорудній промисловості (*флотація*), в процесах оброблення текстильних матеріалів, у кулінарії.

### 16.3 Аерозолі

**Аерозоль** – це дисперсна система, що складається із завислих у газовому середовищі, зазвичай у повітрі, дрібних частинок. Аерозолі, дисперсна фаза яких складається з крапель рідини (Р–Г), називаються туманами, а у разі твердих частинок (Т–Г) говорять про дими (у *вільнодисперсних аерозолях*) або про пил (у *грубодисперсному аерозолі*) табл. 16.1.

Табл. 16.1. Класифікація аерозолів за агрегатним станом дисперсної фази

Дисперсна фаза	Позначення	Назва
тверда	Т–Г	дим, пил
рідка	Р–Г	туман, краплі
тверда та рідка	Т, Р–Г	Смог
піна	Р, Г–Г	рідка аерозольна піна
	Т, Г–Г	тверда аерозольна піна

**Класифікація аерозолів з дисперсності.** Залежно від дисперсності аерозолі поділяють на такі види – *пил, хмари, дими*:

- пил (розмір частинок дисперсної фази понад 10 мкм);
- хмари, тумани (10...0,1 мкм);
- дими (0,1...0,001 мкм).

**Утворення та властивості аерозолів.** Дисперсійне середовище аерозолів – газ, що обумовлює електричний заряд аерозольних частинок. Електричні заряди виникають в результаті тертя твердих частинок під час утворення аерозолів, у разі дроблення рідин. Електричні властивості аерозолів відрізняються від електричних властивостей золів та суспензій. Тут не утворюється ПЕШ, заряд частинок не компенсується, є надлишковим, частинки можуть мати заряди різного знака.

Агрегативна стійкість аерозолів також обумовлена особливостями газового дисперсійного середовища. Рухливість частинок у газовому середовищі без електростатичних сил відштовхування призводить до швидкої коагуляції. В результаті коагуляції частинки укрупнюються та утворюються агрегати.

Інтенсивність релієвського розсіювання світла високодисперсними аерозолями залежить від показника заломлення дисперсійного середовища та дисперсної фази. В'язкість повітря приблизно в 1000 разів менше в'язкості води, тому седиментаційна стійкість аерозолів нижче, ніж у суспензій. На частинку, завислу в повітряному потоці, діє аеродинамічна сила. Перешкоджати осіданню частинок буде сила тертя та сила конвективних потоків.

Для аерозолів характерні броунівський рух і дифузія.

**Одержати аерозолі** можна за допомогою механічних процесів (*дроблення*) або вибуху (*Чорнобильська катастрофа – радіоактивна хмара*). В атмосфері Землі виникнення аерозолів відбувається під дією повітряного потоку.

Найбільше значення у житті людей мають атмосферні аерозолі, які виникають спонтанно чи штучно, наприклад, під час роботи промислових підприємств (промисловий пил). Щорічно в середньому один квадратний кілометр земної поверхні надсилає в атмосферу 20 т роздробленої маси, яка перетворюється на аерозолі. Більшість цієї маси в результаті руйнування аерозолів повертається на Землю. Стійкість аерозолів порушується природним шляхом за рахунок процесів осадження під дією дощу, снігу і т. п.

**Застосування аерозолів.** Аерозолі широко використовують у всіх сферах діяльності людини: хімія, медицина, парфумерія, харчова промисловість, будівництво і так далі. У вигляді аерозолів речовини мають велику поверхню, що дозволяє їх використовувати більш ефективно, наприклад, у вигляді аерозолів медикаменти та косметично-парфумерні засоби призначають переважно для отримання повішеного місцевого ефекту.

Однак аерозолі мають і побічну дію: вони легко займисті, токсичні, тому в нормативні документи внесені ГДК (гранично допустимі концентрації) аерозолів, перевищення цих норм небезпечно для здоров'я.

## 16.4 Суспензії

**Суспензії** – це грубі дисперсії твердих тіл у рідкому дисперсійному середовищі (Т–Р). Вони широко поширені в природі й мають величезне значення в техніці. Це – ґрунти, різноманітні осадові породи (*глини*); суспензії цементу, вапна, гіпсу є проміжними продуктами будівельної індустрії.

Частки дисперсної фази суспензій відносно великі і досягають десятих часток міліметра. У зв'язку із цим вони легко седиментують, оскільки броунівський рух і дифузія в таких системах практично не проявляються. Питома поверхня дисперсної фази суспензій не перевищує  $10^5 \dots 10^6 \text{ м}^{-1}$ , що істотно знижує, у порівнянні із золями, роль поверхневих явищ у формуванні властивостей такої дисперсної системи.

Частки суспензій у водному дисперсійному середовищі мають електричний заряд і ПЕШ, здатні сольватуватися. Тому суспензії, подібно золям, можуть бути *агрегативно стійкими* або *астабілізованими (нестійкими)*.

**У астабілізованих суспензій** коагуляційне агрегування частинок суспензії прискорює процес седиментації, а осади, що утворюються, займають великий об'єм, досить пухкі й добре фільтруються.

**Стабілізовані суспензії** осідають повільніше, утворюючи досить міцний осад із щільно впакованих часток. Міцність і густина осаду є простим і надійним критерієм стабільності суспензій.

**Для концентрованих суспензій** характерно коагуляційне структуроутворення, особливо для частково астабілізованих систем. Добавки стабілізаторів (*електролітів у низьких концентраціях, ПАР, ВМС*) розріджують такі суспензії й надають їм властивості розведених.

**Гранично концентровані суспензії** – називають *пастами*. Висока концентрація дисперсної фази унеможливує вільну седиментацію часток; всі частки системи поводяться, як один величезний агрегат. Порушення структури під час дії зовнішніх сил дозволяє надавати тілу бажану форму, що залишається після припинення дії деформуючої сили. Стабілізація часток не тільки не руйнує структуру паст, але навіть сприяє структуроутворенню. Дія стабілізаторів на структурно-механічні властивості концентрованих і гранично концентрованих суспензій пов'язане з утворенням сольватних оболонок – їхнє злиття викликає додаткове структуроутворення паст.

**Одержання суспензій.** Грубодисперсні суспензії одержують *методами механічного диспергування* **Тонкі суспензії** зазвичай одержують *конденсацією з пересичених рідких розчинів, заміною розчинника або охолодженням реакційної системи.*

**Руйнування суспензій:**

– **механічні методи** ґрунтуються на відділенні речовини дисперсної фази від дисперсійного середовища. Для цього використовують відстійники, фільтри, центрифуги. Механічні методи руйнування використовують на завершальному етапі, коли агрегативна стійкість суспензій значно знижена.

– **термічні методи** ґрунтуються на зміні температури суспензії. Для цього використовують *заморожування суспензій з подальшим їхнім відтаванням; висушування суспензій.* Ці методи вимагають великих енергетичних витрат і мало використовуються в промислових масштабах,

– **хімічні методи** ґрунтуються на використанні хімічних реагентів. Ціль хімічної дії реагентів – понизити агрегативну стійкість суспензії, тобто знищити потенційний бар'єр коагуляції.

## 16.5 Порошки

**Порошки** – це грубодисперсні системи з жорсткою дисперсною фазою та газоподібним дисперсійним середовищем. Формально порошки можна вважати аерозолями, що втратили седиментаційну стійкість.

Порошки одержують диспергуванням твердих тіл та кристалізацією пересичених розчинів або парів.

Властивості порошків залежать від розмірів частинок дисперсної фази. Зі зростанням ступеня дисперсності порошків зростає їхня питома поверхня. Від величини питомої поверхні порошків залежить їхня **наситна маса**, тобто маса одиниці об'єму порошку за вільного наповнення об'єму. Число контактів між частинками порошку збільшується зі зменшенням їхнього розміру.

Розмірами частинок визначається і така важлива властивість порошків, як **сипкість**. Зі зменшенням розміру частинок зростає їхня прилипливість до поверхонь обладнання та тари. Зростає також здатність порошків **злежуватись**. **Злежуваність** – це втрата сипкості порошків під час їх зберігання внаслідок утворення кристалізаційних структур. Причиною структуроутворення можуть бути процеси сублимації і кристалізації із пересичених розчинів вологи із порошку, що залишилася у ньому.

Важливою характеристикою порошків є **розпорошення**. Воно збільшується у разі зменшення сил зчеплення між частинками порошку і зменшується у разі зростання їх вологості.

У вигляді порошків випускаються багато продуктів харчування (*борошно, цукрова пудра, кава, какао та ін.*), фунгіциди, будівельні матеріали (*цемент, вапно, крейда*), лікарські препарати

### Контрольні запитання

1. Коротко охарактеризуйте відомі вам грубодисперсні системи.
2. Як класифікують емульсії?
3. Охарактеризуйте стійкість емульсій.
4. Охарактеризуйте відомі вам емульгатори.
5. Як визначити тип емульсії?
6. Опишіть методи одержання емульсій.
7. Охарактеризуйте руйнування емульсій.
8. Дайте характеристику пін та їх властивостей.
9. Дайте характеристику аерозолів та їх властивостей.
10. Дайте характеристику суспензій та їх властивостей
11. Дайте характеристику порошків та їх властивостей

## 17 ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ (ВМС)

### 17.1 Загальна характеристика ВМС

Розрізняють природні (*білки, крохмаль, целюлоза*) та синтетичні (*поліетилен, полістирол, синтетичні каучуки*) високомолекулярні сполуки. Більшість синтетичних ВМС нерозчинні у воді, значна частина природних ВМС розчиняються у воді. Молекулярна маса ВМС становить  $10^4 \dots 10^6$ . Макромолекули складаються з великої кількості мономерних ланок, що повторюються. Молекулярна маса ВМС є мірою довжини ланцюгової молекули. Для повної молекулярно-масової характеристики полімерів використовують поняття *середньої молекулярної маси, молекулярно-масового розподілу та ступеня полідисперсності*.

Для синтетичного полімеру, що складається з  $n$  **фракцій**, кожна з яких характеризується певною молекулярною масою *середньочисловою молекулярну масу* ( $\bar{M}_n$ ) оцінюють за формулою:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i}, \quad (17.1)$$

де  $M_i$  – молекулярна маса,  $N_i$  – кількість молекул  $i$ -ої фракції.

**Фізичне визначення середньочислової молекулярної маси** – це сума числових частинок молекул кожної фракції, помножених на молекулярну масу цієї фракції.

**Середньовагову молекулярну масу** ( $\bar{M}_w$ ) оцінюють за формулою:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i}. \quad (17.2)$$

Середньовагова молекулярна маса є сумою масових часток молекул кожної фракції, помножених на молекулярну масу даної фракції.

Для оцінки молекулярної маси полімеру використовують також *середню молекулярну масу* ( $\bar{M}_z$ ), яка не має, на відміну від попередніх, ясного фізичного сенсу:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i \cdot M_i^3}{\sum N_i \cdot M_i^2}. \quad (17.3)$$

Для полідисперсного полімеру  $M_n < M_w < M_z$ , причому зі збільшенням полідисперсності різниця, що спостерігається збільшується. Кількісно ступінь полідисперсності оцінюють, як відношення середньовагової та середньочислової молекулярних мас.

Розчини ВМС мають властивості як *істинних*, так і *колоїдних розчинів*, а також мають *специфічні властивості*.

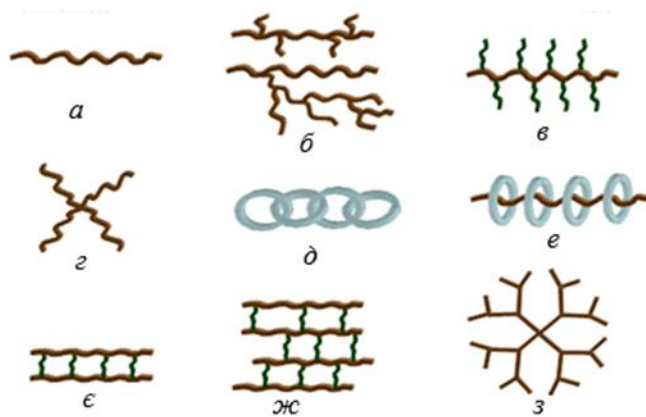
**Як колоїдним розчинам** їм властиві: здатність переходити в золь у випадку заміни розчинника; студнеутворення; броунівський рух, дифузія, осмос, розсіювання світла; утворення асоціатів молекул, розміри яких можна порівняти з частинками високодисперсних систем. **Як істинним розчинам** їм притаманні: ліофільність, мимовільне утворення, гомогенність за певних умов, термодинамічна стійкість.

Їм притаманні **специфічні властивості** – анізотропія (*відмінність властивостей середовища в різних напрямках усередині цього середовища*) в'язкості залежно від структури та властивостей розчинника, набухання та студнеутворення.

Залежно від розташування ланок розрізняють *лінійні, розгалужені та сітчасті макромолекули* (рис. 17.1).

Лінійні макромолекули характерні для натуральних каучуків, регулярного поліетилену, целюлози, деяких білків, нуклеїнових кислот. Макромолекули крохмалю, поліетилену високого тиску та інших природних та синтетичних ВМС можуть бути розгалуженими. Макромолекули сітчастих ВМС утворюють тримірну просторову сітку. Утворення таких структур відбувається, наприклад, у процесі вулканізації, коли каучук перетворюється на гуму.





*a* – лінійні, *б* – розгалужені, *в* – гребенеподібні, *г* – зіркоподібні, *д* – полікатенанові, *е* – поліротаксани, *ж* – сходові, *з* – полімерні сітки, *з* – дендритні  
Рис. 17.1 – Макромолекули ВМС різної топології

**Специфічні властивості полімерів** обумовлені переважно двома особливостями:

1) існуванням двох типів зв'язків:

- **між ланками ланцюга**, це хімічні зв'язки, вони характеризуються енергією порядку десятків і сотень кДж/моль.
- **між ланцюгами макромолекул чи окремими їх фрагментами**. Вони обумовлені внутрішньомолекулярними взаємодіями за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, енергія яких у 10 разів нижча за енергію хімічного зв'язку.

2) **гнучкістю ланцюгів полімерів**, обумовленою внутрішнім обертанням їх ланок, завдяки чому макромолекула приймає різні **конформації**. **Конформацією** називають різні просторові енергетично нерівноцінні форми макромолекул, що виникають за простого повороту ланок без розриву хімічних зв'язків. На рис. 17.2 наведено обертання ланок молекули полімеру навколо С–С зв'язку. За рахунок обертання молекула згинається та набуває різних просторових форм – конформацій.

Під час переходу конформацій одна в одну макромолекули можуть **згоратися**, утворюючи **глобули (клубки)**, або випрямлятися і вкладатися в **орієнтовані структури – пачки**. Легкість переходу залежить від термодинамічної та кінетичної гнучкості ланцюгів. Перша визначається різницею енергій двох конформацій, друга – висотою енергетичного бар'єру, що поділяє два стани. Внаслідок теплового руху ланок найможливішою конформацією молекули ВМС є клубок або глобула. На рис. 17.3 наведено клубок (глобула) ВМС.

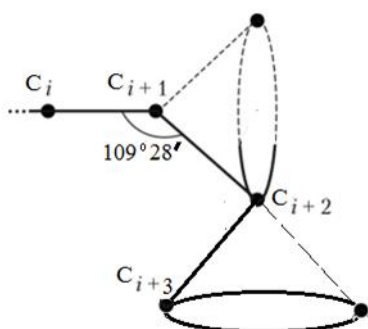


Рис. 17.2 – Обертання ланок молекули полімеру навколо С–С зв'язку  
Рис. 17.3 – Глобули полімеру

Гнучкість молекул полімерів зменшується зі збільшенням числа полярних груп, зростанням густини просторової сітки (**матриці**) та зі зменшенням температури. Висока гнучкість ланцюга дає змогу легко розтягнути її невеликим зовнішнім зусиллям, після зняття

якого система повертається на нижчий вихідний енергетичний рівень. отже, причиною високої еластичності є особливість будови (гнучкість ланцюгів і блоків, з яких складаються ланцюгові молекули).

ВМС знаходиться в одному з двох фазових станів: *кристалічному* або *аморфному*.

**У кристалічному стані** макромолекули полімеру утворюють складні надмолекулярні утворення, всередині яких макромолекул однакова конформація.

**В аморфних полімерних речовинах** надмолекулярні утворення знаходяться в різних конформаціях. Аморфний фазовий стан лінійного полімеру в залежності від температури має 3 фізичні стани: *пружно-твердий (склоподібний)*, *високоеластичний (каучукоподібний)* і *пластичний (в'язкотекучий)*.

Взаємні переходи цих станів супроводжуються зміною механічних властивостей полімеру і зображуються у вигляді **термомеханічних кривих** (рис. 17.4.). На рис. 17.4 наведено залежність деформації від температури для лінійного полімеру. На кривій розрізняються три області I, II, III, межами між якими слугують 2 характерні значення температури:  $T_c$  – **температура склування** та  $T_p$  – **температура плинності (течії)**.

**Область I** за низьких температур до  $T_c$  **відповідає склоподібному стану полімеру**, який є жорстким і майже не деформується. Для жорстких полімерних ланцюгів ланки при цьому не мають обертального руху, а виявляють лише коливальний рух біля положення рівноваги.

**Область II** у разі підвищення температури вище  $T_c$  **відповідає високоеластичному стану полімеру**, стає можливим поворот ланок навколо зв'язків C–C. Ланцюги стають гнучкими і полімер переходить у високоеластичний стан набуваючи еластичності. **Еластичністю** називають здатність полімеру до оборотної деформації. Вона пов'язана з тим, що між ланцюгами полімеру зберігаються міжмолекулярні зв'язки по всій їх довжині, тому ланцюги не можуть переміщатися один щодо одного, але вони набувають гнучкості за рахунок рухливості окремих ділянок ланцюга. Такий стан сприяє легкій деформованості полімеру.

**Область III** за подальшому нагріванні полімеру коли він досягає температури плинності  $T_p$ , **відповідає в'язкотекучому стану**. У в'язкотекучому стані ослаблені міжмолекулярні взаємодії сусідніх ланцюгів, внаслідок підвищення їхньої кінетичної енергії. Під дією прикладеного зусилля макромолекули взаємно зміщуються і після зняття навантаження не повертаються у вихідний стан. Полімер деформується безповоротно. Здатність полімеру до незворотної деформації називають пластичністю.

Температура склування полімера характеризує його **морозостійкість**. Морозостійкі матеріали зберігають еластичність за дуже низьких температур. Чим нижче  $T_c$  полімеру, тим більше він морозостійкий. Наприклад, для натурального каучуку  $T_c = -73$  °C, а для нейлону  $T_c = 47$  °C.

## 17.2 Набухання полімерів

Найважливішою властивістю ВМС є їхня здатність утворювати як справжні, так і колоїдні розчини. Характер розчину залежить від спорідненості ВМС до розчинника. У розчинниках, полярність яких збігається з полярністю ВМС, відбувається справжнє розчинення з утворенням молекулярних розчині (*желатин або агар-агар у воді, каучук у бензолі*). У разі невідповідності полярності розчинника та ВМС утворюються золі. Внаслідок великої різниці у швидкості дифузії, макромолекул ВМС та низькомолекулярного розчинника, процесу розчинення передують **набухання** – процес проникнення розчинника в полімерну речовину, який супроводжується збільшенням об'єму та маси зразка.

Кількісно набухання характеризується ступенем набухання:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (17.4)$$

або

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (17.5)$$

де  $m_0$  та  $V_0$  – початкові маса та об'єм зразка;  $m$  і  $V$  – маса та об'єм набряклого зразка.

Розрізняють **необмежене** та **обмежене набухання**.

**Необмежене набухання** характерне для лінійних аморфних полімерів, сольватовані молекули яких легко переходять у розчин. У разі необмеженого набухання процес набухання проходить усі стадії і закінчується розчиненням, тобто утворенням гомогенної системи.

У випадку **обмеженого набухання** процес не переходить у повне розчинення. Так набухає желатин у воді за кімнатної температури. Зі збільшенням температури обмежене набухання перетворюється на необмежене. У стані обмеженого набухання система складається з 2 рівноважних фаз:

- насичений розчин речовини ВМС у розчиннику;
- насичений розчин розчинника у речовині ВМС, тобто гель.

**Обмежене набухання притаманне «зшитим» полімерам.** Якщо ланцюги полімерів «зшиті», тобто мають місткові зв'язки, то навіть підвищення температури не призводить до необмеженого набухання. У разі, коли процес набухання за цієї температури не йде далі другої стадії, то набряклий полімер називають *студнем* (еластичним гелем). **Студень** – це насичений розчин низькомолекулярної рідини у високомолекулярній сполуці.

Кінетичні криві набухання наведено на рис. 17.5. У разі необмеженого набухання ступінь набухання досягає максимального значення, а потім зменшується внаслідок розчинення. Причиною набухання є міжмолекулярна взаємодія між ВМС і розчинником в процесі сольватації макромолекул.

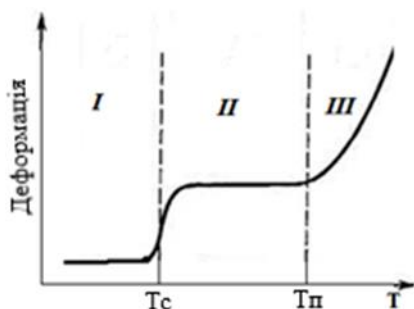


Рис. 17.4 – Термомеханічна крива



Рис. 17.5 – Кінетичні криві набухання

**Процес набухання завжди специфічний:** полімер набухає не в будь-якому, а лише в «хорошому» розчиннику, з яким він взаємодіє – *Similia similibus solventur*. Ця взаємодія пов'язана з полярністю: полярні полімери набухають у полярних розчинниках (білки у воді), а неполярні – у неполярних (каучук у бензолі).

Обмеженість процесу набухання і можливість мимовільного розчинення визначаються співвідношенням між енергією решітки в полімері та енергією сольватації з урахуванням ентропійного фактора.

На рис. 17.6 наведено послідовні етапи набухання, що супроводжуються зміною ентальпії та ентропії системи. Вони включають 3 переходи набухання ВМС.

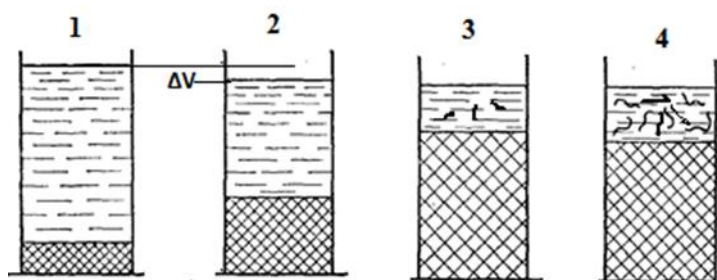


Рис. 17.6 – Послідовні етапи набухання ВМС

**Перехід 1→2** супроводжується виділенням теплоти ( $\Delta H_{\text{наб}} < 0$ ) внаслідок сольватації молекул ВМС. **Ентропія змінюється незначно** ( $\Delta S_{1,2} \approx 0$ ), **і зміна енергії Гіббса на цьому етапі набування визначається ентальпійним членом**:  $\Delta G_{1,2} \approx \Delta H_{\text{наб}} < 0$ .

В результаті стиснення розчинника в сольватних оболонках поряд із збільшенням об'єму полімеру спостерігається зменшення сумарного об'єму системи ( $\Delta V$ ) – **контрактацією**.

**Перехід 2→3**, що є початковим етапом розподілу макромолекул за всім об'ємом розчинника, характеризується зростанням ентропії системи ( $\Delta S_{2,3} > 0$ ) внаслідок розпушування полімерної сітки і часткового звільнення полімерних молекул в процесі розчинення. **Ентальпія системи при цьому змінюється незначно** ( $\Delta H_{2,3} \approx 0$ ), **і зміна енергії Гіббса на цьому етапі визначається ентропійним членом**:  $\Delta G_{2,3} = -T\Delta S_{2,3} < 0$ .

**Перехід 3→4**, завершальний етап утворення гомогенного розчину ВМС в результаті рівномірного розподілу всіх макромолекул у розчиннику характеризується значним зростанням ентропії ( $\Delta S_{3,4} \gg 0$ ), а ентальпія системи практично не змінюється ( $\Delta H_{3,4} \approx 0$ ), оскільки не відбувається розриву старих та утворення нових зв'язків. **Зміна енергії Гіббса на цьому етапі визначається ентропійним доданком**:  $\Delta G_{3,4} = -T\Delta S_{3,4} \ll 0$ .

Відповідно до закону Гесса, енергія Гіббса процесу набування і розчинення полімеру дорівнює сумі енергій Гіббса проміжних етапів:

$$\Delta G_{\text{розч}} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3} + \Delta G_{3,4}. \quad (17.6)$$

Перші два доданки можна віднести до набування. Отже, **зміна енергії Гіббса в процесі набування становить**:

$$\Delta G_{\text{наб}} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3} < 0. \quad (17.7)$$

**Величина  $\Delta G_{\text{наб}}$  негативна** і відповідно до другого початку термодинаміки **набування ВМС є мимовільним процесом**.

В процесі набування полімерів в обмеженому об'ємі подібно до осмотичного тиску, виникає **тиск набування**, який досягає  $10^7$  Па. **Тиск набування** ( $\pi$ ), еквівалентний зовнішньому тиску, який необхідний, щоб зупинити збільшення об'єму полімеру, що набухає. Тиск набування можна обчислити за формулою:

$$\pi = K \cdot c^n, \quad (17.8)$$

де  $c$  – вміст полімеру в студні,  $K$  – константа, що залежить від природи ВМС, розчинника тощо,  $n = 3$ .

#### **Вплив різних факторів на ступінь набування:**

1. Набування є процесом екзотермічним, тому швидкість набування з підвищенням температури зростає, а ступінь граничного набування зменшується.

2. Зі зростанням зовнішнього тиску ступінь набування завжди підвищується, що впливає з принципу Ле-Шательє, якщо враховувати, що сумарний об'єм системи який складається з розчинника і розчинної речовини в процесі набування зменшується.

4. Мінімум набування для білків і целюлози лежить в області **ізоелектричної точки** (для желатину за  $pH = 4,7$ ).

5. На процес набування впливають, переважно, аніони. Одні з них посилюють набування, інші послаблюють. Аніони розташовують в ряд у порядку посилення чи ослаблення їхньої дії і називають ці ряди **ліотропними рядами Гофмейстера**.

- Аніони, що посилюють набування у низхідному порядку:  
Роданід > йодид > бромід > нітрат > хлорат.
- Хлорид-іон – займає перехідне положення, а наступні аніони гальмують набування, максимальне гальмування надає сульфат-іон.  
Хлорид > ацетат > цитрат > тартрат > сульфат.

Така дія аніонів на набування проявляється тоді, коли розчини електролітів досить концентровані, а середовище є нейтральним або слаболужним. У кислому середовищі всі аніони зменшують набування.

6. Подрібнення ВМС, що призводить до збільшення його загальної поверхні, збільшує швидкість набування.

## 17.3 Білки

### 17.3.1 Загальна характеристика

Білки є високомолекулярними сполуками і водночас містять йонізуючі групи, тобто володіють властивостями поліелектролітів. Поліелектроліти ділять на *полікислоти*, *поліоснови* та *поліамфоліти*.

Білки в їхньому природному стані називають *нативними*, а їх колоїдні властивості залежать від структури макромолекул; розрізняють *глобулярну* та *фібрилярну* структуру білків.

*Макромолекули фібрилярних білків* являють собою поліпептидні ланцюги, витягнуті вздовж однієї осі. Фібрилярні білки зазвичай не розчиняються у воді. В організмі фібрилярні білки часто виконують механічні функції. До фібрилярних білків відносяться *колаген* і *желатин* – складові шкіри та сухожилля, а також *міозин*, що входить до складу м'язів.

Білки, які здатні до утворення глобул, *називають глобулярними*. Більшість полярних гідрофільних центрів макромолекул білків знаходиться зовні глобул, це визначає їх гідрофільність і хорошу розчинність у воді. Глобулярні білки містяться у *крові*, *лімфі*, *протоплазмі клітин*. До білків цієї групи відносяться *альбуміни* та *глобуліни яєчного білка*, *молока*, *сироватки крові*, *пепсин шлункового соку*.

### 17.3.2 Білки як колоїдні розчини

Розглянемо деякі властивості білків як колоїдних розчинів.

*Для білків характерний електрофорез*. Здатність білків до електрофорезу означає, що макромолекула білків утворює ПЕШ. Заряд шару що утворює потенціал, визначається властивостями макромолекул білка як поліелектроліту.

Довгий поліпептидний ланцюг білка має лише дві йонізовані групи молекул. У бічних групах поліпептидних ланцюгів макромолекул білків знаходиться велике число йоногенних груп, які здатні дисоціювати у воді за схемою, що наведено на рис. 17.7.

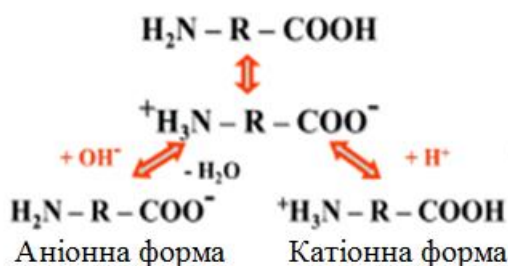


Рис. 17.7 – Кислотно-основна рівновага у розчинах білків (пептидів)

У *кислому середовищі* за надлишку катіонів  $\text{H}^+$  пригнічується дисоціація карбоксильних груп; рівновага реакції зміщується праворуч. Макромолекули білка нестимуть надлишковий позитивний заряд і стають *полікатіонами*,  $\zeta$ -потенціал стає більше нуля ( $\zeta > 0$ ), а в процесі електрофорезу макромолекули білка рухатимуться до катода.

У *лужному середовищі*, за надлишку аніонів  $\text{OH}^-$  пригнічується дисоціація основних груп, рівновага реакції зміщується ліворуч. Макромолекула білка набуває негативного заряду ( $\zeta < 0$ ) і перетворюється на *поліаніон*. В процесі електрофорезу макромолекули білків рухаються до анода.

Розмір і знак заряду білків, що є у розчині, залежить від рН середовища. Це зумовлено неоднаковим числом йоногенних груп  $-\text{COOH}$  та  $-\text{NH}_2$ . Наприклад, в водних розчинах у *казеїну*, *желатину*, *альбуміну* *кислотні групи переважають над основними* і  $\text{pH} < 7$ . Переважна *більшість лужних груп* ( $-\text{NH}_2$ ) і  $\text{pH} > 7$  спостерігається в таких розчинах білків, як *гліадин пшениці*, *проламін*.

За допомогою рН середовища можна змінювати йонізуючу здатність макромолекул білків. Константи дисоціації кислотних та основних груп білків не збігаються. З цієї причини число дисоційованих основних та кислотних груп макромолекул білка може бути одним і тим самим тільки за певного значення рН середовища. Такий стан відповідає *ізоелектричній точці* – **ІЕТ**. **Ізоелектрична точка** (pI) відповідає значенню рН середовища, за якого число йонізованих основних груп дорівнює числу йонізованих кислотних груп і на поверхні не виникає заряду. В ІЕТ протиіони повністю компенсують заряд потенціал утворюючого шару і  $\zeta$ -потенціал стає рівним нулю.

Величина ізоелектричної точки амфотерної молекули, що має функціональні групи основного та кислотного характеру, визначається величинами констант дисоціацій кислотної і основний фракцій:

$$pI = \frac{\sum pK_1 + \sum pK_2}{n}, \quad (17.9)$$

$$pK = \lg K.$$

де  $n$  – кількість функціональні групи основного та кислотного характеру,  $\sum pK_1$  і  $\sum pK_2$  – сума констант дисоціацій відповідно кислотної і основний фракцій.

**Амфотерні молекули (цвіттер-іони** – це йони в яких є просторово розділені електричні формально одиничні протилежні заряди) містять позитивні та негативні заряди. Заряд різних функціональних груп таких молекул може змінюватися в результаті зв'язування або, навпаки, втрати протонів  $H^+$ .

Ізоелектрична точка більшості білків тварин лежить у межах 5,5...7,0; що свідчить про часткове переважання кислих амінокислот. Значення ізоелектричної точки деяких білків наведено у табл. 17.1.

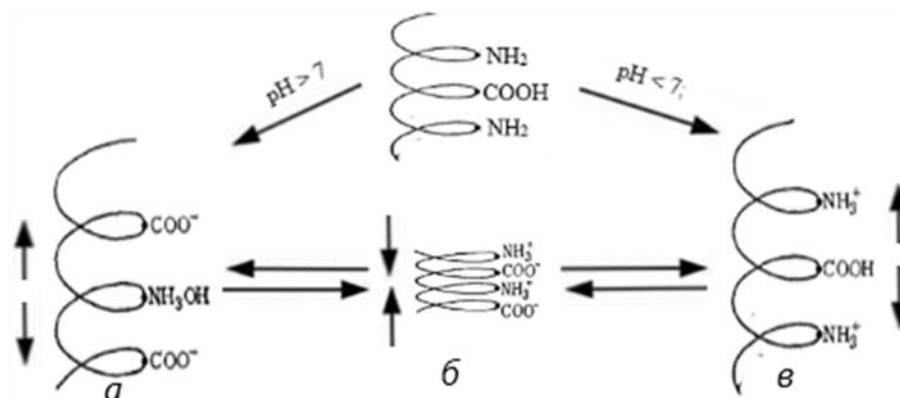
Табл. 17.1 – Значення ізоелектричної точки деяких білків

Білки	ІЕТ рН	Білки	ІЕТ рН
Пепсин	1,0	Інсулін	5,3
Муцин	2,7	Міозин	5,5
Міоальбумін	3,3	$\gamma$ Глобулін	5,8
Альбумін сироватковий	4,6	Міоген	6,5
Альбумін яєчний	4,6	Оксигемоглобін	6,8
Желатин	4,7	Міоглобін	7,0
Казеїн	4,7	Гістони	8,5
$\alpha$ Глобулін	5,0	Протамини	10...12

Конформаційний стан макромолекул молекул білків у водному розчині визначається рН розчину (рис. 17.7).

За значення рН, рівному або близькому до ІЕТ, різнойменно заряджені групи  $-NH_3^+$  і  $-COO^-$  можуть притягуватися один до одного і закручувати макромолекулу в клубок (рис. 17.7, б). За рН, зміщеного по відношенню до ІЕТ, пригнічується дисоціація деяких функціональних груп; у **кислому** середовищі – *карбоксильних груп*, а в **лужному** – *аміногруп*.

За значень рН нижче ІЕТ білок несе сумарний позитивний заряд, вище ІЕТ – сумарний негативний заряд. В результаті у молекули залишаються однойменно заряджені групи молекул, які відштовхуються один від одного, і внаслідок **гнуцкості** ланок (рис. 17.2) макромолекули випрямляються (рис. 17.7, а і 17.7, в). Під час вивчення впливу рН середовища на білки показано, що ступінь їх набухання мінімальний в ізоелектричній точці, і розчин білка в ізоелектричній точці піддається коагуляції. У разі додавання органічного розчинника, наприклад етанолу, до водних розчинів білка за різних значень рН він десольватуює молекули, і коагуляція буде тим значнішою, чим ближче рН до ІЕТ (pI). Це пояснюється тим, що в ізоелектричній точці заряд макромолекул білків мінімальний, а також мінімальна і ступінь гідратації білкових йонів.



$a - \text{pH} > \text{pI}$ ;  $b - \text{pH} = \text{pI}$ ;  $в - \text{pH} < \text{pI}$

Рис. 17.7 – Конформаційний стан макромолекул білків

Набухання, розчинність, в'язкість розчинів та багато інших характеристик високомолекулярних амфолітів, з наближенням до ІЕТ приймають екстремальні значення. Це може бути використане для експериментального визначення ізоелектричної точки (рис. 17.8). Так згортання макромолекул у клубок знижує в'язкість розчину в ІЕТ до мінімального значення. Після випрямлення за рН відмінного від ізоелектричної точки (рІ) макромолекули чинять більший опір перебігу рідини у віскозиметрі в процесі вимірювання в'язкості розчину, тому вона зростає.

У ізоелектричній точці розчинність білка мінімальна, оскільки його молекули у такому стані електронейтральні і з-поміж них немає сил взаємного відштовхування, тому вони можуть «злипатися» за допомогою водневих та йонних зав'язків, гідрофобних взаємодій, ван-дер-вальсових сил.

### 17.3.3 В'язкість розчинів ВМС

Розчини ВМС мають аномальну в'язкість, вона набагато вища у порівнянні з ньютонівських рідин і на відміну від неї зменшується зі збільшенням тиску на рідину, що протікає (рис. 17.9).

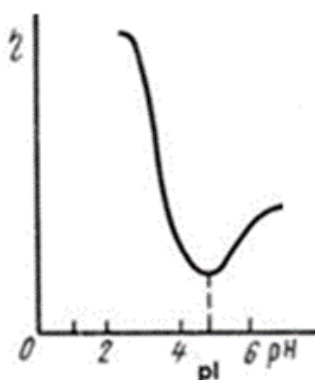


Рис. 17.8 – Залежність в'язкості розчину желатину від рН середовища

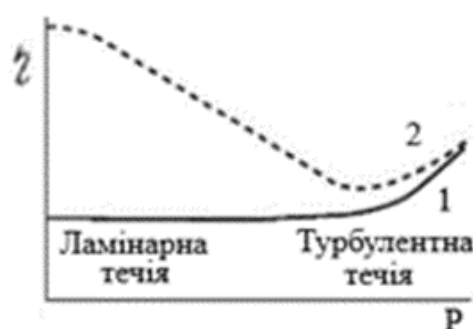


Рис. 17.9 – Залежність в'язкості від тиску для ньютонівських рідин (1) та розчинів ВМС (2)

Підвищена в'язкість цих розчинів залежить від ступеня спорідненості між молекулами речовини та розчинника: сили зчеплення гідрофільних молекул білків та полісахаридів з молекулами води великі, і в'язкість навіть дуже розбавлених їх розчинів буде високою. Велике значення має і форма частинок: якщо витягнуті частинки розташовуються поперек потоку, то надають найбільше опір. У разі збільшення зовнішнього тиску на рідину такі частинки орієнтуються вздовж потоку, і структурна в'язкість розчину зменшується.

З підвищенням концентрації в'язкість розчинів ВМС різко зростає, отже, розчинені частинки здатні утворювати великі складні структури. При цьому зменшується об'єм вільного розчинника, частина його виявляється іммобілізованою (*пов'язаною*) у петлях структур. З збільшенням зовнішнього тиску структури руйнуються, розчинник звільняється, в'язкість зменшується. Якщо структура виявляється повністю зруйнованою, розчини ВМС підпорядковуються законам Ньютона та Пуазейля. Збільшення в'язкості розчину ВМС пов'язане зі зміною концентрації ВМС у розчині і характеризується питомою в'язкістю:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta_p - \eta_0}{\eta_0}, \quad (17.10)$$

де  $\eta_p$  – в'язкість розчину ВМС,  $\eta_0$  – в'язкість чистого розчинника.

Штаудінгер встановив залежність питомої в'язкості від відносної молекулярної маси полімеру:

$$\eta_{\text{пит}} = K \cdot M \cdot c, \quad (17.11)$$

де  $K$  – константа, що характеризує полімер-гомологічний ряд ВМС;  $c$  – масова концентрація речовини у розчині ( $\text{г/см}^3$ );  $M$  – відносна молекулярна маса ВМС.

Рівняння Штаудінгера можна уявити як

$$\frac{\eta_{\text{пит}}}{c} = K \cdot M, \quad (17.12)$$

Величина  $\eta_{\text{пит}}/c$  отримала назву *наведеної в'язкості*.

Межа значення наведеної в'язкості  $\eta_{\text{пит}}/c$  за  $c \rightarrow 0$  відображає гідродинамічний опір руху молекул полімеру та називається *характеристичної в'язкістю*  $[\eta]$ .

У разі збільшення довжини макромолекули та її гнучкості характеристична в'язкість розчину ВМС описується рівнянням:

$$[\eta] = K \cdot M \cdot \alpha, \quad (17.13)$$

$\alpha$  – величина, що враховує гнучкість макромолекул;  $\alpha = 0,5$  (якщо форма макромолекул близька до сферичної),  $\alpha = 1$  (для жорстких, витягнутих у вигляді палички макромолекул).

Аномалії в'язкості ВМС можуть бути викликані низкою причин; основними з них є:

- 1) структуроутворення – процес агрегування частинок розчинів ВМС, що супроводжується утворенням просторових легкоруйнівних структур;
- 2) зміна орієнтації в потоці частинок подовженої форми та макромолекул зі збільшенням градієнта швидкості;
- 3) деформація клубків макромолекул полімеру.

### Контрольні запитання

1. Чому розчини ВМС є об'єктом вивчення колоїдної хімії?
2. Порівняйте властивості ліофобних колоїдних систем і розчинів ВМС.
3. Які способи вираження молекулярної маси полімерів вам відомі?
4. Які специфічні властивості полімерів Вам відомі?
5. Охарактеризуйте залежність деформації від температури для лінійного полімеру.
6. Опишіть сутність пластифікації полімерів.
7. Опишіть набухання полімерів.
8. Охарактеризуйте послідовні етапи набухання ВМС.
9. Охарактеризуйте вплив різних факторів на ступінь набухання.
10. Дайте загальну характеристику білків.
11. Чому білки називають поліамфолітами?
12. Поясніть, чому в'язкість білків залежить від рН середовища.
13. Поясніть що таке ізоелектрична точка білка та які методи визначення ізоелектричної точки (ІЕТ) білків вам відомі?
14. Поясніть аномалії в'язкості розчинів ВМС.



## ЛІТЕРАТУРА

1. Дисперсні системи і поверхневі явища. Колоїдна хімія. Навчальний посібник. / Г.Г. Михайленко, Д.В. Миронов. – Одеса.:– “Екологія”. – 2005.– 168 с.
2. Кожухар, В. Я. Поверхневі явища та дисперсні системи : навч. посібник / В. Я. Кожухар, І. І. Усатюк, Г. М. Гордійчук ; Держ. ун-т "Одес. політехніка". - Одеса, 2021. - 162 с. Режим доступу: <http://dspace.opu.ua/jspui/handle/123456789/11649>.
3. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М. та ін.; За ред. М.О. Мчедлова-Петросяна. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія дисперсних систем і поверхневих явищ: підручник для ВНЗ – Х.: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004.– 300 с.
4. Методичні вказівки до лабораторного практикуму з курсів «Поверхневі явища та дисперсні системи», «Біогеохімія», «Колоїдна хімія» /уклад. В. Я. Кожухар, С. Л. Савич, Л.В. Іванченко. – Одеса: ОНПУ, 2012. – 80 с.
5. Костржицький А.І. Калінков О.Ю., Тищенко В.Н., Берегова О.М. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник. К.: Центр учбової літератури, 2008.– 496 с.
6. Цветкова Л. Б. Колоїдна хімія: теорія і задачі: навч. посібник /Л. Б. Цветкова: – Л.: Магнолія – 2006, 2009. – 292 с.
7. Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни "Поверхневі явища та дисперсні системи" для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія / В.Я. Кожухар, Л.В. Іванченко, І.І. Усатюк. – Одеса: ОНПУ, 2017. – 59 с. (МВ08979 від 22.11.2017; № 5324 – РС – 2017).
8. Воловик Л.С., Ковалевська Є.І. та ін. Колоїдна хімія: підручник. – К. , 1999.– 238 с. Режим доступу: <https://my.zlibcdn2.com/book/3074853/b0ccf8>
9. Турчин П.Ф. Фізична та колоїдна хімія – Рівне: НУВГП, 2008.– 269 с. Режим доступу: <http://ep3.nuwm.edu.ua/10398/1/05-06-37.pdf>
10. Великонська Н.М., Надточій А.А. Поверхневі явища та дисперсні системи: Навчальний посібник. – Дніпро: НМетАУ, 2018. – 78 с. Режим доступу: [https://nmetau.edu.ua/file/velikonska\\_n.m.\\_navch.\\_posibnik\\_z\\_grifom\\_nmetau.povernevi\\_yavischa\\_ta\\_dispersni\\_sistemi.\\_2018.pdf](https://nmetau.edu.ua/file/velikonska_n.m._navch._posibnik_z_grifom_nmetau.povernevi_yavischa_ta_dispersni_sistemi._2018.pdf)

## ВІДЕО ІЗ YOU TUBE

1. Колоїдні розчини. Дисперсні системи. <https://www.youtube.com/watch?v=JR6qj6MuyLk&t=620s>
2. Колоїдна хімія. Лекція 1. Фізико-хімія поверхневих явищ. <https://www.youtube.com/watch?v=TW479qVKqWs>
3. Колоїдна хімія. Лекція 2. Фізико-хімія дисперсних систем <https://www.youtube.com/watch?v=2464nU136CU>
4. Колоїдна хімія. Лекція 3. Ліофобні і ліофільні дисперсні системи [https://www.youtube.com/watch?v=M5ezhYQUh\\_I](https://www.youtube.com/watch?v=M5ezhYQUh_I)
5. Адгезія, змочування та розтікання [https://www.youtube.com/watch?v=KNo\\_kkzqmGE](https://www.youtube.com/watch?v=KNo_kkzqmGE)
6. Одержання колоїдних розчинів <https://www.youtube.com/watch?v=4CKz5wwB2BQ>
7. Ефект Марангоні. <https://www.youtube.com/watch?v=gyQFXDUtVWM>
8. Оптичні властивості дисперсних систем <https://www.youtube.com/watch?v=pCrD2Zs9Ipg>