

Міністерство освіти і науки України
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Навчальний посібник

Затверджено на засіданні кафедри ТНРЕ
Протокол № 11, від 24.05.2021 р.

Одеса: ОП, 2021

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.

Автори: Кожухар В.Я., д.т.н., професор,
Усатюк Ю.М., к.х.н., доцент,
Гордійчук Г.М., к.х.н, доцент.

В. Я. Кожухар, І. І. Усатюк, Г. М. Гордійчук. Поверхневі явища та дисперсні системи : навч. посібник. В навчальному посібнику розглянуто питання теорії, практики одержання і застосування дисперсних систем; їхні фізико-хімічні, молекулярно-кінетичні, оптичні, електрокінетичні, сорбційні і реологічні властивості. Наведено загальні відомості про ВМС (ліюфільні колоїди). Навчальний посібник призначено для здобувачів вищої освіти усіх форм навчання за спеціальностями 161 – Хімічні технології та інженерія, 226 – Фармація, промислова фармація.

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1 Дисперсні системи, їхня класифікація, одержання, основні особливості....	12
1.1 Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності та за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища.....	12
1.2 Ліюфільні та ліюфобні колоїди.....	14
1.2.1 Енергетичні переходи на поверхневих явищах.....	15
1.3 Основні особливості колоїдних станів.....	16
1.3.1 Основні особливості дисперсних станів	16
1.3.2 Питома поверхня дисперсних часток.....	18
2 Методи одержання дисперсних систем Та їхнє очищення.....	20
2.1 Метод диспергування.....	20
2.1.1 Механічне диспергування	20
2.1.2 Електричне диспергування.....	21
2.1.3 Акустичне диспергування	22
2.1.4 Хімічне диспергування або пептизація	22
2.2 Конденсаційний метод одержання дисперсних систем.	24
2.2.1 Фізична конденсація – утворення туману, хмар тощо	24
2.2.2 Хімічна конденсація (хімічний синтез).....	24
2.3 Діаліз та електродіаліз	27
3 Молекулярно-кінетичні властивості високодисперсних систем.....	29
3.1 Природа МКВ у дисперсних системах.....	29
3.2 Осмотичний тиск, осмометри	31
3.3 Особливості осмотичного тиску дисперсних систем	34
3.4 Дифузія. Рівняння Ейнштейна – Смолуховського	36

3.5	Ультрамiкроскопiя, ультрамiкроскоп, конденсор темного поля.....	40
3.6	Гiпсометричний закон Лапласа та його застосування у високодисперсних системах. Седиментацiйна стiйкiсть.	43
3.7	Седиментацiя у дисперсних системах.....	45
3.8	Седиментацiйний аналіз колоїдних систем. Ультрацентрифуги	49
4	Оптичні властивостi високодисперсних систем	51
4.1	Природа оптичних властивостей ВДС. Опалесценцiя	51
4.2	Теорiя свiтлорозсiювання Релея	53
4.3	Нефелометрiя та фотометрiя	56
4.4	Турбодiметрiя.....	59
4.5	Анiзотропiя та подвiйна променезаломлюванiсть	61
5	Електрокінетичні властивостi дисперсних систем. Коагуляцiя.....	68
5.1	Електрокінетичні властивостi дисперсних систем. Електрокінетичні явища в дисперсних системах	68
5.2	Сучасні уявлення про подвiйний електричний шар i ζ -потенцiал, його властивостi i розрахунок. Ізоелектричний стан	70
5.3	Стисла iсторiя розвитку уявлень про подвiйний електричний шар.....	73
5.4	Електрофорез i електроосмос.....	75
5.4.1	Методи вивчення електрофорезу i електроосмосу	75
5.4.2	Значення електрофорезу i електроосмосу	78
5.4.3	Загальні висновки з дослiдного вивчення електрофорезу та електроосмосу.....	79
6	Коагуляцiя i стабiлізацiя колоїдних систем	81
6.1	Основні поняття про коагуляцiю. Загальні правила електролітичної коагуляцiї.....	81
6.2	Стабiлізацiя колоїдних систем. Кiнетика коагуляцiї за Смолуховським.....	83
6.3	Рiвняння швидкостi коагуляцiї	86
6.4	Основи теорiї швидкої коагуляцiї Смолуховського	87
7	Поверхневі явища. Термодинамiка i будова поверхневого шару. Змочування поверхнi. Адгезiя i когезiя	88
7.1	Поверхневі явища. Поверхневий натяг. Поверхнево активні речовини (ПАР). Термодинамiка поверхневого натягу.....	88
7.1.1	Природа i властивостi поверхневого натягу ПАР.....	88
7.1.2	Термодинамiка поверхневого натягу	93
7.2	Методи вимiрювання поверхневого натягу.....	94
7.3	Явища змочування поверхнi. Гiдробобiзацiя i гiдробiлізацiя. Адгезiя i когезiя	97
7.3.1	Явища змочування. Види змочування. Крайовий кут змочування. Якісна i кiлькісна оцiнка змочування (вимiрювання крайового кута змочування).....	97
7.3.2	Гiдробобні та гiдробiльні тверді тiла. Процеси гiдробобiзацiї та гiдробiлізацiї, їхнє використання. Флотацiя. Закон Юнга.....	98
7.3.3	Когезiя i адгезiя. Рiвняння Дюпре. Коефiцiєнт розтiкання	101
7.4	Теплота змочування. Ефект Марангонi	104
8	Сорбцiя. Сорбцiйні процеси. Адсорбцiя. Адсорбцiйна рiвновага	106

8.1 Сорбційні процеси. Адсорбція. Основні ознаки адсорбції. Гіббсівська адсорбція.....	106
8.1.1 Рівняння ізотерми Гіббсівської адсорбції.....	107
8.1.2 Метод пошуку величини Гіббсівської адсорбції за експериментальними даними $\sigma = f(C)$ при $T = \text{const}$	109
8.2 Адсорбція газів і парів на однорідній поверхні. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра.....	111
8.3 Адсорбція на гладкому твердому адсорбенті. Теорія мономолекулярного адсорбційного шару Ленгмюра. Рівняння Шишковського. Питома капілярна постійна. Метод пошуку.....	112
8.4 Основне і частинне рівняння Ленгмюра. Аналіз основного рівняння. Ізотерми адсорбції Ленгмюра. Кінетика адсорбції Ленгмюра.....	114
8.5 Адсорбція з розбавлених розчинів на однорідній поверхні. Полімолекулярна адсорбція. Адсорбція електролітів.....	119
8.5.1 Адсорбція з розбавлених розчинів на однорідній поверхні. Рівняння Генрі.....	119
8.5.2 Полімолекулярна адсорбція. Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ (Брунауер, Еммет, Теллер). Ізотерми адсорбції БЕТ.....	120
8.6 Адсорбція електролітів.....	125
8.7 Адсорбція на реальних пористих адсорбентах.....	127
8.7.1 Пористі тіла, порошки, їхні кількісні характеристики. Класифікація пор за Дубініним. Методи отримання пористих тіл.....	127
8.7.2 Теорія капілярної конденсації.....	129
9 Структурно-механічні властивості дисперсних систем.....	135
9.1 Основні поняття та ідеальні закони реології.....	135
9.2 В'язкість рідких агрегативно-стійких систем.....	136
9.3 Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями.....	139
9.4 Реологічні властивості дисперсних систем. Міцність та утворення структур в деяких рідких та твердих тілах.....	140
10 Ліофільні колоїди. Загальні відомості про ліофільні колоїди та їхні властивості.....	145
10.1 Основні відмітні ознаки ліофільних колоїдів.....	145
10.2 Класифікація ВМС за складом ланцюга макромолекул. Форма існування макромолекул.....	146
10.3 Методи отримання ВМС і визначення їхньої молекулярної маси.....	148
10.4 Форма існування макромолекул в розчинах. Еластичність та пластичність.....	150
10.5 Механічні властивості ВМС.....	153
10.6 Набухання і розчинення ВМС.....	155
10.7 Міра і швидкість набухання.....	157
10.8 Термодинаміка розчинення високомолекулярних речовин.....	160
Література.....	162

ВСТУП

Мета та задачі науки "Дисперсні системи і поверхневі явища".
Дисперсні системи і поверхневі явища вивчаються, як це визначив ще в 30-х рр. ХХ ст. проф. Н. П. Песков, зав. кафедри колоїдної хімії МХТІ ім. Д. І. Менделєєва, наукою – "колоїдна хімія". Акад. П. А. Ребіндер трохи розширив це формулювання, представивши колоїдну хімію як фізичну хімію дисперсних систем та поверхневих явищ.

Таким чином, колоїдна хімія вивчає особливі гетерогенні системи, сильно роздрібнені (мікрогетерогенні), і поверхневі явища в них. Ці системи значно поширені в природі: ґрунт, тумани, хмари, клеї, лаки, фарби, пасти, мазі, суспендовані добрива, будівельні матеріали (вапняні та глинисті розчини, бетони та ін.), деякі харчові продукти (креми, холодці, йогурти, кетчупи, майонези та ін.), пористі матеріали (шлаки, пемзи, пінопласти, поролони, каталізатори та ін.), різні аерозолі (в тому числі зварювальний аерозоль), механічні суспензії, мийні засоби, ПАРи та багато інших – і тому мають велике значення в техніці й побуті. Колоїдна хімія вивчає двофазні й багатofазні системи, в яких одна з фаз знаходиться у високодисперсному (роздробленому стані). У таких системах розрізняють дисперсну фазу (роздроблена речовина) і суцільне дисперсійне середовище, в якому розміщена дисперсна фаза. Ці дрібні частки називають дисперсними частками взагалі і колоїдними кон-кретно для колоїдних систем. Дисперсійне середовище – це рідина, газ чи пористі тверді тіла, в яких часточки розподілені. Важливою характеристикою дисперсних систем є величина, що називається ступенем дисперсності, позначається через D і розраховується $D = 1/a$ [см⁻¹], де a – розмір дисперсних часток (дисперсність системи), іншими словами ступінь дисперсності – це кількість часток, які можна було укласти впритул на відрізьку 1 см.

Різноманітність властивостей колоїдних систем обумовлена такими факторами:

- хімічним складом компонентів складових системи;
- агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища;
- величиною часток (дисперсністю);
- молекулярними силами в поверхневих шарах системи;
- характерними властивостями і будовою цих часток.

Високий ступінь дисперсності, характерний для колоїдних систем, обумовлює наявність в них броунівського руху, що в свою чергу є причиною присутності в них механічних властивостей, характерних для молекулярно-іонних систем: дифузії, осмотичного тиску, флуктуації, гіпсометричного розподілу. Мікрогетерогенність – причина наявності оптичних, електрокінетичних, а головне – поверхневих адсорбційних, а також реологічних властивостей: в'язкість, пружність, пластичність, тиксотропія і реопексія, міцність та ін. Для зручності розрахунків частки найчастіше приймають форму кулі,

хоча в дійсності вони можуть бути різноманітнішими як за формою, так і за розмірами, тобто полідисперсними. Одержати монодисперсну систему можна тільки за спеціальними методами. Наприклад, за допомогою молекулярних сит.

Сучасна теорія будови колоїдних часток виходить з того, що частки являють собою високоорганізовані дискретні утворення – міцели. Тому теорія називається міцелярною.

З викладеного випливає, що:

1) колоїдна хімія завдяки величезній кількості об'єктів і явищ, нею досліджуваних, є загальнонауковою дисципліною. Вона охоплює всі галузі знань, яким приходиться мати справи з матеріалами та речовинами;

2) як наука про дисперсні системи і поверхневі явища колоїдна хімія є також теоретичною основою одержання нових матеріалів із заданими властивостями. Кераміка, сплави, сорбенти, каталізатори, мастильні і лакофарбові матеріали, цементи, порошок, мийні засоби, харчові продукти, суспендовані добрива, лікарські речовини та ін. – це матеріали, основні властивості яких визначаються ступенем дисперсності, природою поверхні, закономірністю структуроутворення, тобто тими властивостями, що і вивчаються колоїдною хімією.

Таким чином, практично всі речовини і матеріали, з якими доводиться зустрічатися в нашому житті, є об'єктами колоїдної хімії. Тому можна стверджувати, що гетерогенно-дисперсний стан – універсальний.

Стисла історія розвитку науки "Колоїдна хімія". Колоїдна хімія (КХ) порівняно молода наука XIX – XX ст., але коріння її сягають в глибоку далечінь. Так, стародавні римляни, китайці, індуси, єгиптяни, греки застосовували колоїдні процеси при приготуванні їжі, дубленні шкір, фарбуванні тканини, сквашуванні молока, виготовленні клеїв тощо, природно не підозрюючи, що це за процеси.

Середньовічні алхіміки в пошуках "чарівного каменя флогістону" знайшли секрет одержання кольорових розчинів золота та срібла і вміли переводити ці метали у колоїдний стан. Однак аж до середини XIX ст. вивчення та розуміння колоїдів, особливо органічного походження, просунулося мало, тим часом як інші природничі науки розвивалися дуже бурхливо. Пояснюється це, з одного боку, складністю колоїдних систем, а з іншого, – пануючими на той час ідеалістичними і вульгарно-механічними поглядами на складні явища природи, як-от учення про "життєву силу". 1752 р. М. В. Ломоносов використовував для одержання кольорового скла колоїдні розчини золота і заснував виробництво такого скла для мозаїки. Його відоме кольорове скло по суті ніщо інше, як тверді колоїди. 1791 р. Ловиц відкрив адсорбцію з розчинів на твердому адсорбенті. 1808 р. проф. М. У. Рейс відкрив явище електрофорезу та електроосмосу. 1846 р. італійський вчений-хімік Сельми ввів поняття псевдорозчину, або помилкового розчину (зараз золю) та істинного розчину, які збереглися до нашого часу. Він дослідним шляхом довів, що утворення псевдорозчину на

відміну від істинних не може відбуватися мимовільно, а вимагає витрати енергії.

Фарадей 1857 р. відкрив явище, що одержало назву "ефекту Фарадея", за принципом якого пізніше був створений ультрамікроскоп. Початком класичного періоду в розвитку КХ вважають появу робіт англійського хіміка Грема (1861 р.), якого визнають батьком КХ. Грем розробив ряд методів готування колоїдних розчинів, а також метод їхнього очищення (діаліз), запропонував перший діалізатор. Крім того, Грем увів всю колоїдно-хімічну термінологію, що без істотних змін збереглася до нашого часу. Всі речовини Грем розділив на колоїди (від грецького слова "клей") і кристалоїди. За Гремом кристалоїди – це речовини, які добре дифундують, проникають скрізь мембрани, дають кристалічні осадки. Колоїди ж не дифундують, не проникають скрізь мембрани, здатні кристалізуватися з розчинів і давати аморфні осадки або перетворюватися на холодець або гель. Такі системи Грем вперше назвав золями, що означає "колоїдні розчини". Таким чином, термін "колоїди" вперше одержали ліофільні золі – високомолекулярні сполуки (ВМС), що було помилково, і з'явилося першим протиріччям у розвитку навчання про колоїди, тому що виділяло їх як особливий вид речовин, принципово відмінний від інших. У 60-х рр. XIX ст. професор Київського університету О. Г. Борщов незалежно від Грема дав правильне визначення золю та колоїдної частки. Він дійшов висновку, що швидкість дифузії залежить від розміру часток, обернено пропорційна їм, а отже, дифузія повинна виявлятися й у золів. Він же вперше охарактеризував золі як гетерогенні системи, на відміну від істинних – однофазних. Борщов стверджував, що колоїдні системи можуть мати і кристалічну будову, що пізніше підтвердилося рентгенографічно. Він же зазначив можливість переходу колоїдів у кристалоїди і, навпаки, те, що між ними існує діалектична єдність. Д. І. Менделєєв у 90-х рр. XIX ст. висловив думку про те, що майже всі тіла за певних умов можуть знаходитися в колоїдному стані. Пізніше Веймарном це було доказано експериментально.

Веймарн показав, що навіть такі типові (за Гремом) кристалоїди як NaCl, CaCl₂ та інші в органічних розчинниках переходять в колоїди. Їм було переведено у колоїдний стан більше ніж 200 речовин, що у звичайних умовах існують у кристалічному виді. Відоме положення Веймарна говорить: "Не можна говорити про колоїди, як про особливий клас речовин, принципово відмінний від класу кристалоїдів, а можна говорити лише про колоїдний стан як стан загальний і можливий для будь-яких речовин і обумовлений деякими межами їхнього високого ступеня дисперсності". Це положення Веймарна остаточно спростувало уявлення Грема про дві категорії речовин. Положення Веймарна легко підтверджується дослідним шляхом: так, наприклад, розчин NaCl у воді – кристалоїд, а розчин NaCl у бензолі – золь. Танін у воді – золь, а з етиловим спиртом – істинний розчин та ін. Важливе значення для розвитку КХ мало відкриття на початку XIX ст. броунівського руху. Стійкість колоїдних систем стосовно коагуляції пояснили наявністю на

поверхні часток дисперсної фази однойменних електричних зарядів. Одночасно було доведено, що на стійкість золів впливає стабілізатор – електроліти.

Всі ці відкриття заклали основи розробленої Фрейндліхом, Дюкло, Паулі, Каргіним міцелярної теорії будови частини золів, за якою міцела – нова, більш високоорганізована, дискретна одиниця речовини. Поштовхом до появи міцелярної теорії послужило навчання про поверхневі та адсорбційні явища, термодинаміку яких розробив Гіббс. Пізніше це навчання стосовно колоїдних систем було розвинено Фрейндліхом та Ленгмюром. У 1906-1908 рр. КХ одержала подальший розвиток і з теоретичної сторони. Смолуховський та Ейнштейн розробили теорію броунівського руху і дифузії у колоїдних системах, а пізніше ними же були розроблені теорії коагуляції в золях і в'язкості. Теорія броунівського руху була експериментально підтверджена Перреном, Светбергом та Ільїним. Вони ж розробили ряд оригінальних приладів та механізмів для дослідження в галузі КХ. Початок важливого розділу КХ – колоїдній механіці, що вивчає структурно-механічні (реологічні) властивості колоїдних систем поклав П. А. Шведов (1889 р.).

А. В. Думанський вивчав в'язкість колоїдних систем, з'ясував умови їхньої стабілізації, а також їхні оптичні властивості. Теорію оптичних властивостей ВДС розробив англійський фізик Релей.

Гельмгольц, Перрен та Штерн розвили теорію електрокінетичних властивостей ВДС, зокрема теорію ДЕС, яку 1924 р. опублікував акад. Штерн. Вона в основі своїй залишається непорушною до наших днів.

Значний внесок у розвиток уявлень про властивості колоїдних систем та розчинів ВМС внесли П. А. Ребіндер, В. А. Каргін, Б. В. Дерягін, І. І. Жуков, Н. П. Песков, С. С. Воюцький, А. В. Думанський, Б. А. Догадкін, Ю. Г. Фролов, Є. Д. Щукін, Д. А. Фрідріхсберг та інші російські та українські вчені.

Значення колоїдної хімії. Колоїдна хімія завдяки величезній кількості об'єктів та явищ, що вона вивчає, має загальнонауковий характер.

Вона охоплює всі галузі знань, яким доводиться мати справу з матеріалами та речовинами.

Дуже велику роль КХ відіграє в хімічній технології. Такі процеси як конденсація, брикетування, здрібнювання, гранулювання, фільтрація, згущення, суспендування та багато інших, які відбуваються так, що велику роль в них відіграють такі явища, як капілярність, змочуваність, адсорбція, седиментація, коагуляція та ін., які розглядаються в курсі колоїдної хімії.

Практично у всіх галузях так чи інакше використовують колоїдні процеси або колоїдні методи.

Нижче наведені деякі приклади застосування методів та процесів колоїдної хімії.

1. Х і м і я – одержання високоякісного суперфосфату без складського дозування, суспендованих добрив за рахунок тонкого диспергування вихідної сировини; адсорбентів та каталізаторів; деяких пористих матеріалів шляхом коагуляції та інших цінних продуктів із

наступним їхнім діалізом (каоліну у виробництві порцеляни); очищення газових викидів та стічних вод деяких виробництв і т. д.

2. **М е д и ц и н а** – одержання різних ліків та препаратів для їхнього готування (фармакологія); пасти, креми, мазі, пластирі, лікування електрофорезом.

3. **Е к о л о г і я** – очищення атмосферного повітря від пилу спеціальними електрофільтрами і за допомогою дисперсного сорбенту; очищення стічних вод крізь систему дисперсних фільтрів (пісок, глина) і тонке очищення з використанням пористих матеріалів. Запобігання гниттю дерев'яних матеріалів шляхом електроосмосу; адсорбційне очищення з використанням пористих матеріалів та ін. Доречно відзначити, що деякі тверді аерозолі є фізичними забруднювачами атмосферного повітря (наприклад, побутові пили, пили будівельних підприємств, деревообробних виробництв і виробництв червоних пігментів, зварювальний аерозоль та ін.), а пилогазові викиди хімічних підприємств і особливо підприємств з виробництва мінеральних добрив – суперфосфату, амофосу, складних комплексних добрив і радіоактивні пили – наносять, крім того, істотну шкоду здоров'ю живих організмів (людей, тварин та ін.). Такі викиди піддають мокрому абсорбційному очищенню в спеціальній апаратурі, оснащених відповідними пристроями (наприклад, тарілками, насадками, розпилювачами тощо), що сприяють збільшенню поверхні контакту фаз (пилогазова система – рідина). Значний ефект досягнуто при оснащенні порожніх розпилюючих апаратів (ПРА) так званими форсунками з двома введеннями (ФсДВ), які розроблені авторами й забезпечують високу дисперсність розпилу рідкого сорбенту і рівномірне заповнення смолоскипа. Названі ПРА оснащені високопродуктивними ФсДВ, успішно працюють на Сумському ВО "Хімпром", Кримському ВО "Титан", інших підприємствах України і Росії, забезпечуючи санітарні норми на викиди.

4. **М е т а л у р г і я** – порошкова металургія; збагачення руд шляхом водяної та масляної флотації. При цьому порода гідрофільна змочується й осідає, гідрофільність її збільшується проведенням флотації; масляна флотація збільшує гідрофобність руди.

5. **С і л ь с ь к е г о с п о д а р с т в о** – оранка землі, яка сама по собі є дисперсною системою, плугом з використанням ефекту електроосмосу; різання цегли; масло й інші в'язкі матеріали (підсмоктування вологи); знищення шкідників шляхом їхньої обробки різними інсектофунгіцидами, дефоліантами та іншими суспензіями, приготовленими на основі використання спеціальних речовин, у тому числі обприскування рослин з літаків або зі спеціальних машин тощо.

6. **П о б у т** – миття рук, прання білизни, миття посуду та іншого кухонного та побутового інвентарю й устаткування з використанням ПАР, тобто шляхом реалізації процесів гідрофілізації (переводом поверхні, що не змочується, у змочувану поверхню).

7. **Х р о м а т о г р а ф і я** – аналіз багатоконпонентних сумішей (систем).

8. З б е р і г а н н я м а т е р і а л і в і промислових споруд шляхом їхнього висушування за допомогою електроосмосу, сушіння торфу, просочення шпал та інших дерев'яних виробів інсектофунгіцидами, у перспективі – намівання гребель.

9. О п р і с н е н н я м о р с ь к о ї в о д и і солоних вод інших джерел, у тому числі підземних з використанням іонообмінних матеріалів.

10. Б у д і в е л ь н а і н д у с т р і я – різання цегли дротом з підсмоктуванням вологи з глини; одержання вапняних розчинів для побілки; в'язких будівельних розчинів для штукатурки і кладки цегли; бетонів різних марок і призначень та інших сполучних розчинів.

11. К о с м о н а в т и к а – готування спеціалізованої їжі типу паст і кремів у тубах (усе це високодисперсні системи).

12. Т е к с т и л ь н а п р о м и с л o в і с т ь – одержання непромокальних тканин шляхом гідрофобізації і, навпаки, фарбування тканин шляхом гідрофілізації, готування якісних барвників.

13. Х а р ч o в а п р o м и c л o в і c т ь – креми, йогурти, пасти, майонези, морозиво, кетчупи, холодці (синерезис), борошно високого помелу високої дисперсності і багато інших товарів – це є ніщо інше як дисперсні системи.

14. Ш к і р я н а с п р а в а – дубіння шкір і їхнє фарбування.

15. В и р o б н и ц т в o б а р в н и к і в і л a к і в – фарби, лаки, клеї, туш, чорнило і багато чого іншого – дисперсні системи.

16. Р а д і o - і е л e к т р o т e x н і к a – покриття катодів ламп і інших металевих виробів (наприклад, спіралей електронагрівальних приладів) ізоляційними матеріалами, наприклад, латексом, суспензією каучуку, – методом електрофорезу.

17. Т и п o г р a ф с ь к a с п р a в a – нанесення тексту за допомогою кліше на папір – процесом гідрофілізації.

Методи дослідження. Основний метод дослідження – експериментальний. При цьому широко використовуються інші методи: ультрамікроскопія, осмометрія, седиментометрія, діаліз, фотометрія, нефелометрія, турбодиметрія та ін. Сутність цих методів, приладове їхнє оснащення і способи реалізації досить повно відбиті у відповідних розділах тексту.

Для теоретичного осмислювання експериментального матеріалу колоїдна хімія, крім власних, використовує методи теоретичної фізики, математики, фізичної хімії тощо.

Наведеними в розділі відомостями про значення КХ було показано, що зараз справді немає будь-якої самостійної галузі, в якій ця наука і результати її досліджень не знайшли б застосування, тому є зайвим широко описувати методи таких досліджень. Наведена коротка характеристика лише деяких з них, що потребують спеціальної підготовки, а саме:

- ультрамікроскопія, з використанням потокового ультрамікроскопа, що дозволяє фіксувати в часі частки розміром до 3 нм, які проходять у полі зору мікроскопа при спостереженні поточного дисперсійного середовища;
- електронна мікроскопія з використанням електронного мікроскопа, що дозволяє спостерігати не відблиски (як в ультрамікроскопі), а безпосередньо частки, і відповідно оцінювати їхні розміри і навіть форму;
- анізотропія – оптичні дослідження колоїдних розчинів з несферичними частками, за результатами яких одержують відомості як про розміри часток, так і про їхню форму;
- адсорбційна азеотропія – результати таких досліджень дозволяють враховувати зміни загального рівняння ізотерми адсорбції залежно від складу розчину;
- разом з біогеохіміками дослідження, пошук і мікробіологічне вилучення металів з бідних руд, а в ряді випадків – реалізація мікробіологічного очищення стічних вод, засновані на здатності деяких мікроорганізмів поглинати значні кількості відповідних хімічних елементів (наприклад, спороутворюючі бактерії);
- механохімія полімерів – процеси хімічних змін, що виникають у полімерах після механічних впливів, яким їх піддають. Як результат – матеріал набуває нових властивостей, що дозволяють у більш сприятливих умовах здійснювати технологічну переробку, і врешті – решт підвищити довговічність таких матеріалів у процесі їхньої експлуатації;
- дослідження в галузі поліпшення механічних властивостей полімерів шляхом застосування спеціальних речовин-пластифікаторів. У результаті полімер стає більш еластичним, розширюється область температур, в якій полімер зберігає свої еластичні властивості, підвищується його морозостійкість;
- рентгенівський метод – застосовується для дослідження внутрішньої структури дисперсних часток (характер упакування молекул, кристалічність та ін.). Такі можливості методу визначаються малою довжиною хвилі рентгенівського випромінювання порівняно з розмірами часток;
- абсорбціометрія – метод, заснований на вимірі каламутності по зменшенню інтенсивності світла, що пройшло через досліджувану дисперсну систему або розчин ВМС.

1 ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ, ЇХНЯ КЛАСИФІКАЦІЯ, ОДЕРЖАННЯ, ОСНОВНІ ОСОБЛИВОСТІ

1.1 Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності та за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища

Як вже було визначено, дисперсні системи – це особливі гетерогенні системи, сильно роздрібнені, що відрізняються наявністю в них реальної поверхні поділу фаз і малими розмірами часток – часток мікрона. У них розрізняють дисперсійне середовище – суцільне неперервне (гази, розчинники, деякі пористі тверді тіла та ін.) і дисперсну фазу переривчасту. Це частки дисперсні, розподілені в середовищі. Розміри їх (a) від $a = 10^{-4}$ до 10^{-7} см, тобто від 1 мкм до 1 нм.

За ступенем дисперсності усі мікродисперсні системи розподілені на три групи (табл. 1.1):

- грубодисперсні, які у свою чергу підрозділяються на мікродисперсні та тонкодисперсні системи;
- колоїдно-дисперсні (дисперсоїди);
- молекулярно- чи іонно-дисперсні системи (дисперсіди).

Фізичною хімією найбільш вивчені істинні розчини, грубодисперсні системи та колоїдні розчини фундаментально вивчаються колоїдною хімією і частково біогеохімією, особливо ґрунти, глини, суспензії, забруднені водойми і ділянки атмосфери та ін. Всі чотири групи зв'язані між собою взаємними переходами, тобто між усіма системами в природі існує діалектична єдність. Шляхом послідовного диспергування грубодисперсні системи переводять у тонкодисперсні і потім у колоїдні системи, а конденсацією (зворотний процес) безпосередньо з молекулярних розчинів одержують колоїди. За кінетичними властивостями наведені дисперсні системи це:

- вільнодисперсні – системи з газовим або рідким дисперсійним середовищем (рухливе середовище);
- зв'язнодисперсні – до них належать системи з твердим дисперсійним середовищем.

За пропозицією М. М. Дубініна зв'язнодисперсні системи (зокрема пористі тіла) поділяють на:

- мікропористі з розмірами пор до 2 нм ($p_n < 2$ нм);
- перехідно-пористі, p_n від 2 до 200 нм;
- макропористі, $p_n > 200$ нм.

У загальному випадку високодисперсні системи називають золями (від латинського слова solution – розчин).

За характером дисперсійного середовища розрізняють: гідрозолі – дисперсійне середовище вода; органозолі – дисперсійне середовище різні

органічні розчинники, наприклад: середовище спирт – алкозолі, ефір – етерозолі та ін.

Таблиця 1.1

Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності

№ п/п	Група	Ступінь дисперсності D, [см ⁻¹]	Розмір часток a, [см ⁻¹]	Характеристика дисперсних часток
Грубодисперсні системи	1	D < 10 ⁴	a > 10 ⁻⁴	Помітно осідають, швидко розпадаються на шари. Уловлюється грубими фільтрами. Спостерігаються в найпростіші оптичні засоби, мікроскопи
	1'	D < 10 ⁵	a > 10 ⁻⁵	Не проходять через тонкі паперові фільтри; порівняно швидко осідають або спливають; не діалізують і не дифундують. Помітні в звичайні мікроскопи зі збільшенням у 400 разів
2	Колоїдно-дисперсні системи – вискодисперсні (дисперсоїди) – колоїдні розчини як неорганічних, так і органічних речовин, у тому числі високомолекулярні речовини (ліофільні колоїди)	10 ⁵ – 10 ⁷	10 ⁻⁵ –10 ⁻⁷	Проходять через самі тонкі фільтри, але уловлюються ультрафільтрами, помітно не осідають; слабо дифундують і дуже слабо діалізують (тобто практично не проходять через напівпрохідні перегородки – мембрани). Непомітні у звичайний мікроскоп, але виявляються за допомогою ультрамікроскопа; мають помітний осмотичний тиск

3	Молекулярно- та іонно-дисперсні системи (дисперсії) – істинні розчини	$D > 10^7$	$a < 10^{-7}$	Проходять через будь-які фільтри, не осідають, добре діалізують і дифундують, мають значний осмотичний тиск. Помітні в електронному мікроскопі або іонному проекторі акад. НАН України Козакова
---	---	------------	---------------	--

1.2 Ліофільні та ліофобні колоїди

За міжфазовою взаємодією дисперсні системи (за Фрейндрліхом) поділяють так.

Ліофільні – частки дисперсної фази активно взаємодіють із дисперсійним середовищем, утворюються мимовільно (без витрати зовнішньої енергії), для них: $\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0$ і $\Delta G = \Delta F + P\Delta V < 0$ (ΔF і $\Delta G < 0$), тобто вони добре гідратовані або сольватовані, утворюються з утворення гідратних (розчинник – вода) або сольватних оболонок (органічні розчинники), мають гарну стійкість, за Фрідріхсбергом та Щукіним (Ленінградська школа КХ) їх називають молекулярними колоїдами. За акад. Каргіним (Московська школа КХ) їх називають високомолекулярними сполуками (ВМС) – це білки, крохмаль, каучук, клей та ін., тобто полімерні матеріали. За рядом властивостей вони подібні до колоїдних систем:

- не проходять крізь напівпрохідні перегородки;
- виявляють явище конуса Фарадея-Тиндалля;
- швидкість дифузії така ж, як у колоїдних часток;
- розміри макромолекул, принаймні в одному вимірі, дорівнюють розмірам колоїдних часток.

Таблиця 1.2

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища (Вольфганг Оствальд)

Вільнодисперсні системи	Дисперсійне середовище	Дисперсна фаза	Познач.	Назва системи	Приклади
	Г	Г	Г/Г	Системи з флуктуаціями щільності	Атмосферні явища: полярні сніга, райдуги, міражі тощо
	Г	Р	Г/Р	Аерозолі	Туман, хмари
	Г	Тт	Г/Тт.	Аерозолі	Пилука, дим, дезодоранти


	Р	Г	Р/Г	Газові емульсії	Мильні піни, кисневі коктейлі, газовані напої, керовані рідини
	Р	Р	Р/Р	Рідкі емульсії	Молоко, рідкі мастила тощо
	Р	Т _т	Р/Т _т	Суспензії, кол. розчини	Будівельні розчини, суміші у природних водах, колоїдні розчини металів тощо
Зв'язнодисперсні системи	Т _т	Г	Т _т /Г	Пористі тверді тіла (тверді піни)	Пемза, актив. вугілля, силікагелі, алюмогелі, ксерогелі, ґрунт, шлаки
	Т	Р	Т _т /Р	Тверді емульсії	Високотемпературні мастила (на основі графіту), пасти тощо
	Т _т	Т _т	Т _т /Т _т	Тверді розчини, сплави	Мінерали, кольорове скло, магми, самоцвіти, дорогоцінні камені тощо

Ліофобні – це дисперсні системи, частки яких складаються із неорганічних речовин, вони погано гідратуються та сольватуються, тобто не вступають у взаємодію з молекулами розчинника. Утворюються з витратою зовнішньої енергії, тобто для них ΔF і $\Delta G > 0$, це може бути механічна, акустична, хімічна, електрична енергія (будь-який вид енергії). Відповідно ліофобні золі малостійкі. Водночас одержання ліофобних золів може бути також реалізовано за рахунок інших процесів, що відбуваються в системах спонтанно (самовільно, за рахунок внутрішніх причин: саморухів, самоділення, самоконденсування), наприклад, хімічних.

Те, що ліофобні системи в ряді випадків також довгостроково зберігають свій стан (стійкість стосовно коагуляції), пояснюють тим, що вони, очевидно, знаходяться в метастабільному стані, тому потенційний бар'єр у них досить високий, що і забезпечує відштовхування часток одна від іншої при зустрічі (золь золота, виготовлений Фарадеєм, більше 100 років знаходився в одному з Лондонських музеїв, зберігаючи стійкість).

1.2.1 Енергетичні переходи на поверхневих явищах

Розглянемо ці переходи на прикладі об'єднаного II закону термодинаміки, який враховує поряд з іншими і зміну поверхневої енергії, що прийнято позначати як G_s .

$$dG = -s dT + V dp + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (1.1)$$


де G – енергія Гіббса; s – ентропія; T – температура; V – об’єм; p – тиск; σ – поверхневий натяг; S – площа поверхні поділу фаз; $\mu_i = \mu_0 + RT \lg a_i$ – хімічний потенціал; n_i – кількість молей i -го компонента, що бере участь у процесі; ϕ – електричний потенціал; q – заряд.

Рівняння (1.1) виражає зміну енергії Гіббса, що представлена алгебраїчною сумою змін видів енергій, які спостерігаються при відбуванні процесів, що супроводжуються поверхневими явищами.

Стрілки вказують на п’ять можливих перетворень поверхневої енергії:

- в енергію Гіббса;
- у теплоту;
- у механічну енергію (роботу розширення);
- у хімічну енергію;
- в електричну енергію,

тобто зміна поверхневої енергії супроводжується зміною всіх п’яťох перерахованих видів енергії.

1.3 Основні особливості колоїдних станів

1.3.1 Основні особливості дисперсних станів

1. Високий ступінь дисперсності визначає їхню кінетичну стійкість.
2. Мікрогетерогенність.

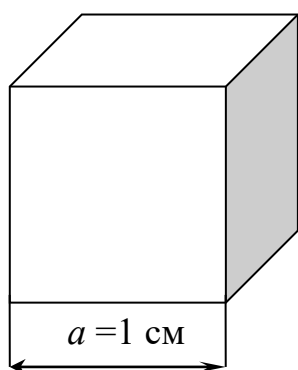
Мікрогетерогенність характеризується двома основними ознаками:

– розходженням властивостей в окремих областях простору, який займає система;

– існуванням реальних розвинених поверхонь поділу між цими окремими областями, тобто мікрогетерогенність визначає наявність у дисперсних систем розвинених поверхнево-активних властивостей.

Завдяки цим ознакам дисперсні системи володіють цілим рядом цікавих і важливих властивостей:

- поверхневих – вони є гарними адсорбентами;
- реологічних – серед них зустрічаються дуже в’язкі зразки (клеї, фарби, лаки та ін.);
- вони набухають (каучук в бензолі);



Р и с . 1.1

- самовільно зменшують свої розміри – гелі (явище синерезису);
- обводнюються (киплячий камінь типу пемзи, шлаки та ін.);
- можуть бути міцні, як метали, або крихкі, як скло,
- різні пластичні матеріали;
- виявляють цікаві оптичні та електрокінетичні властивості, мають значну поверхню поділу фаз та ін.

Простежимо за ростом поверхні поділу фаз на прикладі диспергування (дроблення) куба з ребром 1 см,

тобто з вихідною поверхнею $S_0 = 6 \text{ см}^2$. Досягнувши в ході дроблення розміру ребра куба $a_1 = 1 \text{ мм}$, одержимо $10 \cdot 10 \cdot 10 = 1000$ кубів (10^3 шт.), у кожного з яких 6 граней. Поверхня однієї грані дорівнює $0,1 \cdot 0,1 = 0,01 \text{ см}^2$, поверхня куба $S_1 = 0,01 \cdot 6 = 0,06 \text{ см}^2$, а їхня кількість $n = 1000$ шт., тобто $S_1 = 0,06 \cdot 1000 = 60 \text{ см}^2$.

Продовжуючи диспергування для кубів з ребром $a_2 = 0,1 \text{ мм}$, одержимо $S_2 = 0,01 \cdot 0,01 \cdot 6 \cdot 10^6 = 600 \text{ см}^2$ (де $n_2 = 10^6$ – кількість кубів з ребром $0,01 \text{ см}$ ($0,1 \text{ мм}$)). Для кубів з ребром $1 \text{ мкм} = 10^{-4} \text{ см}$, $S_3 = 10^{-4} \cdot 10^{-4} \cdot 6 \cdot 10^{12} = 6 \cdot 10^4 \text{ см}^2 = 6 \text{ м}^2$ (де $n_3 = 10^{12}$ – кількість кубів з ребром 10^{-4} см).

Нарешті досягнемо дробленням верхньої межі колоїдної області ступеня дисперсності, тобто отримані куби з ребром $a_4 = 1 \text{ мкм} = 1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см}$, відповідно $S_4 = 10^{-7} \cdot 10^{-7} \cdot 6 \cdot 10^{21} = 6 \cdot 10^7 \text{ см}^2$ (тут 10^{21} – кількість кубів n_4 з ребром $a_4 = 1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см}$) = 6000 м^2 .

При подальшому диспергуванні, тобто при $a = 10^{-8} \text{ см} = 0,1 \text{ нм} = 1 \text{ \AA}$ (одному ангстрему), поверхня поділу фаз зникає, тому що розміри часток дисперсійного середовища, тобто молекул, здобувають молекулярні (істинні) розчини. Цікаво підкреслити, що при переході (у ході диспергування) від кубів з розмірами a_1 до a_3 та від a_3 до a_4 їхня кількість збільшується на 10^9 шт.

Таким чином, при більш високому ступені дисперсності системи чим менше дисперсні частки, тим більше сумарна поверхня поділу фаз у такій системі та інтенсивніше в ній виявляються поверхнево-активні властивості, тобто такі системи є гарними адсорбентами. З іншого боку, гетерогенність таких систем є причиною їхньої термодинамічної нестійкості (агрегативної), тобто дисперсні частки, зустрічаючись, злипаються, створюючи більш великі, а вони, у свою чергу, зустрічаючись з подібними, злипаються, створюючи вже агрегати. Отже, система коагулює (випадає в осад), руйнується, що й є наслідком нестійкості системи. Це можна доказати, розглянувши рівняння для вільної поверхневої енергії F :

$$F = \sigma S, \quad (1.2)$$

де σ – поверхневий натяг, Н/м; S – поверхня поділу фаз, м^2 .

$$F = \frac{\text{Н}}{\text{м}} \text{м}^2 = \text{Н м} = \text{Джоуль}.$$

З погляду II закону термодинаміки будь-яка система прагне знайти таке положення, щоб її вільна енергія F була мінімальною (крапля води набуває форми кулі). У нашому випадку це можливо за деяких умов.

1. За рахунок зменшення S при $\sigma = \text{const}$, що і спостерігається в реальних умовах шляхом злиття дрібних часток з утворенням більш великих, має місце термодинамічна нестійкість, у результаті якої система коагулює, тобто такі системи агрегативно нестійкі. Водночас досвід показує, що деякі дисперсні системи (колоїдні розчини) здатні довгостроково у часі зберігати свою стійкість, тому їх вважають системами з відносною агрегативною стійкістю.

2. За рахунок зменшення σ при $S = \text{const}$. Це можливо, якщо на поверхні даних часток осідають частки інших речовин, так званих ПАР, здатних знижувати поверхневий натяг. Такі системи поверхнево активні, тому що їхні частки здатні адсорбувати на своїй поверхні інші речовини, здійснюючи процес адсорбції. З іншого боку тонкодисперсні та колоїдні системи є кінетично стійкими, тому що їхні частки настільки маленькі ($a < 1$ мкм), що здатні довгостроково залишатися в зваженому стані, роблячи броунівський рух (Броун відкрив цей рух, розглядаючи під мікроскопом поведінку квіткового пилку). Кінетична стійкість визначає наявність у них цілого ряду молекулярно-кінетичних властивостей, що характеризують істинні розчини – це дифузія, осмотичний тиск, гіпсометричний розподіл (за законом Лапласа) та ін.

1.3.2 Питома поверхня дисперсних часток

У практичних розрахунках дисперсних систем користуються поняттям "питома поверхня", її позначають S_{mn} та представляють відношенням поверхні поділу фаз ($S_{1,2}$) до об'єму дисперсної фази (V_1), тобто

$$S_{mn} = \frac{S_{1,2}}{V_1}. \quad (1.3)$$

Виходячи з формули (1.3) для кубічних часток з ребром l , S_{mn} складає

$$S_{mn} = \frac{S_{1,2}}{V_1} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D, \quad (1.4)$$

де $\frac{1}{l} = D$ – ступінь дисперсності для сферичних часток (кулі з радіусом r).

$$S_{mn} = \frac{S_k}{V_k} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = 6D. \quad (1.5)$$

Для циліндра висотою h та радіусом r

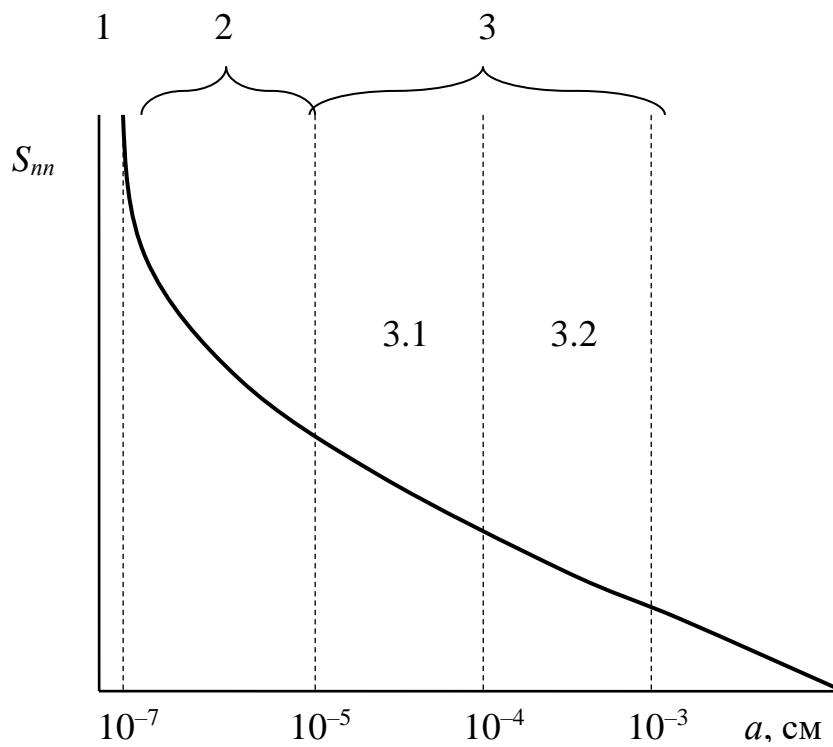
$$S_{mn} = \frac{S_{\text{бік}}}{V_{\text{ц}}} = \frac{2\pi r h}{\pi r^2 h} = \frac{2}{r} = 2D. \quad (1.6)$$

Взагалі, для часток будь-якої форми

$$S_{mn} = \frac{S_{1,2}}{V_1} = K \left(\frac{1}{a} \right) = KD, \quad (1.7)$$

де K – коефіцієнт пропорційності, що залежить від форми дисперсних часток.

Тобто питома поверхня дисперсних часток пропорційна ступеню їхньої дисперсності. Залежність S_{mn} для різних дисперсних систем від розміру часток подана на рис. 1.2.



Р и с . 1.2. Залежність питомої поверхні різних дисперсних систем S_{mn} від розміру часток a , см: 1 – істинні розчини; 2 – колоїдні розчини; 3 – грубодисперсні системи: 3.1 – тонкодисперсні; 3.2 – мікродисперсні

2 МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ТА ЇХНЕ ОЧИЩЕННЯ

Для одержання дисперсних систем необхідні такі умови:

1. Наявність двох взаємно нерозчинних речовин, з яких одна стає дисперсною фазою, а інша – дисперсійним середовищем. Тому будь-яка хімічна реакція, що протікає з утворенням нової фази, може бути об'єктом одержання колоїдної системи.

2. Досягнення тим або іншим методом заданої області ступеня дисперсності (наприклад, колоїдної).

3. Наявність стабілізатора, що забезпечує стійкість отриманої системи для органозолей. Це можуть бути невеликі добавки електроліту, що містить так звані потенціалвизначальні іони, або деякі складні органічні сполуки (бентонітові глини, складні ефіри, карбонові кислоти тощо).

У практиці для одержання дисперсних систем застосовують два методи:

- 1) диспергування;
- 2) конденсація.

2.1 Метод диспергування

2.1.1 Механічне диспергування

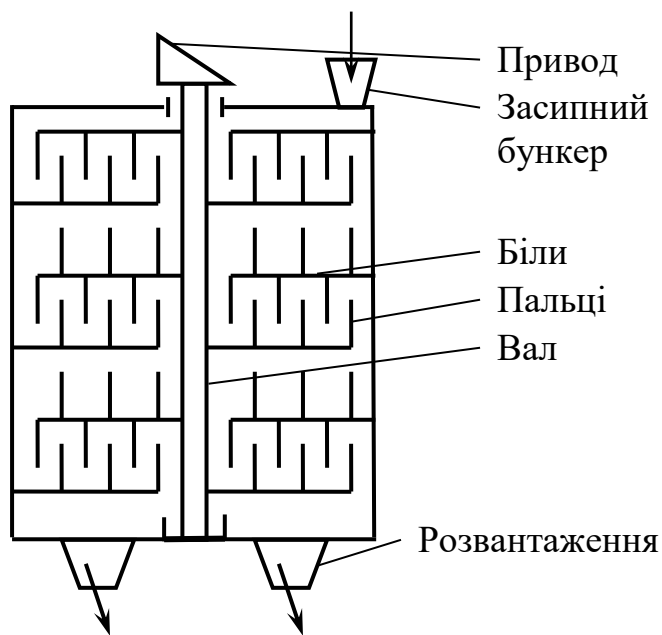
Здійснюється шляхом послідовного дроблення великих шматків матеріалу на більш дрібні, що реалізується у відповідних апаратах, механізмах, млинах.

Великі камені (наприклад, вапняк) 20 – 25 см роздрібнюються у механічних дробарках (рис. 2.1), що являють собою циліндричний кожух, в центрі якого обертається вал з насадженими на нього металевими стрижнями – білами. Біла мають металеві пальці діаметром 40 – 50 см. Такі біла змонтовані по периметру та висоті внутрішньої стінки кожуха так, що при обертанні вала пальці верхніх біл проходять між пальцями нижніх, і навпаки. В результаті матеріал, який надходить зверху вниз, потрапляє між білами та пальцями і дробиться так, що на виході одержують камені розміром 1,5 – 2,5 см.

Наступне дроблення матеріалу, який отримали після дробарок, здійснюється на вальцях. Одержують частки порядку декількох мм за розміром.

Диспергування здійснюють у вібро-, кульових млинах тощо.

Розглянемо детальніше кульові млини. Це порожні циліндри, заповнені порцеляновими або металевими кулями, причому об'єм куль не більше 40 – 50 % об'єму млина, а об'єм матеріалу, що подається на подрібнення, до 20 % об'єму млина.



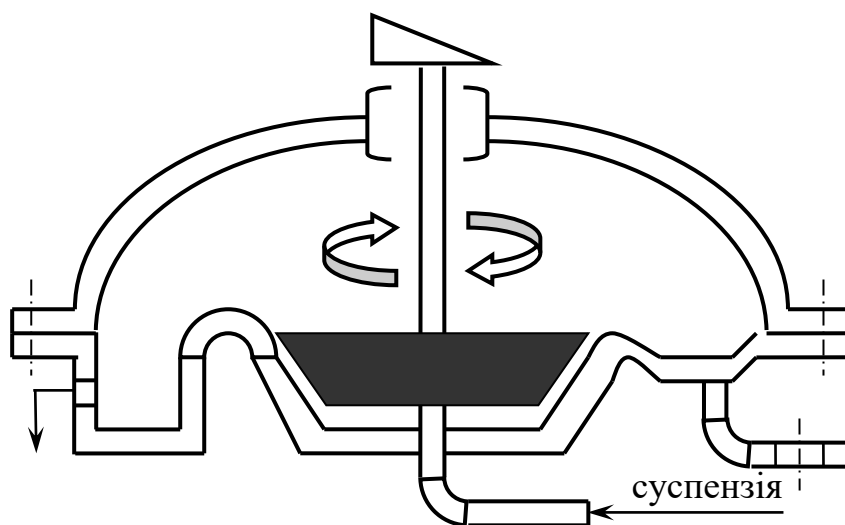
Р и с . 2.1. Механічна дробарка

Діаметр апарата – 250 – 400 мм. Рекомендується проводити процес шляхом подрібнення матеріалу разом з дисперсійним середовищем, тобто в рідкому суспензійному стані. У цьому випадку можна одержати помел з частками розміром, близьким до колоїдного ($a = 10^{-5}$ см). Якщо ж подрібненню піддавати суху речовину, то одержати частки з розмірами менше ніж 60 мкм неможливо. На жаль, при отриманні в кульових млинах дисперсії (суспензії) виявляються забрудненими

частками речовини куль, тому що в процесі подрібнення (млини за допомогою приводу роблять зворотно-поступальні та обертальні рухи) кулі стираються та сколюються. Обертанням за рахунок тонкого помелу можна одержати суперфосфат без складського дозрівання.

Колоїдний ступінь дисперсності (розміри часток близькі до $1 \cdot 10^{-9}$ м) досягається в колоїдних млинах (рис. 2.2), в яких ротор (масивний трапецеїдальний диск) обертається з $n \geq 20000$ об/хв. прецизійно щодо статора.

Зазор між ротором та статором апарата дорівнює декільком міліметрам. Перший такий млин (лабораторний) винайшов Веймарн, а промисловий

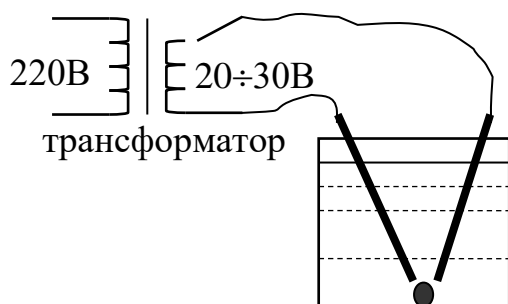


Р и с . 2.2. Колоїдний млин

варіант – Плаузон.

2.1.2 Електричне диспергування

Електричне диспергування (рис. 2.3) здійснюється за допомогою електричної енергії між матеріалом (метал) та електродами.



Р и с . 2.3.

При електричному диспергуванні створюється вольтова дуга, температура якої досягає 2000°C . У результаті різкого нагрівання металу кінетична енергія в металі також різко зростає і, наприклад, крапля ртуті розривається на дрібні частки, за розміром близькі до колоїдних часток. Недоліки такого процесу – забруднення отриманого розчину частками металу електродів. Для усунення цього недоліку

диспергуванню піддають метал, з якого й виготовлено електроди (вперше запропонував такий метод Бредіг). Співробітниками кафедри колоїдної хімії ЛДУ розроблено такий засіб одержання гідроокису заліза $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n^+$. Він використовується при очищенні води від часток бруду (диспергуванню при цьому піддають залізний брухт) шляхом взаємної коагуляції.

2.1.3 Акустичне диспергування

Диспергування здійснюється за допомогою ультразвукових коливань. У якості джерела ультразвуку використовують п'єзоосцилятори та магнітостриктори. Ці прилади перетворюють електричні коливання високої частоти в ультразвукові, під впливом яких відбувається диспергування більш великих часток на дрібні, у тому числі й колоїдні. Сучасні кварцові осцилятори дозволяють одержувати ультразвукові коливання до 1 млн./с (для цього використовують п'єзокристали). За допомогою магнітострикторних осциляторів одержують ультразвукові хвилі з частотою до 50 тис. коливань/с. Так одержують органозолі легкоплавких металів та сплавів, гідрозолі сірки, гіпсу, різ-них полімерів (крохмаль, нітроклітковина та ін.) з гарною кривою розподілу.

Переваги: одержують чисті високодисперсні системи; задаючись глибиною ультразвуку, одержують частки заданих розмірів.

Недоліки: дорогий метод.

2.1.4 Хімічне диспергування або пептизація

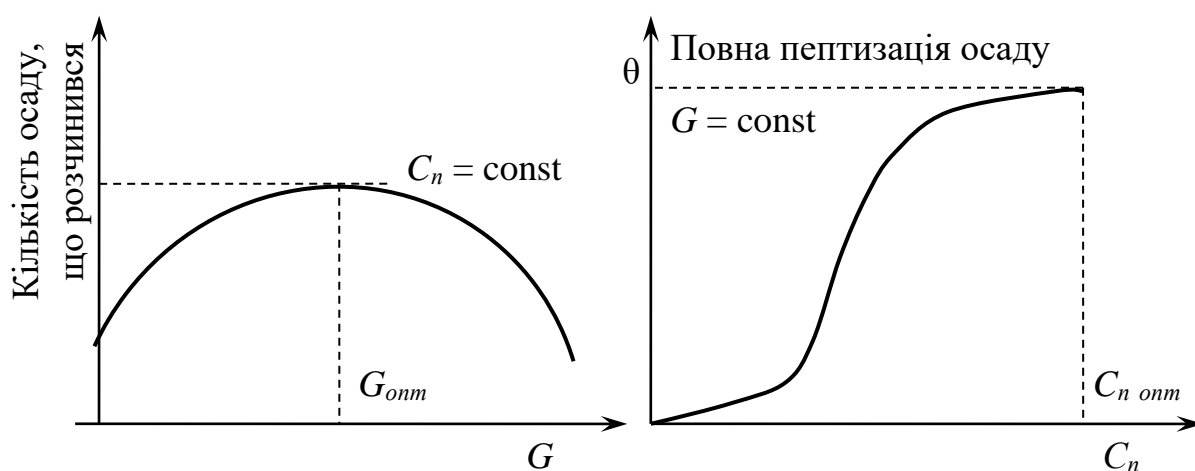
Зараз цей метод називають дезагрегація.

Назва терміну пептизація походить від слова "пепсин" (Грем) – розчинник білків. Пептизації слід піддавати свіжоотримані осади, тому що згодом в них відбуваються необоротні процеси структурування – одержання кристалічної структури – і перевести такий осад у стан розчину методом

пептизації стає неможливим (дисперсність та поверхнева енергія зменшуються і коагуляція стає необоротною).

Сам процес пептизації відбувається внаслідок видалення з осаду іонів електроліту, що спричинили коагуляцію, або в результаті адсорбції пептизатора частками осаду. При цьому утвориться подвійний електричний шар на поверхні часток осаду або сольватні оболонки. Вони послабляють сили зчеплення між частками осаду, тобто пептизація – процес зворотної коагуляції. Підвищення температури та перемішування сприяє процесу пептизації, при цьому пептизатор швидше проникає всередину агрегатів осаду.

На нижчеподаних графіках (рис. 2.4) показано, як відбувається процес пептизації залежно від кількості осаду, пептизатора і його концентрації C_n (за В. Освальдом та Буцагом).



Р и с . 2.4. Залежність пептизації від кількості осаду (G) та концентрації пептизатора (C_n)

Спосіб практичного проведення пептизації залежить від причин, що викликали пептизацію:

1) у випадку концентраційної коагуляції слід відмити коагулянт (осад) від електроліту водою, використовуючи декантацію, фільтрацію, діаліз

$$C > C_k,$$

де C – концентрація електроліту; C_k – те ж, але викликаюча коагуляцію.

2) у випадку адсорбційної коагуляції, зв'язаної зі зменшенням ψ -потенціалу (це заряд потенціалвизначальних іонів), поверхневий заряд підвищують додаванням електроліту, що містить потенціалвизначальні іони. Так аморфні коагулянти типу $[Al(OH)_3]_n^+$ пептизуються при додаванні лугів або кислот у невеликих кількостях ($C \ll C_k$), але достатніх для збільшення ψ -потенціалу. Осади типу АІ пептизують додаванням помірних кількостей $AgNO_3$ або KJ . Механізм обох способів пептизації (незважаючи на розходження, що здаються) єдиний. Він полягає в збільшенні енергії відштовхування шляхом зменшення потенціалу Дебая K або збільшення ψ -потенціалу. Тут K – величина, зворотна товщині дифузійного шару часток; у

теорії сильних електролітів – це зворотна товщина іонної атмосфери (дипольної шуби).

2.2 Конденсаційний метод одержання дисперсних систем.

Сутність цього методу одержання високодисперсних систем полягає в тому, що при відповідних умовах відбувається укрупнення часток молекулярного рівня в більш великий (принаймні на порядок більше) шляхом їхньої конденсації.

2.2.1 Фізична конденсація – утворення туману, хмар тощо

При зниженні температури навколишнього середовища тиск пари (P_n) може стати вище рівноважного тиску (P_p) його над рідиною (туман) або над твердим тілом (дим), тобто $P_n > P_p$. Тоді у газовій фазі виникає нова рідка або тверда фаза. Система стає гетерогенною. Так одержують, наприклад, маскувальні аерозолі (дими), що утворюються при охолодженні пари P_2O_5 , ZnO та інших речовин.

Рідкі високодисперсні системи, у тому числі й колоїдні розчини, одержують:

1) шляхом випаровування під вакуумом речовини дисперсійного середовища та наступної її конденсації на поверхні дисперсної фази, що охолоджується;

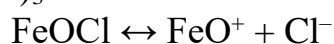
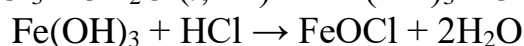
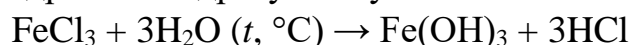
2) шляхом одночасного випару під вакуумом речовини дисперсної фази та дисперсійного середовища і наступного їхнього охолодження на нейтральній поверхні. Таким чином одержують аерозолі для обприскування рослин та злаків з метою знищення шкідників з літаків або за допомогою спеціальної розприскувальної техніки. Крім того, так одержують золі сірки, каніфолі, ацетилцелюлози, миш'яку, фосфору та ін.

Оскільки конденсаційний метод передбачає одержання мікрогетерогенних систем, будь-яка хімічна реакція, що протікає з утворенням нової фази, може бути джерелом одержання колоїдних розчинів.

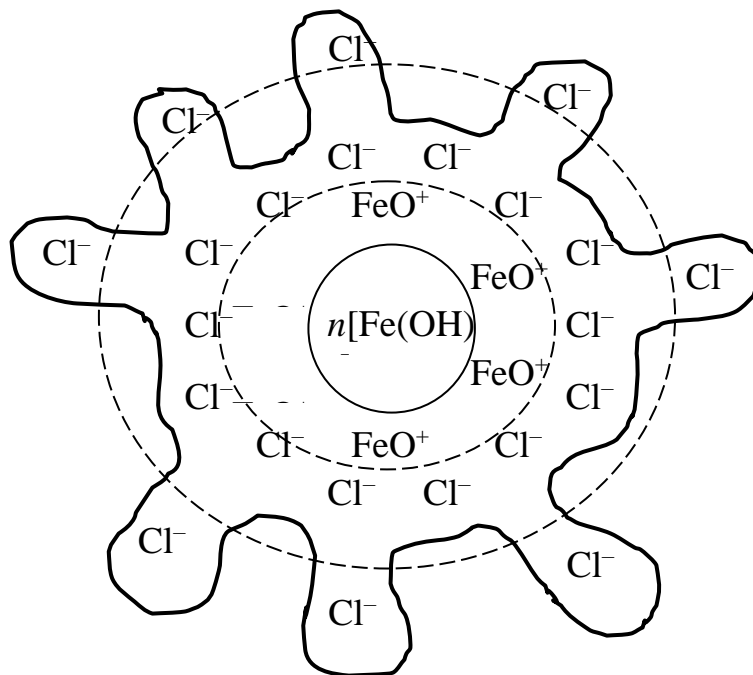
2.2.2 Хімічна конденсація (хімічний синтез)

Нижче розглянуто деякі приклади одержання колоїдних систем, частки-міцели, міцелярна теорія будови колоїдних часток ($a = 10^{-5} - 10^{-7}$ см).

1. Одержання гідрозолу гідрату окису заліза позитивного:



$n\text{Fe}(\text{OH})_3 + m\text{Fe}^{3+} + (m-x)\text{Cl}^- + x\text{Cl}^- \rightarrow \{n[\text{Fe}(\text{OH})_3] m\text{FeO}^+ (m-x)\text{Cl}^-\}^+ x\text{Cl}^-$ – процес одержання колоїдної частки, яка називається міцела (рис. 2.5).



Р и с . 2.5. Міцела $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{+n}$

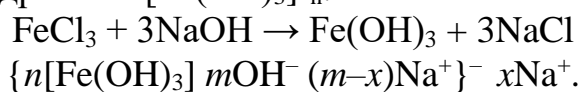
Тут $n[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ – ядро; $m\text{FeO}^+$ – потенціалвизначальні іони; $\{n[\text{Fe}(\text{OH})_3] m\text{FeO}^+ (m-x)\text{Cl}^-\}^+$ – гранула; $(m-x)\text{Cl}^-$ – протиіони адсорбційного шару; $x\text{Cl}^-$ – протиіони дифузійного шару; $m\text{FeO}^+ (m-x)\text{Cl}^-$ – адсорбційний шар; $x\text{Cl}^-$ – дифузійний шар.

Адсорбційний шар містить потенційні іони та протиіони: другий ефект-ричний шар. Цей шар має чітко окреслені межі та переміщується разом з ядром міцели. Дифузійний шар носить розмитий, дифузійний характер і при переміщенні частки в дисперсійному середовищі постійно оновлюється. Деякі іони шару відстають від нього (покидають шар), а інші (з розчину), навпаки, надходять до нього.

Таким чином, колоїдні частки мають складну структуру будови, тому теорія будови таких часток називається міцелярною. Для спрощення міцели відповідних колоїдних розчинів представляють у вигляді формул. Формули вищеотриманих міцел записуються так: $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{+n}$, знак (+) вказує на те, що частка позитивна, а показник n – на те, що в ядрі міцели знаходиться n кількість молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Структура міцели $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{+n}$ з усіма її шарами зображена на рис. 2.5.

2. Одержання гідрозолу $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-_n$:



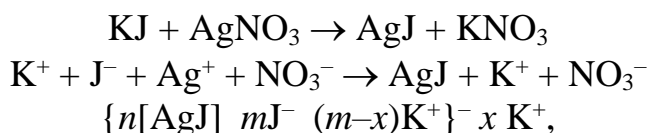
Тут перший електричний шар утворюють негативні іони OH^- , що є потенціалвизначальними, тобто міцела заряджена негативно. Питання щодо потенціалвизначальних іонів вирішується за допомогою правила Ліпатова,

відповідно до якого на поверхні ядра міцели можуть адсорбуватися тільки іони, здатні добувати кристалічну структуру ядра або загальні атомні угруповання з ядром.

У даному випадку для міцели $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ в якості потенціалвизначальних можуть бути тільки іони OH^- або FeO^+ і ніякі інші.

3. Одержання гідрозолу срібла:

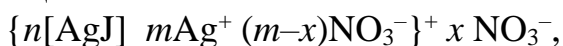
а) при додаванні по краплях AgNO_3 до великого об'єму КJ одержують негативну міцелу.



тут J^- – потенціалоутворюючі іони.

У цілому міцела електронейтральна;

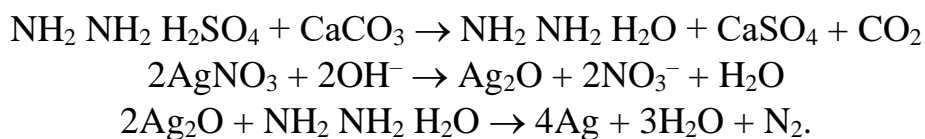
б) додають по краплях КJ до більшого об'єму AgNO_3 . Реакція та ж, але отримують позитивні міцели:



тобто в окремих джерелах так представляють міцели.

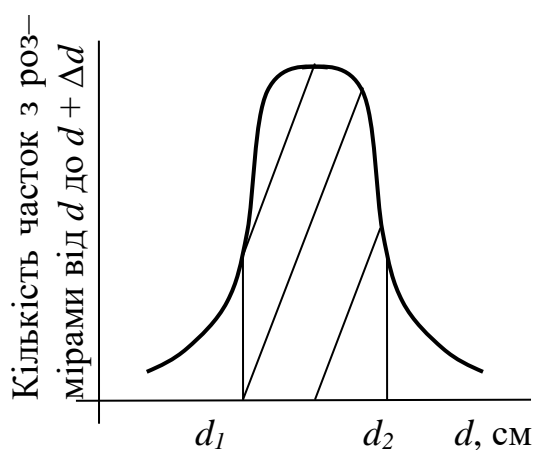
Тут Ag^+ – потенціалоутворюючі іони.

в) одержання гідрозолу металевого срібла. Вихідні компоненти: сульфат (або гідрат) гідразин $\text{NH}_2 \ \text{NH}_2 \ \text{H}_2\text{SO}_4$; вуглекислий кальцій або калій CaCO_3 ; азотнокисле срібло AgNO_3 у лужному середовищі, тобто в присутності іонів OH^- .



Ідентифікують (підтверджують) отримані колоїдні розчини за їхнім характерним забарвленням й опалесценцією, тобто всі колоїдні розчини опалесціють (гра світла).

Здебільшого описаними методами одержують полідисперсні системи,



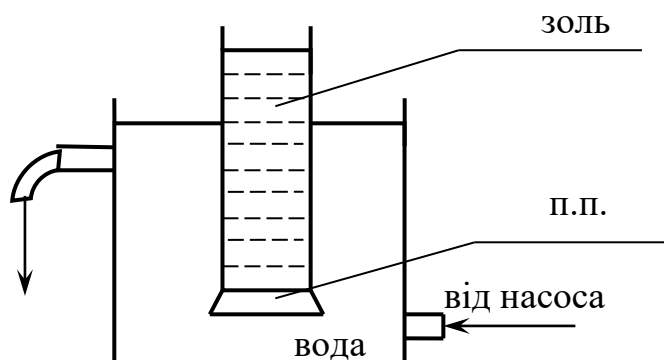
Р и с . 2.6. Крива розподілу

розмірами пор $d_n \leq 2$ нм).

тобто системи з різними розмірами дисперсних часток, але в них завжди існує основна фракція, що фіксується кривими розподілу. Задача технолога й полягає в тому, щоб одержати систему з якомога кращою кривою розподілу (рис. 2.6), тобто частка основної фракції повинна бути якомога більшою. Одержати монодисперсну систему можна тільки спеціальними методами, наприклад, за допомогою так званих молекулярних сит (пористі тіла з

2.3 Діаліз та електродіаліз

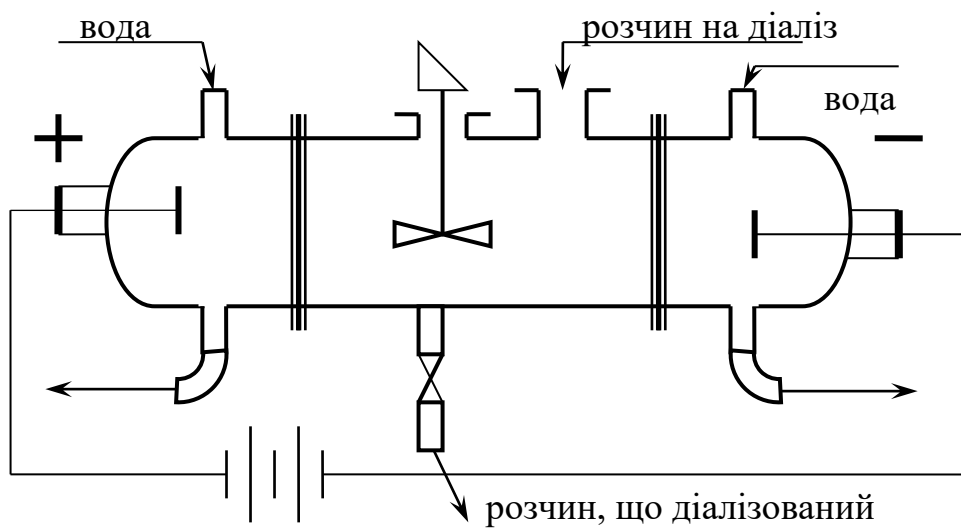
Очищення колоїдних високодисперсних систем здійснюють для забезпечення стійкості таких систем. Справа в тому, що здебільшого колоїдні системи одержують шляхом здійснення відповідних синтезів, при цьому в якості вихідних речовин, як правило, використовуються різні електроліти. Це було показано при розгляді конденсаційного методу одержання колоїдних систем. У результаті в отриманих колоїдних розчинах виявляються іони, що не прореагували. Вони, якщо їх не видалити, можуть руйнувати отриману колоїдну систему. Ці іони вступають у взаємодію з частками, що утворились, проникають в адсорбційний шар міцел, нейтралізують потенціалвизначальні іони, що приводить до коагуляції й, врешті – решт, до руйнування системи. Це можливо тому, що зі зменшенням потенціалу частки сили, що відштовхують, зменшуються (при зустрічі однаково заряджених часток вони відштовхуються і тим інтенсивніше, чим вище їхній заряд-потенціал). У результаті частки при зустрічі злипаються.



Р и с . 2.7. Діалізатор Грема (модифікований)

Процес видалення іонів електроліту з колоїдної системи називається діалізом, а прилад, за допомогою якого він реалізується, називається діалізатором. Перший такий діалізатор (рис. 2.7) винайшов англійський фізико-хімік Грем (його по праву називають батьком колоїдної хімії). Напівпрохідна перегородка, що використовується у приладі (деякі полімерні плівки, тваринні міхури та ін.), пропускає іони (молекулярно-іонна дисперсність), але не пропускає дисперсні частки. В результаті золь очищається від іонів електроліту. Більш якісне очищення досягається, коли вода в посудині постійно оновлюється, що дозволяє підтримувати рушійну силу діалізу.

Практично повне очищення від іонів електроліту досягається в електродіалізаторах, у котрих не тільки постійно оновлюється вода, але і використовується сила тяжіння іонів до відповідних електродів електродіалізатора (рис. 2.8).



Р и с . 2.8. Електродіалізатор

3 МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

3.1 Природа МКВ у дисперсних системах

Молекулярно-кінетичні властивості (МКВ) дисперсних систем обумовлені хаотичним тепловим рухом часток дисперсійного середовища (ДС). Оскільки частки ДС усього на 1–2 порядки менше часток дисперсної фази, тобто дисперсних часток, теорія імовірності допускає некомпенсований удар-поштовх молекул (тобто часток ДС) об дисперсну частку. У результаті частка переміщується з одного положення рівноваги в інше, тобто робить переміщення як у площині, так і в об'ємі. Такий рух назвали броунівським, на честь англійського фізико-хіміка Броуна, що вперше спостерігав такий рух за допомогою мікроскопа на прикладі квіткового пилку (1903 р.). Встановлено, що інтенсивність такого руху (J) зростає зі збільшенням ступеня дисперсності дисперсної системи (D). Для часток даного розміру J броунівського руху зростає зі зростом температури і послаблюється з підвищенням в'язкості, і навпаки. Ніякі інші чинники не впливають на броунівський рух, він такий же вічний, як вічна матерія і форма її існування – рух.

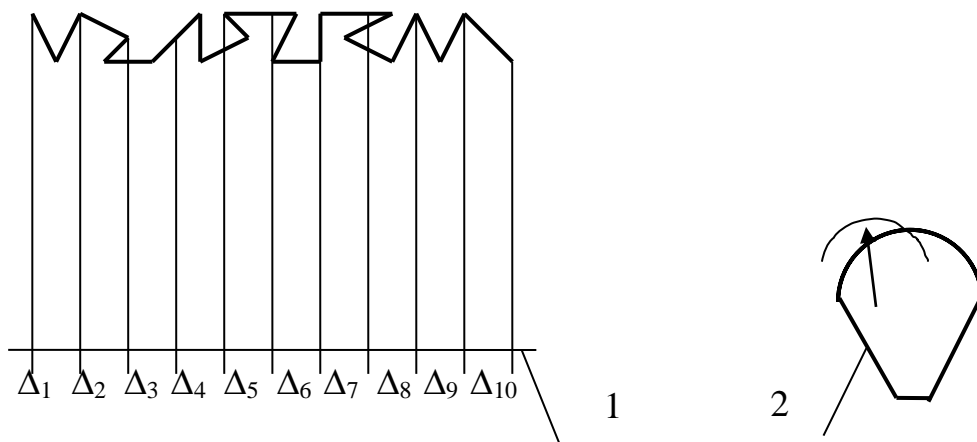
Дійсний шлях частки, що здійснює броунівський рух, простежити неможливо навіть за допомогою ультрамікроскопа, тому що така частка за 1 с встигає перетерпіти десятки мільйонів ударів від молекул середовища і відповідно стільки ж разів змінити напрямок свого руху. Тому спостереження в оптичний прилад за броунівським рухом фіксує лише сумарний результат мільйонів непримітних для очей спостерігача переміщень, точніше зрушень за одиницю часу, що і назвали середнім квадратичним зрушенням (для молекул газу відоме поняття середньої квадратичної швидкості). За середнє квадратичне зрушення прийнято відрізок прямої, що з'єднує точки перебування частки на початку і у кінці фіксованого проміжку часу τ . Спостереження в мікроскоп дає проекцію цього відрізка на горизонтальну площину (рис. 3.1). Прийнято брати середньоквадратичний розмір проекцій переміщення частки Δ^2 , тому що середньоарифметичним значенням самої проекції зсуву користуватися не можна: внаслідок рівновірогідностей всіх напрямків руху частки воно буде дорівнювати 0.

$$\Delta^2 = \frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}, \quad (3.1)$$

звідки

$$\Delta = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}, \quad (3.2)$$

де $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ – відрізки проєкцій переміщення частки, що здійснює броунівський рух за фіксований час τ , наприклад, відлік вели через кожні 5 с.



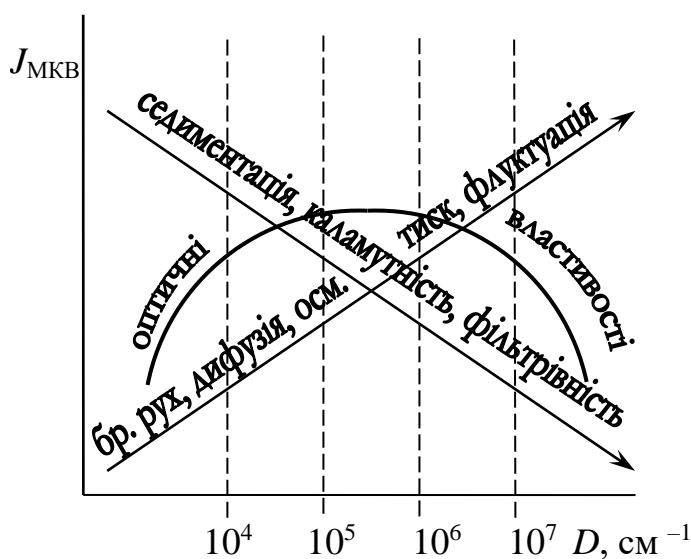
Р и с . 3.1. Сумарні переміщення частки за час відрахування, який фіксується метрономом: 1 – переміщення; 2 – метроном

Для одержання надійних результатів дослідження броунівського руху число n повинно бути досить великим: від 200 до 500 вимірів.

Як вже було відзначено, інтенсивність J МКВ дисперсних систем, таких як броунівський рух, осмотичний тиск, дифузія, флуктуація, кінетична стійкість знаходиться в прямій пропорційній залежності від ступеня седиментації D , тобто $J = f(D)$, а таких властивостей, як каламутність, седиментація, фільтрівність – в оберненій, що добре ілюструється рис. 3.2.

Для можливості застосування МКУ про істинні розчини (законів, правил...) до високодисперсних необхідне дотримання таких умов:

1. В одиниці об'єму ди-сперсної системи повинна бути досить велика



Р и с . 3.2. Ступінь дисперсності

кількість часток дисперсної фази, настільки, щоб до них можна було застосувати закони статистики, зокрема II закон термодинаміки.

2. Розміри часток повинні бути досить малі, настільки, щоб вони могли здійснювати броунівський рух, це $a = 10^{-4}$ см.

Флуктуація – це мимовільне відхилення деяких значень фізико-хімічних властивостей речовин від істинних значень, що спостерігаються в мікроскопах фізичних систем (розчинів).

Розрізняють флуктуації щільності, коефіцієнта заломлення n , рефракції r та ін.

Флуктуацію Сведберг вивчав на прикладі використання гідрозолу золота, у мікрооб'ємах кількість часток змінювалась від 7 до 0.

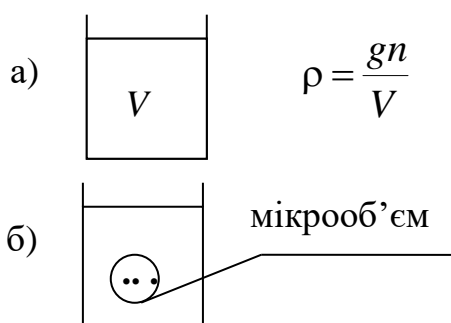
Розглянемо флуктуацію щільності:

$$\rho = m/V = (g n)/v,$$

де g – маса 1 частки; n – кількість часток, що складають масу m :

а) взяли нормальний об'єм, у якому мільйони часток. Тому якщо з такого об'єму підуть 2-3 частки, це ніяк не вплине на щільність (рис. 3.3);

б) взяли мікрооб'єм, у якому зафіксовано 3 частки. Якщо одна піде з цього об'єму, n зміниться більш ніж на 30 %, відповідно зміниться і значення ρ – флуктуація.

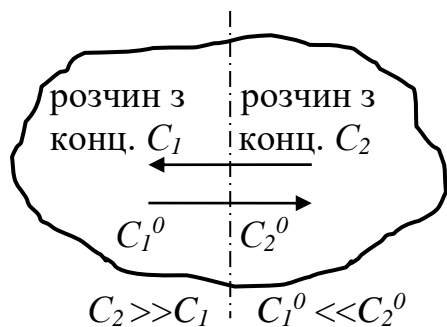


Р и с . 3.3. Ілюстрація флуктуацій

Згідно з сучасними уявленнями про істинні розчини, рідини, що існують (їхні молекули), розташовуються ближнім порядком. Це означає, що цей порядок є тимчасовим утворенням, тобто він виникає в одному місці, а розпадається в іншому. Наявність такого порядку припускає, що між молекулярними упаковуваннями

(порядками) є пустоти – дірки, наявність яких обґрунтовує можливість течії рідини і збільшення об'єму при плавленні (тобто при переході зі стану льоду в рідину). Названі упаковування молекул постійно переміщуються, начебто кочують за рахунок співударів з одного положення рівноваги в інше. Причому в положенні рівноваги молекули рідини (упаковування) знаходяться порівняно довго (10^{-11} с), ніж у русі, тобто переміщені у новий стан рівноваги $\tau_{\text{пер}} = 10^{-12}$ с. Звідси і порівняно повільна швидкість дифузії в рідинах. Тому говорити про середню швидкість переміщення часток рідини мабуть не дуже коректно, слід говорити про середнє зрушення частки щодо її положення тимчасової рівноваги (10^{-11} с).

3.2 Осмотичний тиск, осмометри



Р и с . 3.4. Модель осмосу

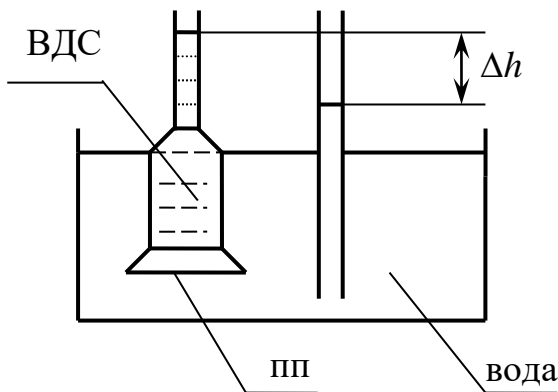
Явище осмосу зв'язано з переходом молекул розчинника з області з їхньою більшою концентрацією в розчині в область з меншою концентрацією розчинника в розчині, тобто рушійною силою осмосу є різниця концентрацій розчинника ΔC_0 в розчині (рис. 3.4). Таким чином, концентрований розчин може знаходитися в рівновазі з менше

концентрованим розчином за умови, що на нього діє деякий зовнішній тиск. Цей тиск і називається осмотичним, він позначається P , а явище називається осмосом.

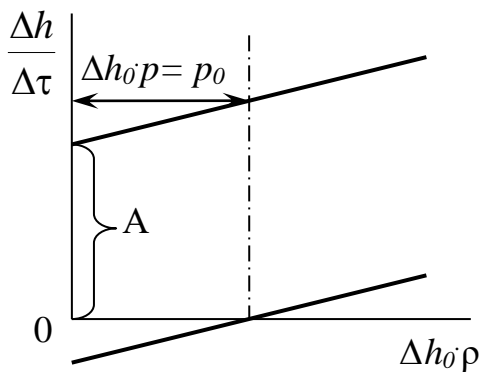
Розчини, осмотичний тиск яких однаковий, називаються ізоосмотичними, або ізотонічними.

За Вант-Гоффом $P = CRT = (n/V)RT$, де $n/V = C$, тобто рівняння для осмотичного тиску збігається з рівнянням стану ідеальних газів $PV = nRT$, або $P = (n/V)RT = CRT$.

Якщо прийняти форму молекул у вигляді куба, а розмір її $l = 10^{-10}$ см, то об'єм куба $V_k = a^3$, а молекули $V_m = l^3 = (10^{-10})^3 = 10^{-30}$. Оскільки ця величина у знаменнику негативна, то одержуємо дуже велику концентрацію і відповідно великий осмотичний тиск для істинних розчинів. Отже, осмотичний тиск – величина кількісна, що залежить від кількості часток в одиниці об'єму розчину. Оскільки розміри дисперсних часток принаймні на 2-3 порядки більше розмірів молекул, відповідно їхня кількість значно менше і в розчині, звідси і мала величина осмотичного тиску дисперсних систем, а в грубодисперсних системах (різних суспензіях) осмотичний тиск не виявляється.



Р и с . 3.5. Капілярний осмометр



Р и с . 3.6

Ще в 1884 р. Вант-Гофф дав таке визначення осмотичного тиску: *осмотичний тиск дорівнює тому газовому тиску, яким володіла би розчинена речовина, якби знаходячись у газоподібному стані за тієї ж температури, вона займала б об'єм той же, що займає розчин.* Вимірюють $P_{осм}$ за допомогою приладів, які називаються осмометрами. Схема найпростішого осмометра подана на рис. 3.5. У такому приладі реалізується статичний метод – інерційний, у цьому його основний недолік, тому що необхідний тривалий час для досягнення осмотичної рівноваги.

Більш досконалий метод – динамічний із протитисненням, при цьому використовується прилад, що дозволяє через визначені проміжки часу $\Delta\tau$ фіксувати швидкість всмоктування або виштовхування розчином розчинника, тобто як змінюється концентрація в часі (рис. 3.6). Можна

показати, що в координатах $\ln P_0 = f(\ln C)$ пряма лінія:

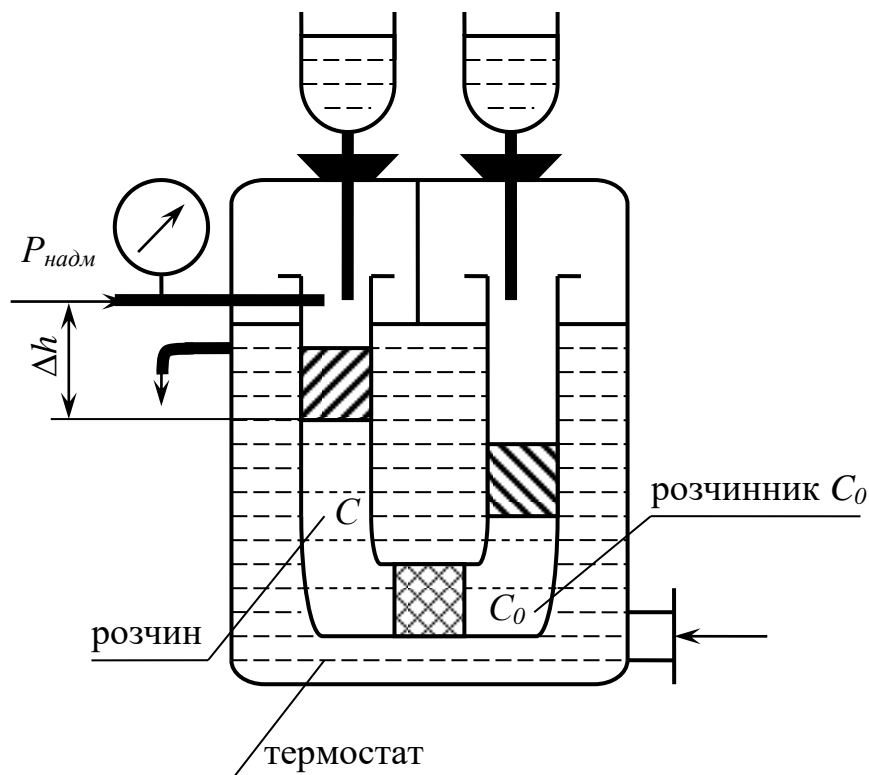
$$P_0 = CRT \text{ при } T = \text{const};$$

$$\ln P_0 = \ln C + R \ln T = A + \ln C$$

Схема приладу для динамічного методу подана на рис. 3.7.

Прилад працює так: після заповнення осмотичної комірки (U-подібної трубки) розчин всмоктує розчинник, і рівень у лівому коліні комірки зростає (Δh), відповідно в правому, де розміщений розчинник – зменшується. Лаборант стежить за зміною висоти розчину і розчинника з часом, тобто за швидкістю V осмотичного тиску P_0 ,

$$V = \frac{\Delta h}{\tau}, \text{ м/с.} \quad (3.3)$$



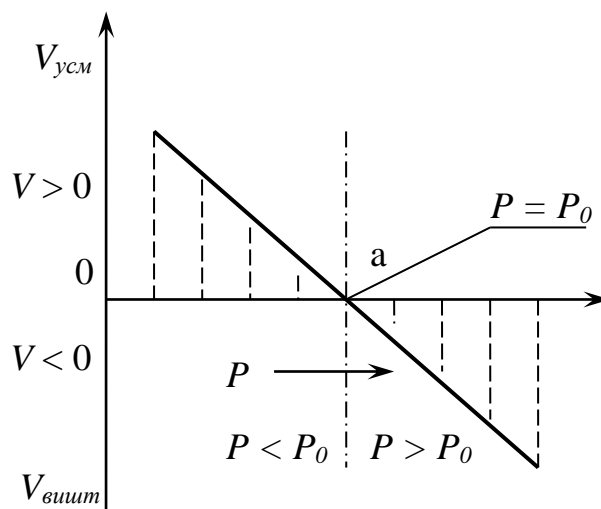
Р и с . 3.7. Осмометр

Для прискорення досягнення рівноваги система підімкнена до надлишкового тиску (компресор, аспіратор та ін). При всмоктуванні розчином розчинника $V_{всм} > 0$, відповідно $P_{надм} < P_0$. При досягненні деякого значення $P_{надм}$ починається зворотний процес, розчинник виштовхується з розчину, швидкість виштовхування $V_{вишт} < 0$ і відповідно при цьому $P_{надм} > P_0$. За отриманими даними будують графік $V = f(P)$ (рис. 3.8). На графіку пряма перетинає вісь P у точці а, де $P_{надм} = P_0$; тут швидкість з позитивного значення переходить у негативну область. У точці переходу а швидкість $V = 0$, і $P = P_0$.

В істинних розчинах осмотичний тиск зі збільшенням концентрації досягає дуже високих значень. Так для 1 %-го розчину цукру у воді $P_0 = 0,78$ атм або 0,078 МПа, а в концентрованих розчинах P_0 досягає значень десятків МПа (сотень атмосфер). Приклад: в морі легше плавати, ніж в озері або в річці. У високомолекулярних системах P_0 значно менше, порядку

1000 Па, а у колоїдних розчинах дорівнює всього декільком Па. Так для 1 %-го розчину гідрозолу As_2S_3 $P_0 = 0,026$ мм Hg $\approx 3,5$ Па, тим часом як P_0 розчину цукру тієї ж концентрації, як вже відзначалося, досягає 78000 Па, желатину (ВМС) ≈ 1000 Па.

На вимірі величини осмотичного тиску розчинів заснований метод визначення їхньої молекулярної маси M , так звана осмометрія. На жаль, до



Р и с . 3.8. Результати роботи з осмометром

дисперсних систем він не застосовний через занадто малу величину їхнього осмотичного тиску. Причому істотно збільшувати концентрацію ($P = CRT$) для таких систем не можна, вони просто руйнуються в результаті коагуляції. Але метод надійно застосовується до ВМС та істинних розчинів.

Формулу осмометрії легко отримати з початкового рівняння Вант-Гоффа:

$$P_0 = CRT = \frac{n}{V} RT = \frac{g}{MV} RT, \quad (3.4)$$

звідси $n = \frac{g}{M}$, тобто кількість молів дорівнює відношенню маси часток та

молекулярної маси. Тоді $M = \frac{gRT}{P_0V}$, $T = \text{const}$, величини g , R , T – теж постійні,

тобто $M = f(P_0)$. З цих причин до дисперсних систем не застосовні кріоскопія та ебуліоскопія.

3.3 Особливості осмотичного тиску дисперсних систем

До особливостей осмотичного тиску дисперсних систем належать:

- 1) мізерно мала величина P_0 ;
- 2) осмотичний тиск колоїдних систем прямо пропорційний кубу ступеня їхньої дисперсності та обернено пропорційний кубу розміру часток дисперсної фази. Це впливає з такого висновку.

Маємо дві системи з однаковим дисперсійним середовищем (тобто розчинник однаковий), які відрізняються розміром r та кількістю часток n ; щільність розчинів ρ_1, ρ_2 . Тобто n_1, r_1, ρ_1 – перший розчин; n_2, r_2, ρ_2 – другий розчин.

Тоді маса часток в одиниці об'єму розчину складе:

$$\text{для 1-го: } \frac{4}{3}\pi r_1^3 n_1 \rho_1; \text{ для 2-го: } \frac{4}{3}\pi r_2^3 n_2 \rho_2.$$

При $T = \text{const}$ і $\rho_1 = \rho_2$ ці маси можна дорівняти, тобто:

$$\frac{4}{3}\pi r_1^3 n_1 \rho_1 = \frac{4}{3}\pi r_2^3 n_2 \rho_2 \text{ або } r_1^3 n_1 = r_2^3 n_2,$$

звідки

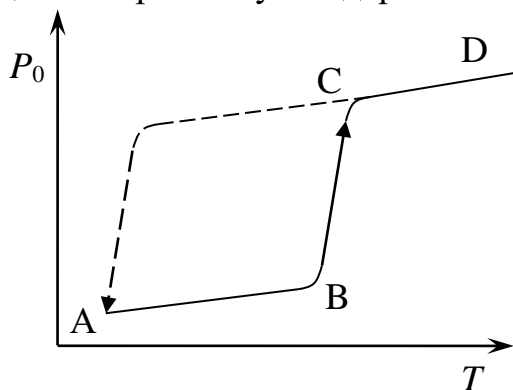
$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}. \quad (3.5)$$

Якщо радіус r замінити розміром часток a та згадати, що ступінь дисперсності $D = \frac{1}{a}$, то після підстановки в (3.5) одержимо $\frac{n_1}{n_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{D_1^3}{D_2^3}$.

Тому що P_0 – величина коллігативна, залежна від кількості часток в одиниці об'єму, маємо:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{P_{01}}{P_{02}} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{D_1^3}{D_2^3}, \quad (3.6)$$

що й потрібно було одержати. Якщо, наприклад, розмір часток збільшити в



Р и с . 3.9

два рази, то згідно з (3.6) P_0 зменшиться в 8 разів, тобто немає точної пропорційності P_0 від концентрації. *Це третя особливість осмотичного тиску дисперсних систем.* Для ВМС (ліофільні системи, чи молекулярні колоїди) немає пропорційної залежності між P_0 та температурою T . О. П. Ліпатов, який працював з розчинами желатину, встановив, що на ділянках АВ і CD (рис. 3.9) зберігається пропорційність залежності P_0 від T , а на ділянці ВС

суттєво ні. Зі зменшенням температури P_0 аномально зменшується, але вже по іншій кривій, що нисходить. Внаслідок цього утворюється петля – гістерезис осмотичного тиску. *Четверта особливість* впливає з того, що присутність у колоїдних розчинах сторонніх низькомолекулярних речовин (за Гремом кристалоїдів) не збільшує осмотичний тиск, тобто для колоїдних систем осмотичний тиск не є адитивною величиною, як це має місце у розчинах низькомолекулярних речовин.

Задача. За молекулярною масою деякого гідрозолу, яка була знайдена за допомогою осмометра, з розмірами часток r одержати формулу для

розрахунку r , якщо часткова молекулярна маса $M_g = mN$ (тут m – маса частки дисперсної фази, а N – число Авогадро) $N = 6,03 \cdot 10^{23}$ молекул/моль.

Розв’язання. $M_g = mN$, якщо частки мають форму кулі

$$M_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N \text{ (тут } \rho \text{ – щільність розчину). Тоді } r^3 = \frac{3M_g}{4\rho N}, \text{ звідки}$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3M_g}{4\rho N}}.$$

3.4 Дифузія. Рівняння Ейнштейна – Смолуховського

Дифузія – це спонтанний процес вирівнювання концентрації шляхом переміщення часток від області з більшою концентрацією до області з меншою (наприклад, після відкриття флакону відчувається запах ефіру, духів та ін.).

Умовою рівноваги дифузійного процесу є рівність концентрацій дифундуючого компонента в усій системі, тобто якщо $C_1 = C_2 = C_3 = \dots = C_n$. Рушійною силою процесу дифузії є різниця концентрацій дифундуючого компонента, тобто ΔC (II закон термодинаміки: в будь-якій системі можливий спонтанний процес, якщо в ній є фактор інтенсивності ΔC , ΔV , ΔT і т. д.). В умовах дифузійної рівноваги ентропія досягає максимального значення $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$. Природа дифузії – тепловий рух молекул, тому молекулярна дифузія усіх високодисперсних систем підкоряється законам, встановленим Фіком для газів.

Перший закон Фіка формулюється так: швидкість дифузії $\left(\frac{dm}{d\tau}\right)$ пропорційна площі (S , m^2), через яку відбувається дифузія, та градієнту концентрації $\frac{dC}{dx}$.

$$\frac{dm}{d\tau} = -D S \frac{dC}{dx}, \quad (3.7)$$

де m – маса продифундованої речовини за час τ , кг; S – поверхня дифузії, через яку відбувається процес, m^2 ; $\frac{dC}{dx}$ – градієнт концентрації, тобто зміна концентрації дифундуючого компонента залежно від довжини дифузійного шляху x .

В інтегральній формі I закон Фіка записується так:

$$m = -D \frac{dC}{dx} S \tau, \quad (3.8)$$

звідки

$$D = -\frac{m dx}{S \tau dC} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кг}} = \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right]. \quad (3.9)$$

Знак мінус вказує на те, що зі збільшенням дифузійного шляху x концентрація C зменшується, тобто похідна $\frac{dC}{dx}$ має негативне значення.

З виразу I закону Фіка одержуємо:

$$\frac{1}{S} \left(\frac{dm}{d\tau} \right) = -D \frac{dC}{dx} = i_d. \quad (3.10)$$

Величина i_d називається *поток дифузії*, тому що характеризує кількість речовини m , перенесену за одиницю часу внаслідок дифузії через перетин, що дорівнює одиниці площі.

Якщо $S = 1 \text{ м}^2$, $\tau = 1 \text{ с}$ $-\frac{dC}{dx} = 1$, одержимо $D = m$, тобто коефіцієнт дифузії D чисельно дорівнює кількості дифундууючої речовини m через одиницю поверхні S за одиницю часу τ при градієнті концентрації, що дорівнює 1.

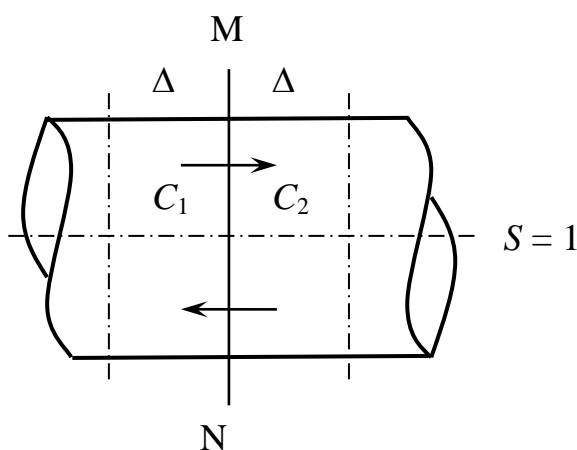
Відрізняють молекулярну та конвективну дифузію, а також молекулярну дифузію у твердих тілах.

Останнє підкоряється II закону Фіка

$$\frac{dC}{d\tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 C, \quad (3.11)$$

тобто швидкість молекулярної дифузії пропорційна оператору Лапласа $\nabla^2 C$ (у твердих тілах).

Рівняння Ейнштейна-Смолуховського (1906 р.) зв'язує дифузію з



Р и с . 3.10

броунівським рухом. Оскільки природа дифузії та броунівського руху схожа (тепловий рух молекул), між ними можливий зв'язок. Якщо Δ – середній квадратичний зсув, тобто проекція зміщення частки, а поверхня, через яку це відбувається, $S = 1$, то при наявності

$C_1 > C_2$ почнеться перехід часток з області більшої концентрації до області з меншою концентрацією.

Цей процес показано на моделі

(рис. 3.10), де MN – площина-перегородка, що уявляється. Якщо її забрати, то почнеться процес дифузії, причому як зліва направо, так і справа наліво (показано стрілками), але вже з меншою швидкістю (II закон термодинаміки).

Висновок: кількість речовини m_1 , яка переноситься з області C_1 в область C_2 , буде $m_1 = \frac{1}{2}C_1\Delta$; з області C_2 в область C_1 : $m_2 = \frac{1}{2}C_2\Delta$. Загальна кількість продифундованої речовини зліва направо буде $m = m_1 - m_2 = \frac{1}{2}C_1\Delta - \frac{1}{2}C_2\Delta = \frac{1}{2}\Delta(C_1 - C_2)$. З рис. 3.10 випливає, що $\frac{C_1 - C_2}{\Delta}$ – це зменшення градієнта концентрації, тобто $\frac{C_1 - C_2}{\Delta} = -\frac{dC}{dx}$. З виразу $m = \frac{1}{2}\Delta(C_1 - C_2)$ одержимо $2m = \Delta(C_1 - C_2)$ та $\frac{2m}{\Delta^2} = \frac{C_1 - C_2}{\Delta}$, але $\frac{C_1 - C_2}{\Delta} = -\frac{dC}{dx}$, отже, $\frac{2m}{\Delta^2} = -\frac{dC}{dx}$, звідки

$$m = -\frac{1}{2}\Delta^2 \frac{dC}{dx}. \quad (3.12)$$

Зрівнюючи одержаний вираз з рівнянням Фіка (пам'ятаючи, що $S = 1 \text{ м}^2$)

$$m = -D \frac{dC}{dx} \tau, \quad (3.13)$$

відзначаємо, що ліві частини рівнянь (3.12) та (3.13) схожі, отже $D \frac{dC}{dx} \tau = \frac{1}{2}\Delta^2 \frac{dC}{dx}$, або $\Delta^2 = 2D\tau$, чи $\Delta = \sqrt{2D\tau} = A\sqrt{\tau}$, де $A = \sqrt{2D}$.

Одержане рівняння $\Delta = \sqrt{2D\tau}$ читається так: *величина середнього квадратичного зрушення частки, яка здійснює броунівський рух, пропорційна квадратному кореню з часу зміщення*. Зв'язуючи одержане рівняння $\Delta^2 = 2D\tau$ з іншим рівнянням Ейнштейна $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} = KT \frac{1}{6\pi\eta r}$, де $K = \frac{R}{N}$ – константа; η – в'язкість дисперсійного середовища; r – радіус частки; $N = 6,03 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро, одержимо інше рівняння для розрахунку середнього квадратичного зрушення Δ :

$$\Delta = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \frac{KT}{6\pi\eta r} \tau} = \sqrt{\frac{KT\tau}{3\pi\eta r}}, \quad (3.14)$$

тобто

$$\Delta = \sqrt{\frac{KT\tau}{3\pi\eta r}} = A\sqrt{\frac{\tau}{r}}, \quad \text{де при } T = \text{const } A = \sqrt{\frac{KT}{3\pi\eta}}. \quad (3.15)$$

З отриманого рівняння $\Delta = \sqrt{\frac{KT\tau}{3\pi\eta r}}$ чітко простежуються фактори, що впливають на величину середнього квадратичного переміщення частки Δ . Зі

збільшенням T та τ – Δ збільшується, а зі збільшенням η та r , навпаки, зменшується, що ще раз підтверджує єдність усіх систем у природі.

Надійність рівняння Ейнштейна-Смолуховського підтвердив Сведберг, який за допомогою ультрамікроскопа визначив середнє квадратичне зрушення Δ для систем з відомим коефіцієнтом дифузії. Виявилось, що результати отримані розрахунковим шляхом за допомогою рівняння $\Delta^2 = 2D\tau$ для однакових умов і узгоджуються з експериментально знайденими значеннями Δ . Аналогічне порівняння провів Перрен за даними дослідів з гумігутом (розчинна у воді смола) при розмірах часток близько 200

нм. Він спочатку знаходив Δ , потім коефіцієнт дифузії $D = \frac{\Delta^2}{2\tau}$ та нарешті

визначав число Авогадро, користуючись рівнянням Ейнштейна $D = RT \frac{1}{6\pi\eta r}$. Він одержав $N_{\text{розр.}} =$

$= 6,8 \cdot 10^{23}$, достатньо близьке до відомого $6,03 \cdot 10^{23}$. Розрахунок було виконано за ланцюжком:

$$\Delta^2 \xrightarrow{\tau} D \xrightarrow{r; \eta} N \xrightarrow{m} M_g \quad (m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho; \quad M_g = mN).$$

Так була доказана можливість визначення розмірів часток за результатами дослідження броунівського руху:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{KT}{6\pi\eta r} = A \frac{T}{\eta r}, \quad (3.16)$$

де $A = \frac{K}{6\pi}$, звідки $r = A \frac{T}{D\eta}$.

Визначивши таким чином розмір часток, можливо розрахувати часткову молекулярну масу дисперсної системи за рівнянням:

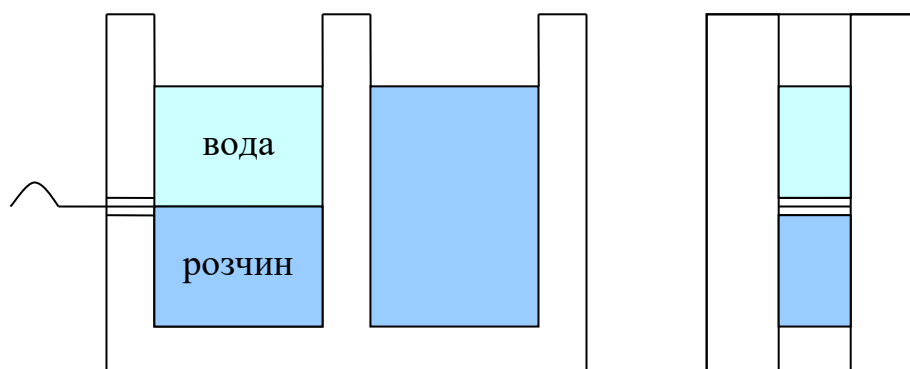
$$M_g = mN = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N, \quad (3.17)$$

де ρ – щільність середовища. Слід пам'ятати, що в усіх цих розрахунках визнано, що частки мають форму кулі, але це насправді не завжди збігається з дійсністю, бо частки можуть мати саму різну форму: куба, листочка, палички та ін.

Вивчають дифузію за допомогою приладів – дифузіометрів. Найпростіший такий прилад – мікродифузіометр (рис. 3.11).

Він становить собою дві кювети, одна з яких за допомогою шторки, яка перекриває її посередині, може бути так організована, що у нижній її частині під шторкою знаходиться розчин, дифузія якого досліджується, а над шторкою – розчинник (вода). Для порівняння друга кювета цілком заповнюється початковим розчином. Прилад закріплюється у штативі і ретельно фокусується з оптичним приладом (наприклад, з мікроскопом "Мир"), який має шкалу для вимірювання відстані між двома прилеглими

точками, як це робиться при дослідженні корозії металів. У нашому випадку прилад налагоджено так, що у полі зору бачимо разом обидві кювети,



Р и с . 3.11

особливо межу золь-розчинник.

Після видалення шторки стежать за переміщенням фронту дифузії колоїдного розчину у воду (ΔC) та через рівні проміжки часу τ (наприклад, кожні 3 хв.) фіксують відстань (a), на яку змістився фронт дифузії. Знаючи відстань a та час τ переміщення, можна за таблицями (в спеціальній літературі) знайти значення коефіцієнта дифузії D . Якщо таблиць немає, то D розраховують за формулою:

$$D = \frac{x^2}{\tau} f(v), \quad (3.18)$$

де $x = ak$; k – коефіцієнт, що враховує ступінь висунення тубуса мікроскопа; якщо тубус встановлено на позначці 160, коефіцієнт $k = 0,048$ (див. паспорт на прилад "Мир"); $f(v)$ – функція Гаусса, яка враховує розбавлення досліджуваного розчину відносно початкового. Значення $f(v)$ знаходять у книзі Путілова "Практикум з колоїдної хімії".

3.5 Ультрамiкроскопія, ультрамiкроскоп, конденсор темного поля

Ультрамiкроскопією називається метод визначення розміру часток та молекулярної маси високодисперсних систем за допомогою ультрамiкроскопа.

Метод реалізується шляхом фіксації розсіювання (дифракції) світла на окремих частках за допомогою ультрамiкроскопа (рис. 3.12), або мікроскопа зі збільшенням більше ніж 1500 разів (наприклад, об'єтив і окуляр 40 і 40) в комплекті з конденсором темного поля. Для заданого значення часу (τ) переміщенням частки визначається величина середнього квадратичного зрушення Δ ; за рівнянням Ейнштейна-Смолуховського $\Delta^2 = 2D\tau$ розраховують коефіцієнт дифузії $D = \frac{\Delta^2}{2\tau}$, де τ – час переміщення частки. За

рівнянням Ейнштейна $D=A\frac{T}{\eta r}$ розраховують розмір частки $r=A\frac{T}{D\eta}$, де

$$A = \frac{R}{6\pi N};$$

T і η – температура та в'язкість дисперсійного середовища. За знайденою величиною r та відомою щільністю дисперсної фази ρ розраховують масу частки m , приймаючи її форму як форму кулі $m = \frac{4}{3}\pi r^3\rho$, а m – часткова молекулярна маса розчину $M_g = m N$, де N – число Авогадро ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$). Таким чином, ланцюжок розрахунку має такий вигляд:

$$\Delta \xrightarrow{\tau} D \xrightarrow{T; \eta} r \xrightarrow{\rho} m \xrightarrow{N} M_g \quad (m = \frac{4}{3}\pi r^3\rho; \quad M_g = m N).$$

Для отримання точного значення величини Δ , що визначається, необхідно зафіксувати не менше 200 переміщень частки і двічі провести дослідження при τ_1 та τ_2 .

Контроль надійності розрахунку здійснюють так: для заданих $\tau_1 = 5$ с та $\tau_2 = 10$ с, $\Delta_1^2 = 2D\tau_1$ та $\Delta_2^2 = 2D\tau_2$ ($D = \text{const}$). Відповідно $\frac{\Delta_1^2}{\Delta_2^2} = \frac{2D\tau_1}{2D\tau_2} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{5}{10} = 0,5$ тобто якщо відношення знайдених значень Δ_1 та Δ_2 дає 0,5 –

результат надійний. Саме дослідження зводиться до реєстрації положень частки за час τ , при цьому необхідно дотримуватись таких вимог:

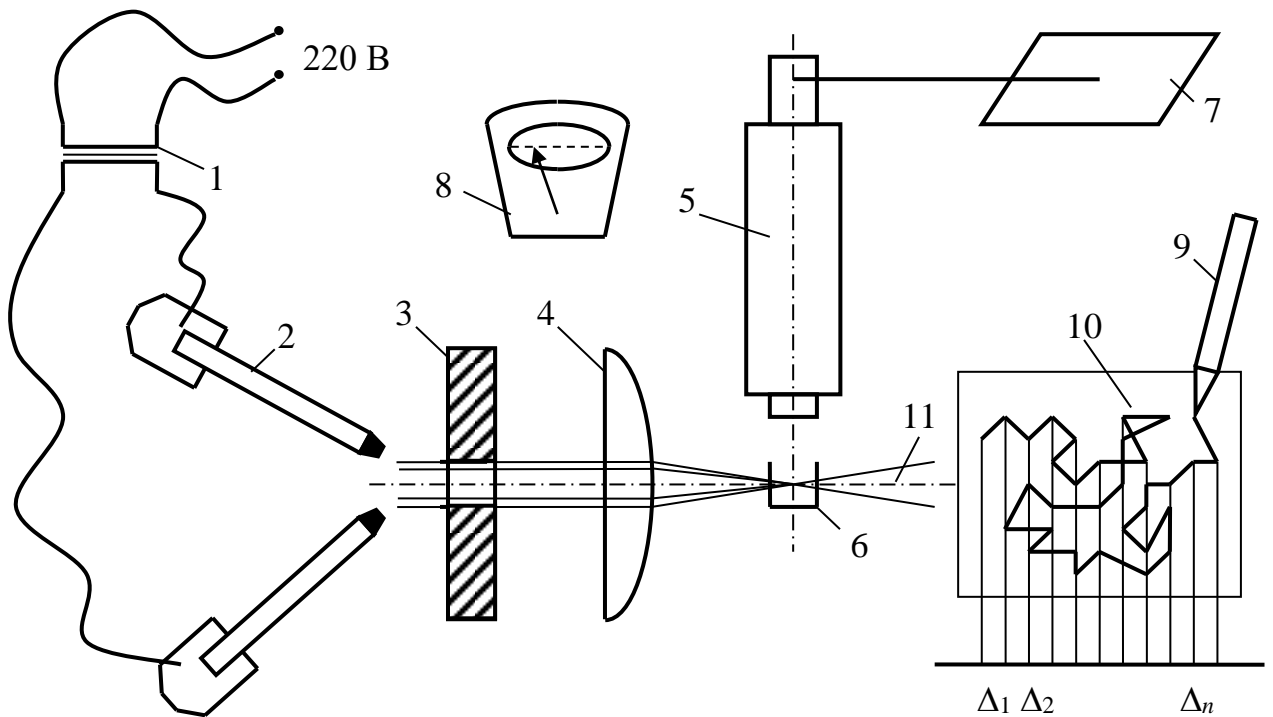
1. Концентрація розчину (дисперсної системи) повинна бути мінімальною, щоб дифракційні світлові кільця, видимі у мікроскоп, не зливалися.

2. Повинно бути потужне бокове джерело світла.

Розмір часток, які можна спостерігати: неметалеві золі 15-20 нм; металеві золі до 2-5 нм.

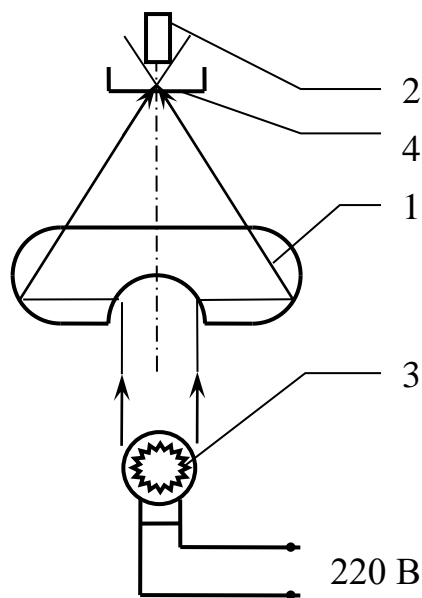
Конденсор темного поля (рис. 3.13) – оптичний прилад, який дозволяє сфокусувати проміні від джерела світла так, щоб вони пересікалися в точці, де знаходиться крапля дослідного розчину. Це дозволяє спостерігати краплю у мікроскопі на темному полі. Картина, яку при цьому спостерігають, схожа на нічне зоряне небо.

Рівняння Ейнштейна-Смолуховського $\Delta^2 = 2D\tau$ часто використовують для розрахунків часу проходження фронтом дифузії газу шляху l через пористі матеріали (поглиначі, каталізатори та ін.), при цьому Δ позначають через l , тоді $l^2 = 2D\tau$, звідки $\tau = \frac{l^2}{2D}$.



Р и с . 3.12. Схема ультрамікроскопа:

1 – трансформатор; 2 – електроди; 3 – діафрагма; 4 – лінза-конденсор; 5 – тубус мікроскопа; 6 – об'єкт дослідження; 7 – дзеркало; 8 – метроном; 9 – олівець; 10 – зафіксовані переміщення частки за час τ ; 11 – оптична вісь



Р и с . 3.13. Конденсор темного поля:

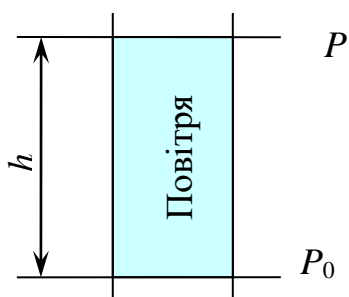
1 – конденсор (умовно показаний окремо); 2 – тубус мікроскопа; 3 – джерело світла; 4 – предметне скло з краплею розчину, що

Для колоїдних часток значення коефіцієнта дифузії $D=5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, відповідно час проходження шляху $l = 1 \text{ см}$ складає близько

трьох років. Для молекул газів – це декілька годин. Для дифузії, наприклад, аміаку у воді ($D_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$) час проходження фронтом дифузії шляху $l = 1 \text{ см}$ відповідно на 4 порядки менший, ніж у колоїдних часток

$$\tau = \frac{1 \text{ см}^2}{2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2} \approx \frac{10^5}{4} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ с} \approx 8 \text{ год.}$$

3.6 Гіпсометричний закон Лапласа та його застосування у високодисперсних системах. Седиментаційна стійкість.



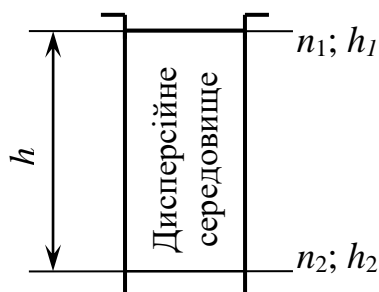
Р и с . 3.14

Уявімо собі, що ми виділили з атмосферного повітря деякий стовп повітря висотою h (рис. 3.14), де тиск повітря P (h достатньо велика), а у основи стовпа P_0 . Якщо тепер простежити за властивостями повітря у цьому стовпі, виявиться, що в міру підйому на висоту h змінюється не тільки щільність $\rho_{\text{п}}$ і тиск P повітря, але і його склад. Кількість O_2 та CO_2 зменшується, а N_2 , He , H_2 , навпаки, збільшується. Це пов'язано з тим, що сили земного тяжіння притягують до землі більш

важкі молекули, а сили молекулярно-теплого руху молекул поширюють молекули повітря однаково в усі напрямки. В результаті в малих об'ємах повітря властивості і склад однакові, а по висоті стовпа – різні. Таким чином, у повітрі (як системі) утворюється динамічна рівновага, яка характеризується закономірним розподілом кількості молекул з висотою, а отже, й густини та тиску повітря. Цю закономірність вивчив Лаплас, тому в науці вона називається законом Лапласа (або гіпсо-метричним законом). Математичний вираз закону:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{Mgh}{RT}, \quad (3.19)$$

де P_0 – тиск газу на деякій початковій висоті (наприклад, на рівні моря); P – тиск газу на висоті h ; M – молекулярна маса повітря; g – прискорення сили ваги.



Р и с . 3.15

З рівняння (3.19) маємо $h = \frac{RT}{Mg} 2,3 \lg \frac{P_0}{P} = 18400 \lg \frac{P_0}{P}$. Ця формула знайшла застосування в альтиметрії. Оскільки молекулярно-кінетичні уявлення про істинні розчини застосовуються до високодисперсних

систем, то і закон Лапласа можна вжити до них. При цьому відношення $\frac{P_0}{P}$

замінюється на $\frac{n_1}{n_2}$ (рис. 3.15) (тобто числом дисперсних часток на відповідних рівнях), а $M_g = mN = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho_1 - \rho_2)N$, тут ρ_1 та ρ_2 – відповідно щільності дисперсної фази та дисперсійного середовища; r – розмір часток.

Після підстановки в (3.19) одержуємо гіпсометричну формулу Лапласа для високодисперсних систем:

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_1 - \rho_2)}{RT} ghN, \quad (3.20)$$

де $h = h_1 - h_2 = \Delta h$.

Отже, в дисперсних системах встановлюється певна рівновага, яка відповідає закону Лапласа, її можна виразити у визначеному розподілі концентрації дисперсних часток по висоті системи, і це називається седиментаційною рівновагою. Така рівновага характерна для часток з розмірами менше 1 мкм – $a < 10^{-4}$ см, для них сили маси врівноважуються дифузиею, яка прагне зрівняти концентрації часток. Для часток з розмірами $a > 1$ мкм має місце осад-ження – седиментація, тобто вільне осадження часток під впливом сили ваги. На законі Лапласа базується метод визначення висоти польоту літака – альтиметрія (прилади – альтиметри).

Надійність, або точніше, застосовність гіпсометричної формули Лапласа до дисперсних систем доказав французький вчений Перен, який працював з суспензіями гумігуту (нерозчинними у воді смолами) з кулеподібними частками розміром близько $a = 0,2$ мкм та визначив висоту $h = 30$ мкм, на якій кількість вихідних часток зменшилася в двічі, тобто $n_2/n_1 = 2$. Відзначимо, що суспензії готувалися з малою концентрацією, що дозволяло вести рахування часток у спеціальних кюветах (у дослідах Перена часток було від декількох одиниць до сотні). Δh визначали за допомогою мікрометричного гвинта сильного мікроскопа. Перен підставив одержані значення h у гіпсометричну формулу і розрахував число Авогадро. Одержав $N = 6,2 \cdot 10^{23}$, тобто збіг зі значенням N , одержаним іншими способами, є задовільним. Пізніше інші дослідники (Песков та ін.) таким самим методом одержали значення $N = 6,02 \cdot 10^{23}$, що точно збігається з N . Таким чином, була доказана можливість надійного користування формулою Лапласа для високодисперсних систем. Ілюстрацією до того, що розмір часток впливає на швидкість осадження, є такі експериментально установлені та розраховані дані:

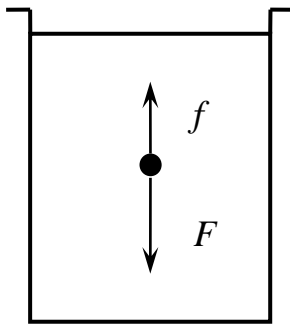
1. Для газових систем концентрація зменшується у 2 рази (C_2) на відстані $H_1 = 5,0-5,5$ км (наприклад, вміст NH_3 в ГПС).
2. Для розчинів ВМС (полімерів желатину, білків, каучуків та ін.) при $M = 40000$ та $\rho = 1,3$ г/м³ концентрація C_2 досягається при висоті $H_2 = 20$ м.
3. Для гідрозолів золота з розміром часток $a = 1,86$ нм – $H_3 = 2,15$ м.

4. Для суспензій гумігуту за Песковим $a = 230$ нм – $H_4 = 30$ мкм.

Такі системи є кінетично (або седиментаційно) стійкими. За ступінь такої стійкості Песковим прийнята висота, на якій концентрація вихідних часток зменшується вдвічі. Він же склав таблиці міри седиментаційної стійкості різних ВДС.

Про стійкість високодисперсних систем свідчить такий приклад: золь золота, виготовлений Фарадеєм більше 100 років тому, досі зберігається в музеї Лондона без помітних змін, тобто коагуляції немає.

3.7 Седиментація у дисперсних системах



Р и с . 3.16

Седиментація – це процес осадження часток дисперсної фази під впливом сили маси. Як вже визначалося, седиментують частки з розміром $a > 0,1$ мкм, тобто більше ніж 100 нм ($a > 10^{-5}$ см).

Важливою характеристикою процесу осадження є швидкість седиментації (w_s , м/с), яка залежить від розміру часток a або r . Для встановлення цього зв'язку розглянемо систему, в якій частки з $a > 0,1$ мкм, тобто має місце седиментація (рис. 3.16). Виділимо частку з розміром (радіусом) r та щільністю ρ_1 . Щільність дисперсійного середовища ρ_2 , в'язкість середовища η . Частка осідає під дією сили тяжіння F . Якщо

прийняти, що частка має кулеподібну форму, то

$$F = mg = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_1 - \rho_2) g, \quad (3.21)$$

де m – маса частки, кг; g – прискорення, м/с².

$$F = mg = \left[\text{кг} \frac{\text{М}}{\text{с}^2} \right] = [\text{Н}]. \quad (3.22)$$

Під дією сили F частка рівномірно прискорено осідає в дисперсійному середовищі. З іншого боку на частку діє сила опору в'язкого середовища f , яка прагне зупинити осадження, тобто сила f спрямована у протилежну сторону дії сили F . Цю силу f ще називають силою Стокса. За законом Стокса

$$f = 6\pi\eta r w, \quad (3.23)$$

де w – швидкість руху частки.

Зі зростанням w зростає і сила f до досягнення рівноваги $f = F$. З цього моменту встановлюється деякий рівноважний процес осадження частки, але вже з постійною швидкістю, яка дорівнює максимально можливому її значенню в умовах даної системи, тобто $f = F$ і $6\pi\eta r w = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_1 - \rho_2) g$ або

$$9\eta w = 2r^2 (\rho_1 - \rho_2) g, \text{ звідки}$$

$$r = \sqrt{\frac{9\eta w}{2(\rho_1 - \rho_2)g}} = c\sqrt{w}, \quad (3.24)$$

де $c = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho_1 - \rho_2)g}}$ при $T = \text{const}$ постійна величина, яка називається постійною Стокса.

У результаті одержуємо рівняння швидкості седиментації $r = c\sqrt{w}$, яке читається так: *розмір седиментуючих дисперсних часток є пропорційним кореню квадратному зі швидкості їхньої седиментації.*

Як встановлено, надійність одержаного рівняння для часток з розмірами від 0,1 до 100 мкм підтверджується тим, що для таких систем час досягнення рівноваги осадження (з постійною швидкістю) дуже малий, отже, вплив часу на результати розрахунку і, відповідно, седиментаційного аналізу неможливий. Якщо розмір часток r і щільність середовища ρ відомі, можна розрахувати їхню питому поверхню (наприклад, порошку):

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2 n}{\frac{4}{3}\pi r^3 n} = \frac{3}{r}, \quad (3.25)$$

якщо врахувати щільність, то $S_{\text{пит}} = \frac{3}{r\rho}$. Таким чином, отримане рівняння

швидкості седиментації може бути надійно використано для експериментального визначення швидкості седиментації та наступного розрахунку розміру дисперсних часток, чим і розв'язується задача седиментаційного аналізу.

Швидкість седиментації – це очевидно відомий відрізок, котрий частка пройде за визначений час τ , тобто визначення швидкості седиментації w зводиться до визначення відстані, на яку осідає частка за час τ . Визначення розмірів часток реалізують за допомогою приладів – седиментометрів, саме це є задачею седиментаційного аналізу монодисперсних систем, де частки однакових розмірів і, отже, з однаковою швидкістю седиментують. Задача дослідника в цьому випадку зводиться до спостереження та фіксування, як знижується фронт седиментації через визначені проміжки часу. Для цього дослідний розчин суспензії поміщають у мірний скляний циліндр висотою не менше ніж 300 - 500 мм та стежать, за який час τ фронт седиментації опуститься на відстань H . Тоді $w = \frac{H}{\tau}$, відповідно $r = c\sqrt{w}$.

Здебільшого дисперсні системи – полідисперсні, тобто розміри часток у них різні. Для таких систем спостерігають за накопиченням осаду за визначений час. Якщо маса осаду G , то отримають залежність $G = f(\tau)$. Разом з тим, у будь-якій такій системі існує так звана максимальна, або переважаюча фракція, тобто доля часток з розмірами від r_1 до r_2 , яких у системі значно більше, ніж часток інших розмірів. Задачею седиментаційного аналізу і є

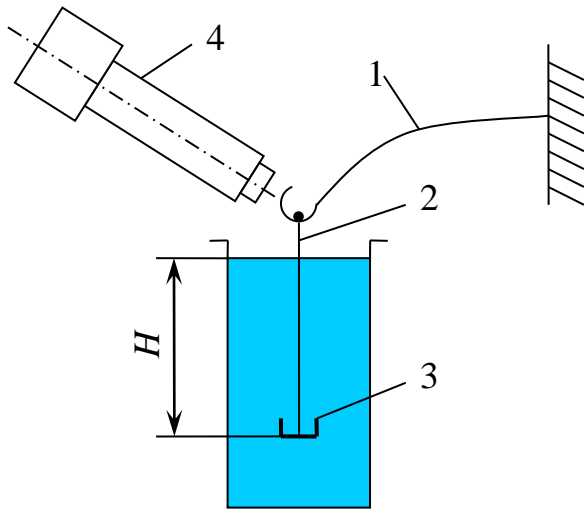


Рис. 3.17

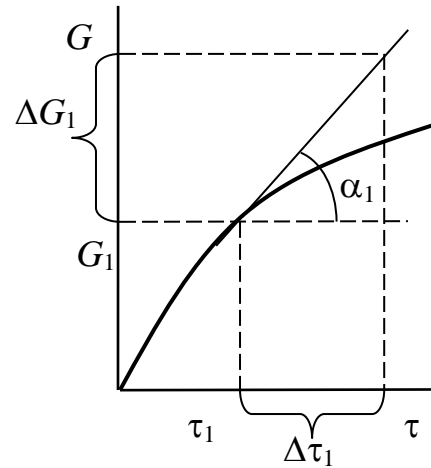


Рис. 3.18

пошук такої фракції за допомогою побудови за даними дослідження кривих розподілу. Седиментаційний аналіз полідисперсних систем здійснюють, як вже відзначалось, за допомогою спеціальних приладів – седиментометрів.

Найбільш широке застосування знайшов седиментометр Фігуровського (рис. 3.17).

Цей прилад складається з жорстко консольно закріпленого коромисла 1 (тонка гнучка скляна струна), на яке на скляній ниті 2 підвішена легка чашечка 3, котра опущена у дослідне середовище. Чашечка може бути підвішена до торзійних терезів. Суть роботи приладу зводиться до слідкування та фіксування величини прогину коромисла за визначений час τ . Чашечка опускається під впливом сили маси часток, які осаджуються на ній. Для одержання надійних даних чашечка повільно занурюється у дисперсійне середовище (наприклад, у воду) на 10-20 см. Фіксування прогину "n" коромисла здійснюють за допомогою відлікового мікроскопа "Мир" 4. Одержують дані

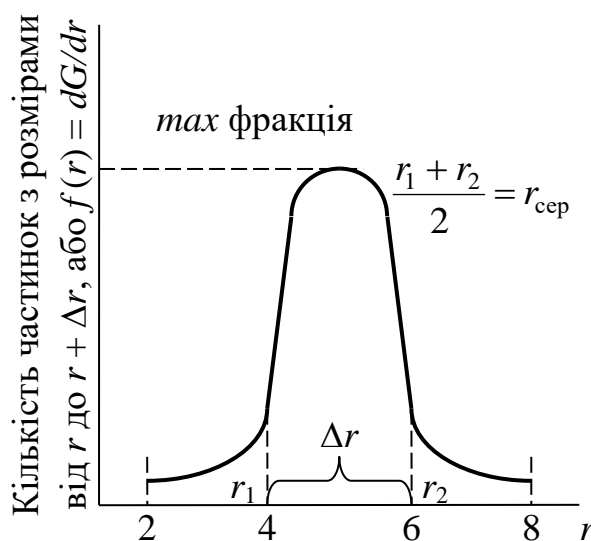


Рис. 3.19. Крива розподілу

$n = f(\tau)$, де n – величина прогину коромисла, а тому що прогин коромисла підкоряється закону Гука, то відлік по шкалі мікроскопа n можна замінити на масу осаду G . Для цього спочатку проводять калібрування приладу, використовуючи терези, наприклад, торзійні. Тобто одержують залежність $G = f(\tau)$, (для кожного значення n знаходять значення G). За $G = f(\tau)$ будують графік. Одержують криву (рис. 3.18), за якою графічним шляхом знаходять швидкості седиментації

$w_1 = \text{tg } \alpha_1$, $w_2 = \text{tg } \alpha_2$ та ін. За формулою $r = c\sqrt{w}$ розраховують відповідні розміри часток r_1 , r_2 та ін. Часто при користуванні приладом Фігуровського для спостереження за зміною маси чашечки (тобто, осаду) її періодично зважують на катетометрі (ціна поділки 10 мг) або на торзійних терезах (ціна поділки від 1 до 10 мг); при цьому тарирування терезів виконують заздалегідь. Так одержують відсотковий вміст часток різних розмірів у дослідній суспензії. Для цього будують криву розподілу в координатах $f(r)$ або $\frac{dG}{d\tau} = f(r)$ (рис. 3.19) (розподіл Гаусса). З графіка $G = f(\tau)$ для

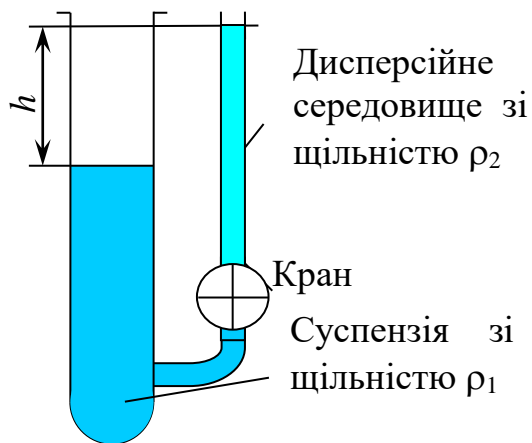
відповідних значень ΔG (тобто відповідних мас часток) одержують швидкості їхньої седиментації і відповідно розміри часток. Оскільки є маси окремих фракцій, відповідні їм розміри часток і загальна маса осаду G , то можна розрахувати долю часток тих чи інших розмірів, що складають G . Для цього розкладають усю масу G на n мас, тобто фракцій, і для кожної фракції розраховують розміри часток r_1, r_2, \dots, r_n . Одержане значення середнього розміру часток $r_{\text{сер}}$ використовують для розрахунку маси часток m і відповідно часткової молекулярної маси часток M_g , тобто реалізують седиментометрію – метод визначення розміру часток дисперсної фази і молекулярної маси дисперсної системи за допомогою седиментометрів. Розрахунок M_g здійснюють так: за знайденою швидкістю седиментації w

для монодисперсних систем за формулою $r = c\sqrt{w}$ розраховують розмір часток r , для решти випадків $r_{\text{сер}}$ знімають з кривої розподілу. Якщо ρ – щільність дисперсних часток, то їхню молекулярну масу розраховують за рівнянням $M_g = mN$. Розрахунок ведуть за ланцюжком

$w \xrightarrow{C = \text{const}} r \xrightarrow{\rho} m \xrightarrow{N} M_g$, де N – число Авогадро; або $M_g = nM_{\text{дійсна}}$, де n – кількість молекул, з яких складається одна дисперсна частка, $M_{\text{дійсна}}$ – дійсна молекулярна маса. Необхідно пам'ятати, що седиментометрія може бути застосована тільки для систем, у яких

$\rho_1 - \rho_2 > 0$, тобто частка осаджується в середовищі зі щільністю ρ_2 (суспензії), якщо $\rho_1 - \rho_2 < 0$ (емульсії), частинки навпаки спливають (бензол, або толуол у воді та ін.). Для таких систем метод седиментометрії неможливо застосовувати.

Значно простіше реалізується аналіз за допомогою седиментометра Вігнера (рис. 3.20). Прилад складається з двох сполучених посудин різного

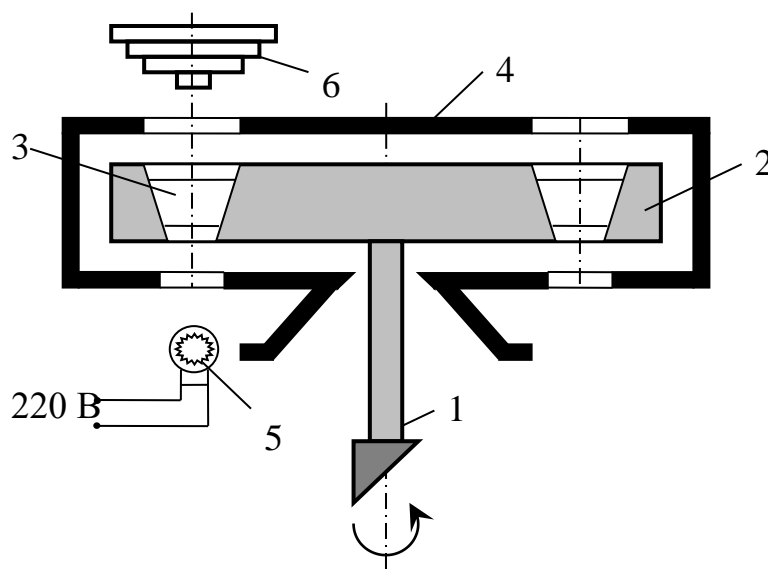


Р и с . 3.20. Седиментометр Вігнера

перетину F_1 і F_2 . У судину з великим F поміщають досліджувану суспензію з щільністю ρ_1 , а з меншим – дисперсійне середовище (воду та ін.) із щільністю ρ_2 . У такій системі рівні рідин зворотно пропорційні їх щільностям. Очевидно, що при відкритому крані різниця $\rho_1 - \rho_2$ буде зменшуватися, а рівні рідин – вирівнюватися (за рахунок осадження дисперсних часток у судині із суспензією). Спостереження за цим процесом дає можливість вивчити кінетику седиментації (за кривою $h = f(\tau)$). Подальша обробка результатів дослідження здійснюється так, як і при роботі із седиментометром Фігуровського.

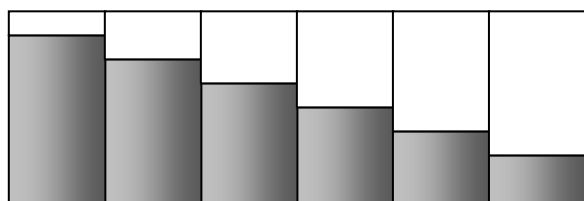
3.8 Седиментаційний аналіз колоїдних систем. Ультрацентрифуги

Седиментаційний аналіз в описаному вигляді не може бути застосований до високодисперсних систем (ВДС) – колоїдних розчинів, тому що в них частинки під впливом маси не осідають $a \leq 100$ нм, тобто $a < 0,1$ мкм. Зараз завдяки створенню ультрацентрифуг застосовують метод седиментометричного аналізу і до колоїдних систем (ВДС $a < 1$ мкм). Так



Р и с . 3.21. Ультрацентрифуга

вдалося визначити молекулярні маси деяких полідисперсних колоїдів і полімерів. В ультрацентрифугах використовують принцип різкого збільшення сили земного тяжіння у полі міцної відцентрової сили, завдяки чому у сотні тисяч разів збільшується прискорення сили маси, що властиво гравітаційному полю Землі. Вперше ідею використання ультрацентрифуг для визначення розмірів часток запропонував Д. А. Думанський (1910 р.). Пізніше Сведберг використав цю ідею та створив ряд оригінальних ультрацентрифуг (рис. 3.21) саме для цього.



Р и с . 3.22. Кінофотограма

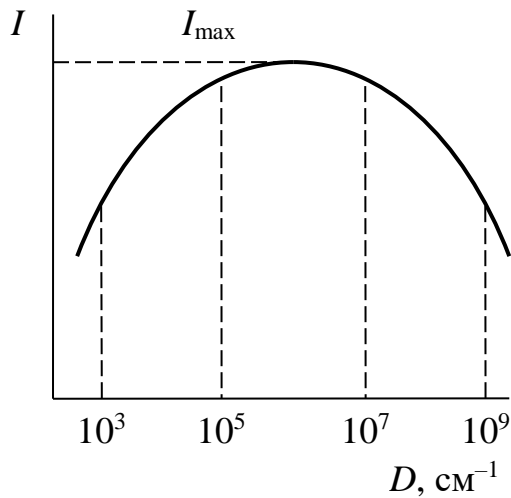
На вал 1, що приводиться в обертання ($n = a \cdot 10^4$ тис. об./хв), насаджено ротор 2 у вигляді масивного металевого диска з радіальними по периметру конічними вирізами, в які поміщено кювети з дослідним розчином 3. При обертанні ротора його вирізи з кюветами сполучаються з віконцями на кожусі

статора 4. Під віконцем поміщено джерело світла 5, над верхнім віконцем – кінофотокамера 6. При обертанні ротора частинки колоїдного розчину під впливом потужної відцентрової сили концентруються на стінках кювет, а у центрі кювет система все більше освітляється. Цей процес фіксується на плівку, тобто вдається простежити через певні проміжки часу за переміщенням межі між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем. Схематично це виглядає так, як показано на рис. 3.22. За даними, одержаними на ультрацентрифузі спеціальними методами, обчислюють розміри часток і молекулярну масу дослідної системи.

4 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

4.1 Природа оптичних властивостей ВДС. Опалесценція

Вже було відзначено, що оптичні властивості ВДС (І) досягають максимального значення (рис. 4.1) в області розмірів частинок $a = 10^{-5}-10^{-7}$ см = 100-1 нм, $D = \frac{1}{a} = [\text{см}^{-1}]$. До таких властивостей відносять: опалесценцію, флуоресценцію та забарвлення таких систем.



Р и с . 4.1

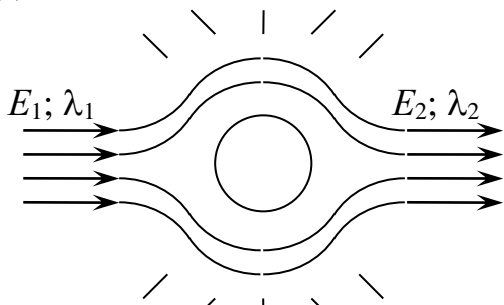
Природою оптичних властивостей ВДС є дифракція світла, тобто заломлення та відбиття світла, що має місце у грубодисперсних системах, а огинання світлом частинки, яке супроводжується частковим розсіюванням світла (рис. 4.2), що виявляється у формі деякої туманності. Явище це характерно для частинок з розмірами від 2 до 200 нм, які відрізняються від молекул тільки на 1 - 2 порядки, і нагадує картину, яку можна спостерігати у сонячному промені, який проникає у запилену кімнату, коли в деякій туманності (каламутності) рухаються окремі частинки. Явище називається опалесценцією, від слова опал (камінь- самоцвіт). При цьому розсіяне світло виявляється з меншою світловою енергією, але відповідно з більшою довжиною хвилі λ , що за Ейнштейном доводиться так:

$$E = mc^2, \quad (4.1)$$

а за де Бройлем

$$\lambda = \frac{h}{mc}, \quad (4.2)$$

де h – постійна Планка.



Р и с . 4.2

Порівнюючи (4.1) та (4.2), одержуємо $E = \frac{hc}{\lambda}$, але $m = \frac{h}{\lambda c}$ (див. (4.2)) підставивши

в (4.1), одержимо $E = \frac{h}{\lambda c} c^2 = \frac{hc}{\lambda}$, тобто зі

зменшенням енергії світла довжина хвилі світла λ зростає. Виявлення таких властивостей у ВДС вретті – решт зв'язано з наявністю у них мікрогетерогенності.

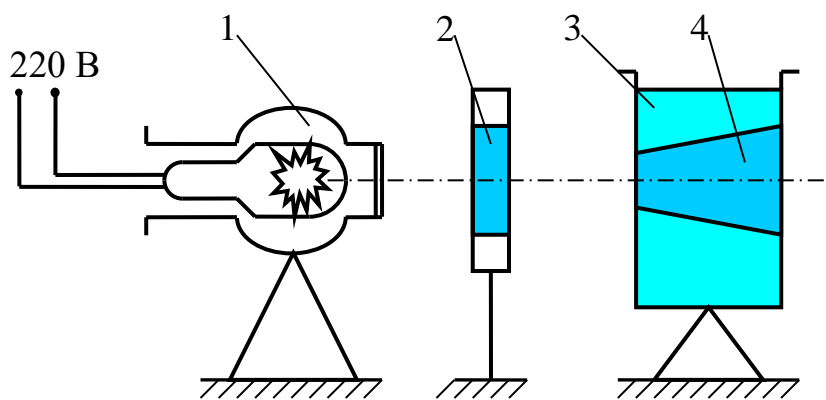
Висока інтенсивність оптичних властивостей у ВДС пов'язана з тим, що:

– розмір частинок у них менше довжини полухвилі видимого світла $\lambda_{\text{вс}}$ ($\lambda_{\text{вс}} = 5000-7000 \text{ \AA} = 500-700 \text{ нм}$; $\frac{\lambda_{\text{вс}}}{2} = 250-350 \text{ нм}$), а частинки ВДС, які мають розмір $a < 250 \text{ нм}$ (2-200 нм), задовольняють цю вимогу, тому що тут має місце дифракція світла;

– ВДС відрізняються великою різницею у щільностях дисперсної фази ρ та дисперсійного середовища ρ_0 , тобто $\rho - \rho_0$;

– значною різницею у показниках заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища $n - n_0$.

При цьому чим більше ці різниці, тим інтенсивніше виявляються оптичні властивості. Тому найбільш інтенсивні ці властивості у колоїдних розчинах металів. Встановлено, що розсіювання світла у вигляді вторинних хвиль, яке має місце при дифракції світла, що обгинає частинку (це вже згадувалося), супроводжується частковим його поглинанням – абсорбцією світла. При цьому поглинання може виникати селективно (вибірково), тобто частинки поглинають тільки ту частку світлового спектра, яка характерна для структурної будови даних частинок. Явище **опалесценції**, таким чином, характерно для ВДС (наприклад, колоїдних розчинів), тому його використовують для ідентифікації таких систем, тобто установлення належності до ВДС. Це реалізують шляхом спостереження світлового конуса Фарадея-Тіндаля, який утворюють розчини таких систем при їхньому боковому освітленні відповідним джерелом світла. Тіндаль встановив єдність явища конуса світла з явищем з'явлення висвітлених стовпів у повітрі від вуличних ліхтарів та висвітлених смуг від прожекторів. Він також встановив, що ці явища не дають істинні розчини, за винятком флуоресціюючих розчинів – еозину, флуоресцеїну та інших органічних речовин. Належність даного розчину 3, який дає світловий конус 4 до істинних розчинів або до ВДС, встановлюють за допомогою набору світлофільтрів 2 (рис. 4.3), які розташовують на шляху від джерела світла 1 до розчину. Якщо дослідний розчин є ВДС, то розчин приймає колір світлофільтра, але якщо це істинний розчин, то для будь-якого кольору світлофільтра розчин дає конус постійного



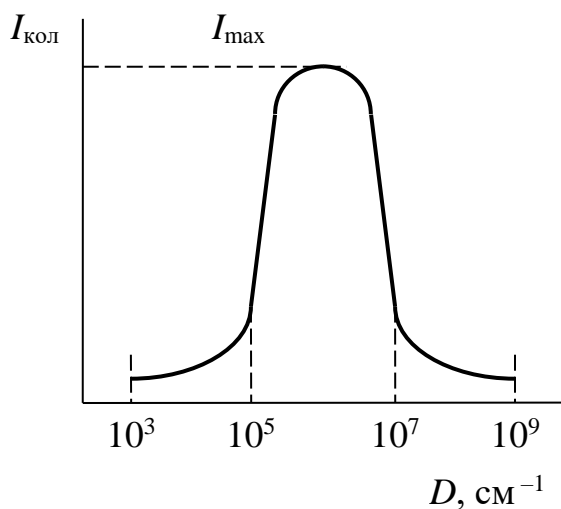
Р и с . 4.3

кольору. Наприклад, розчин флуоресцеїну має зелений колір, тому що для істинних розчинів це явище внутрішньо молекулярної природи, а не зв'язано з дифракцією світла, як це має місце для ВДС.

Найбільш яскраві кольори у колоїдних розчинів металів. Інтенсивність кольору гідрозолу золота у 400 разів

перевищує колір фуксину і дозволяє визначати дуже малі кількості колоїдно-розчинних речовин, які присутні в інших речовинах. Саме це широко використовується в аналітичній хімії. Наприклад, жовтий колір колоїдного розчину сірчаного миш'яку (As_2S_3), який виявляють при розгляді цього розчину, товщиною 1 см відповідає вмісту 1 г As_2S_3 в $8 \cdot 10^5$ частинах води, а червоний колір гідрозолу золота ($\delta = 1$ см) – 1 г Au в 10^8 частинах води (цим широко користується судова експертиза).

Теорію кольорів ВДС розробили Ганс та Мі. Вони встановили зв'язок між формою, будовою дисперсних частинок, дисперсністю системи і її абсорбційними властивостями з її кольорами (математичний апарат теорії дуже складний, тому тут не розглядається).



Р и с . 4.4

Оскільки інтенсивність світлорозсіювання у ВДС $I_{\text{кол}}$ (рис. 4.4) проходить через максимум в залежності $I_{\text{кол}} = f(D)$, тому при великому ступені дисперсності колір деяких ВДС (наприклад, колоїдного розчину золота) змінюється в напрямку жовтого кольору і наближається до кольору розчинів хлорного золота, тобто до кольору мономолекулярних систем (істинних розчинів), і відповідно інтенсивність кольору проходить через максимум. Відзначимо, що практично всім фарбам та емалям кольори надаються

дисперсними пігментами з оксидів та солей металів (титану, олова, міді, кобальту, заліза та ін.). Найбільш яскравий колір (рубіни) надають додавання оксидів колоїдних розчинів золота або заліза.

4.2 Теорія світлорозсіювання Релея

Теорію світлорозсіювання, яке обумовлено дифракцією, розробив англійський фізик-хімік Релей (1871 р.). Він встановив залежність інтенсивності розсіяного світла при опалесценції від властивостей дисперсної системи зі сферичними частинками, розміри яких $a < \frac{1}{10}$ довжини хвилі зримого світла $\lambda_{\text{зр}}$. Ця залежність представлена **формулою Релея**:

$$I = 24\pi^3 I_0 \frac{vV^2}{\lambda^4 x^2} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2 \sin \alpha, \quad (4.3)$$

де I_0 – інтенсивність початкового світла; v – часткова концентрація ВДС (кількість розсіюючих частинок в одиниці об'єму ВДС); V – об'єм частинки дисперсної фази; λ – довжина хвилі вихідного світла, нм.

$$v = \frac{n}{V}; C_g = \frac{v}{N_0} = \frac{n}{VN_0}, \quad (4.4)$$

де $vV = C$ – об’ємна концентрація, якщо поділити на ρ , одержимо масову концентрацію; n_1, n_2 – показники заломлення дисперсної фази та середовища; α – кут між напрямками початкового і розсіяного світла. Оскільки частіше усього розсіяння світла відбувається під кутом $\alpha = 90^\circ$, тобто так, як падає світло, то $\sin \alpha = \sin 90^\circ = 1$; x – відстань від частинки до спостерігача, завжди постійна величина, тому часто у формулі Релея її не вказують, а враховують у константі k , тобто $k = 24\pi^3 \frac{I_0}{x^2}$.

Тому здебільшого формулу Релея наводять у вигляді:

$$I = k \frac{vV^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2. \quad (4.5)$$

Відповідно закон Релея читається так: *інтенсивність розсіяного світла у ВДС прямо пропорційна частковій концентрації ВДС, квадрату об’єму окремих частинок дисперсної фази та обернено пропорційна четвертому степеню довжини хвилі вихідного світла, а також знаходиться у прямій залежності від показників заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища*. Пізніше Геллером було встановлено, що зі збільшенням розміру частинок дисперсної фази пропорційність залежності $I = f(\lambda)$ зберігається, але вже у меншому степені. Так для частинок з розмірами $a = 250$ нм λ входить у формулу Релея вже у другому степені, а при $a = 1000$ нм $= 10^{-4}$ см – в нульовому, отже, залежність $I = f(\lambda)$ зникає, тобто у діапазоні $a = 200 \div 950$ нм виявляється чітка залежність $I = f(\lambda)$, яку й використав Геллер при виводі формули турбодиметрії. Ланцюжок висновку такий: згідно з законом Релея $I = f(\lambda)$; за законом Бугера-Ламберта-Бера оптична щільність:

$$D = \ln \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = \tau \delta, \quad (4.6)$$

де I_0 – інтенсивність початкового світла; $I_{\text{пр}}$ – інтенсивність світла, що пройшло крізь розчин; τ – коефіцієнт, що характеризує здатність системи до розсіювання світла, тобто $\tau = I$; δ – товщина шару дослідної системи при $\delta = 1$ та $D = \tau = I$, але $I = f(\lambda)$, отже, і $D = f(\lambda)$.

Залежність $D = f(\lambda)$, як встановив Геллер, в логарифмічних координатах виражається прямою лінією з негативним кутовим коефіцієнтом n . Таким чином, рівняння Геллера має вигляд

$$D = A\lambda^{-n}, \quad (4.7)$$

де n – показник дисперсності; A – константа, яка не залежить від λ .

Продовжуючи розгляд формули Релея, помітимо, що показники заломлення світла n_1 та n_2 – постійні величини; зважаючи на це, формула Релея значно спрощується та набуває вигляду:

$$I = K \frac{\nu V^2}{\lambda^4}, \quad (4.8)$$

де ν – часткова концентрація ВДС, тобто кількість частинок n в одиниці об'єму системи V_c ; K – постійна Релея, тобто $\nu = \frac{n}{V_c}$. З іншого боку

$$\nu = C_g N, \quad (4.9)$$

де C_g – грамчасткова концентрація, тому $C_g = \frac{\nu}{N}$; N – число Авогадро. Якщо m – маса однієї частинки, то часткова молекулярна маса $M_g = mN$. Тоді

якщо $\nu = \frac{n}{V_c}$, а V – об'єм частинки, то νV дає загальний об'єм частинок в

об'ємі середовища V_c , тому νV – це об'ємна концентрація дисперсної фази у системі, тобто $C = \nu V$. Зважаючи на це, формула Релея набуває вигляду, зручного для використання при розв'язанні задач нефелометрії, фотометрії та ін.

$$I = K \frac{CV}{\lambda^4} \quad (4.10)$$

Аналіз формули Релея $I = K \frac{\nu V^2}{\lambda^4}$.

1. Маємо дві ВДС, які відрізняються розмірами частинок і освітлюються джерелом світла з $\lambda = \text{const}$. Рівняння Релея приймає такий вигляд:

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= K' \nu_1 V_1^2 \\ I_2 &= K' \nu_2 V_2^2 \end{aligned} \right\}, \text{ тут } K' = \frac{K}{\lambda^4}, \text{ враховуючи, що } \nu V = C, \text{ то } \left. \begin{aligned} I_1 &= K' C_1 V_1 \\ I_2 &= K' C_2 V_2 \end{aligned} \right\}, \text{ але за}$$

$$\text{умови } C_1 = C_2, \text{ тому } \frac{I_1}{I_2} = \frac{K' C_1 V_1}{K' C_2 V_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_1^3}{\frac{4}{3} \pi r_2^3} = \frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{D_2^3}{D_1^3}, \text{ тут } \frac{1}{r} = D -$$

ступінь дисперсності.

Висновок. *Інтенсивність світлорозсіяння у ВДС прямо пропорційна кубу розміру частинок і обернено пропорційна кубу ступеня дисперсності системи.* Цим пояснюється оптична пустота (немає розсіяння світла) істинних розчинів, для яких $D \geq 10^8 \text{ см}^{-1}$. Тепер за допомогою спеціальної техніки вдалося виявити опалесценцію в істинних розчинах, але в дуже малому степені.

2. Якщо опромінювати ідентичні системи світлом неоднакової довжини хвилі λ , при $C_1 = C_2$ та $V_1 = V_2$. З рівняння (4.10) одержимо такий вираз:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2^4}{\lambda_1^4}, \quad (4.11)$$

тобто інтенсивність світлорозсіяння у ВДС обернено пропорційна четвертому степеню довжини хвилі джерела світла. Цим пояснюється те, що найкраще розсіюється синє світло (коротка λ – світломаскування), і зовсім погано розсіюється червоне світло (довгі хвилі). Тому червоне світло використовують у маяках, автомобільних фарах, у прожекторах та ін. Яскравий червоний колір створюють додаванням у скло колоїдного золота.

3. При рівності всіх умов I , v , V одержимо $\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2$, тобто у

цьому випадку суттєво впливає на інтенсивність світлорозсіяння різниця у показниках заломлення $n_1^2 - n_2^2$. В істинних розчинах $n_1^2 - n_2^2 = 0$, отже $I = 0$ (оптична пустота). В дійсності розсіяння світла спостерігається і в газах, і в рідинах: голубе небо, синє море, райдуга, північне сяйво, міражі та ін. Це пояснюється флуктуаціями показника заломлення і щільності в цих середовищах, що приводить до миттєвої зміни показника заломлення, а відповідно і розсіяння світла.

Крім вже відзначених обмежень, формула Релея може бути застосована тільки до ВДС, в яких частинки не проводять електричний струм, та не може бути вжита для металевих ВДС (колоїдних розчинів металів), тому що колір цих систем головним чином визначається абсорбцією світла. Взагалі закон і формула Релея справедливі для систем з розмірами частинок не більше 100 - 200 нм, для яких природою світлорозсіяння є дифракція світла (розмір частинок $a < 0,1 \lambda_{zc}$).

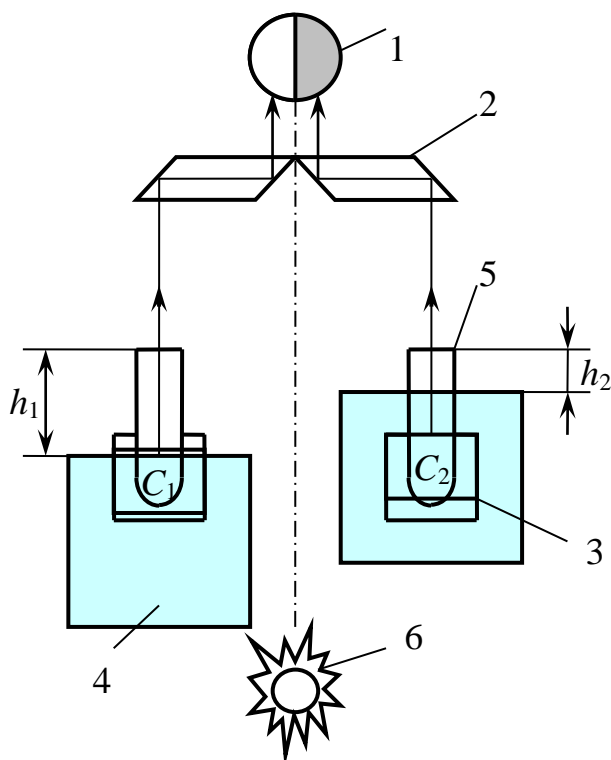
4.3 Нефелометрія та фотометрія

При визначенні розмірів частинок ВДС та їхніх концентрацій, крім вже розглянутих, користуються також методами: нефелометрії, фотометрії, турбодиметрії і відповідно приладами: нефелометрами, фотометрами, турбоді-метрами. Основу цих методів складають закони Релея, Бугера-Ламберта-Бера, а також результати праць Геллера.

Нефелометрія – метод визначення розмірів частинок ВДС або їхніх концентрацій за допомогою приладів – нефелометрів (рис. 4.5), що мають екрани (4), на яких фіксується інтенсивність світлорозсіювання стандартними та досліджуваними розчинами. Основа методу – закон Релея:

$$I = K \frac{CV}{\lambda^4} = K'CV, \quad (4.12)$$

де $K' = \frac{K}{\lambda^4}$; $C = vV$.



Р и с . 4.5. Нефелометр Абе (Клеймана):
 1 – окуляр; 2 – призми; 3 – кювети;
 4 – екрани; 5 – скляні циліндри; 6 –
 джерело світла

C_2 , а кювету з розчином C_1 – навпаки, більше відкрити. При цьому скляні циліндри 5 займуть положення h_1 та h_2 відповідно. Причому $h_1 > h_2$, тому що $C_1 < C_2$. Внаслідок цього одержимо робочу формулу для розрахунку концентрації C_2 , яка визначається за відомою стандартною концентрацією C_1 :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1}, \text{ або } C_2 = C_1 \frac{h_1}{h_2}. \quad (4.13)$$

При визначенні розміру часток V_2 аналогічно одержимо $V_1 h_1 = V_2 h_2$, звідки $V_2 = V_1 \frac{h_1}{h_2}$, де V_1 – розмір часток стандартного розчину з відомими розмірами часток. Слід пам'ятати, що при цьому прийнято: частинки мають форму кулі, а $C_1 = C_2$.

Більш досконалим приладом для реалізації нефелометрії є фотоелектричний нефелометр НФР, що дозволяє характеризувати розсіяння світла розчином за допомогою коефіцієнта яскравості r , який відносять до одиниці товщини розсіяного шару, тобто основою фотометричних вимірювань за допомогою НФР є зв'язок коефіцієнта яскравості світла усім об'ємом розчину з кількістю розсіюючих часток у ньому (з частковою концентрацією дослідного розчину $C_d = \frac{n}{V}$). Тобто $r = f(C_d)$. По-перше, одержують калібрований графік за приготованими стандартними розчинами

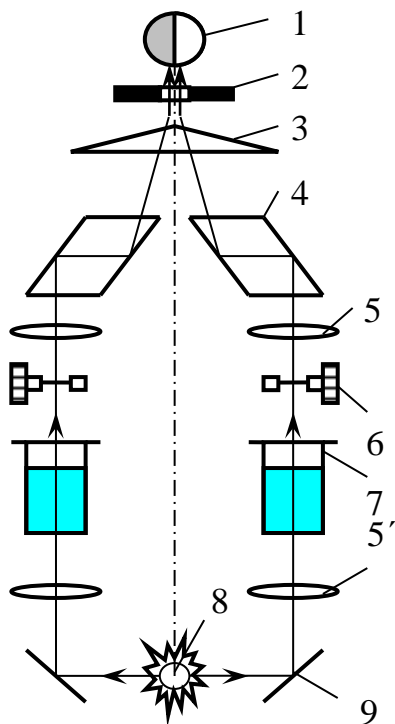
Оскільки в нефелометрі джерело світла 6 постійне, то для двох розчинів: дослідного з концентрацією C_2 та стандартного з відомою концентрацією C_1 , котрі помістили в кювети 3, формула Релея запишеться так:

$$I_1 = K' C_1 V_1; \quad I_2 = K' C_2 V_2 \quad \text{або} \quad \frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1 V_1}{C_2 V_2}.$$

При $V_1 = V_2$ одержимо $\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2}$. Якщо

$C_2 > C_1$,
 $I_2 > I_1$, отже, для вирівнювання інтенсивності

світлорозсіювання від обох розчинів, тобто одержання в окулярі 1 однаково освітленого поля, необхідно за допомогою переміщуваних екранів 4 перекрити кювету 3 з розчином



Р и с . 4.6. Оптична схема фотометра ФМ-56: 1 – оптичне око; 2 – пакет світлофільтрів; 3 – біпризма; 4 – призми; 5, 5' – об'єктивні та насадочні лінзи відповідно; 6 – діафрагми з вимірювальними барабанами; 7 – кювети з дослідним та стандартним розчинами; 8 – джерело світла; 9 – дзеркала

з відомими концентраціями $r = f(C_{ст})$, який потім використовують для відшукування концентрації дослідного розчину C_x по експериментально знайденому за допомогою НФР коефіцієнта яскравості r_x цього розчину.

Слід знати, що з вимірювальних барабанів НФР після встановлення оптичної рівноваги знімають значення коефіцієнтів пропускання n' , після чого за наведеними в інструкції приладу НФР формулами перераховують значення на відповідні величини коефіцієнтів яскравості r .

Фотометрія – це метод визначення концентрації або розміру частинок дослідних ВДС за допомогою приладів – фотометрів. Оптична схема вертикального фотометра типу ФМ-56 зображена на рис. 4.6. Фотометр має набір світлофільтрів (2). Оптичне око (1) використовують, якщо немає у приладі нуль-гальванометра. При роботі з нуль-гальванометром у схемі є фотоелемент, який розташовують після світлофільтрів.

Робочу формулу фотометрії одержують шляхом об'єднання законів Релея і Бугера-Ламберта-Бера

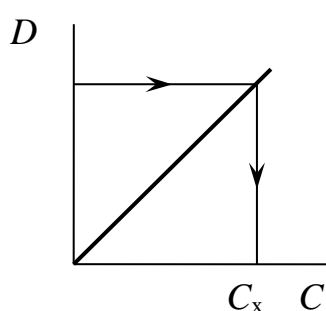
$$I = K'CV$$

$$D = \ln \frac{I_0}{I_{пр}} = \tau\delta, \quad (4.14')$$

де D – оптична щільність; I_0 – інтенсивність світла джерела освітлення системи; $I_{пр}$ – інтенсивність світла, що пройшло крізь розчин ВДС; δ – товщина шару розчину; τ – коефіцієнт, що характеризує здатність системи до розсіювання світла, каламутність, тобто τ фактично характеризує інтенсивність світлорозсіювання системи, тому $\tau = I$. Отже цю величину можна зв'язати з формулою Релея, тобто $\tau = K'CV$. Проте при $\delta = 1$ з рівняння $D = \tau\delta$ маємо $\tau = D = I$, отже, $D = K'CV$.

На вимірювальних барабанах фотометрів існує дві шкали: перша – оптичної щільності (червона) та друга – пропуску світла $T = \frac{I_{\text{пр}}}{I_0}$ (чорна). В дослідженнях ВДС користуються шкалою оптичної щільності, тобто червоною. Для двох розчинів ВДС стандартного (1) та дослідного (2) рівняння об'єднаного закону записуються так: $D_1 = K' C_1 V_1$ та $D_2 = K' C_2 V_2$. При $V_1 = V_2$ (розміри частинок обох розчинів однакові) одержимо $\frac{D_1}{D_2} = \frac{C_1}{C_2}$, звідки

$$C_2 = C_1 \frac{D_2}{D_1}$$



Р и с . 4.7

робоча формула фотометрії. Виконавши фотометрування обох розчинів, тобто одержавши їхні оптичні щільності D_1 та D_2 за (4.15), розраховуємо шукану концентрацію C_2 . Аналогічно при визначенні розмірів частинок V_2 (при цьому в якості стандартного використовують розчин з відомим розміром часток V_1) одержують робочу формулу $V_2 = V_1 \frac{D_2}{D_1}$. У практиці для визначення

концентрацій та розмірів частинок ВДС використовують калібровані графіки $D = f(C)$ та $D = f(V)$, які одержують шляхом готування n -ї кількості розчинів, вимірювання їхніх концентрацій C_1, C_2, \dots, C_n та послідовного їхнього фотометрування з одержанням оптичних щільностей D_1, D_2, \dots, D_n . Одержавши таким шляхом дані $D = f(C)$ при $V = \text{const}$, будують калібрований графік, який і використовують у дослідженнях ВДС (рис. 4.7). Аналогічним шляхом одержують калібрований графік $D = f(V)$ при $C = \text{const}$.

4.4 Турбодіметрія

Аналізуючи рівняння Релея $I = K \frac{CV}{\lambda^4}$, яке, як відзначалося, застосовне для колоїдних розчинів з розмірами часток $a = 50 \div 70$ нм ($0,1\lambda$ видимого світла), Геллер установив, що зі збільшенням a довжина хвилі λ входить у рівняння Релея вже в меншому степені. Так для $a = 250$ нм λ у другому степені (λ^2), а при $a = 1000$ нм – λ^0 , тобто залежність $I = f(\lambda)$ зникає.

Геллер результати своїх досліджень для каламутних розчинів (тонких суспензій) представив емпіричним рівнянням:

$$D = A\lambda^{-n}, \quad (4.15')$$

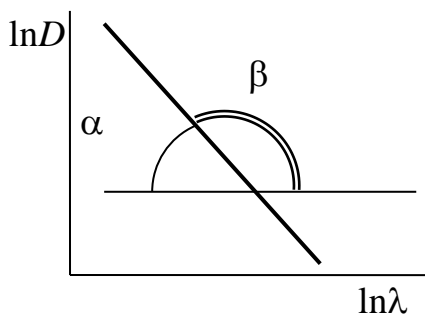
де D – оптична щільність; A – константа, яка не залежить від λ ; λ – довжина хвилі істинного світла, нм; n – показник дисперсності, $n = f(a)$.

Таким чином, рівняння Геллера може бути застосовано для тонкодисперсних каламутних систем з розміром часток $100 \leq a \leq 1000$ нм, що і є основою турбодіметричного методу, тобто якщо маємо значення показника заломлення дисперсності n (спосіб одержання n описано нижче), то за кривою Геллера $n = f(a)$ (рис. 4.9) можна визначити розмір часток a дослідної системи. Отож метод засновано на використанні рівняння Геллера $D = A\lambda^{-n}$ та його кривої $n = f(a)$. У логарифмічних координатах $\ln D = f(\ln \lambda)$ рівняння (4.15') дає пряму лінію

$$\ln D = \ln A - n \ln \lambda \quad (4.16)$$

з негативним кутовим коефіцієнтом n (рис. 4.8), що дорівнює тангенсу кута нахилу прямої (4.16) у координатах $\ln D = f(\ln \lambda)$. З рис. 4.8 випливає, що

$$\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg}(180 - \alpha) = -\operatorname{tg} \alpha. \quad (4.17)$$

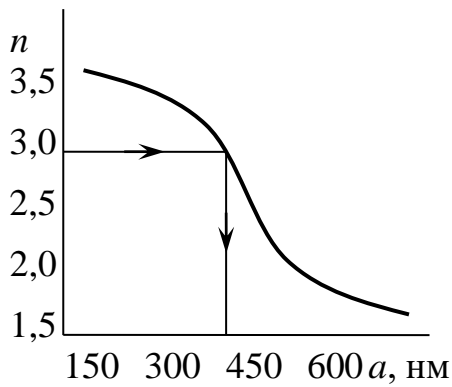


Р и с . 4.8. До визначення показника ступеня дисперсності

Тому з рівнянь (4.16) та (4.17) одержимо значення показника дисперсності зі знаком "плюс", тобто $n > 0$. Таким чином, задача знаходження показника дисперсності n зводиться до одержання залежності $D = f(\lambda)$ (різні значення λ можна отримати при використанні відповідних світлофільтрів). Вимірювання D для каламутних систем виконують за допомогою турбодіметрів або будь-яких оптичних приладів, які забезпечені набором світлофільтрів та діафрагмами з

вимірювальними барабанами для вимірювання оптичної щільності D (наприклад, фотометри). При цьому необхідно порівняти інтенсивність двох потоків світла, які пройшли крізь кювети з дослідним та стандартним розчинами 7 (рис. 4.6). Це виконується за допомогою діафрагм 5, які зв'язані з вимірювальними барабанами. З барабанів, якщо досягнута фотометрична рівновага, знімають значення оптичної щільності D . За результатами таких вимірювань $D = f(\lambda)$ будують графік $\ln D = f(\ln \lambda)$, за яким визначають n (як вже було показано). За знайденим значенням n , користуючись кривою Геллера (рис. 4.9), знаходять розмір часток a .

Крім розглянутого методу вимірювання показника дисперсності, відомий ще метод Теорела, що є практично спрощеним методом Геллера. Якщо записати рівняння Геллера для двох різних довжин хвиль, але для того ж самого розчину $D_1 = A\lambda_1^{-n}$ та $D_2 = A\lambda_2^{-n}$, то



Р и с . 4.9

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-n} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^n.$$

(4.18)

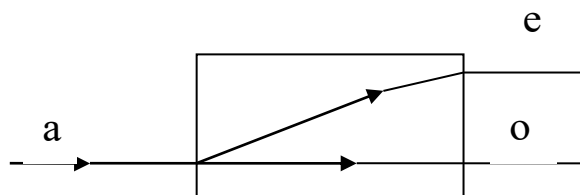
Після логарифмування (4.18) одержимо робоче рівняння (4.19) для розрахунку показника дисперсності:

$$n = \frac{\ln \frac{D_1}{D_2}}{\ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}}. \quad (4.19)$$

Метод передбачає експериментальне визначення значень D_1 при λ_1 та D_2 при λ_2 для дослідного розчину, послідовного розрахунку n за рівнянням (4.19) і, нарешті, за кривою Геллера (рис. 4.9) визначають розмір часток a .

4.5 Анізотропія та подвійна променезаломлюваність

Анізотропія є однією із самих цікавих властивостей кристалічного стану. Ця особливість кристалів виявляється в тім, що фізичні їхні властивості, у тому числі й оптичні, в різних напрямках різні, на відміну від ізотропних рідин і твердих речовин, що володіють лише ближнім порядком у розташуванні часток і ізотропією (однаковими властивостями в усіх напрямках). Штучна анізотропія виникає при механічних деформаціях, спричинених тиском, нерівномірним нагріванням, електричними або магнітними полями, що накладаються ззовні. Відомі випадки, коли дуже слабкі дії (наприклад, при течії рідини або пластичних тіл з дуже анізотропними елементами) достатні для утворення штучної анізотропії. Явище анізотропії виявляється в кристалах і супроводжується однією з найцікавіших їхніх властивостей – подвійною променезаломлюваністю (ППЗ). Це явище виявляється також у колоїдних розчинах і розчинах полімерів.

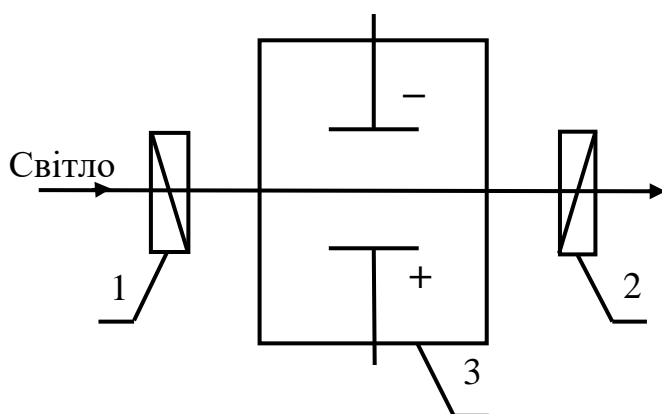


Р и с . 4.10. ППЗ світла при нормальному падінні вхідного променя на грань кристала ісландського шпату: e – незвичайний промінь; o – звичайний промінь; a – природний промінь світла.

За результатами досліджень ППЗ у таких системах визначають розмір макромолекул ВМС. Дослідження з використанням кристала ісландського шпату показали, що якщо на грань такого кристала падає вузький пучок світла, то з нього виходять два роздільних пучки світла, рівнобіжні вихідному. Навіть тоді, коли вхідний промінь світла нормальний до грані

кристала (рис. 4.10), заломлений пучок світла розділяється на два, причому один з них є продовженням вхідного (o), а інший (e) відхиляється, так що кут заломлення відмінний від нуля. Саме тому, і ще завдяки ряду інших відхилень від звичайних законів заломлення, назвали другий промінь (e) незвичайним, зберігши за першим назву звичайний (o).

Відмінність у відхиленні обох пучків світла показує, що в них різні показники заломлення n , відповідно n_e і n_o . Встановлено, що при різних напрямках заломлення променів усередині досліджуваного кристала шпату звичайний промінь для всіх напрямків зберігає постійне значення коефіцієнта переломлення n_o , а значення n_e залежить від напрямку. Під впливом електричного поля можливо виникнення ППЗ і в рідких середовищах, що вперше було знайдено Керром. Цей ефект носить назву ефекту Керра. Схема установки для дослідження ефекту Керра представлена на рис. 4.11.



Р и с . 4.11. Схема реалізації ефекту Керра: 1 – поляризатор; 2 – аналізатор; 3 – комірка Керра (плоский конденсатор, опущений в середовище нітробензола).

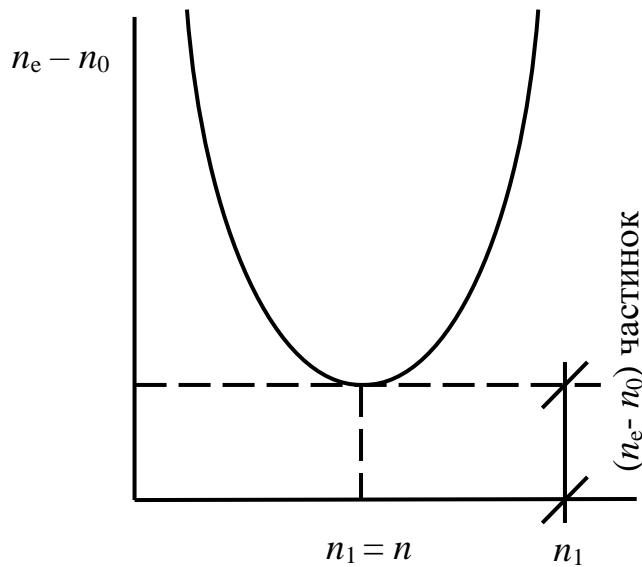
Заповнена нітробензолом (рідкий діелектрик) ємність 3 з пластинами конденсатора (комірка Керра) поміщена між двома схрещеними ніколями 1 та 2. При зарядженому конденсаторі діелектрик поляризується і набуває властивість одноосного кристала, вісь якого спрямована уздовж поля. Експеримент показав, що різниця коефіцієнтів заломлення $n_e - n_o = \delta$ пропорційна квадрату напруженості електричного поля E , тобто $\delta = lE^2$, де l – товщина рідини, а B – постійна

Керра, залежна від властивостей рідини.

ППЗ може виникати не тільки внаслідок анізотропії початкових частинок дисперсної фази, але і за рахунок анізотричності зорієнтованих частинок за умови відмінності показників заломлення дисперсної фази (n) і дис-персійного середовища (n_1). Подвійне променезаломлення частинок не залежить від n_1 і виявляється в середовищі з тим же показником заломлення, що і в частинки. Для них величина ППЗ характеризується різницею показників заломлення незвичайного (n_e) і звичайного (n_o) променя, тобто $n_e - n_o$, і як показано Вінером, пропорційна величина $(n^2 - n_1^2)^2$.

Щоб встановити форму частинок, виміряють залежність $n_e - n_o = f(n_1)$, яка має вид параболи (рис. 4.12). При цьому для паличкоподібних частинок одержують мінімум подвійного променезаломлення, а для плоских – максимум. В точці екстремуму величина $n_e - n_o$ обумовлена лише власною

анізотропією частинок. Дослідження анізотропії дозволяє одержувати цінні відомості не тільки про розміри, але і про форму частинок таких систем.



Р и с . 4.12. Залежність величини ППЗ ($n_e - n_0$) від показника заломлення середовища n_1

Дійсно, в звичайних умовах (у відсутності поля) колоїдна система з рідким і газоподібним дисперсійним середовищем завжди оптично ізотропна. В зовнішньому полі, наприклад, при перебігу колоїдного розчину уздовж твердої поверхні наявність градієнта швидкості, направлено нормальнo до потоку, викликає орієнтацію частинок. Паличкоподібні частинки орієнтуються осями, пластинчаті – площинами уздовж потоку, відповідно і різні напрями оптичних осей частинок стають нерівноцінними. Змінюючи напруженість електричного

вектора \vec{E} по відношенню до напрямку потоку, можна експериментально розрізнити паличкоподібні, пластинчаті і сферичні частинки при перебігу досліджуваного розчину. Отримані таким чином відомості використовують при дослідженні гелеутворення. Експериментально встановлено, що гелі утворюються в колоїдних розчинах, частинки яких володіють різко вираженою анізотричною формою, тобто є паличкоподібними, голчатими або листочкоподібними. Чим яскравіше виражена анізотричність, тим при меншій концентрації розчину легше утворюється гель. Особливо легко навіть при малих концентраціях утворюються студені ВМС, у яких довжина макромолекул досягає декількох тисяч ангстрем і в тисячі разів перевищує поперечні розміри. Відзначимо, що гелями і студенями називають твердоподібні нетекучі структуровані системи, що утворюються в результаті дії молекулярних сил зчеплення між колоїдними частинками (гелі), або макромолекулами полімерів (студні).

Таким чином, гелі – це високопористі тіла з твердим дисперсійним середовищем (зв'язнодисперсні) і газоподібною або рідкою дисперсною фазою. По суті це жорсткі двофазні просторові структури – сітки або каркаси, зв'язані між собою молекулярними силами. Це вугілля, торф, деревина, картон, папір, тканини, зерно, шкіра, глина, ґрунти, керамічні матеріали і багато іншого. Еластичні гелі, студені – це розчини ВМС, в яких за рахунок зчеплення макромолекул утворюються постійні просторові сітки. За Ребіндером це структуровані однофазні системи. Оскільки поглинання

розчинників значно збільшує об'єм студенів, їх ще називають набухаючими гелями.

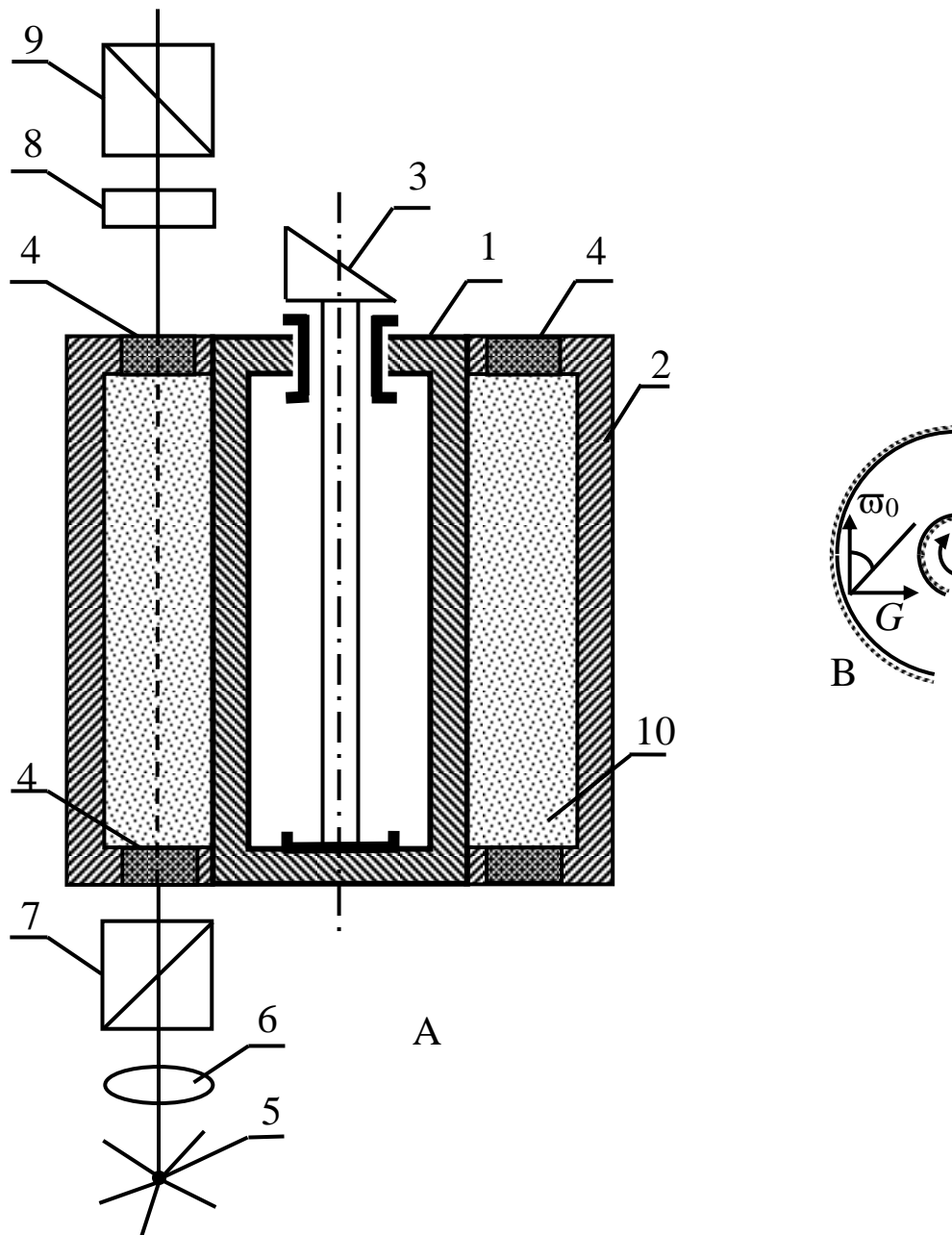
Студенеутворення і студені знайшли широке застосування у виробництві віскозного і ацетатного шовку, штучної шкіри, гумових виробів і багато іншого. Не менш важливі студені у виробництві продовольчих товарів: хліб, м'ясо, желатин, сири, мармелад, джем, кисіль та ін. – типові студені. З приведеного витікає, що дослідження анізотрії дозволяє одержувати цінні відомості (про розміри і форму вище описаних матеріалів і продуктів, про значення коефіцієнтів поступальної і обертальної дифузії, про характер орієнтації частинок в зовнішніх полях, зміни в'язкості систем, що містять анізотричні частинки та ін.), що використовуються при рішенні задач вдосконалення технологій названих і багато яких інших високодисперсних і високомолекулярних систем. Реалізується анізотрія в більшості випадків методом ППЗ, який найбільш зручний для визначення форми і розмірів макромолекул ВМС. При цьому зовнішня дія накладається на полімер шляхом додавання йому обертального руху, що створюється в спеціальному приладі (рис. 4.13) за допомогою ротора 1, який приводиться в обертання приводом 3.

Як видно з рис. 4.13, досліджуванним розчином заповнюється кільцевий зазор між статором 2 і ротором 1. При обертанні форма частинок деформується. Ізотропні бульби макромолекул набувають витягнуту конфігурацію (в нерухомому розчині їх ланки розташовані хаотично), характерну для еліпсоїдів обертання і орієнтуються у напрямі розтягування. Орієнтація частинок дисперсної фази в таких умовах обумовлює виникнення явища ППЗ. У спокої колоїдні розчини оптично ізотропні, оскільки оптичні осі окремих частинок в таких умовах розташовані в просторі під різними кутами.

Встановлено, що ППЗ завжди виявляється, якщо частинки витягнуті (подібність диполя). При цьому явище подвійного променезаломлення називають ППЗ форми. Для нього характерна відмінність коефіцієнтів заломлення дисперсної фази (n) і дисперсійного середовища (n_1). Основними характеристиками ППЗ, за значеннями яких визначають форму частинок, є показники заломлення звичайного променя (n_0) і незвичайного (n_e). Самі частинки орієнтуються в потоці не за напрямом вектора швидкості, а під деяким кутом до нього α , який назвали кутом гасіння (або орієнтації). Пояснюють це явище броунівським рухом.

Для гомогенних рідин величина ППЗ пропорційна градієнту швидкості $G = \omega/\delta$, де ω – швидкість обертання внутрішнього циліндра (ротора 1), а δ – різниця між величинами радіусів статора 2 і ротора 1.

В таких умовах кут гасіння рівний $\pm 45^\circ$ і не залежить від G . В дисперсних системах, і перш за все в розчинах ВМС, залежність ППЗ від G нелінійна. Встановлено, що із зростанням ω кут гасіння в таких системах зменшується, причому тим помітніше, чим краще орієнтуються частинки. Безпосереднє визначення величини ППЗ $n_e - n_0$ ведуть за допомогою описаного приладу (рис. 4.13) в такій послідовності.



Р и с . 4.13. Схема приладу для визначення анізотрії дисперсних систем:

А – деталі приладу: 1 – ротор; 2 – статор; 3 – привід; 4 – віконця; 5 – джерело світла; 6 – конденсор (лінза фокусуюча); 7 – поляризатор (нерухома призма Ніколя); 8 – компенсатор; 9 – аналізатор (другий поляризуючий пристрій); 10 – досліджувана дисперсна система.

В – схема напрямів вектора швидкості ω_0 і градієнта швидкості G при русі рідини між ротором і статором.

Спочатку шляхом схрещування ніколей аналізатора 9 і поляризатора 7 встановлюють, що при проходженні світла через нерухомий розчин спостережуване поле зору представляється темним (ротор не обертається, рідина у спокої ізотропна). Обертаючи ротор з постійною кутовою

швидкістю, створюють в шарі рідини відповідний потік. В результаті дисперсні частинки орієнтуються. При включеному джерелі світла 5 промінь світла, пройшовши конденсор 6, поляризатор 7, скляні віконця 4, досліджуваний розчин і компенсатор 8, потрапляє в аналізатор 9. Явище подвійного променезаломлення (ППЗ) фіксується проясненням поля зору і появою характерного для нього хреста ізокліна (рис. 4.14), поворот якого на величину кута β до повернення на темне поле зору залежить від величини $G = \omega/\delta$ і вимірюється за допомогою компенсатора 8.

Розрахунок величини ППЗ здійснюють за рівнянням:

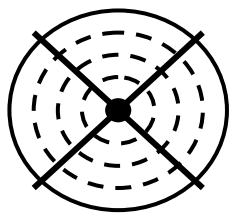
$$n_e - n_o = \frac{\lambda\beta}{180^\circ H}, \quad (4.20)$$

де H – висота шару досліджуваної системи;
 λ – довжина хвилі світла.

Рівняння для розрахунку анізотропії часток одержують, використовуючи в якості вихідного вираз Ейнштейна для коефіцієнта обертальної дифузії:

$$\theta = \frac{KT}{8\pi\eta_0 r^3} = \frac{KT}{\xi_{обер}}, \quad (4.21)$$

де $\xi_{обер}$ – коефіцієнт обертальної дифузії,
 $\xi_{обер} = 8\pi\eta_0 r^3$; r – розмір частки, що робить обертальний броунівський рух; η_0 – в'язкість дисперсного середовища; $K = R/N$ – постійна



Р и с . 4.14. Хрест ізоклін в подвійно променезаломленій рідині обертається між статором і ротором.

Больцмана.

Згідно Уильямсу В. та Уильямсу Х. для сильно витягнутого еліпсоїда з півосями a і b при $a > 5b$ коефіцієнт тертя обертального руху розраховується:

$$\xi_{обер} = \frac{16\pi\eta_0 a^3}{3 \left[2\ln\left(\frac{2a}{b}\right) - 1 \right]}. \quad (4.22)$$

Визначивши $\xi_{обер}$ з (4.21)

$$\xi_{обер} = \frac{KT}{\theta} \quad (4.23)$$

і підставивши отриманий вираз (4.23) у (4.22), одержимо:

$$\frac{KT}{\theta} = \frac{16\pi\eta_0 a^3}{3 \left[2\ln\left(\frac{2a}{b}\right) - 1 \right]},$$

звідки

$$\theta = \frac{3KT}{16\pi\eta_0 a^3} \left[2\ln\left(\frac{2a}{b}\right) - 1 \right]. \quad (4.24)$$

Якщо частки мають форму еліпса, а обсяг однієї

$$V = \frac{4\pi ab^2}{3}, \quad (4.25)$$

то розміри півосей одержують спільним розв'язанням рівнянь (4.24) і (4.25).

Таким чином, дослідження анізотронії зводиться до визначення коефіцієнта обертальної дифузії, який розраховують за рівнянням Ейнштейна для обертального броунівського руху аналогічно визначенню коефіцієнта дифузії для поступального руху, що визначають методом ультрамікроскопії.

$$\bar{\alpha}^{-2} = 2\theta\tau = 2 \frac{KT}{8\pi\eta_0 r^3} = \frac{KT}{4\pi\eta_0 r^3} = \frac{RT}{4\pi\eta_0 r^3 N}, \quad (4.26)$$

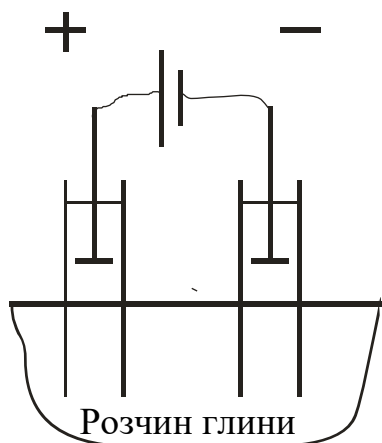
де $\bar{\alpha}^{-2}$ – середній квадратичний кут обертання частки, що робить обертальний броунівський рух за час τ . Величина $\bar{\alpha}$ знімається за показниками компенсатора 8 (рис. 4.13) у момент, коли орієнтація часток стає ізотропною, тобто після спостереження ППЗ.

5 ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. КОАГУЛЯЦІЯ

5.1 Електрокінетичні властивості дисперсних систем. Електрокінетичні явища в дисперсних системах

Електрокінетичні явища (ЕКЯ) в дисперсних системах можливі при наявності в дисперсних системах на границі розділу фаз подвійного електричного шару (ПЕШ), що має дифузійну будову. При відносному переміщенні фаз, незалежно від причин, що його викликали, відбувається розрив ПЕШ по площині ковзання. Площина ковзання звичайно проходить по дифузійному шару, і частина його іонів залишається в дисперсійному середовищі (відстає). В результаті дисперсійне середовище і дисперсна фаза виявляються протилежно зарядженими. Потенціал, що виникає на площині ковзання при відриві частини дифузійного шару, називається електрокінетичним потенціалом, чи ζ (дзета) потенціалом. Таким чином, природою виникнення ЕКЯ у дисперсних системах є, з одного боку, наявність реальної поверхні розділу фаз (мікрогетерогенність), а з іншого – високий ступінь дисперсності, що обумовлює броунівський рух часток. Нагадаємо, що мікрогетерогенність спостерігається в колоїдних розчинах (золях), суспензіях і емульсіях (тобто у ВДС).

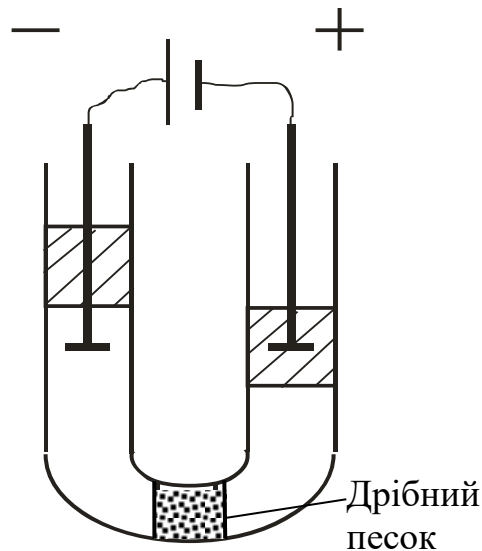
Вперше ЕКЯ спостерігав російський вчений Рейс (1808 р.) у дослідях з розчином глини і з водою в присутності (у дослідях з водою (1; 2)) напівпроникної перегородки (НП) у виді дрібного піску.



Р и с . 5.1

1. Перший дослід був проведений із двома скляними трубками, заповненими водою і поміщеними в розчин глини (рис. 5.1). Трубки, як впливає з рис. 5.1, були поставлені електродами. Після підключення електродів до джерел електричного струму часточки глини стали підніматися в трубці з позитивним електродом, тобто частки глини виявилися зарядженими негативно. Це явище переміщення часток дисперсної фази до відповідного електрода Рейс назвав електрофорезом.

2. Другий дослід Рейс провів у U-подібній трубці, також заповненій водою. У нижній частині трубки був поміщений дрібний пісок, що був НП. Обидва коліна трубки були поставлені електродами. Після підключення електродів до джерел електричного струму в коліні з негативним електродом рівень води піднявся, а в іншому – на ту ж висоту опустився (рис. 5.2). Таким чином, було встановлено, що вода заряджена позитивно (+). Це явище переміщення дисперсійного середовища до відповідного електрода Рейс назвав електроосмосом.

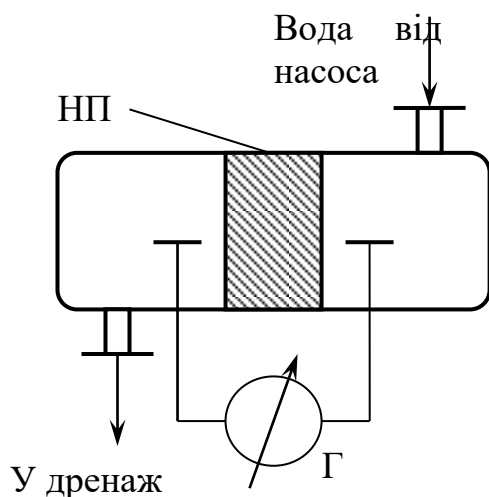


Р и с . 5.2

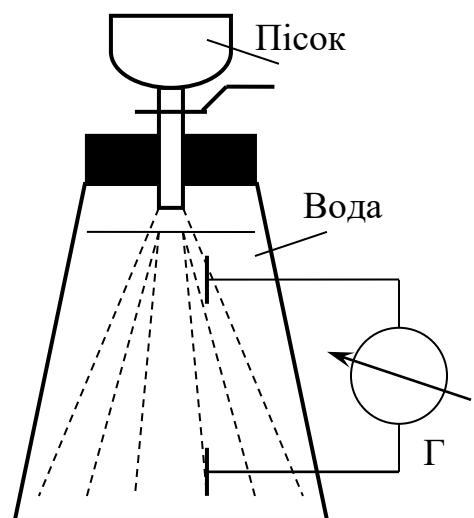
3. 1859 р. Квінке пропускав воду через НП у посудині з впаяними в неї електродами, з'єднаними з чутливим гальванометром (Г) (рис. 5.3), і знайшов наявність електричної енергії в контурі. Виниклий при цьому потенціал Квінке назвав потенціалом протікання. Зараз це явище називають ефектом Квінке, а потенціал – потенціалом Квінке.

4. 1878 р. Дорн, виконуючи дослід у колбі з водою, – в колбу були впаяні два електроди з виходом на чутливий гальванометр (рис. 5.4) – при подачі піску в колбу знайшов у контурі наявність електричної енергії, що зафіксував гальванометр. Це явище Дорн назвав ефектом седиментації (осадження), а виявлений потенціал – потенціалом осадження. Зараз це явище називають ефектом Дорна, а потенціал – потенціалом Дорна.

В усіх 4-х випадках на границі двох фаз виявляється ζ (дзета) потенціал, що є частиною загального термодинамічного потенціалу. Причому у перших двох дослідів витрачена електрична енергія перейшла в механічне переміщення, а в 3-му і 4-му дослідів, навпаки, енергія механічного переміщення перейшла в електричну енергію.



Р и с . 5.3



Р и с . 5.4

5.2 Сучасні уявлення про подвійний електричний шар і ζ -потенціал, його властивості і розрахунок. Ізоелектричний стан

Теорію подвійного електричного шару (ПЕШ) було розроблено Гуї та Чепменом, які зіставили енергію електричної взаємодії іонів з енергією їхнього теплового руху. При цьому розподіл концентрації іонів n_i в ПЕШ вони представили рівнянням Больцмана:

$$n_i = n_{i_0} \exp\left(-\frac{w_i}{KT}\right), \quad (5.1)$$


тобто розчин розглядається як ідеальний. Пізніше ця теорія була розвинена Щукіним та ін. на основі теорії сильних електролітів Дебая – Хюккеля.

Відповідно до цієї теорії, якщо величина потенціалу поверхні розділу фаз φ_0 , то його величина на відстані x :

$$\varphi_x = \varphi_0 e^{-\chi x}, \quad (5.2)$$

тобто потенціал φ_x є пропорційним потенціалу поверхні та експоненціально спадає зі збільшенням відстані x від поверхні.

Дійсно, при $x = 0$ $\varphi_x = \varphi_0$, а при $x = \infty$ $\varphi_x = 0$.

Характер зміни потенціалу дифузного шару ПЕШ φ_δ та ζ (дзета) потенціалу в залежності від відстані x при різних концентраціях індиферентного електроліту у системі (за даними Ю. Г. Фролова) наведено на  рис. 5.5.

З рис. 5.5. чітко простежується, що величина ζ -потенціалу менша потенціалу дифузного шару φ_δ . При цьому чим менша довжина дифузної частини подвійного електричного шару, тим більш значніша ця різниця.

У сучасній теорії ПЕШ представляють у вигляді плоского шару. Це виправдано тим, що товщина ПЕШ значно менше кривизни поверхні частки (тобто на кулі вибирається плоский сегмент). Модель такого шару зображена на рис. 5.5.

З рис. 5.5 впливає, що зі збільшенням концентрації дифузійний шар стискується, відповідно зменшується його товщина x і величина ζ . І навпаки, зі зменшенням концентрації іонів дифузійного шару він стає більш пухким, його товщина x зростає, відповідно збільшується і ζ -потенціал.

Загальний заряд ПЕШ за Штерном $q = q_\Gamma + q_x$, де q_Γ – заряд щільного шару Гельмгольца, а q_x – заряд дифузійного шару Гуї.

$$q_\Gamma = FZ(A^+ - A^-), \quad (5.3)$$

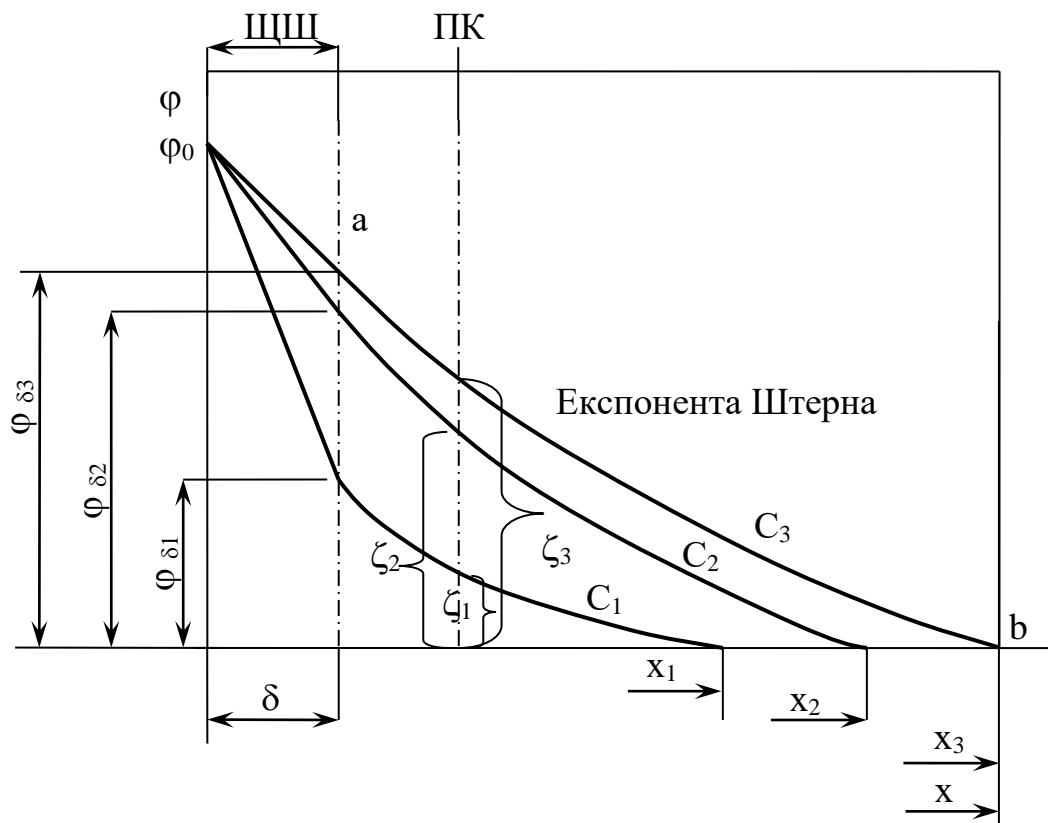
де Z – число зарядів, що несе частка-іон, F – число Фарадея.

$$q_x = \frac{x\varepsilon}{4\pi} \varphi_x. \quad (5.4)$$

Таким чином

$$q = FZ(A^+ - A^-) + \frac{x\varepsilon}{4\pi} \varphi_x, \quad (5.5)$$

де $A^+ = A_\infty \frac{KC}{1+KC} = A_\infty \frac{1}{1+\frac{1}{KC}} = A_\infty \frac{1}{1+\frac{1}{C_0} e^{\frac{\Phi+ZF\Phi}{RT}}}$ – рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра; K – константа Ленгмюра; C_0 – концентрація іонів в об'ємі розчину за межами дифузійного шару.



Р и с . 5.5. Модель подвійного електричного шару:

Φ_0 – потенціал поверхні частки;

ЩШ – щільний шар Гельмгольца (адсорбційний);

ПК – площина ковзання;

δ – товщина шару Гельмгольца;

x – товщина дифузного шару ПЕШ;

ζ – дзета-потенціал;

$C_1; C_2; C_3$ – концентрації іонів в розчині;

ab – експонента Штерна (шар Гуї);

Φ_{δ} – потенціал дифузійної частини шару ПЕШ;

$C_1 > C_2 > C_3$, відповідно $x_3 > x_2 > x_1$ і $\Phi_{\delta 1} < \Phi_{\delta 2} < \Phi_{\delta 3}$, а $\zeta_1 < \zeta_2 < \zeta_3$.

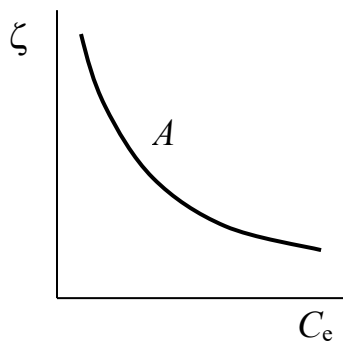
$$A^- = A_\infty \frac{1}{1 + \frac{1}{C_0} e^{\frac{\Phi - ZF\Phi}{RT}}},$$

ВІДПОВІДНО

$$q = ZFA_{\infty} \left[\frac{1}{1 + \frac{1}{C_0} e^{\frac{\Phi + ZF\phi}{RT}}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{C_0} e^{\frac{\Phi - ZF\phi}{RT}}} \right] + \frac{\chi\varepsilon}{4\pi} \phi_x, \quad (5.6)$$

Φ – поверхня специфічної адсорбції, а ϕ – потенціал поверхні шару адсорбенту в теорії Ленгмюра (тут потенціал поверхні частки); F – число Фарадея; Z – число зарядів, що несе частка-іон; C_0 – концентрація іонів в об'ємі розчину за межами дифузійного шару; $A^+ A^-$, – величини специфічної адсорбції.

Як впливає з рис. 5.5, у виразі $q = q_{\Gamma} + q_x$ для області малих концентрацій q_{Γ} зменшується швидше (зі зростом концентрації), ніж q_x . Отже, для цих умов переважає дифузійна частина, а визначальною є величина q_x і, навпаки, при великих концентраціях q_x різко зменшується (шар стискується), і ПЕШ стає схожим на шар Гельмгольца, тобто наближається до структури щільного шару.



Р и с . 5.6

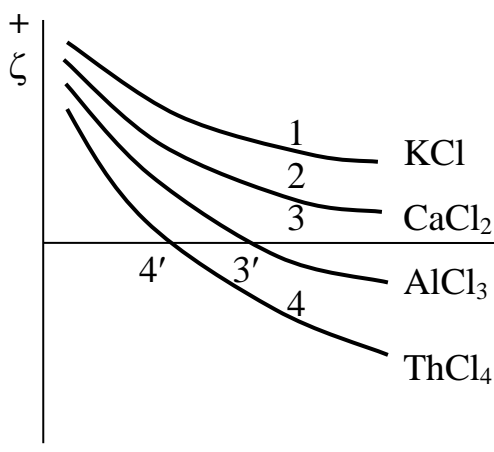
Дзета-потенціал істотно залежить від концентрації електроліту C_e , причому зі збільшенням C_e

ζ -потенціал зменшується (крива A рис. 5.6). Зі збільшенням валентності електроліту падіння значення ζ -потенціалу від концентрації електроліту відбувається за більш крутою кривою (рис. 5.6') (криві 3, 4). При цьому для 3- і 4-валентних електролітів при визначених значеннях C_e величина ζ -потенціалу досягає нульового значення (рис. 5.6' – точки 3' і 4'), тобто ізоелектричного стану, після

проходження якого відбувається перезарядження колоїдних часток. Величина ζ -потенціалу визначається за рівнянням Гельмгольца-Смолуховського. За цим рівнянням швидкість електрофорезу

$$U' = \frac{\varepsilon E \zeta}{4\pi\eta l} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 E \zeta}{4\pi\eta l}, \quad (5.7)$$

де E та ζ у Вольтах. З урахуванням того, що



Р и с . 5.6'

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

градієнт потенціалу, В/м,

$$U' = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 H \zeta}{4\pi\eta},$$

звідки

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U'}{\varepsilon\varepsilon_0 H}, \quad (5.8)$$

де E – ЕДС; U' – швидкість електрофорезу, м/с; ε – діелектрична проникність дис-персійного середовища; η – в'язкість дис-персійного середовища $\eta = f(T)$; l – відстань між електродами в приладі для вивчення електрофорезу; ε_0 – електрична постійна, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Таким чином $\zeta = f(\eta; T)$.

Якщо позначити шлях, пройдений часткою за час τ (с) через a (м), градієнт потенціалу $H = E/l$, то електрофоретичну рухливість можна представити так: $\frac{U'}{H} = U = \frac{a}{\tau H} = \frac{al}{\tau E} = \frac{\text{мм}}{\text{с В}} = \left[\frac{\text{м}^2}{\text{В с}} \right]$, де U' – лінійна швидкість електрофорезу, $U' = a/\tau$, м/с.

Таким чином:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U}{\varepsilon\varepsilon_0} = AU,$$

де при $T = \text{const}$

$$A = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon\varepsilon_0},$$

тут ε_0 – електрична постійна, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

5.3 Стисла історія розвитку уявлень про подвійний електричний шар

Перші уявлення про ПЕШ були опубліковані Гельмгольцем-Перреном 1879 р. За цими уявленнями ПЕШ – це плоский конденсатор, у якого внутрішню обкладку складають іони, що знаходяться на поверхні частки, а зовнішню – протиіони. Вона знаходиться в рідині, що рухається відносно частки, і утримується в її поверхні силами електричного притягіння (рис. 5.7).

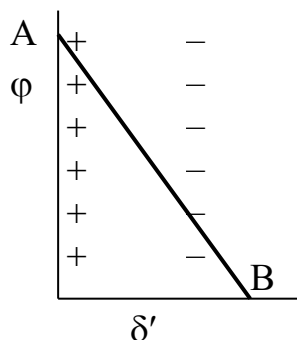


Рис. 5.7. ПЕШ за Гельмгольцем-Перреном

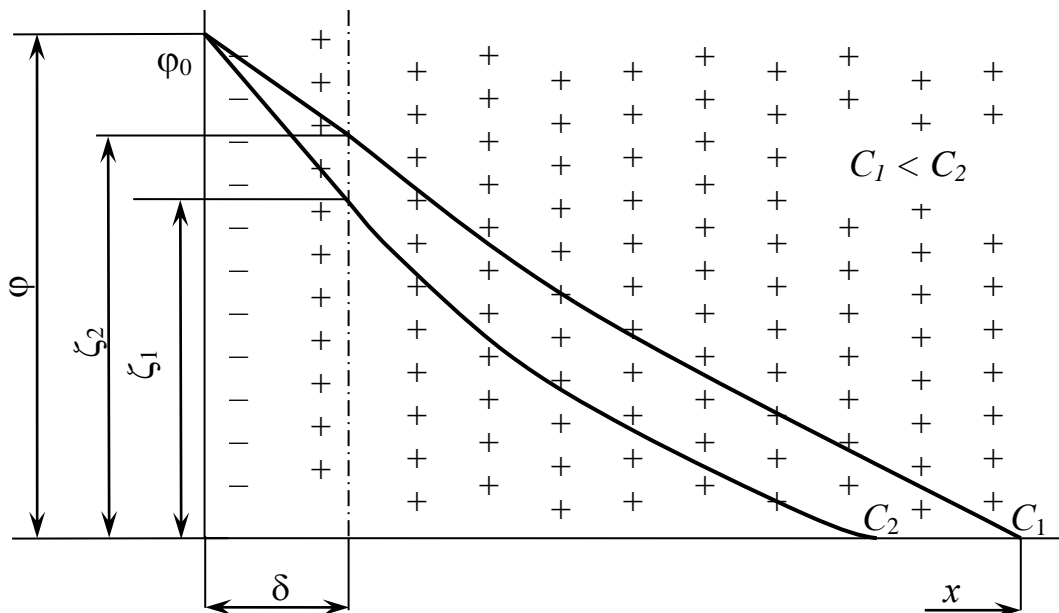
АВ – падіння потенціалу від потенціалу поверхні частки ϕ до його нульового значення в розчині (по прямій). Товщина шару представляється сумою сольватованих іонів $\delta' = r_a + r_k$.

Основним недоліком теорії є те, що вона не розрізняє особливостей розподілу зарядів у щільній (внутрішній) і зовнішній обкладках шару, тим часом як таке розходження в дійсності має місце. Заряди внутрішньої обкладки фіксовані, їхній тепловий рух має тільки коливальний характер, а заряди зовнішньої – рухливі, їхній розподіл є пухким, дифузійним і концентрація заряду убиває з видаленням від зарядженої поверхні криволінійно (за статистичним законом Больцмана). Тому від цієї теорії незабаром відмовилися.

На зміну теорії плоского конденсатора 1910 р. прийшла теорія Гуй – Чепмена, що виходить із уявлень про дифузійну будову зовнішньої оболонки ПЕШ. За цією теорією характер розташування зарядів залежить не тільки

від сил електричного поля, але і від молекулярно-теплого руху – від абсорбційних сил. Падіння потенціалу відбувається по кривій, тому що компенсуючий заряд стінки протиіонів розподілений нерівномірно, в міру видалення від стінки – дифузно (рис. 5.8). Там, де кількість компенсуючих іонів більше, крива падає крутіше, де менше – більш полого. Площина ковзання ПК (АВ), щодо якої відбувається переміщення твердої частини частки (твердої фази), лежить у рідкій фазі, на відстані δ від міжфазної межі, там, де потенціал поверхні частки ще не знизився до потенціалу іншої (рідкої ϕ_p) фази. Виникає деяка різниця потенціалів між потенціалом твердої фази ϕ і потенціалом усередині рідкої фази, що відповідає даній частини дифузійного шару. Ця різниця (ζ) і визначає переміщення часток при накладенні електричного поля, тобто обумовлює електрофорез і електроосмос. Звідси ясно, що ζ лише частина загального термодинамічного потенціалу, і стає зрозумілим, чому ζ зменшується зі збільшенням концентрації протиіонів, а ϕ -потенціал (E) майже не змінюється, тому що тут усе залежить від товщини дифузійного шару x (рис. 5.8), яка зі зростанням концентрації електроліту зменшується, відповідно зменшується (шар стискається) та величина ζ -потенціалу $\zeta_1 < \zeta_2$.

Оскільки дифузійний шар протиіонів визначається тепловим розкиданням, при температурі абсолютного нуля всі протиіони виявляться у твердої поверхні частки, тобто теорія Гельмгольца-Перрена є окремим випадком теорії Гуї-Чепмена.



Р и с . 5.8. Вплив товщини дифузійного шару на величину ζ -потенціалу

Незважаючи на очевидні достоїнства теорії, вона у багатьох випадках не відповідає дослідним даним, наприклад, за величиною ζ при відповідних концентраціях електроліту, а також за ємностями подвійного шару, розрахованими за теорією і дослідними даними. Це зв'язано з тим, що теорія не враховує розмірів іонів (їхній обсяг), а розглядає їх як точкові заряди,

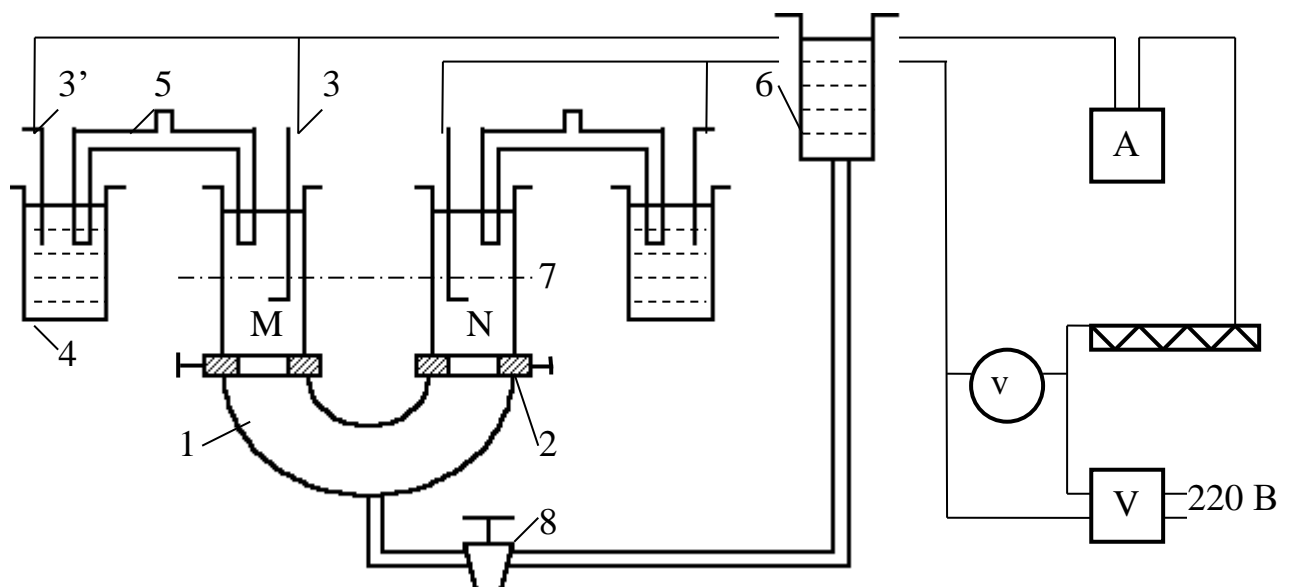
здатні як завгодно близько підійти до стінки. Крім того, теорія не може пояснити, чому протиіони однієї і тієї ж валентності по різному впливають на величину ζ (тобто і тут не враховуються розміри іонів (їхні ліотропні ряди)). І, нарешті, вона не застосовна до концентрованих розчинів. Усі ці недоліки значною мірою усунуті в *теорії Штерна* (1924 р.). У цій теорії докладно використані позитивні аспекти як теорії Гельмгольца-Перрена, так і теорії Гуї-Чепмена. Власне кажучи, її вважають сучасною теорією, а опубліковані пізніше уявлення про ПЕШ лише уточнюють або доповнюють деякі характеристики теорії. *За Штерном іони (їхній об'єм враховується) з дифузійного шару здатні проникати в щільний адсорбційний шар, і навпаки.* Це приведе до зменшення чи збільшення товщини дифузійного шару і відповідно до зміни величини ζ -потенціалу, причому чим розмір іона більше (наприклад, гідратовані іони), тим енергійніше його вплив.

5.4 Електрофорез і електроосмос

5.4.1 Методи вивчення електрофорезу і електроосмосу

Задачею вивчення електрофорезу і електроосмосу є визначення експериментальним шляхом електрофоретичної рухливості (U) і розрахунок ζ -потенціалу.

Електрофорез вивчають за допомогою приладу Рабиновича-Фодимана (РФ), що являє собою U -подібну трубку (1), постачену двома кранами (2), перетин яких досить близько до перетину трубок (рис. 5.9).



Р и с . 5.9. Удосконалений прибор РФ:

1 – U -подібна трубка; 2 – крани; 3; 3' – електроди (3 – при роботі в спрощеному варіанті); 4 – посудина з насиченим розчином CuSO_4 ; 5 – електролітичний ключ; 6 – посудина з досліджуваним розчином.

При роботі з електролітичними ключами вдається ліквідувати кінцеві ефекти, що має місце при безпосередньому контакті електродів з розчином (варіант 1 – спрощений). У цьому випадку досліджуваним розчином (спершу чистим, а потім з додатком $Al_2(SO_4)_3$) заповнюють нижню частину трубки 1 на 1,5 – 2,0 см вище кранів 2. Крани закривають, і надлишок розчину зливають (поворотом трубки на 180°). Після промивки обох колін трубки дистильованою водою її заповнюють (крани 2 закрито) боковою рідиною (розчином $Al_2(SO_4)_3$) до середини шкали. На рис. 5.9 на трубці є риска 7. При відкритих кранах 2 та частково 8 повільно піднімають рівень розчину в обох колінах трубки на 2,0 – 2,5 см вище торців попередньо введених електролітичних ключів. Кран 8 закривають. Прилад придатний до праці.

За спрощеним варіантом електроди 3 і 4 опускають безпосередньо в промитий прилад РФ; заливають золь, що діалізований, так, щоб розчин ледве виступав над кранами 2. Крани закривають, і надлишок золю зливають. Одне коліно промивають дистильованою водою (N). Після промивання в коліно крана N уводять дистильовану воду на рівні (при закритих кранах) 2 – 3 см вище крана N, коліно M заповнюють золь. Потім кран M відкривають цілком, а N – трохи, щоб не розмилася границя золь-вода в коліні N. Попередньо на коліні N наносять риску і вносять електроди так, що якщо електрофорезу піддається позитивно заряджений золь, то позитивний електрод опускають у коліно N, туди де формується границя золь-вода. Щоб при електрофорезі границя зміщлася убік крана N, а не назовні, підмикають систему до постійного струму і після встановлення чіткої границі золь-вода фіксують початок часу електрофорезу. Стежать протягом 10 – 15 хв. за зсувом границі на 5 – 10 мм. За 15 хв. ($\tau = 15$ хв.) фіксують положення границі, тобто вимірюють відстань a , на яку змістилася границя за $\tau = 15$ хв. Струм вимикають і вимірюють відстань l між електродами (за допомогою гнучкого дроту чи нитки) по периметру трубки. З вольтметра знімають показання ЕРС (до вимикання) E , V , і розраховують швидкість електрофорезу U' як $U' = a/\tau$, м/с. Електрофоретичну рухливість (U) одержують відношенням U' до градієнта потенціалу $H = E/l$ (у лабораторії працюють при $E = 30$ В).

$$U_{\text{ел.}} = \frac{U'}{H} = \frac{a}{\tau H} = \frac{al}{\tau E} = \left[\frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \right] \quad (5.9)$$

Розрахунок ζ -потенціалу здійснюють за рівнянням Гельмгольца-Смолуховського з використанням отриманого значення електрофоретичної рухливості $U_{\text{ел.}}$

$$\zeta = \frac{4\pi\eta EU'}{\varepsilon E}, \quad (5.10)$$

в електростатичних одиницях, звідки

$$U' = \frac{\varepsilon E \zeta}{4\pi\eta l} = \frac{\varepsilon E H}{4\pi\eta} \left(\frac{1}{H} \right) \quad U_{\text{ел.}} = \frac{U'}{H} = \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi\eta}. \quad (5.11)$$

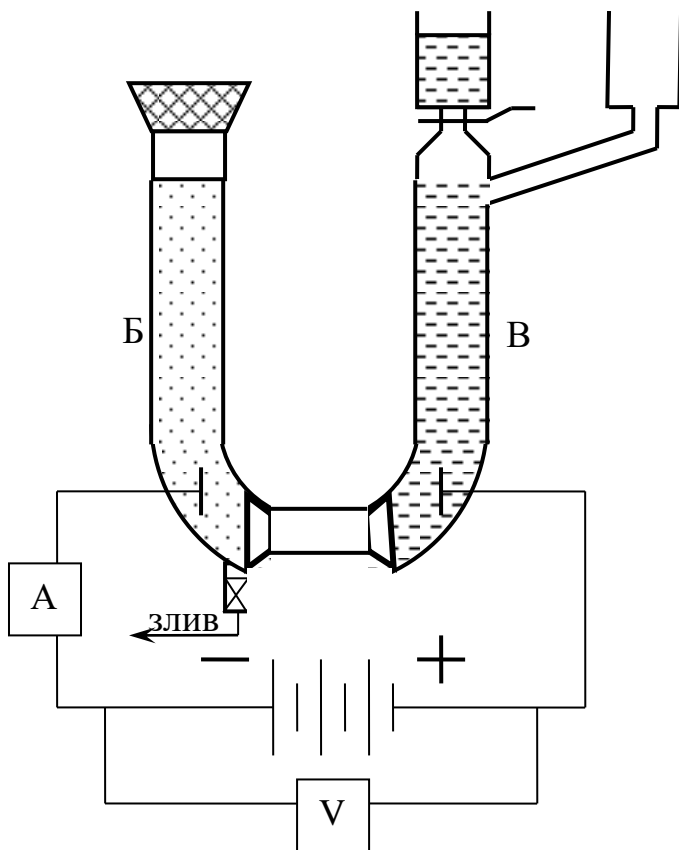
Тоді

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U_{\text{ел}}}{\varepsilon} = 300^2 = AU_{\text{ел}} 300^2 = A'U_{\text{ел}}(B). \quad (5.12)$$

При $T = \text{const}$ $\frac{4\pi\eta}{\varepsilon} = A = \text{const}$ $A' = A 300^2$.

Таким чином, розрахунок ζ зводиться до визначення електрофоретичної рухливості $U_{\text{ел}}$. В'язкість треба підставляти у вихідне рівняння Гельмгольца-Смолуховського в сантипуазах (сП) з урахуванням $1 \text{ сП} = 0,001 \text{ Па с}$. В'язкість води при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ $\eta_{20} = 1 \text{ сП}$. Для контролю знайдених значень $U_{\text{ел}}$ можна скористатися даними Гетьмана "Основи фізичної хімії", 1941 р., с. 204. Тут наведені значення швидкості електрофорезу для золю гідрату окису заліза позитивного $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n^+$ з розмірами часток $a = 100 \text{ нм}$ – $U = 30 \cdot 10^{-5} \text{ см/с} = 3 \cdot 10^3 \text{ нм/с}$. Одержавши ряд значень ζ для розчинів різного розведення (ν), будують графік $\zeta = f(C)$ і переконуються, що зі збільшенням розведення величина ζ зростає.

Для вивчення електроосмосу широке застосування знайшов прилад



Р и с . 5.10. Прилад Перрена

Перрена (рис. 5.10), що являє собою U -подібну трубку, зібрану на шліцах із двох напівколін і центральної частини, заповнюваної пористим матеріалом, що виконує функції напівпроникної перегородки, – наприклад дрібний кварцовий пісок, силікагель тощо. Праве напівколіно A у верхній частині переходить у лійку, через яку прилад заповнюється досліджуваною середою. Праворуч, тут же у верхній частині цього напівколіна впаяний капіляр радіуса r зі шкалою. Ліве напівколіно B щільно закривається (після заповнення водою) пробкою. Прилад постачений джерелом постійного струму, вольтметром і амперметром. У нижній части-

ні лівого напівколіна є штуцер із краном для зливу рідини. По заповненні обох колін і підмиканні системи до електроживлення розчин (A) всмоктує розчинник (B). Таким чином, задача дослідження зводиться до визначення

обсягу рідини V , що потрапила до капіляру r_n за час досліду τ . При швидкості електроосмосу $U'_{ел}$

$$V = \pi r^2 U'_{ел} \tau, \text{ м}^3,$$

звідки лінійна швидкість електроосмосу

$$U'_{ел} = \frac{V}{\pi r^2 \tau}, \text{ м/с.}$$

З урахуванням градієнта потенціалу $H = E/l$ одержуємо електрофоретичну рухомість електроосмосу:

$$U_{ел} = \frac{U'_{ел}}{H} = \frac{Vl}{\pi r^2 \tau E}. \quad (5.13)$$

Відповідно виразу Гельмгольца-Перрена, приведеного до системи SI :

$$\zeta = \frac{4\pi\eta l U'}{\varepsilon\varepsilon_0 E} = \frac{4\pi\eta U'}{\varepsilon\varepsilon_0 H} = \frac{4\pi\eta U_{ел}}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \frac{V}{r^2 \tau H}. \quad (5.14)$$

5.4.2 Значення електрофорезу і електроосмосу

Значення електрофорезу

1. Нанесення тонкого шару колоїдних часток (створюється струмоне-провідна поверхня) на поверхні металу. Так ізолюють електронагрівальні спіралі, катоди радіолампи та ін.

2. Відкладення на металевих поверхнях часток латексу (водяна дисперсія каучуку) з метою ізоляції.

3. Одержання особливо чистих суспензій для дослідження високоякісних суспендованих добрив і біогеохімічних досліджень.

4. Виділення чистого каоліну з глин у виробництві порцеляни і взагалі видалення домішок з різних складних систем.

5. Очищення газів і, в особливих випадках, стічних вод.

6. Лікування різних захворювань.

7. У перспективі одержання енергії за Квінке (потенціал протікання – використовуються припливи і відливи).

Значення електроосмосу

1. Зневоднювання гребель, дамб і інших гідравлічних споруджень – перспектива.

2. Сушка торфу.

3. Змочування ріжучого дроту при різанні (цеглини, вершкове масло та ін.).

4. Просочення шпал і інших дерев'яних виробів відповідними ізолюючими матеріалами для їхнього збереження.

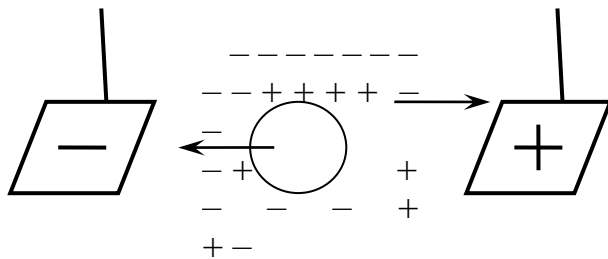
5. Зневоднювання суспензій при їхньому дослідженні.

6. Швидкість електроосмосу є важливою характеристикою суспендованих добрив.

До розділу електрофорез і електроосмос

Деякі зафіксовані розбіжності експериментальних даних з теоретичними по $U_{\text{еф}}$ і ζ -потенціалу пояснюють електрофоретичним гальмуванням і ефектом релаксації, що не враховані теорією Гельмгольца-Смолуховського, його рівнянням для $U_{\text{ел}}$.

Релаксаційний ефект зв'язаний з порушенням симетрії дифузійного шару навколо частки при русі фаз у протилежні сторони. Виникає внутрішнє електричне поле (диполь), спрямоване проти зовнішнього поля. Для відновлення рівноважного стану потрібний якийсь час, що називається часом релаксації (рис. 5.11). Цей час (τ_p) досить великий, система за час вимірів (у



Р и с . 5.11. Частка в електричному полі

досліді) не встигає прийти в рівновагу, в зв'язку з чим ефективна напруженість електричного поля E зменшується, а отже, і експериментально визначене значення $U_{\text{еф}}$ і відповідно ζ -потенціалу виходять заниженими (частка рухається в одну сторону – до відповідного електрода, а дифузійний шар начебто в іншу, до свого електрода), так як

частка цього шару в рідкій фазі.

Електрофоретичне гальмування, обумовлене опором руху частки зворотним потоком протиіонів (тих, що були введені в досліджуваній золь), що захоплює за собою рідина, у результаті $U_{\text{еф}}$ зменшується, відповідно зменшується ζ . Хюккель рекомендує виправлення в рівнянні Гельмгольца-Смолуховського – $(2/3)$ на гальмування. Якщо товщина дифузійного шару незначно перевищує розмір частки, як було пізніше встановлено, це виправлення зменшується приблизно до 1.

5.4.3 Загальні висновки з дослідного вивчення електрофорезу та електроосмосу

5.4.3.1 Електрофорез і електроосмос – це процеси, ідентичні процесам електролізу, що відбувається в гальванічних елементах, коли колоїдні частки рухаються до одного електрода, а сторонні іони (чи катіони водню H^+) до іншого. Відмінність полягає в тому, що концентрація протиіонів, що виділяються, дуже мала. Так при електрофорезі колоїдного розчину $(As_2S_3)_n^-$ на аноді (+) виділяється 0,67 г As_2S_3 , а на катоді (-) всього 10^{-5} г водню H_2 , тобто тут немає еквівалентності виділення, що має місце при електролізі.

5.4.3.2. Усі колоїдні системи за знаком заряду поділяються на позитивні і негативні (хоча в дійсності частки системи електронейтральні, як і розчини електролітів).

5.4.3.2'. Заряд часток визначається за допомогою електрофоретичного зонда (рис. 5.12) чи методом капілярного аналізу, з використанням фільтрувального паперу, що заряджений негативно; вода – завжди позитивно. Отже, якщо частки заряджені негативно, то вони, відштовхуючись від поверхні паперу, будуть легко підніматися по його капілярах, не осаджуючись (разом з водою), тобто фарбування відразу не буде (розчин кольоровий). І, навпаки, при позитивних частках папір відразу ж пофарбується у відповідний колір.

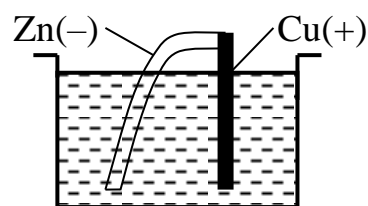
5.4.3.3. За певних умов частки колоїдних розчинів можуть перезаряджатися, а разом з тим і змінювати напрямок при електрофорезі (це так звані неправильні ряди, коли значення ζ -потенціалу проходить через 0, тобто через ізоелектричний стан).

5.4.3.4. Величина ζ -потенціалу більш-менш стійка, коливається у вузьких межах від 40 до 100 мВ. Так для колоїдного розчину $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n^+$ з частками розміром $a = 100$ нм за даними Гетьмана величина ζ -потенціалу складає $\zeta = 44$ мВ.

5.4.3.5. Швидкість руху колоїдних часток того ж порядку, що й іонів, $U = 2 - 4$ мкм/с (тобто 2 – 4 мікрони в секунду), а, наприклад, швидкість руху іона Cl^- $U_{\text{Cl}^-} = 6,9$ мкм/с; самий рухливий іон водню H^+ $U_{\text{H}^+} = 33$ мкм/с.

5.4.3.6. Число зарядів, що несе на собі колоїдна частка, може мінятися залежно від концентрації розчину і від природи сторонніх іонів у розчині, тобто воно не знаходиться в еквівалентному співвідношенні з масою колоїдної частки, як це має місце для іонів.

5.4.3.7. Експериментальні і теоретично розраховані значення $U_{\text{ел}}$ і ζ -потенціалу часто не збігаються. Причини – електрофоретичне гальмування й ефект релаксації.



Р и с . 5.12. Найпростіший електрофоретичний зонд

6 КОАГУЛЯЦІЯ І СТАБІЛІЗАЦІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

6.1 Основні поняття про коагуляцію. Загальні правила електролітичної коагуляції

Коагуляцією називається процес укрупнення часток колоїдної системи шляхом їхнього злипання з утворенням більш великих часток.

Образно цей процес можна порівняти з кулею зі снігу, що котиться зі сніжної гори, при цьому розмір кулі постійно збільшується. Власне кажучи, це лавинний процес, який приводить до руйнування дисперсної системи, випадання її в осад, якщо вчасно не прийняті відповідні заходи.

Розрізняють сховану і явну коагуляцію. При схованій коагуляції процес злипання часток відбувається, але візуально цього не видно. Знайти сховану коагуляцію можна тільки за допомогою спеціальної оптичної техніки, наприклад, ультрамікроскопа.

Явну коагуляцію, що виявляється у формі помутніння системи, появи осаду, спостерігають безпосередньо візуально. Причинами, що викликають коагуляцію, можуть бути самі різні фактори: зміна зовнішніх умов – окремі дисперсні системи коагулюють навіть при денному світлі; наявність шуму, вібрацій, зміни температури та ін. Основним фактором, що спричиняє коагуляцію, є електроліти. В окремих випадках навіть мізерно малі концентрації введеного в дисперсну систему електроліту викликають коагуляцію. Такі концентрації називають *порогом коагуляції* і позначають буквою Π . *Величина, обернена порогу коагуляції, називається коагуляційною силою, $f = 1/\Pi$.*

Процес коагуляції може бути як позитивним, так і негативним. У технологіях, де коагулянт (осад) є продуктом, коагуляція – позитивний процес, в таких випадках вона здійснюється як елемент технологічного процесу. В інших випадках (лікарські препарати, лаки, фарби, суспензії, добрива та ін.) – коагуляція – процес негативний, і тому для його попередження отримані дисперсні системи піддають спеціальним обробкам: їх діалізують, додають у них стабілізатори тощо.

Загальні правила електролітичної коагуляції

1. Іоном-коагулянтом є іон електроліту, що несе заряд, протилежний заряду частки.

2. Стійкість будь-якої дисперсної системи визначається порогом коагуляції, під яким розуміють мінімальну концентрацію електроліту, виражену в мілімолях електроліту на літр колоїдного розчину, додавання якої до системи спричиняє явну її коагуляцію і позначається Π .

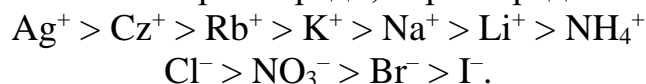
3. Правило валентності Шульца-Гарді, відповідно до якого поріг коагуляції обернено пропорційний 6-му ступеню валентності іона коагулянту Z :

$$\Pi = a \frac{1}{Z^6},$$

де a – коефіцієнт пропорційності, константа, залежна від виду електроліту в межах даної валентності.

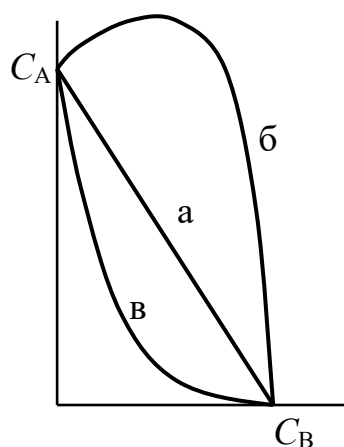
Відповідно до правила значення порогів коагуляції для одно-, дво-, тривалентних іонів відносяться як $1:\left(\frac{1}{2}\right)^6:\left(\frac{1}{3}\right)^6 = 1:\left(\frac{1}{64}\right):\left(\frac{1}{729}\right) = 729:64:1$, тобто поріг коагуляції тривалентного іона в 729 разів менше, ніж одновалентного. Величина, обернена порогу коагуляції $1/\Pi = f$, називається, як уже відзначалося, коагуляційною силою.

4. У межах даної валентності за своєю коагуляційною силою іони розташовуються в так звані ліотропні ряди, окремо ряд катіонів і аніонів:



5. Це відноситься до так званих неправильних рядів, для яких коагуляція не настає за правилом порога коагуляції і для яких характерне явище перезарядження після проходження ізоелектричного стану.

6. Явище звикання колоїдних систем спостерігається в тих випадках, коли електроліт додають до системи малими порціями. У колоїдній системі розвивається імунітет до даного електроліту і поріг коагуляції збільшується.



Р и с . 6.1. Коагуляція сумішшю електролітів

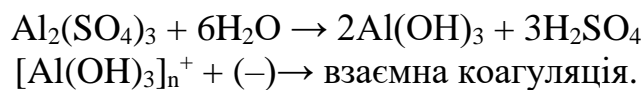
7. Коагуляція сумішшю електролітів. При цьому можливі такі варіанти (рис. 6.1):

- явище адитивності зустрічається рідко і полягає в тому, що коагулюючі дії кожного іона в суміші складаються за правилом простого додавання;
- явище антагонізму полягає в тім, що коагулююча дія кожного іона в суміші стає менше, ніж кожного окремо, зустрічається часто.
- явище сенсibiliзації зворотне антагонізму, тобто дія кожного коагулюючого іона в присутності іншого іона підвищується. Пороги коагуляції знижуються в обох іонів.

8. Явище старіння колоїдних систем полягає в повільному відбуванні процесів перекристалізації речовини в ядрах міцел, що зв'язано з наявністю в таких системах вільної поверхневої енергії, отриманої ними при утворенні (це віддалений прообраз необоротних процесів, що проходять в живих організмах). Такі процеси орієнтації часток у просторі з побудовою загальних кристалічних ґраток і втратою зв'язку між дисперсійним середовищем і фазою називають структуруванням.

9. Взаємна коагуляція колоїдних систем із протилежними знаками заряду є окремим випадком електролітної коагуляції. У цьому випадку відбувається перезарядження часток і спостерігається проходження через ізоелектричний стан, коли $\zeta = 0$. Такі процеси зараз широко використовують при очищенні води від так званих дрібнодисперсних грязьових часток, що

вільно проходять через звичайні піскові фільтри. В якості вихідних використовують розчини квасців $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, що додають до води з утворенням колоїдних часток $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n^+$. Останні взаємодії з дисперсними грязьовими частками, зарядженими негативно ($-$), спричиняють взаємну коагуляцію:



Інший приклад взаємної коагуляції можна спостерігати безпосередньо в лабораторії: досить змішати чорнило різного походження, щоб спричинити взаємну коагуляцію.

6.2 Стабілізація колоїдних систем. Кінетика коагуляції за Смолюховським

Донедавна вважали, що стабільність (стійкість) колоїдних систем обумовлена тим, що частки їх заряджені однойменно; ζ -потенціал має той самий знак, тобто частки, які однаково заряджені, відштовхуються одна від іншої при зустрічі. Те, що вдається штучно підвищувати чи знижувати стійкість дисперсної системи шляхом добавки відповідних іонів, підтверджувало ці погляди на механізм захисту. Однак у ряді останніх робіт показано, що добавка електроліту до колоїдної системи і відповідне зменшення ζ -потенціалу не приводило до втрати стійкості колоїдних систем. Більш того, було встановлено, що стійкість деяких колоїдних систем зберігається навіть при $\zeta = 0$, тобто в ізоелектричному стані. А в системах, що дають неправильні ряди і після $\zeta_{\text{кр}}$, – з перезарядженням. Н. П. Песковим і Б. В. Дерягіним була розроблена нова теорія стійкості на підставі великого експериментального і теоретичного матеріалу. За цією теорією основним фактором, що визначає стійкість високодисперсних систем, є сольватація (гідратація) ліофільної частини міцел (тобто не дисперсної речовини (дисперсної фази) – вона ліофобна, а протиіонів дифузійного шару). Це супроводжується збільшенням товщини дифузійного шару і відповідно ζ -потенціалу. Утворені таким чином сольватні, гідратні оболонки навколо міцел володіють, як установив Б.В. Дерягін, пружними властивостями, що і перешкоджає зближенню і злипанню часток. Іншими словами, вони діють як клин, який сприяє механічному розклиненню часток.

Кінетика коагуляції – це розділ курсу, що вивчає швидкість коагуляції, під якою розуміють зміни кількості вихідних часток колоїдної системи в одиницю часу.

Більш чітко *це похідна від зміни кількості часток n_τ за рахунок коагуляції за часом τ : $U_k = dn_\tau / d\tau$* . За швидкістю коагуляції можна спостерігати:

- по зміні фарбування дисперсної системи в часі;
- по зміні яскравості конуса Фарадея-Тиндаля;
- по посиленню мутності системи при проведенні нефелометрії та ін.

Це всі якісні методи.

Кількісні характеристики кінетики коагуляції одержують спостереженням за кількістю часток в одиницю часу в ультрамікроскопі, що здійснюється через визначені проміжки часу.

Математична теорія кінетики коагуляції була розроблена Смолуховським і одержала підтвердження в експериментах для мономолекулярних колоїдних систем з кульовими частками.

Ця теорія була розвинута в працях Пескова і Дерягіна щодо "розклинюючого тиску", а також у Мюллера, який показав, що і форма часток впливає на кінетику коагуляції.

Виходячи з положення, що злипання й укрупнення часток відбувається під впливом броунівського руху в результаті ефективних подвійних зіткнень (частки з іншою часткою), Смолуховський швидкість коагуляції представляє швидкістю хімічних реакцій другого порядку, тобто

$$-\frac{dc}{d\tau} = Kc^2 \quad (C_1 = C_2),$$

чи швидкість

$$W = -\frac{dn_{\tau}}{d\tau} = Kn_{\tau}^2,$$

або

$$\frac{dn_{\tau}}{d\tau} = -Kn_{\tau}^2, \quad (6.1)$$

де концентрація C за Смолуховським замінюється кількістю часток, присутніх у системі в часо τ , $-n_{\tau}$; K – константа коагуляції, що виражає імовірність утворення подвоєних часток, залежить від швидкості броунівського руху, коефіцієнта дифузії і відстані, на які діють сили притягання між частками.

Інтегрується рівняння (6.1) поділом перемінних як статичний інтеграл:

$$-\frac{1}{n_{\tau}} = -K\tau + A, \quad (6.2)$$

при $\tau = 0$ $A = -\frac{1}{n_0}$, що після підстановки в (6.2):

$$\frac{1}{n_{\tau}} = K\tau + \frac{1}{n_0}. \quad (6.2')$$

Одержали рівняння прямої лінії (6.2') у координатах $\frac{1}{n_{\tau}} = f(\tau)$ з позитивним кутовим коефіцієнтом $K = \text{tg } \alpha$. Це дуже простий спосіб відшукування константи коагуляції K (рис. 6.2).

Подальші математичні перетворення рівняння (6.2') приводять до одержання формули для розрахунку змінної в часі кількості часток n_{τ} .

З (6.2') одержуємо $\frac{1}{n_\tau} - \frac{1}{n_0} = K\tau$, чи $\frac{n_0 - n_\tau}{n_0 n_\tau} = K\tau$, чи $n_0 - n_\tau = K\tau n_0 n_\tau$, що дає $n_0 = K\tau n_0 n_\tau + n_\tau = n_\tau(1 + K\tau n_0)$, звідки

$$n_\tau = \frac{n_0}{1 + K\tau n_0}. \quad (6.3)$$

Рівняння (6.3) містить константу K , яка вимагає для її визначення наявності даних $\frac{1}{n_\tau} = f(\tau)$, як це вже було показано.

Для виключення K з (6.3) Смолуховський увів поняття напівперіоду коагуляції (аналогічне періоду напіврозпаду), як час, протягом якого кількість вихідних часток n_0 зменшиться вдвічі при даній температурі:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{Kn_0}, \quad \text{звідки} \quad K = \frac{1}{n_0 \tau_{1/2}}.$$

Після підстановки в (6.3) одержуємо

$$n_\tau = \frac{n_0}{1 + K\tau n_0} = \frac{n_0}{1 + \frac{n_0 \tau}{n_0 \tau_{1/2}}} = \frac{n_0}{1 + \frac{\tau}{\tau_{1/2}}}, \quad \text{тобто}$$

одержали остаточний вигляд рівняння кінетики коагуляції:

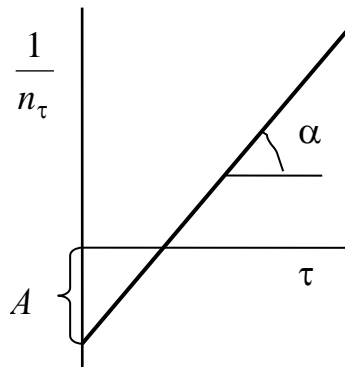
$$n_\tau = \frac{n_0}{1 + \frac{\tau}{\tau_{1/2}}}. \quad (6.4)$$

Як виявилось, застосування цього рівняння не дає позитивних результатів (не погоджується з експериментом).

Це зв'язано з тим, що в дійсності процес коагуляції набагато складніший, ніж процес ефективних зіткнень часток у реакціях другого порядку. При коагуляції мають місце не тільки зіткнення первинних часток з утворенням подвійних вторинних, але і подвійні зіткнення вторинних часток з первинними, вторинних із вторинними з утворенням потрійних часток і т.д. Це лавинний процес, і за час τ від початку коагуляції в системі виявиться якась сума:

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_m \neq \frac{n_0}{1 + \frac{\tau}{\tau_{1/2}}}, \quad (6.5)$$

де $\sum n$ – сумарна кількість часток усіх порядків, що утворилися вчасно τ , а $n_1; n_2; n_3$ і т. д. – відповідно первинні, вторинні, третинні і т. д. частки, що



Р и с . 6.2. Спосіб відшукування константи коагуляції

виявилися в наявності в системі за час τ . Власне кажучи, ряд Σn_τ є сума геометричної прогресії зі знаменником $\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^n$.

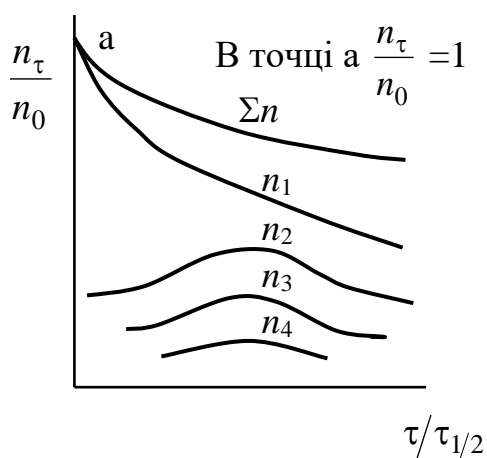
6.3 Рівняння швидкості коагуляції

Смолуховський здійснив велику кількість експериментів і розрахунків і як результат запропонував рівняння для розрахунку кількості часток за час τ

відповідних порядків, у тому числі первинних $n_1 = \frac{n_0}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^2}$; вторинних

$n_2 = \frac{n_0 \frac{\tau}{\tau_{1/2}}}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^3}$; третинних $n_3 = \frac{n_0 \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^2}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^4}$ і взагалі будь-якого порядку :

$$n_m = \frac{n_0 \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^{m+1}}. \quad (6.6)$$



Р и с . 6.3. Криві коагуляції Смолюховського

Ці рівняння дають результати, що добре погоджуються з експериментом. Наприклад, для $m = 1$

одержуємо $n_1 = \frac{n_0}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^2}$, що

відрізняється від рівняння (6.5) тільки показником степеня 2 у знаменнику.

Результати розрахунку процесу коагуляції за (6.6) у вигляді кривих коагуляції представлені на рис. 6.3.

Тут $\frac{n_\tau}{n_0}$ – відносне число

часток; n_1 – крива убування первинних часток (вихідних); n_2 – вторинних і т. д.; Σn – убування загального числа часток усіх порядків n_t за час t .

Теорія Смолуховського була підтверджена і іншими дослідниками, у тому числі Мюллером, які довели, що полідисперсні системи коагулюють швидше монодисперсних (теорія Смолуховського саме для монодисперсних систем). Зростання швидкості коагуляції в монодисперсних системах Мюллер пояснив збільшенням їхньої полідисперсності в ході коагуляції. Їм же було доведено, що частки у формі листочків коагулюють з такою ж швидкістю, що і сферичні, а ті, які мають форму паличок, швидше, тобто установив вплив форми часток на швидкість їхньої коагуляції.

6.4 Основи теорії швидкої коагуляції Смолуховського

Теорія швидкої коагуляції Смолуховського розроблена їм для монодисперсних систем. Коагуляція полідисперсних систем, як установив Мюллер, протікає трохи швидше. Теорія використовує представлення про сховану і явну коагуляцію. При цьому процес явної коагуляції з позицій кінетики містить повільну і швидку коагуляції. Установлений теоретичний

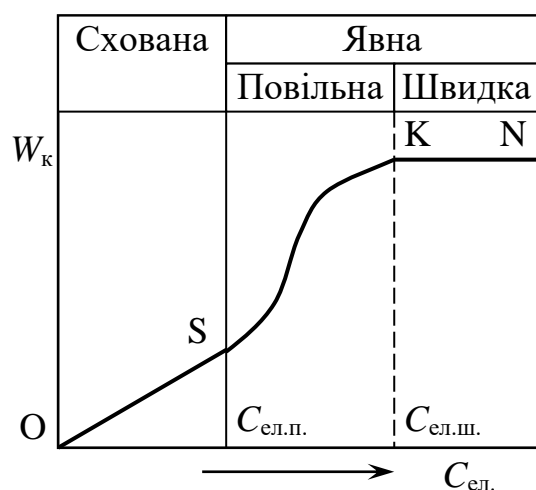


Рис. 6.4. Залежність швидкості коагуляції від концентрації електроліту

зв'язок швидкості коагуляції W_k з концентрацією електроліту $C_{ел.}$ представлено на рис. 6.4. Причому якщо повільна коагуляція залежить від концентрації електроліту, то швидка характеризується відсутністю такого впливу. Таким чином, кінетичні рівняння Смолуховського для швидкості коагуляції часток різних порядків застосовні саме для області швидкої коагуляції, де немає залежності від $C_{ел.}$, тому рівняння і не містять $C_{ел.}$. Весь процес коагуляції представлено кривою OSKN у координатах $W_k = f(C_{ел.})$. Ділянка кривої OS характеризує сховану коагуляцію, де W_k практично пропорційна концентрації електроліту

$C_{ел.}$. Точка S визначає поріг коагуляції, що настає при концентрації електроліту $C_{ел.п.}$, їй відповідає критична величина ζ -потенціалу, тобто $\zeta_{кр.}$. Ділянка кривої SK характеризує повільну явну коагуляцію. На цій ділянці характерний практично стрибкоподібний зріст W_k зі збільшенням концентрації електроліту $C_{ел.}$. Точка K визначає перехід в область швидкої коагуляції, в якій W_k вже не залежить від $C_{ел.}$. Точці K відповідає концентрація електроліту $C_{ел.б.}$, при якій система досягає ізоелектричного стану, тут $\zeta = 0$, тобто перехід в ізоелектричний стан і є умовою початку швидкої коагуляції, швидкість якої вже не залежить від концентрації електроліту $C_{ел.}$ (ділянка KN).

7 ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА. ТЕРМОДИНАМІКА І БУДОВА ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ. ЗМОЧУВАННЯ ПОВЕРХНІ. АДГЕЗІЯ І КОГЕЗІЯ

7.1 Поверхневі явища. Поверхневий натяг. Поверхнево активні речовини (ПАР). Термодинаміка поверхневого натягу

7.1.1 Природа і властивості поверхневого натягу ПАР

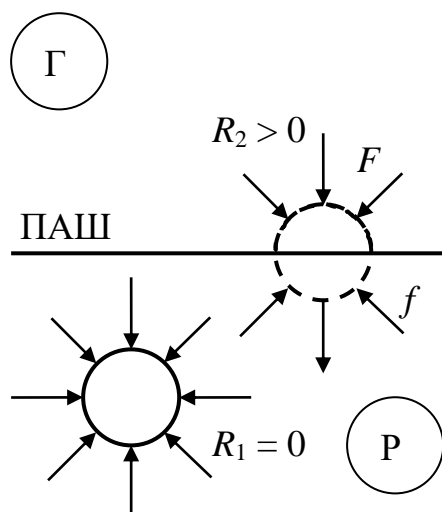


Рис. 7.1. До встановлення природи поверхневого натягу

Для встановлення природи і фізичної суті поверхневого натягу (позначається σ) розглянемо схему на рис. 7.1.

Сили, діючі з боку молекул на молекулу в об'ємі рідини (Р), з усіх боків однакові і, отже, рівнодіюча $R_1 = 0$. Якщо ж розглядати молекулу рідини, яка знаходиться на її поверхні так, що її частина залишається в об'ємі рідини, то оскільки сили дії молекул рідини $F \gg f$ – сил з боку молекул газу (Г), то $R_2 > 0$. Таким чином, тут виникає сила, прагнуча наче втягнути молекулу з поверхні рідини в її об'єм. У результаті у поверхні розділу Г – Р утвориться поверхнево-активний шар (ПАШ), в якому і виявляється поверхневий

натяг σ . На основі викладеного молекулярно-кінетична теорія дає таке визначення σ : *поверхневий натяг – це робота, яку необхідно затратити, щоб частку рідини вивести з об'єму на поверхню, подолавши сили, прагнучі її втягнути в об'єм рідини (тобто сили зчеплення молекул) для збільшення поверхні на одиницю (на 1 см^2)*. По суті, це робота, затрачена на утворення 1 см^2 поверхні розділу фаз.

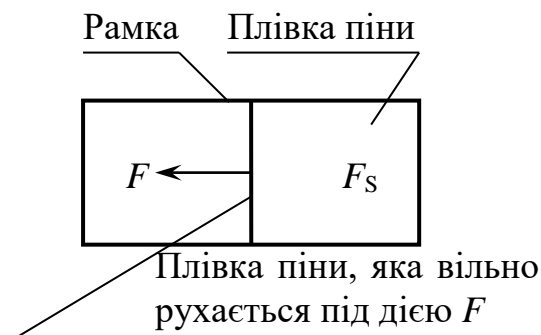
$$\text{Розмірність } \sigma, \text{ Н/м або } \frac{\text{Н м}}{\text{м м}} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}.$$

Відомо, що сили зчеплення між молекулами рідини зумовлюють внутрішній тиск рідини, який для води досягає 1500 МПа, а для бензолу, наприклад, 400 МПа. Тому рідини мало стиснуті, у них і без того величезний внутрішній тиск.

З розгляду сил (рис. 7.2), діючих при переміщенні плівки вздовж стінок рамки під дією зовнішньої сили F , впливає, що поверхневий натяг – це сила, діюча на одиницю довжини контуру границі розділу фаз і що зумовлює скорочення поверхні рідини, тобто наче перешкоджаючи утворенню нової поверхні.

Між σ , S і вільною поверхневою енергією F_S існує залежність $F_S = \sigma S$,
 $\frac{\text{Н}}{\text{м}} \cdot \text{м}^2 = \text{Нм} = \text{Дж}$, звідки

$$\sigma = \frac{F_S}{S} = \frac{\text{Нм}}{\text{м}^2} = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right].$$



Р и с . 7.2. Сили, що діють при переміщенні плівки

Чисті індивідуальні рідини мають суворо певні значення σ . Для розчинів σ залежить:

- від природи розчинника (вода, органічні розчинники та ін.);
- від температури;
- від природи розчиненої речовини;
- від природи 2-ї фази, що межує з даною рідиною (рідина, пара).

Якщо розглянути рівняння Ван-дер-Ваальса $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$, то в

ньому співмножник $p + \frac{a}{V^2}$ враховує сили зчеплення між молекулами, тобто внутрішній тиск. Як вже відмічалось, для рідин воно складає сотні МПа. Ці величезні сили, що направлені всередину рідини, приводять до спонтанного скорочення її поверхні, яке продовжується доти, поки величина поверхні рідини не досягне мінімального значення – величини поверхні кулі (крапля набуває форми кулі; випуклий меніск рідин в пробірках, що змочують скло і т. д.).

Таким чином, величина σ залежить від когезійних сил самої рідини (направлених углиб рідини) і адгезійних сил між молекулами даної рідини і молекулами речовини 2-ї фази, з якою межує дана рідина. При цьому σ досягає максимального значення σ_{\max} на границі розділу з власною парою (рідина в закритій посудині) і, навпаки, σ_{\min} , коли сили адгезії компенсують нормально діючі сили глибинних молекул першої фази, що пов'язано з взаємною розчинністю обох фаз.

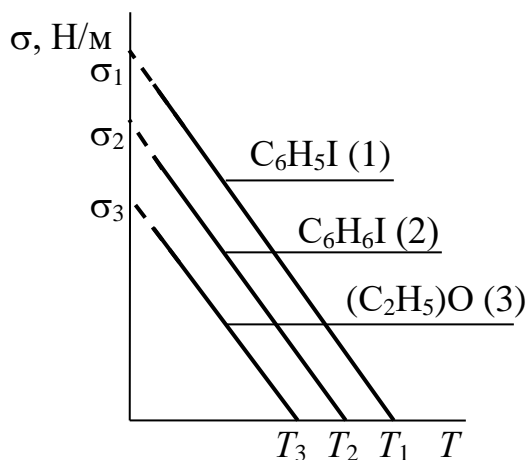
Для повністю розчинних рідин (вода – спирт) $\sigma_{\text{г.р.}} = 0$ немає границі розділу. σ твердих речовин в сотні тисяч разів більше, ніж у рідин і для кожної речовини різне (залежить від його розчинності).

Із збільшенням температури σ зменшується і при деякій температурі $T_{\text{кр}}$ стає дорівнюючим нулю. T_1 , T_2 та T_3 за Д.І. Менделєєвим – температури абсолютного кипіння (критичні), тобто при T_1 $\sigma_1 = 0$; при $T_2 \rightarrow \sigma_2 = 0$, $T_3 \rightarrow \sigma_3 = 0$ (рис. 7.3). Зменшення σ при зростанні T зумовлено збільшенням кінетичної енергії рухомих молекул і падінням сил зчеплення між ними.

Математична залежність σ від температури виражається рівнянням:

$$\sigma_t = \sigma_0 + \sigma_0 \gamma T = \sigma_0 (1 + \gamma T), \quad (7.1)$$

де $\gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{1}{\sigma_0}$ – відносний температурний коефіцієнт поверхневого натягу.

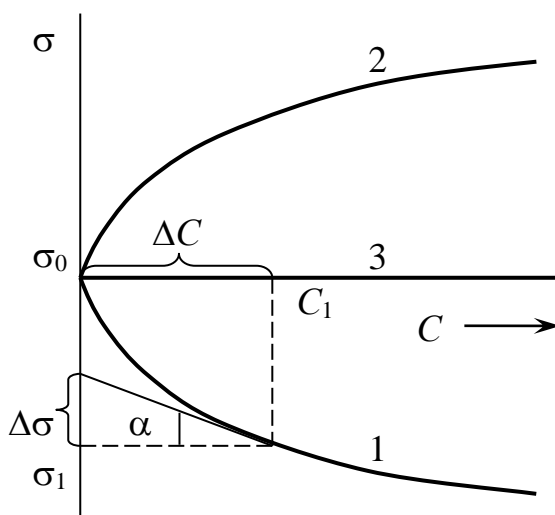


Р и с . 7.3. Залежність поверхневого натягу від температури

Вплив на воду з σ_0 речовини, що додається з σ_1 , σ_2 та σ_3 для приготування розчину, показаний в табл. 7.1.

Залежність σ_0 від концентрації речовин, що додаються до води, представлена графіком (рис. 7.4).

Висновок: Якщо при доданні деякої речовини до води її поверхневий натяг (σ_0) зменшується, то дана речовина називається поверхнево-



Р и с . 7.4. Залежність поверхневого натягу води від концентрацій різних речовин: 1 – ПАРу (кислоти): HCOOH – мурашина, CH_3COOH – оцтова, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ – пропіонова, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ – масляна та ін.; 2 – мінеральні кислоти, солі, луги; 3 – цукор у воді

активною, і, навпаки, якщо він збільшується або виявляється незмінним, то речовина, що додається, поверхнево-неактивна (або інактивна).

Вода	Робоча речовина	Розчин	Виявилось
σ_0	σ_1	σ_1'	$\sigma_1' > \sigma_0 \rightarrow$ Поверхнево-інактивна речовина
σ_0	σ_2	σ_2'	$\sigma_2' = \sigma_0 \rightarrow$ Те ж
σ_0	σ_3	σ_3'	$\sigma_3' < \sigma_0 \rightarrow$ Поверхнево-активна речовина

З рис. 7.4 випливає, що похідна $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ негативна (відповідно і $\text{tg } \alpha < 0$), тобто із збільшенням концентрації розчиненої речовини C поверхневий натяг σ зменшується, тому дана речовина ПАР. За пропозицією академіка Ребіндера цю величину $-\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ – назвали поверхневою активністю. Часом цю величину частіше називають Гіббсом – на честь фундатора теорії рідинної адсорбції – і позначають через g , тобто $g = -\frac{\partial \sigma}{\partial C}$. Якщо скористатися

рівнянням Гіббса для такої адсорбції: $\Gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial C} \frac{C}{RT}$, то з урахуванням $g = -$

$\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ отримуємо вираз для Гіббса: $\Gamma = g \frac{C}{RT}$, звідки

$$g = \frac{\Gamma RT}{C} = \frac{\text{моль Дж град м}^3}{\text{м}^2 \text{ моль град кг}} = \left[\frac{\text{Дж м}}{\text{кг}} \right] - \text{розмірність Гіббса.}$$

За визначенням для П А Р $g > 0$, а для П І Р $g < 0$ (П І Р – поверхнево-інактивна речовина). Високодисперсні ПАР (колоїдні речовини) називаються специфічними ПАР. До них відносяться ПАР, що володіють дуже високою поверхневою активністю ($g \gg 0$). Частиці ПАР діфільні, тобто полярні. Вони $\frac{O}{I}$ мають полярну частину (O) і неполярну (I) (радикал CH_2 , CH_3).

Всі діфільні *поверхнево-активні речовини* поділяють на:

- істинно розчинні;
- колоїдні.

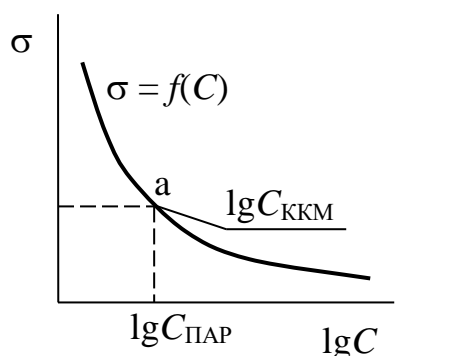
До першої групи належать органічні сполуки з невеликим вуглеводневим радикалом (їх ще називають *неспецифічними ПАР*). Це нижчі спирти, феноли, деякі кислоти та їхні солі, аміни. Речовини цього типу знаходяться в розчині в молекулярно-дисперсному стані аж до концентрацій, відповідних їхній істинній розчинності і розділенню системи на дві суцільні фази. Їх застосовують як змочувачі, вспінювачі, гідрофобізатори при флотації, диспергатори, що полегшують процеси утворення нових поверхонь і т. д.

Особливий інтерес становить друга група ПАР, так званих *специфічних ПАР*. Основною помітною особливістю цих речовин є здатність утворювати термодинамічно стійкі (ліофільні) гетерогенні дисперсні системи (асоціативні або міцелярні колоїди). Вони відрізняються наступним:

високою поверхневою активністю ($g \gg 0$); здатністю до мимовільного міцелутворення, тобто утворення ліофільних колоїдних розчинів при концентрації ПАР вище деякого певного значення, званого критичною концентрацією міцелутворення (ККМ), а також здатністю розчинів таких ПАР до солюбілізації – до різкого збільшення розчинності речовин в розчинах колоїдних ПАР внаслідок їхнього "впровадження" всередину міцел і здатністю стабілізувати різні дисперсні системи.

Явище *солюбілізації* стало найважливішим фактором мийної дії ПАР, визначним у процесах одержання різних фармацевтичних матеріалів. Фактично це явище – одна з ланок процесу обміну речовин.

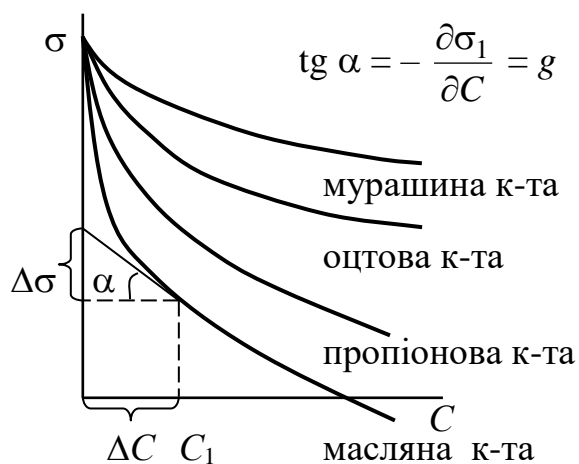
Як було відмічено, основна властивість специфічних ПАР – існування критичної концентрації



Р и с . 7.5

міцелутворення ККМ. У координатах $\sigma = f(\lg C)$ точка перелому дає значення $\lg C_{\text{ККМ}}$ (рис. 7.5).

Характеристики специфічних ПАР можна отримати, розглянувши приклад адсорбції олеату натрію. Так, якщо додати до 1 л H_2O 1 ммоль ПАР, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ зменшується від $72 \cdot 10^{-3}$ до $30 \cdot 10^{-3}$ Н/м (Дж/м^2), поверхнева активність складе $g = 4 \cdot 10^7$ Гіббсів, тобто концентрація ПАР в поверхневому шарі буде в (30000) тридцять тисяч разів вище, ніж в об'ємі розчину, практично вся речовина ПАР переходить з об'єму на поверхню системи.



Р и с . 7.6. Ілюстрація до правила Траубе-Дюкло

Для специфічних ПАР (всі жирні кислоти тощо) існує правило Траубе-Дюкло, за яким в гомологічному ряді жирних кислот при переході від одного до іншого гомолога, тобто при збільшенні радикала на групу CH_2 поверхнева активність збільшується в 3,2 рази (рис. 7.6). Це правило

справедливо для водних розчинів ПАР. Для неводних розчинів (бензол, толуол та ін.) зменшення не в 3,2 рази, а значно менше. У неорганічних розчинів гіббсівська адсорбція негативна, тобто тут $g < 0$ – це П І Р (всі мінеральні речовини поверхнево-інактивні).

7.1.2 Термодинаміка поверхневого натягу

Термодинамічне визначення поверхневого натягу (σ) отримують з розгляду об'єданого рівняння I і II законів термодинаміки. В найбільш простій формі це рівняння таке: $dQ = dU + PdV$ (I закон), $ds = \frac{dQ}{T}$ (II закон), тобто $dQ = Tds$ і, відповідно, $Tds = dU + PdV$, звідки $dU = Tds - PdV$. Якщо при цьому враховуються поверхневі явища σdS , хімічні $\sum \mu_i dn_i$ і електричні ϕdq перетворення (ϕ – електричний потенціал, а q – заряд), то отримують повне рівняння об'єданих I і II законів термодинаміки:

$$dU = Tds - PdV + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \phi dq, \quad (7.2)$$

де μ_i – хімічний потенціал i -го компонента системи.

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln a_i, \quad (7.3)$$

тут a_i – активність i -го компонента: $a_i = \gamma_i C_i$; γ_i – коефіцієнт активності; C_i – концентрація i -го компонента.

У міру розбавлення розчину, коли $C_i \rightarrow 0$, $a_i \rightarrow 1$, отже, для розбавлених розчинів $a_i = C_i$.

Якщо в (7.2) прийняти величини s , V , n_i та q за постійні, то отримаємо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{s,V,n_i,q} = \sigma, \quad (7.4)$$

тобто *поверхневий натяг є частинна похідна від внутрішньої енергії по площі поверхні розділу фаз (S) при постійних ентропії (s), об'ємі (V), числі молей компонентів (n_i) і заряді (q).*

Покажемо, що рівняння (7.2) може бути записано і відносно інших термодинамічних функцій H (ентальпії), F (енергії Гельмгольца) і G (енергії Гіббса).

Але $H = U + PV$, отже, $dH = dU + PdV + VdP$, звідки

$$dU = dH - PdV - VdP. \quad (7.5)$$

Підставивши (7.5) в рівняння (7.2), отримуємо

$$dH - PdV - VdP = Tds - PdV + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \phi dq. \quad (7.6)$$

Оговоривши постійність величин s , P , n_i та q в рівнянні (7.6), одержимо

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{s,P,n_i,q} = \sigma. \quad (7.7)$$

Аналогічним шляхом, диференціюючи вираз для енергії Гельмгольца $F = U - Ts$ і енергії Гіббса $G = U - Ts + PV$, виразивши U через результати диференціювання і підставивши отримані вирази в початкове рівняння (7.2), отримуємо, що

$$\left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_{T,V,n_i,q} = \sigma \quad (7.8)$$

i

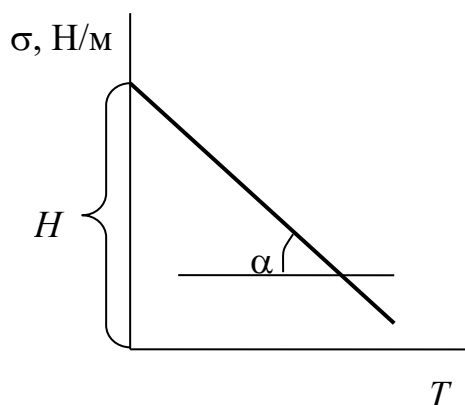
$$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{T,P,n_i,q} = \sigma. \quad (7.9)$$

Оскільки права частина отриманих рівнянь (7.4), (7.7), (7.8) і (7.9) одна і та ж (σ), то можна записати:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{s,V,n_i,q} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{s,P,n_i,q} = \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_{T,V,n_i,q} = \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{T,P,n_i,q}. \quad (7.10)$$

Таким чином, σ є частинною похідною від будь-якої термодинамічної функції (у тому числі і від термодинамічних потенціалів F та G) по площі міжфазної поверхні (S) при постійних відповідних параметрах процесу.

Покажемо, що енергія Гіббса, що доводиться на одиницю площі поверхні розділу фаз G_S , дорівнює поверхневому натягу, тобто що для індивідуальних речовин $G_S = \sigma$.



Р и с . 7.7

Зміну енергії Гіббса поверхні можна представити як енергію Гіббса, що доводиться на одиницю площі $G_S \cdot S$, тобто $G = G_S \cdot S$ або

$$\sigma = \frac{\partial G}{\partial S} = \frac{\partial(G_S S)}{\partial S} = S \left(\frac{\partial G_S}{\partial S}\right) + G_S$$

(оскільки $\frac{\partial S}{\partial S} = 1$), але для індивідуальних

речовин $\frac{\partial G}{\partial S} = 0$. Отже, $\frac{\partial G}{\partial S} = G_S$. За

визначенням $\frac{\partial G}{\partial S} = \sigma$, тобто $\sigma = G_S$.

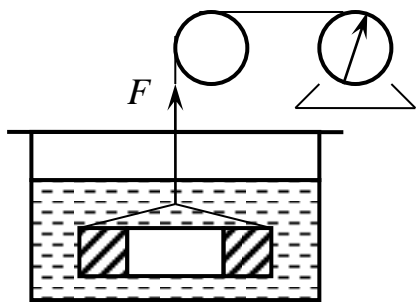
З іншого боку $G = U - Ts + PV = H - Ts = \sigma$. $\sigma = H - Ts$ в координатах $\sigma = f(T)$ – пряма з негативним кутовим коефіцієнтом (рис. 7.7), тобто $\text{tg} \alpha = s$, а відрізок, який пряма відсікає від осі ординат, дорівнює ентальпії H . Можна представити ці викладення в термодинаміці, а саме: за залежністю $\sigma = f(T)$ можна визначити ентальпію і ентропію.

7.2 Методи вимірювання поверхневого натягу

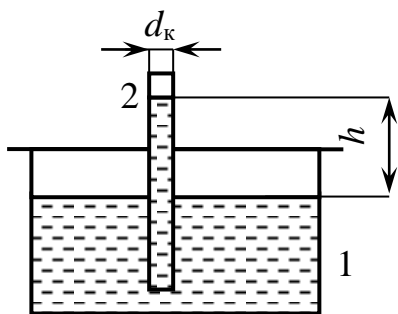
Найбільше поширення отримали чотири методи. Безпосередньо визначати поверхневий натяг можна тільки в рідинах, оскільки в них краплі злипаються, утворюючи нову поверхню. В твердих тілах це неможливо через необоротність процесів утворення нових поверхонь.

1. Метод відриву металевого кільця (або пластинки) від поверхні досліджуваної рідини (рис. 7.8). Якщо радіус кільця r_k , а число відриву від поверхні рідини 2, то

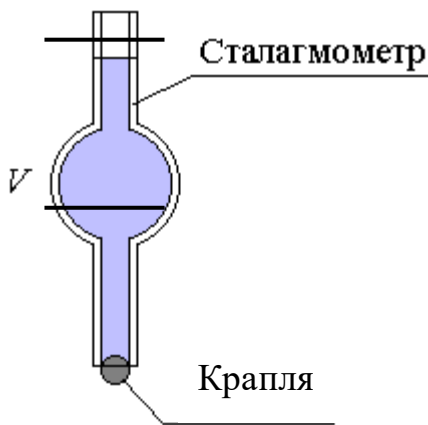
$$F = 4\pi r_k \sigma \quad (7.11)$$



Р и с . 7.8



Р и с . 7.9



Р и с . 7.10

(взагалі периметр кільця, по якому діє сила F : $2\pi r_k = 2D_k$), оскільки при відриві кільце двічі проходить поверхню, тобто $2\pi r_k \cdot 2 = 4\pi r_k$, а отже, зусилля з обох сторін.

$$\text{З (7.11) випливає, що } \sigma = \frac{F}{4\pi r_k}; \text{ більш}$$

того, $\sigma = \frac{F}{4\pi r_k} k$, де k – коефіцієнт, що враховує

геометрію кільця (для круглих кілець $k = 1$).

2. *Метод капілярного підняття рідини* (рис. 7.9). У посудину з досліджуваною рідиною 1 опускається капіляр 2 і, якщо рідина змочує матеріал капіляра, вона підіймається на деяку висоту h . Тоді маса піднятої рідини $G = V\rho g = \pi r_k^2 h\rho g$. Ця величина G урівноважується

силою поверхневого натягу $2\pi r_k \sigma$. Звідси $\pi r_k^2 h\rho g = 2\pi r_k \sigma$, тоді $\sigma = \frac{r_k h\rho g}{2}$.

$$\sigma = \left[\frac{\text{м м кг м}}{\text{м}^3 \text{с}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right].$$

3. *Сталагмометричний метод* (рис. 7.10). Для реалізації методу використовується сталагмометр. Прилад являє собою скляну трубу з розширенням, що створює фіксований об'єм V . При заповненні приладу досліджуваною рідиною маса краплі m_1 урівноважується поверхневим натягом, тобто

$m_1 = 2\pi r_k \sigma_1$. Фіксованому об'єму приладу V відповідає розраховане значення n_1 крапель рідини. При щільності досліджуваної рідини ρ_1 маса однієї краплі

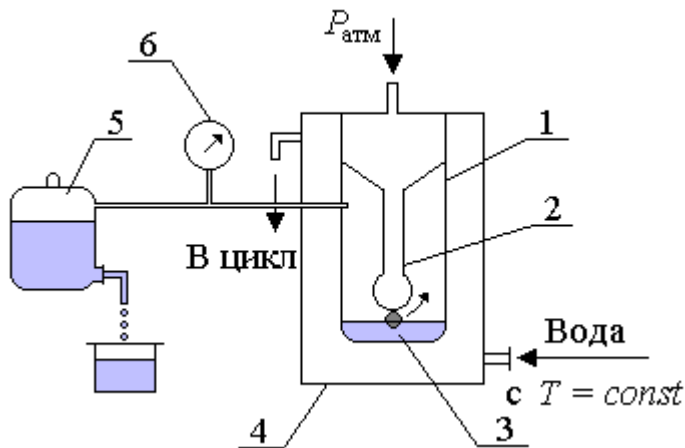
$$m_1 = \frac{\rho_1 V}{n_1} = 2\pi r_k \sigma_1. \quad (7.12)$$

Для виключення з рівняння об'єму V аналогічну операцію з розрахунку крапель проводять зі стандартною рідиною з відомим σ_0 (наприклад, з водою). У цьому випадку маса краплі води

$$m_0 = \frac{\rho_0 V}{n_0} = 2\pi r_k \sigma_0. \quad (7.13)$$

Відношення (7.12) до (7.13) дає $\frac{2\pi r_k \sigma_1}{2\pi r_k \sigma_0} = \frac{\rho_1 V}{n_1} \div \frac{\rho_0 V}{n_0}$ або $\frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{\rho_1 n_0}{\rho_0 n_1}$, звідки отримуємо робочу формулу для сталагмометрії:

$$\sigma_1 = \sigma_0 \frac{\rho_1 n_0}{\rho_0 n_1}. \quad (7.14)$$



Р и с . 7.11. Прилад Ребіндера:
1 – трубка; 2 – капіляр; 3 – рідина,
що досліджується; 4 –
термостат; 5 – аспіратор; 6 –
манометр

4. Метод найбільшого тиску газових пухирців акад. Ребіндера.

Метод реалізується за допомогою приладу Ребіндера (рис. 7.11). Прилад містить трубку 1, в яку опущено капіляр 2 з розширенням в нижній частині. Верхня частина капіляра 2 з'єднана з атмосферою, а нижня – з досліджуваною рідиною 3, яка знаходиться в трубці 1. Герметичність з'єднання капіляра з трубкою забезпечена добре пригнаними шліцами. Трубка з капіляром вміщена в посудину-термостат

4, дослідження ведуть при $T = \text{const}$. Трубка з'єднана з аспіратором 5, за допомогою якого створюється необхідне розрядження в системі, при якому між торцем капіляра і поверхнею рідини проскакує пухирець повітря. Тиск P_1 відповідно до цього моменту фіксується чутливим манометром 6. Оскільки цей тиск урівноважується поверхневим натягненням σ_1 , то $P_1 = k\sigma_1$, де k – константа приладу. Аналогічну операцію проводять зі стандартною рідиною (з відомим σ_0), для якої $P_0 = k\sigma_0$. Відношення отриманих виразів для

P_1 та P_0 дає робоче рівняння методу $\frac{P_1}{P_0} = \frac{\sigma_1}{\sigma_0}$, звідки $\sigma_1 = \sigma_0 \frac{P_1}{P_0}$.

7.3 Явища змочування поверхні. Гідрофобізація і гідрофілізація. Адгезія і когезія

7.3.1 Явища змочування. Види змочування. Крайовий кут змочування. Якісна і кількісна оцінка змочування (вимірювання крайового кута змочування)

Явище змочування визначається інтенсивністю взаємодії молекул різних речовин між собою і поверхнею змочування. Процеси змочування супроводяться зменшенням вільної енергії, отже, протікають з виділенням теплоти змочування $Q_{зм} > 0$.

$$F = \sigma S.$$

$$F = \left[\frac{Н}{м} м^2 = Н м = Дж \right] - \text{розмірність вільної енергії.}$$

Процеси змочування вивчають шляхом нанесення краплі рідини на поверхню твердого тіла. При цьому розрізняють три випадки:

1. Крапля розтікається по поверхні твердого тіла (змочує його). Якщо розтікання приводить до утворення мономолекулярного шару, то такий випадок називають повним змочуванням.

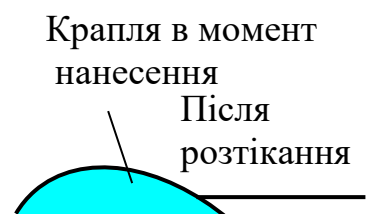
Приклад. Крапля води на чистому склі (рис. 7.12). Це випадок, коли сили взаємодії між молекулами самої рідини $f_{р-р}$ менше, ніж між молекулами рідини і твердої поверхні $f_{р-птт}$, тобто в цьому випадку $f_{р-р} \ll f_{р-птт}$

2. Крапля залишається на твердій поверхні у вигляді кульки (тут $f_{р-р} > f_{р-птт}$). Між поверхнею і краплею утворюється деякий тупий кут θ – випадок, коли крапля не змочує тверду поверхню (рис. 7.13).

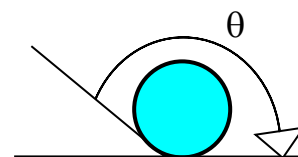
3. Крапля частково розтікається по твердій поверхні, утворюючи кут $\theta < 90^\circ$. У цьому випадку спостерігається неповне змочування (рис. 7.14).

Кут θ , утворений поверхнею краплі і поверхнею твердого тіла, називається крайовим кутом змочування. Як було показано, він позначається буквою θ .

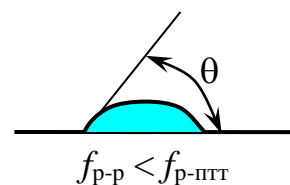
При $\theta = 90^\circ$ – слабе змочування. Фактично повного незмочування не спостерігається, оскільки досягнути значення $\theta = 180^\circ$ практично не можна



Р и с . 7.12



Р и с . 7.13



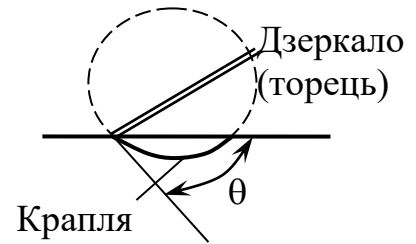
Р и с . 7.14

(крапля не може вивернутися як навиворіт). Таким чином, кут змочування θ є якісною мірою змочування.

Відомо декілька методів вимірювання крайового кута змочування. Ми зупинимося на двох найбільш широко застосовуваних.

1. Метод дзеркала

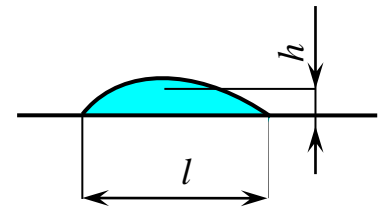
Метод реалізується шляхом проектування нанесеної на тверду поверхню краплі (рис. 7.15) на екран (міліметровку), де вона дає зворотне зображення. Потім за допомогою невеликого плоского дзеркала її як би добудовують на екрані до повного кола, тоді нормаль до положення, зайнятого дзеркалом, визначить кут θ .



Р и с . 7.15

2. Катетометричний метод

Реалізується за допомогою катетометра (або вітчизняного мікроскопа "Мир"), що дозволяє вимірювати відстань між двома сусідніми точками (рис. 7.16). Названими приладами вимірюють довжину l та висоту h краплі і за формулою розраховують $\cos \theta$ і, відповідно, знаходять θ .



Р и с . 7.16

$$\cos \theta = \frac{\left(\frac{l}{2}\right)^2 + h^2}{\left(\frac{l}{2}\right)^2 - h^2}. \quad (7.15)$$

Визначення θ як за першим, так і за другим методами вимагає від дослідника хорошої навички, оскільки вимірювання необхідно проводити дуже швидко. В іншому випадку похибка різко зростає (крапля розтікається, випаровується і т. д.).

Ці методи за визначенням дозволяють кількісно оцінювати змочування.

7.3.2 Гідрофобні та гідрофільні тверді тіла. Процеси гідрофобізації та гідрофілізації, їхнє використання. Флотація. Закон Юнга

Тверді поверхні, змочувані водою, називаються гідрофільними ("люблю воду"); поверхні, на яких вода не розтікається або утворює тупий крайовий кут, називаються гідрофобними (сажа, парафін, жири, ртуть та ін.).

Гідрофобні неполярні поверхні переважно змочуються рідкими вуглеводнями, а гідрофільні – водою, тобто знижують поверхневий натяг твердих тіл, і змочують поверхні тільки споріднені їм за своєю природою, хімічною будовою і полярністю (тут доречно нагадати правило про подібність: подібне змочує подібне).

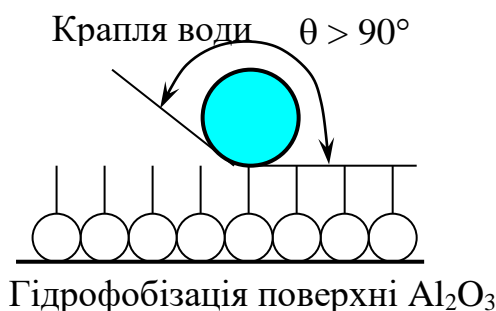
Кількісною мірою змочування твердої поверхні (мірою гідрофільності) є косинус крайового кута змочування $\cos \theta$ (цю величину позначають через V і називають змочуванням). Для гідрофільних поверхонь, у яких $\theta < 90^\circ$,

$\cos \theta > 0$, тобто позитивний. Для гідрофобних, у яких $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$, тобто негативний. При $\theta = 0^\circ$ $\cos \theta = 1$ і, отже, $B = +1$ і, навпаки, при $\theta = 180^\circ$, $B = \cos \theta = -1$.

Природу твердої поверхні можна змінити: гідрофільну перетворити в гідрофобну, і навпаки. Залежно від того, яка задача розв'язується при здійсненні процесу переходу, розрізняють процеси гідрофобізації (гідрофільна поверхня переходить в гідрофобну) і гідрофілізації (навпаки, гідрофобна поверхня переводиться в гідрофільну). Ці процеси реалізуються шляхом створення на твердій поверхні адсорбційного шару поверхнево-активної речовини (ПАР).

Наприклад. Чистий алюміній (Al) за відношенням до води гідрофобний $\theta > 90^\circ$, а звичайний, що використовується на практиці, тобто покритий плівкою Al_2O_3 , гідрофільний $\theta \approx 40^\circ$. Для переведення такої пластинки Al в гідрофобну (тобто для реалізації процесу гідрофобізації) досить покрити пластинку тонким шаром жирної кислоти (рис. 7.17). Полярні (діфільні) молекули ПАР своєю полярною частиною (O) звертаються до полярної поверхні Al_2O_3 , а неполярною – назовні до води. Процес гідрофобізації реалізовано.

Важливу роль у вивченні і використанні на практиці процесів змочування відіграють **ПРАВИЛА РЕБІНДЕРА**.



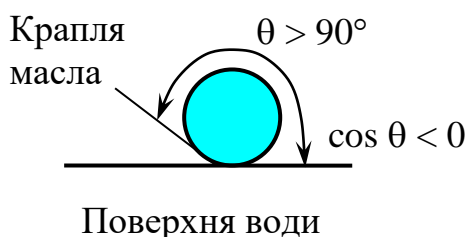
Р и с . 7.17

1-ше правило. Всі молекули поверхнево-активних речовин (діфільні O) на межі розділу [тверда поверхня (адсорбент) – середовище] орієнтуються таким чином, що своєю полярною частиною (O) вони звертаються до полярної фази (наприклад води), а неполярною (I) – до неполярної фази.

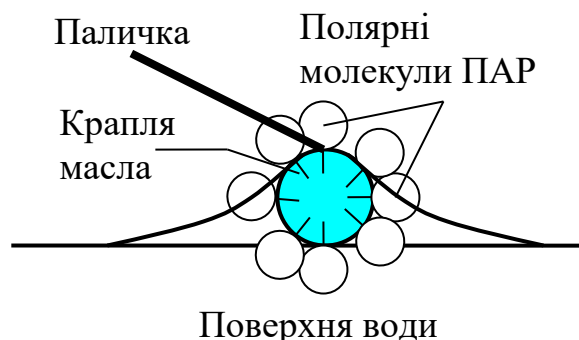
Як це правило працює, проілюстровано на рис. 7.18 і 7.19.

На рис. 7.18 крапля масла, яка нанесена на поверхню води, не розтікається $\theta > 90^\circ$, тобто не змочується водою. Після того, як до краплі масла торкнулися паличкою, змоченою в олеїновій кислоті (ПАР), крапля розтіклася

($\theta \ll 90^\circ$, $\cos \theta > 0$) (рис. 7.19). Процес гідрофілізації реалізовано. Це сталося внаслідок того, що молекули ПАР зорієнтувалися (відповідно до 1-го правила Ребіндера так, що неполярною своєю частиною (I) впровадилися в об'єм краплі масла, а полярною (O) – звернулися до поверхні води. При



Р и с . 7.18



Р и с . 7.19

цьому σ води різко зменшилось і крапля розтіклася.

Диполь води (рис. 7.20) – це система з двох електричних зарядів, рівних за величиною, але протилежних за знаком і розташованих на деякій відстані h один від одного:

$$\mu = eh, \quad (7.16)$$

де e – заряд.



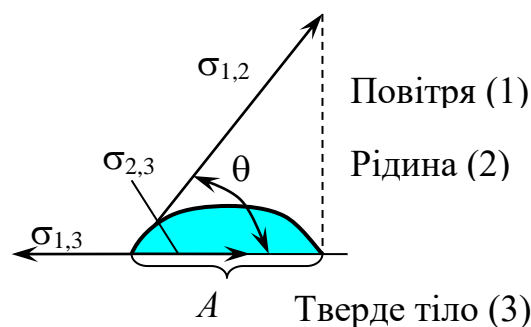
Диполь

Р и с . 7.20

2-е правило Ребіндера називають правилом рівняння полярності. Відповідно до цього правила речовина С буде адсорбуватися на межі розділу А і В, якщо вона внаслідок своєї присутності зрівнюватиме різницю полярності цих фаз, А і В. В основі цього правила – застосування полярних адсорбентів (глина, силікагель, алюмогель та ін.) для адсорбції діфільних речовин (наприклад, спиртів) з неполярних середовищ і

неполярних адсорбентів (вугілля та ін.) для адсорбції з полярних середовищ (наприклад, з води). Це правило широко використовується в промисловості.

Таким чином, на характер змочування твердих поверхонь істотно впливає те, які середовища супроводять процес змочування, тобто, чим є і якими властивостями володіє навколишнє середовище 1, змочувальна рідина 2 і



Р и с . 7.21

змочувана поверхня 3 (рис. 7.21). З цього рисунку випливає, що на межі розділу середовищ повітря – рідина – тверде тіло існують такі поверхневі натягнення: $\sigma_{1,2}$ (повітря – рідина), $\sigma_{1,3}$ (повітря – тверде тіло), $\sigma_{2,3}$ (рідина – тверде тіло).

$$\cos \theta = \frac{A}{\sigma_{1,2}}, \text{ звідки } A = \sigma_{1,2} \cos \theta, \quad (7.17)$$

де A – проекція вектора $\sigma_{1,2}$ на площину.

Проекція вектора $\sigma_{1,2}$ – вектор A , направлений у бік вектора $\sigma_{2,3}$, тобто крапля може переміщатися по площині, а відірватися не може. Вектор $\sigma_{1,3}$ направлений в протилежну сторону. Таким чином, умовою рівноваги буде

$$\sigma_{1,2} \cos \theta + \sigma_{2,3} - \sigma_{1,3} = 0. \quad (7.18)$$

Звідки $\sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} \cos \theta + \sigma_{2,3}$ – **закон Юнга**, звідки

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{1,2}}. \quad (7.19)$$

Рівняння (7.19) може бути використано для розрахунку $\cos \theta$, тобто для визначення змочування. З іншого боку, за відомим значенням (визначеним експериментально) $\cos \theta$ можна розраховувати $\sigma_{1,3}$ або $\sigma_{2,3}$.

Процеси гідрофобізації і гідрофілізації отримали широке застосування в промисловій практиці і в побуті: прання, умивання, фарбування тканин, отримання непромокальних тканин (згадайте курйоз з Макінтошем, англійським промисловцем, що працював наприкінці XIX ст.), процеси флотації, в тому числі масляної (масло збільшує гідрофобність корисної руди, порода гідрофільна).

Оскільки рідини тим краще змочують тверді тіла, чим менше взаємодія між їхніми молекулами, неполярні рідини з малим σ звичайно добре змочують тверді поверхні. Наприклад, вуглеводні з $\sigma = 0,02 - 0,03$ Н/м змочують практично всі тверді тіла; вода з $\sigma_{\text{в}} = 72,7 \cdot 10^{-3}$ Н/м змочує лише деякі: скло, кварц, неорганічні солі, а ртуть з $\sigma = 0,47$ Н/м змочує тільки деякі метали.

Таким чином, чим менше σ даної рідини, тим менше і сили взаємодії між молекулами цієї рідини, і, отже, ці рідини краще змочують тверді поверхні.

$$\left(1 \frac{\text{Н}}{\text{м}} = \frac{\text{кг м}}{\text{с}^2 \text{м}} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, 1 \text{ ерг/см}^2 = 1 \text{ Н/м} \cdot 10^{-3}\right).$$

7.3.3 Когезія і адгезія. Рівняння Дюпре. Коефіцієнт розтікання

Адгезією називається міжфазна взаємодія тіл різної природи (прилипання), що забезпечує з'єднання між двома тілами тієї або іншої міцності, тобто з'єднання створюється фізичним або хімічним міжмолекулярним впливом. Це паяння, зварювання, склеювання та ін.

Адгезія – це результат прагнення системи до зменшення поверхневої енергії, тому це процес спонтанний.

Важливою характеристикою цього процесу є робота адгезії, що позначається W_a , розмірність роботи адгезії Н/м або Дж/м², тобто та ж, що і у по-верхневого натягу.

Повна робота адгезії

$$W_S = W_a S, \quad (7.20)$$

де S – поверхня контакту з'єднаних тіл, м².

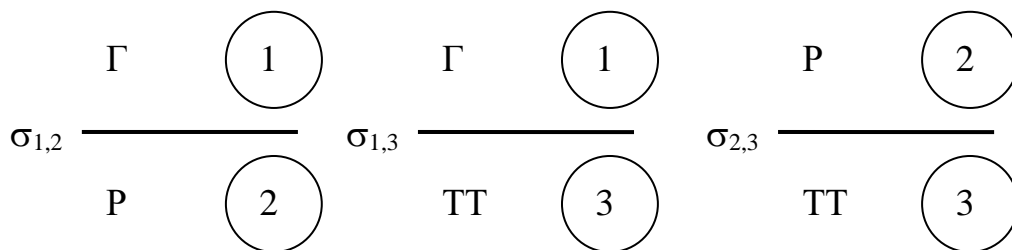
Рівняння отримують з розгляду рівності $\Delta G + W_a = 0$.

Дюпре розглянув умову рівноваги в системах (рис. 7.22) і записав її так:

$$\Delta G + W_a = 0, \quad (7.21)$$

тобто сума змін енергії Гіббса і роботи адгезії в адгезійному процесі дорівнює нулю.

З (7.21) маємо $W_a = -\Delta G = -(G_1 - G_2) = G_1 + G_2 = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}$.



Р и с . 7.22

У системі, що розглядається, зміна енергії Гіббса відбувається за рахунок зміни відповідних значень поверхневого натягнення (σ), тому $G_1 = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3}$, а $G_2 = \sigma_{2,3}$, тобто взаємодія газової фази з відповідними поверхнями позитивна. Зрозуміло, що в цьому випадку $\sigma_{2,3}$ – негативне.

Таким чином, за Дюпре:

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}. \quad (7.22)$$

Формулу Дюпре часто представляють як $W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3}$.

Формула Дюпре $W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}$ є вираженням закону збереження енергії при адгезії. З закону випливає, що чим менше поверхневий натяг на межі розділу рідина – тверде тіло $\sigma_{2,3}$, тим більше адгезія, тим міцніше з'єднання двох, наприклад, тіл, що склеюються. Тому при організації процесу адгезії бажано як можна більше зменшити $\sigma_{2,3}$, що і реалізовується застосуванням відповідних добавок (наприклад, для пайки – кислота і т. д.).

Рівняння для розрахунку роботи адгезії отримують, зв'язуючи вираз закону Юнга

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} \cos \theta + \sigma_{2,3} \quad (7.23)$$

і формули Дюпре (7.22). Шляхом підстановки (7.23) у вираз (7.22), отримуємо:

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,2} \cos \theta + \sigma_{2,3} - \sigma_{2,3} = \sigma_{1,2} (1 + \cos \theta),$$

$$W_a = \sigma_{1,2} (1 + \cos \theta), \quad (7.24)$$

де θ – крайовий кут змочування, що визначається експериментально; $\sigma_{1,2}$ – поверхневий натяг рідини.

Як випливає з (7.24), W_a зростає зі збільшенням полярності рідини, тобто $\sigma_{1,2}$. За відношенням до води робота адгезії деяких рідин дорівнює W_a , Дж/м² 10^{-3} : 66,6 10^{-3} – бензол; 109,6 10^{-3} – анілін; 41,9 10^{-3} – н-гептан; 92,8 10^{-3} – н-октиловий спирт.

Якщо $\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3} > \sigma_{1,2}$, то рівняння (7.24) неприйнятно. Тут $\sigma_{2,3}$ – поверхневий натяг на межі розділу фаз, між якими відбувається адгезія.

Адгезійна міцність:

$$W_{\Pi} = W_a - W, \quad (7.25)$$

де W – робота деформації.

Одне з найбільших значень крайового кута змочування (θ_T) дає дослідження змочування водою тefлону (фторопласт). Цей кут $\theta_T = 108^\circ$ ($\cos \theta = \cos 108^\circ = -0,31$), звідси $W_a = \sigma_{1,2} (1 + \cos \theta) = 72 \cdot 10^{-3} (1 - 0,31) = 50,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Таким чином, чим більший кут θ , тим менша величина роботи адгезії, і, отже, тим гірше змочування даною рідиною даної поверхні.

Приклад: робота апаратів з псевдоорідненим шаром насадки.

Когезія – притягнення атомів і молекул всередині окремої самотійної фази. Визначає існування системи в конденсованому стані. Зумовлена міжмолекулярною і міжатомною взаємодією різної природи, але всередині однієї фази. Когезійні сили називають силами тяжіння (атракції).

Роботу когезії $W_k = 2\sigma$ часто називають міцністю на розрив (за відношенням до твердого тіла). Для первинного рівняння Дюпре $W_a \geq \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3}$, якщо праву частину помножити і розділити на два, то

$$W_a \geq \frac{2\sigma_{1,2} + 2\sigma_{1,3}}{2} \geq \frac{W_{k_2} + W_{k_3}}{2},$$

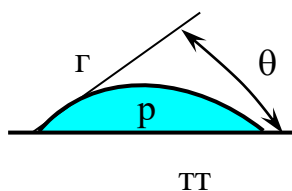
де індекс 2 – рідина; 3 – тверде тіло.

Розтікання. Про явище розтікання можна судити, зв'язавши рівняння Юнга з повним рівнянням Дюпре, що виражає закон збереження енергії при адгезії, тобто $\sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} \cos \theta + \sigma_{2,3}$ (закон Юнга) і $W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}$ (формула Дюпре). Підставивши в рівняння для W_a значення $\sigma_{1,3}$ із закону Юнга, отримаємо:

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,2} \cos \theta + \sigma_{2,3} - \sigma_{2,3} = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,2} \cos \theta, \text{ тобто}$$

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,2} \cos \theta. \quad (7.26)$$

Припустимо, що крапля після нанесення на тверду поверхню ТТ (рис. 7.23) розтікається, тобто $\theta \rightarrow 0$, $\cos \theta \rightarrow 1$, при повному розтіканні додаток рівняння (7.26) $\sigma_{1,2} \cos \theta$ перетворюється в $\sigma_{1,2}$, тоді рівняння роботи адгезії (7.26) приймає вигляд:



Р и с . 7.23

$$W_a \geq \sigma_{1,2} + \sigma_{1,2} \geq 2\sigma_{1,2} \geq W_k,$$

тобто для умов розтікання повинна дотримуватися нерівність $W_a \geq W_k$ (де W_k – робота когезії). Отже, мірою розтікання може бути різниця

$$W_a - W_k = f, \quad (7.27)$$

де f – коефіцієнт розтікання.

Якщо $f > 0$, тобто $W_a - W_k > 0$, то рідина розтікається на даній твердій поверхні, якщо ж $f < 0$, тобто $W_a - W_k < 0$, то ні. Нижче наведені значення f для деяких рідин (табл. 7.2).

З розгляду табл. 7.2 випливає, що найкраще розтікаються органічні речовини (малі значення σ , а отже, добре розтікання).

Таблиця 7.2

Речовина	$f \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	Розтікання
Н-пропіловий спирт	49,0	Добре
Олеїнова кислота	24,6	Добре
Бензол	8,9	Добре
Октан	0,2	Слабке
Сірководень	- 6,9	На воді не розтікається
Йодистий метил	- 26,5	На воді не розтікається

7.4 Теплота змочування. Ефект Марангоні

Теплота змочування. Процес змочування призводить до зменшення вільної енергії $F_{св} = \sigma S$. Тому він завжди супроводиться виділенням теплоти, яку називають теплою змочування, що позначається $Q_{зм}$, тобто $Q_{зм} > 0$ за визначенням. Величину $Q_{зм}$ часто використовують як характеристику змочування, наприклад, при змочуванні рідиною порошків, коли не можна визначити крайовий кут змочування θ .

Теплотою змочування називають кількість теплоти, що виділяється при зануренні 1 г або моля змочуваної речовини (адсорбенту) в одиничний об'єм змочувальної рідини.

Визначають $Q_{зм}$ калориметричним шляхом, що реалізовується в калориметрах. Задача дослідження зводиться до вимірювання в досліді різниці температур, що виникає в калориметрі ($t_2 - t_1$) при виділенні теплоти змочування. Розрахунок ведуть за рівнянням балансу теплоти:

$$Q_{зм} = Gc(t_2 - t_1), \text{ Вт} \quad (7.28)$$

У доповнення до сказаного про значення змочування відмітимо те, що флотацію розрізняють пінну і масляну. При реалізації флотації порода гідрофільна, змочується водою і осідає, а руда гідрофобна. Для збільшення її гідрофобності додають ПАРи – різні масла, з якими руда відводиться в спеціальні приймачі. Для збільшення гідрофільності породи ведуть пінну флотацію.

Процеси гідрофобізації і гідрофілізації використовуються в друкарській справі та ін. Результати досліджень Ребіндера і Дерягіна знайшли застосування навіть в розробках нових ефективних методів буріння гірських порід. Вугілля використовують як адсорбент для очищення спиртів від сивушних масел; селикогелі – для очищення нафтових фракцій.

Ефект Марангоні. Марангоні встановив, що рідини з меншим σ розтікаються по рідині з великим поверхневим натягненням (σ). Розтікання відбувається мимовільно з області малих значень σ в область великих значень σ , внаслідок зменшення енергії Гіббса (ΔG) – вільної енергії. Якщо покласти, що це розтікання впливає із закону Ньютона, то

$$v = k \frac{d\sigma}{dx}, \quad (7.29)$$

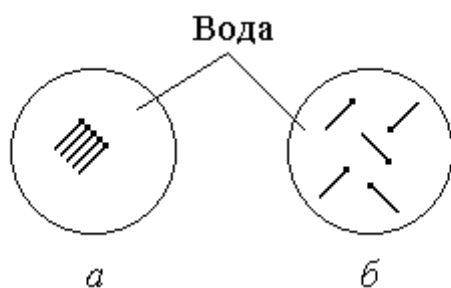
де v – швидкість ньютонівської течії розчину у міжфазному шарі; $\frac{dv}{dx}$ – напруження зсуву (або градієнт поверхневого натягу); x – відстань по поверхні в напрямі руху.

Але $\frac{d\sigma}{dx} = \frac{\partial\sigma}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x}$, тут $\frac{\partial C}{\partial x}$ – градієнт концентрації (величина, яка важко визначається).

Якщо передбачити, що $\frac{\partial\sigma}{\partial C} = \Delta C$, тобто v пропорційна градієнту концентрації по висоті шару x , то остаточно отримуємо

$$v = k \frac{d\sigma}{dx} = k \frac{\partial\sigma}{\partial C} \Delta C, \quad (7.30)$$

тут $\Delta C = \frac{\partial C}{\partial x}$ – градієнт концентрації.



*Р и с . 7.24. Вид зверху на поверхню води у чашці Петрі:
а) до нанесення піни;
б) після нанесення піни.*

(тобто ПАР) сірники розбігаються по поверхні води в різні сторони (рис. 7.24, б).

Рівняння (і сам ефект Марангоні) використовується в масообмінних процесах при розрахунку коефіцієнтів перенесення. Ефект Марангоні тут створює додаткове перемішування (в присутності ПАР), тобто поліпшує кінетичні характеристики процесів масопередачі.

Спостерігається цей ефект в досліді з мильною плівкою, яку капають на воду, на поверхні якої впритул розташовані 4 – 5 сірників (рис. 7.24, а). Після нанесення піни

8 СОРБЦІЯ. СОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ. АДСОРБЦІЯ. АДСОРБЦІЙНА РІВНОВАГА

8.1 Сорбційні процеси. Адсорбція. Основні ознаки адсорбції. Гіббсівська адсорбція

Явища, що відбуваються на поверхні розділу фаз в гетерогенних системах та супроводяться зміною концентрації, називаються *сорбцією*.

Сорбція – процес спонтанної зміни концентрацій компонентів на межі розділу фаз в гетерогенних системах. Речовина, яка при цьому є поглиначем, називається сорбентом, а речовина, яка поглинається, – сорбтивом, або сорбатом.

Залежно від того, наскільки глибоко проникає сорбтив в сорбент і який характер носить при цьому взаємодія компонентів, розрізняють такі сорбційні процеси.

1. *Абсорбція* – частки сорбтиву проникають у весь об'єм сорбенту (у всю його товщину). Відповідно речовина, що поглинає, називається абсорбентом, а яка поглинається, – абсорбтивом або абсорбатом.

2. *Адсорбція* – частки сорбтиву нагромаджуються на поверхні сорбенту, не проникаючи в об'єм, відповідно поглинач при цьому називається адсорбентом, а речовина, що поглинається, – адсорбтивом або адсорбатом.

3. *Хемосорбція* – процес абсорбції або адсорбції, що супроводиться хімічною реакцією з утворенням нового компонента.

4. *Процес капілярної конденсації* – полягає не тільки в поглинанні, але і конденсації часток сорбтиву твердим пористим сорбентом (активоване вугілля, силікагелі, алюмогелі, ксерогелі та ін.) газів і парів.

У даному курсі вивчається адсорбція і розглядаються питання капілярної конденсації. Абсорбція вивчається в курсі ПАХТ.

Адсорбція. Основні ознаки адсорбції:

- термодинамічна оборотність, адсорбція \leftrightarrow десорбція;
- екзотермічність процесу, $Q_{\text{адс}} > 0$;
- мала енергія активації, а отже, висока швидкість протікання процесу.

Від хемосорбції адсорбція відрізняється значно меншою величиною теплового ефекту.

Позначення, види і розмірність адсорбції.

Адсорбційні системи представляють у вигляді дробу, в чисельнику якого показують речовину адсорбтиву (що поглинається), а в знаменнику – адсорбенту (поглинача). При цьому використовується будь-який спосіб

вираження концентрацій $\frac{\Gamma}{\Gamma}, \frac{\Gamma}{\text{м}^2}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{МОЛЬ}}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^2}$ та ін. При цьому

використовується будь-який спосіб вираження концентрацій:

$\frac{\Gamma}{\text{ж}}, \frac{\Gamma}{\text{р-р}}, \frac{\Gamma}{\text{т.т.}}, \frac{\text{ж}}{\text{ж}}, \frac{\text{ж}}{\text{р-р}}, \frac{\text{ж}}{\text{т.т.}}, \frac{\text{р-р}}{\text{р-р}}, \frac{\text{р-р}}{\text{т.т.}}$

8.1.1 Рівняння ізотерми Гіббсівської адсорбції

Початкове рівняння зв'язку I і II законів термодинаміки: в диференціальній формі

$$dU = Tds - PdV + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i; \quad (8.1)$$

в інтегральній формі:

$$U = Ts - PV + \sigma S + \sum \mu_i n_i. \quad (8.2)$$

Диференціюючи (8.2):

$$dU = Tds + sdT - PdV - VdP + \sigma dS + Sd\sigma + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i; \quad (8.3)$$

віднімаючи з (8.1) (8.3), отримуємо:

$$0 = sdT - VdP + Sd\sigma + \sum n_i d\mu_i, \quad (8.4)$$

яке при $P, T = \text{const}$ дає

$$Sd\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad \text{або} \quad -Sd\sigma = \sum n_i d\mu_i. \quad (8.5)$$

Розділивши обидві частини останнього рівняння на S , отримуємо:

$$-d\sigma = \sum \frac{n_i}{S} d\mu_i = \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (8.6)$$

Поверхневий надлишок компонента i в поверхневому шарі порівняно з його концентрацією в об'ємі i є $\frac{n_i}{S}$. $\Gamma_i = \frac{n_i}{S}$ – величина Гіббсівської адсорбції.

Таким чином, рівняння Гіббса в загальному вигляді

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (8.7)$$

За Гіббсом це рівняння – для рідинної адсорбції, хоч з точки зору термодинаміки ніяких обмежень для інших видів адсорбції в ньому немає.

Оговоривши постійність кількості компонентів в системі n_i , отримуємо:

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{n_i}, \quad (8.8)$$

тут $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ і, відповідно, $\partial \mu_i = RT \partial \ln a_i = RT \frac{da_i}{a_i}$ (чисельник – диференціал знаменника, що при інтегруванні дає $\ln a_i$). Підставивши отриманий вираз в (8.8), маємо:

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \sigma a_i}{RT \partial a_i} \right) \quad \text{або} \quad \Gamma_i = - \frac{\partial \sigma}{\partial a_i} \frac{a_i}{RT}. \quad (8.9)$$

Для конкретної пари адсорбент – адсорбтив цей вираз записується так:

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{da} \frac{a}{RT} \quad (\text{для розчинів}). \quad (8.10)$$

Для розбавлених розчинів, де $a_i = C_i$, отримуємо:

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{dC} \frac{C}{RT}. \quad (8.11)$$

Для адсорбції розбавлених газів з урахуванням $P = CRT$, $C = \frac{P}{RT}$ та $dP = RTdC$ (при $T = \text{const}$) отримуємо:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dP} \frac{P}{RT}. \quad (8.12)$$

Для концентрованих газів:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{df} \frac{f}{RT}, \quad (8.13)$$

де f – фугітивність.

Термодинамічне (загальне) рівняння адсорбції і частинні рівняння адсорбції. Їхня графічна інтерпретація.

Величина адсорбції Γ залежить від температури, тиску (при адсорбції газів) і концентрацій (при адсорбції рідин). Всі ці величини пов'язані між собою термодинамічними рівняннями:

$$f(\Gamma, T, C) = 0 \quad \text{та} \quad f(\Gamma, T, P) = 0. \quad (8.14)$$

рідинна адсорбція газова адсорбція

Залежно від постійності вхідних в рівняння (8.14) величин отримують такі рівняння:

- 1) $\left. \begin{array}{l} \Gamma = f(C) \\ \Gamma = f(P) \end{array} \right\}$ при $T = \text{const}$ рівняння ізотерми адсорбції;
- 2) $\Gamma = f(T)$ при $P = \text{const}$ рівняння ізобари адсорбції;
- 3) $\Gamma = f(T)$ при $C = \text{const}$ рівняння ізопікни адсорбції;
- 4) $\left. \begin{array}{l} C = f(T) \\ P = f(T) \end{array} \right\}$ при $\Gamma = \text{const}$ рівняння ізостери адсорбції.

У координатах $\Gamma = f(C)$ при $T = \text{const}$ для трьох температур T_1 , T_2 та T_3 отримали три ізотерми адсорбції T_1 , T_2 і T_3 (рис. 8.1). Знімаючи з графіка $\Gamma = f(T)$ для $T_1 \rightarrow \Gamma_1$; $T_2 \rightarrow \Gamma_2$; $T_3 \rightarrow \Gamma_3$ при $C = \text{const}$, отримуємо ізопікну адсорбції і для постійного значення $\Gamma = \text{const}$ знімаємо дані $C = f(T)$ ($C_1 \rightarrow T_1$; $C_2 \rightarrow T_2$; $C_3 \rightarrow T_3$) та отримуємо ізостеру адсорбції.

Адсорбційні системи підкоряються правилу фаз Гіббса:

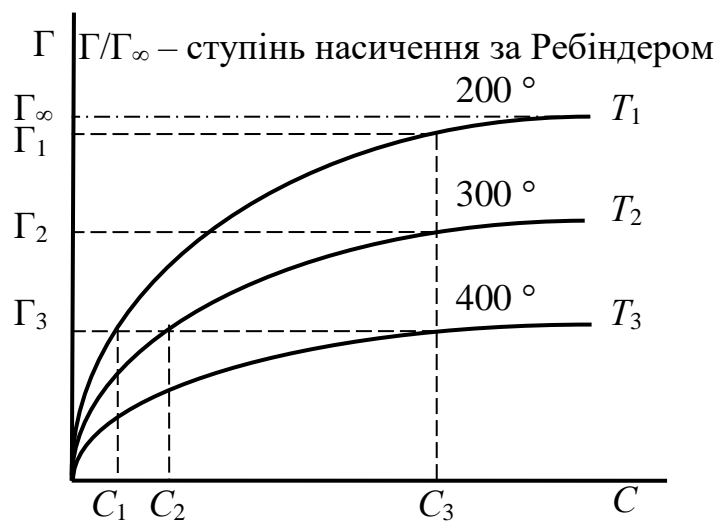
$$c = k - \Phi + 2,$$

при $P = \text{const}$

$$c = k - \Phi + 1,$$

де c – число ступенів свободи; Φ – кількість фаз; 2 – кількість факторів, що впливають на систему (P , T); k – кількість компонентів

1) Адсорбція з розчину при $P = \text{const}$, $c = 3 - 2 + 1 = 2$, тобто $k = 3$ – розчинник, розчинена речовина, адсорбент (тверда речовина); кількість фаз



Р и с . 8.1. Залежність величини адсорбції від концентрації для різних температур

2 – рідка і тверда. Отримали $c = 3 - 2 + 1 = 2$, тобто можна довільно міняти два фактори (температуру і концентрацію розчину), а кількість фаз не змінюється – два ступеня свободи.

2) Адсорбується пар (газ) на твердому адсорбенті: $k = 2$; $\Phi = 2$ змінюються T та P , $c = k - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$, тобто процес залежить від двох

факторів $\left\{ \begin{array}{l} T, C - \text{рідинна адсорбція;} \\ T, P - \text{газова адсорбція.} \end{array} \right.$

Всі адсорбційні процеси відбуваються спонтанно, фактором інтенсивності може бути різниця концентрацій ΔC або тиску ΔP , і супроводяться

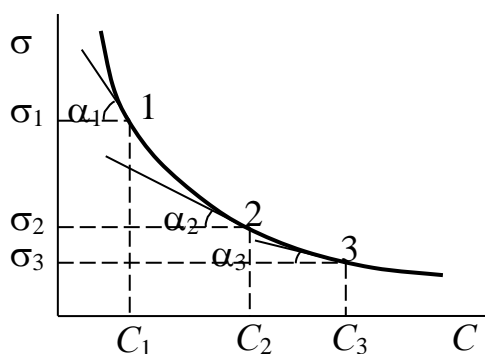
зменшенням вільної енергії G . Із збільшенням температури величина адсорбції зменшується, оскільки фіксація часток адсорбтиву зі збільшенням їхньої кінетичної енергії на поверхні адсорбенту утруднюється (і навпаки).

8.1.2 Метод пошуку величини Гіббсівської адсорбції за експериментальними даними $\sigma = f(C)$ при $T = \text{const}$

На рис. 8.2 дотичні до кривої $\sigma = f(C)$ в точках C_1 , C_2 та C_3 дають відповідно кути α_1 , α_2 та α_3 . За визначенням, $\text{tg}\alpha_1 = -\frac{\partial\sigma_1}{\partial C_1}$, $\text{tg}\alpha_2 = -\frac{\partial\sigma_2}{\partial C_2}$ та

$$\text{tg}\alpha_3 = -\frac{\partial\sigma_3}{\partial C_3}.$$

Для розбавлених розчинів при фізичній адсорбції (немає хімічних перетворень) рівняння ізотерми адсорбції Гіббса $\Gamma_i = -\frac{\partial \sigma_i}{\partial C_i} \frac{C_i}{RT}$. У випадку, що розглядається, $T = \text{const}$ (задана); $R = \text{const}$, а значення C_1 , C_2 та C_3 знімаються з графіка (рис. 8.2), з якого також знімаються похідні $-\frac{\partial \sigma_1}{\partial C_1}$, $-\frac{\partial \sigma_2}{\partial C_2}$ та $-\frac{\partial \sigma_3}{\partial C_3}$ як тангенси кутів нахилу дотичних до кривої $\sigma = f(C)$ в точках



Р и с . 8.2. Реалізація методу пошуку величини адсорбції Гіббса

1, 2 та 3, тобто $\text{tg} \alpha_1 = -\frac{\partial \sigma_1}{\partial C_1}$, $\text{tg} \alpha_2 = -\frac{\partial \sigma_2}{\partial C_2}$ та $\text{tg} \alpha_3 = -\frac{\partial \sigma_3}{\partial C_3}$.

Таким чином, можна записати $\Gamma_1 = -\frac{\partial \sigma_1}{\partial C_1} \frac{C_1}{RT}$, $\Gamma_2 = -\frac{\partial \sigma_2}{\partial C_2} \frac{C_2}{RT}$ та $\Gamma_3 = -\frac{\partial \sigma_3}{\partial C_3} \frac{C_3}{RT}$, тобто отримали залежність $\Gamma = f(C)$ при $T = \text{const}$. Провівши

аналогічні операції для різних температур, можна отримати залежність $\Gamma = f(T)$, наприклад, при $C_1 = \text{const}$, тобто отримати ізопікну адсорбції і т. д. Зростання величини адсорбції, яка сповільнюється зі збільшенням концентрації, пояснюється поступовим заповненням вільних місць (адсорбційних центрів) у поверхневому шарі адсорбенту частками адсорбтиву. При великих концентраціях величина Γ досягає максимуму $\Gamma = \text{const} = \Gamma_\infty$, який характеризується повним адсорбційним насиченням поверхневого шару адсорбенту.

З урахуванням того, що $g = -\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ (Гіббс), рівняння для Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 набувають вигляду:

$$\Gamma_1 = g_1 \frac{C_1}{RT}, \Gamma_2 = g_2 \frac{C_2}{RT} \text{ та } \Gamma_3 = g_3 \frac{C_3}{RT}.$$

8.2 Адсорбція газів і парів на однорідній поверхні. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра

Реальні тверді тіла – це вугілля, селикогелі, алюмогелі, деякі оксиди металів, наприклад, магнею, сплави Ренея (Al + Ni), губчастий Al, пемза, цеоліти та інші пористі матеріали.

Залежність молекулярної адсорбції розчинених речовин A від їхньої концентрації в розчині C_p виражається рівнянням Фрейндліха:

$$A = \frac{x}{m} = aC_p^{\frac{1}{k}} = aC_p^n, \quad (8.15)$$

де $n = \frac{1}{k}$. Установлено, що для середніх концентрацій розчинів

$\frac{1}{k} = n = 0,1 \div 0,5$; для адсорбції газів $\frac{1}{k} \approx \frac{1}{3}$; x – концентрація адсорбтиву;

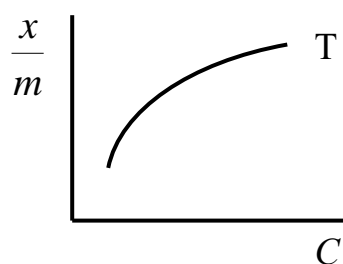
m – маса адсорбенту, $\frac{x}{m} = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Г}}$; постійні a та n – при даній температурі

залежать від конкретних речовин, що складають пару адсорбент – адсорбтив. Тому рівняння ізотерми адсорбції Фрейндліха – емпіричне, тобто справедливо тільки для даної конкретної пари адсорбент – адсорбтив, для якої експериментально знайдені значення a та n .

Експеримент здійснюють так: приготують шляхом розбавлення 4-5 розчинів з відомою початковою концентрацією $C_1, C_2 \dots C_n$. У кожен колбу з розчином вносять однакову кількість адсорбенту m (наприклад, активованого вугілля). Протягом 15 – 20 хв. інтенсивно перемішують розчини (одночасно всі колби). Встановивши таким шляхом адсорбційну рівновагу (C_p) у всіх колбах, відфільтровують сорбент (вугілля) і визначають концентрації розчинів (фільтрату) після адсорбції. Отримують рівноважні концентрації розчинів $C'_{1p}, C'_{2p}, \dots, C'_{np}$. Різниці $C_1 - C'_{1p}, C_2 - C'_{2p}, \dots, C_n - C'_{np}$ дають

значення x_1, x_2, \dots, x_n . За отриманими значеннями $\frac{x}{m}$ та C_p будують перший

графік в координатах $\frac{x}{m} = f(C_p)$ (рис. 8.3). Отримують ізотерму адсорбції T .

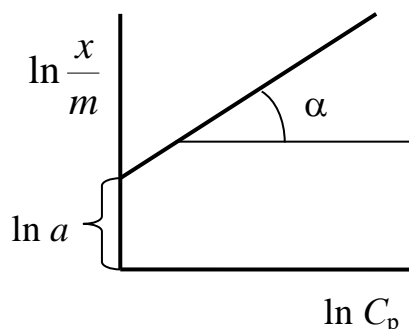


Р и с . 8.3

Другий графік будують в логарифмічних координатах $\ln \frac{x}{m} = f(\ln C_p)$

(рис. 8.4), отримують пряму лінію:

$$\ln \frac{x}{m} = \ln a + n \ln C_p. \quad (8.16)$$



Р и с . 8.4

Рівняння цієї прямої отримують логарифмуванням початкового рівняння ізотерми адсорбції Фрейндліха (8.15). У рівнянні (8.16) n – кутовий коефіцієнт і, отже, дорівнює тангенсу кута α нахилу цієї прямої, а $\ln a$ – це відрізок, який пряма відсікає на осі ординат.

Отримавши таким чином постійні a і n , записують рівняння Фрейндліха в робочому вигляді і використовують для розрахунку адсорбції дослідженого розчину на поверхні використаного адсорбенту і в тому діапазоні концентрацій адсорбтиву, в якому проведено дослідження.

8.3 Адсорбція на гладкому твердому адсорбенті. Теорія мономолекулярного адсорбційного шару Ленгмюра. Рівняння Шишковського. Питома капілярна постійна. Метод пошуку

Теорію адсорбції на гладкому твердому адсорбенті (теорію мономолекулярного адсорбційного шару) розробив і опублікував 1916 р. Ленгмюр (американський дослідник).

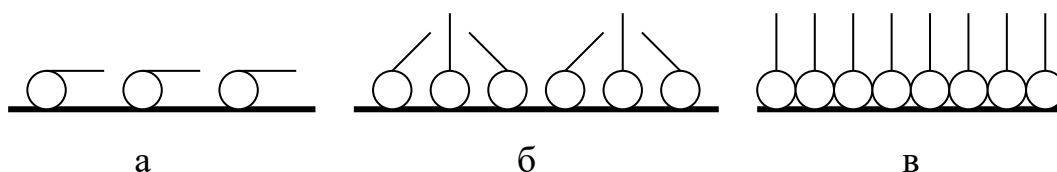
Суть теорії зводиться до таких положень.

На поверхні будь-якого адсорбенту є певна кількість адсорбційних центрів, число яких залежить від кількості часток з некомпенсованими міжмолекулярними силами. За рахунок цих сил і відбувається адсорбція.

Кожна некомпенсована частка адсорбенту здатна втримати тільки одну жваву частку адсорбтиву, тобто адсорбтив розташовується на поверхні адсорбенту мономолекулярним шаром.

У мономолекулярному адсорбційному шарі молекули адсорбтиву в разі позитивної адсорбції розташовуються суворо орієнтовано – по довгій їхньої осі і визначеним кінцем у бік рідини. При малих концентраціях, коли число вільних адсорбційних центрів ще велике, частки адсорбтиву приймають лежачу орієнтацію (рис. 8.5, а), що відповідає найменшій поверхневій енергії. По мірі заповнення адсорбційних центрів (концентрація адсорбтиву зростає) молекули адсорбтиву прагнуть випрямитися і займають проміжну орієнтацію (рис. 8.5, б). І, нарешті, коли всі адсорбційні центри зайняті ($\Gamma = \Gamma_\infty$),

молекули адсорбтиву утворюють упаковку впритул одна до іншої, орієнтуючись частоколом (рис. 8.5, в).



Р и с . 8.5

Від того, яким кінцем частка адсорбтиву орієнтується у бік рідини, залежить характер взаємодії адсорбтиву з адсорбентом, тобто від природи взаємодіючих речовин. При цьому молекули адсорбтиву своєю полярною частиною прямують у бік полярної рідини, а неполярною – впроваджуються в адсорбент, і навпаки.

Рівняння Шишковського (1908 р.).

Шишковський дослідним шляхом встановив, що поверхневий натяг водних розчинів жирних кислот зменшується зі зростанням їхньої концентрації по мірі додання ПАР. Ця залежність описується рівнянням, відомим як рівняння Шишковського:

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta = \sigma_0 B \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right), \quad (8.17)$$

де σ_0 – поверхневий натяг води; σ – поверхневий натяг розчину з концентрацією C ; Δ – зменшення σ_0 (тобто води) при доданні до неї жирної кислоти (ПАР); A – величина, обернена питомій капілярній постійній K , тобто $A = \frac{1}{K}$, звідки $K = \frac{1}{A}$. Ця величина (K) є характеристикою для кожного представника ПАР (наприклад, за значенням K можна судити про поверхневу активність даної ПАР); B – константа, яка практично не залежить від природи ПАР, але залежить від температури, при $t = 20$ °С, $B = 0,2$.

Рівняння Шишковського застосовне до восьмого члена ряду жирних кислот, тобто до $n = 8$. Для двох подальших членів гомологічного ряду ПАР (жирні кислоти), які додаються до води, з урахуванням позначення $\frac{1}{A} = A'$

дотримується рівність $\frac{A'_{n+1}}{A'_n} = 3,2 = const$. Значення A при переході від одного гомолога до подальшого в ряду (але до $n = 8$) змінюються, як і поверхнева активність, за правилом Траубе, тобто залежність істотна.

Якщо додавати ПАР до води з σ_0 , можна довести значення молярної концентрації розчину, який при цьому утворюється, до значення $C = A$. σ_0 при цьому ($t = 20$ °С) зменшується на 14 %: $\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right)$ з урахуванням того, що при $t = 20$ °С $B = 0,2$ і за умовою $C = A$, отримуємо

$$\Delta = \sigma_0 0,2 \lg 2 = 0,2\sigma_0 2,303 \ln 2 = 0,2\sigma_0 2,303 0,3010 = 0,14, \text{ тобто } \frac{\Delta}{\sigma_0} = 0,14$$

або $100 \frac{\Delta}{\sigma_0} = 0,14 \%$. Таким чином, концентрація C ПАР, що додається до

води (яка відповідає за зменшення σ_0 на 14 %), дорівнює величині A . Одержавши значення A , розраховуємо величину питомої капілярної постійної як $K_1 = \frac{1}{A}$.

8.4 Основне і частинне рівняння Ленгмюра. Аналіз основного рівняння. Ізотерми адсорбції Ленгмюра. Кінетика адсорбції Ленгмюра

Основне рівняння ізотерми мономолекулярної адсорбції, як показав Ленгмюр, можна отримати не тільки молекулярно-кінетичним методом (метод громіздкий), але і аналітично, здійснивши за допомогою рівняння Шишковського перехід від загального рівняння адсорбції Гіббса до мономолекулярної адсорбції (метод Ленгмюра), чим ми і скористаємося. Таким чином, як вихідні використовуються два рівняння: перше – рівняння

Шишковського $\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln\left(\frac{C}{A} + 1\right)$ і друге – рівняння Гіббса

$\Gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial C} \frac{C}{RT}$. Диференціюючи перше рівняння, отримуємо:

$$-d\sigma = \sigma_0 B d \ln\left(\frac{C+A}{A}\right), \quad (8.18)$$

де чисельник – диференціал знаменника, інтегрування дає $\ln(C+A)$, тобто права частина рівняння для $-d\sigma$ становить:

$$\sigma_0 B d \ln(C+A) = \sigma_0 B \frac{dC}{C+A}, \quad (8.19)$$

звідки

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{\sigma_0 B}{C+A}. \quad (8.20)$$

Підставивши отриманий вираз у друге рівняння, отримуємо:

$$\Gamma = \frac{\sigma_0 B}{C+A} \frac{C}{RT} = \frac{\sigma_0 B}{RT} \frac{C}{C+A}. \quad (8.21)$$

При $T = \text{const}$ співмножник $\frac{\sigma_0 B}{RT}$ також постійна величина, визначимо її через K_2 , тоді:

$$\Gamma = K_2 \frac{C}{C+A}, \quad (8.22)$$

помноживши чисельник і знаменник правої частини рівняння на $\frac{1}{A}$, одержимо:

$$\Gamma = K_2 \frac{\frac{1}{A}C}{1 + \frac{1}{A}C}, \quad (8.22')$$

але $\frac{1}{A} = K_1$ – питома капілярна постійна, отже:

$$\Gamma = \frac{K_2 K_1 C}{1 + K_1 C}. \quad (8.23)$$

Тут K_2 за фізичним значенням – константа рівноважної адсорбції, тобто коли $\Gamma = \Gamma_\infty$, то $K_2 = \Gamma_\infty$. Отримали повне рівняння Ленгмюра (ізотерми адсорбції) для розбавлених розчинів.

Для концентрованих розчинів концентрації виражають через активність, і рівняння приймає вигляд:

$$\Gamma = \frac{K_2 K_1 a}{1 + K_1 a}. \quad (8.24)$$

Для розбавлених газів концентрація виражається в одиницях тиску P , тобто:

$$\Gamma = \frac{K_2 K_1 P}{1 + K_1 P}, \quad (8.25)$$

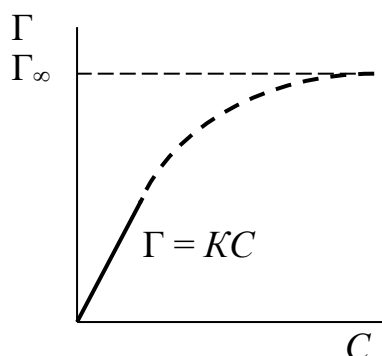
і для концентрованих газів:

$$\Gamma = \frac{K_2 K_1 f}{1 + K_1 f}, \quad (8.25')$$

через фугітивність.

Аналіз рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра

1. $C \rightarrow 0$, $K_1 C \ll 1$, тоді $\Gamma = K_2 K_1 C = KC$ (переходить в рівняння Генрі, тобто рівняння Генрі – окремий випадок рівняння Ленгмюра), а саме: адсорбція пропорційна концентрації адсорбтиву. На графіку $\Gamma = f(C)$ (рис. 8.6) – це пряма ділянка кривої $\Gamma = f(C)$, яка виходить з початку координат (вільний



Р и с . 8.6

член рівняння прямої Ленгмюра $\Gamma = KC$ дорівнює нулю).

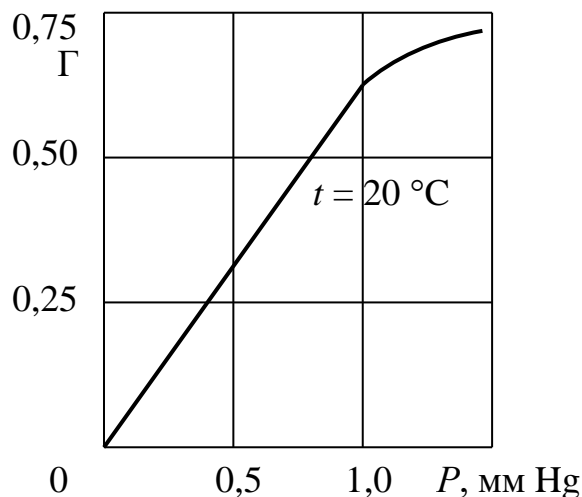
2. $C \rightarrow \infty$, $K_1C \gg 1$ і, отже, одиницею порівняно з K_1C можна нехтувати. Тоді $\Gamma = \frac{K_2K_1C}{K_1C} = K_2 = \Gamma_\infty$, тобто це ділянка кривої $\Gamma = f(C)$, що характеризує адсорбційну рівновагу. На графіку (рис. 8.6) крива $\Gamma = f(C)$ переходить в пряму паралельну осі C .

З проведеного аналізу випливає, що рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра застосовно для широкого діапазону зміни концентрацій адсорбтиву, в тому числі, коли $\Gamma = \Gamma_\infty$:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = 1 = n,$$

де n – ступінь насичення за Ребіндером ($\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = n = 0$, або $0 \leq n \leq 1$).

Метод пошуку постійних рівняння Ленгмюра



Р и с . 8.7. Ізостера адсорбції на поверхні графітованої сажі

$$\Gamma = \frac{K_2K_1C}{1 + K_1C}. \quad (8.26)$$

Помножимо чисельник та знаменник виразу (8.26) на $\frac{1}{K_1}$. Пам'ятаючи, що $K_2 = \Gamma_\infty$, отримаємо:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{C}{\frac{1}{K_1} + C}. \quad (8.26')$$

Оскільки $\frac{1}{K_1} = A$, отримуємо:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{A + C}. \quad (8.27)$$

Представивши вираз (8.27) у вигляді оберненого дробу, маємо:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{A + C}{\Gamma_{\infty} C}. \quad (8.28)$$

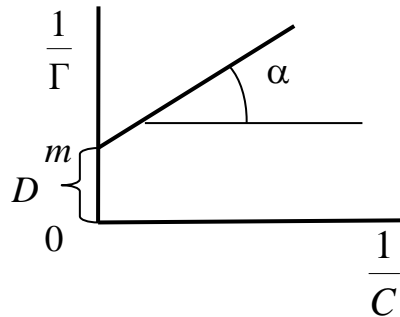
Неважко пересвідчитися, що вираз (8.27) дорівнює виразу (8.28), пригадавши, що множення крайніх дорівнює множенню середніх членів рівняння. Розділивши почленно вирази в правій частині (8.28), отримуємо:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{A}{\Gamma_{\infty} C} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \quad \text{або} \quad \frac{1}{\Gamma} = B \frac{1}{C} + D, \quad (8.29)$$

де $B = \frac{A}{\Gamma_{\infty}}$, а $D = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$.

У координатах $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ вираз (8.29) дає пряму лінію (рис. 8.8) з позитивним кутовим коефіцієнтом $B = \operatorname{tg} \alpha = \frac{A}{\Gamma_{\infty}}$, звідки $A = \Gamma_{\infty} \operatorname{tg} \alpha$, а

$$D = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}.$$



Р и с . 8.8

Набувши таким чином значення константи A , можна розрахувати величину питомої капілярної постійної K_1 як $K_1 = \frac{1}{A}$.

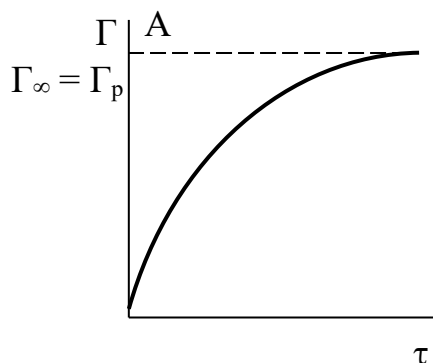
Кінетика Ленгмюрівської адсорбції.

Якщо C – концентрація адсорбтиву, а τ – час адсорбції, то швидкість адсорбційного процесу можна представити такими виразами:

$$\Gamma = f(\tau), \quad (8.30)$$

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = f(C) \quad (8.31)$$

в інтегральній (8.30) і диференціальній (8.31) формах. Інтегральна крива адсорбції представлена на рис. 8.9.



Р и с . 8.9

Рівняння, що описує кінетику адсорбції, отримують таким шляхом: нехай θ – частка поверхні адсорбенту, зайнята частками адсорбтиву до часу відбування процесу τ ; θ_p – те ж, але в момент встановлення адсорбційної рівноваги, тоді

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -K_c(\theta_p - \theta), \quad (8.32)$$

де K_c – константа швидкості адсорбції $K_c = f(T)$.

Це диференціальне рівняння швидкості адсорбції. Інтегруючи звичайним шляхом (розділенням змінних), тобто $\frac{d\theta}{\theta_p - \theta} = -K_c d\tau$, отримуємо:

$$\ln(\theta_p - \theta) = -K_c \tau + B, \quad (8.33)$$

при $\tau = 0$ $B = \ln \theta_p$, з урахуванням значення B маємо: $\ln \frac{\theta_p - \theta}{\theta_p} = -K_c \tau$ або

після потенціювання $\frac{\theta_p - \theta}{\theta_p} = e^{-K_c \tau}$, тобто $\theta_p - \theta = \theta_p e^{-K_c \tau}$ або $\theta = \theta_p - \theta_p e^{-K_c \tau} = \theta_p (1 - e^{-K_c \tau})$, звідки $\frac{\theta}{\theta_p} = 1 - e^{-K_c \tau}$. Оскільки θ – частка

поверхні, яка зайнята частками адсорбтиву до часу τ , то, по суті, це ступінь заповнення адсорбенту, тобто величина адсорбції Γ , відповідно $\theta_p \rightarrow A_p$ (або A_∞).

Таким чином, кінетичне рівняння адсорбції в інтегральній формі приймає вигляд:

$$\Gamma = \Gamma_p (1 - e^{-K_c \tau}). \quad (8.34)$$

Часто величину адсорбції (негіббсівської) позначають через A , тоді

$$A = A_p (1 - e^{-K_c \tau}). \quad (8.35)$$

Аналіз роботи рівняння (8.35) за граничними умовами показує:

- 1) при $\tau = 0$, $e^0 = 1$, отже $A = 0$;
- 2) при $\tau = \infty$ $\frac{1}{e^{K_c \tau}} = 0$, тобто $A = A_p$.

Отже рівняння вірне у всьому діапазоні часу адсорбційного процесу.

З рівняння (8.35) випливає, що швидкість адсорбції тим менше, чим більше час процесу τ , тобто чим більше до цього часу зайнято адсорбційних центрів. Таким чином, у міру заповнення адсорбційних центрів зі зростанням τ швидкість адсорбції постійно зменшується, а процес наближається до рівноважного стану, коли A стає дорівнюючим A_p (або $\Gamma = \Gamma_\infty$).

Для фізичної адсорбції енергія активації $E_a \approx 0$, тобто швидкість процесу максимальна, тому зростання температури буде знижувати швидкість процесу.

Ознаки хемосорбції.

Процес хемосорбції, як вже відзначалося, відрізняється від фізичної адсорбції тим, що при протіканні хемосорбції має місце хімічна взаємодія з утворенням нового компонента (хімічна реакція). Хемосорбція характеризується такими ознаками:

- необоротність процесу, тобто енергія активації процесу десорбції E_d велика, і, відповідно, швидкість процесу десорбції мала;
- адсорбція як процес втрачає свою індивідуальність за рахунок хімічних особливостей;
- підвищується теплота процесу адсорбції;
- зі зростанням температури швидкість хемосорбції зростає (при фізичній адсорбції – навпаки). Це пов'язано з тим, що на відміну від процесу фізичної адсорбції, де $E_a \approx 0$, тобто швидкість максимальна, енергія активації хемосорбції $E_a \neq 0$ і, отже, зі зростанням температури швидкість хемосорбції буде зростати відповідно до величини E_a .

Умовно слід вважати так:

- 1) якщо теплота адсорбції $Q_a = 0 \div 10$ ккал/моль, тобто $0 \div 41,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, це фізична адсорбція;
 - 2) якщо $Q_a = 10 \div 100$ ккал/моль, хемосорбція.
- Чіткої межі відмінності фізичної адсорбції і хемосорбції немає.

8.5 Адсорбція з розбавлених розчинів на однорідній поверхні. Полімолекулярна адсорбція. Адсорбція електролітів

8.5.1 Адсорбція з розбавлених розчинів на однорідній поверхні. Рівняння Генрі

Розглянемо систему, в якій з розбавленого розчину з концентрацією адсорбтиву a (активність) відбувається адсорбція на однорідній поверхні (всі адсорбційні центри однакові, поверхня гладка). При цьому концентрація

часток адсорбтиву в об'ємі розчину a (активність); \bar{a} на поверхні сорбенту \bar{a} , відповідно – хімічний потенціал адсорбтиву в розчині μ , а на поверхні сорбенту $\bar{\mu}$. Умовою досягнення адсорбційної рівноваги є рівність $\mu = \bar{\mu}$. Але $\mu = \mu_0 + RT \ln a$, а $\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + RT \ln \bar{a}$. В умовах рівноваги

$$\mu_0 + RT \ln a = \bar{\mu}_0 + RT \ln \bar{a} \quad \text{або} \quad \mu_0 - \bar{\mu}_0 = RT \ln \frac{\bar{a}}{a},$$

звідки $\ln \frac{\bar{a}}{a} = \frac{\mu_0 - \bar{\mu}_0}{RT}$. Після потенціювання отримуємо:

$$\frac{\bar{a}}{a} = e^{\frac{\mu_0 - \bar{\mu}_0}{RT}}. \quad (8.36)$$

При $T = \text{const}$ права частина виразу (8.36) – постійна величина. Визначимо її як K_T , тоді

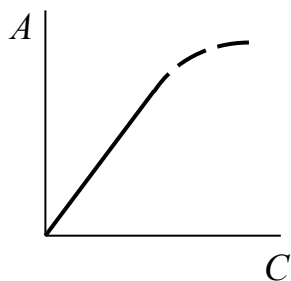
$$\frac{\bar{a}}{a} = K_T \quad \text{або} \quad \bar{a} = K_T a, \quad (8.37)$$

але за умовою розчин розбавлений, тобто $C \rightarrow 0$, а $\gamma \rightarrow 1$ і $a \approx C$. З урахуванням цього вираз (8.37) переходить в

$$\bar{C} = K_T C, \quad (8.38)$$

де \bar{C} – концентрація адсорбтиву на поверхні адсорбенту, тобто величина адсорбції A . Таким чином, отримуємо:

$$A = K_T C, \quad (8.39)$$



Р и с . 8.10

рівняння Генрі для адсорбції з розбавлених розчинів.

K_T – константа Генрі. Отримане рівняння (8.39) – рівняння прямої лінії з початку координат $A = f(C)$ (рис. 8.10), тобто рівняння справедливо тільки для області малих концентрацій. Порівнюючи отримане рівняння Генрі з рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра, зазначаємо, що отримане рівняння є лише окремим випадком рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра.

8.5.2 Полімолекулярна адсорбція. Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ (Брунауер, Еммет, Теллер). Ізотерми адсорбції БЕТ

Полімолекулярна адсорбція являє собою процес, коли частки адсорбтиву після заповнення всіх адсорбційних центрів поверхні адсорбенту продовжують адсорбуватися вже на поверхні зв'язаних часток, утворюючи нові адсорбційні шари. Теорію такої адсорбції розробили Брунауер, Еммет, Теллер (БЕТ). Суть теорії викладена в таких основних її положеннях і висновках:

1. Полімолекулярна адсорбція – це серія фізичних реакцій, внаслідок яких утворюються одиничні і кратні ним комплекси. При цьому однак не відбувається хімічна взаємодія між частками адсорбтиву. Якщо адсорбтив

визначимо через a , а поверхню адсорбції (рідини) через $ПА$, то



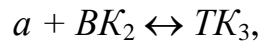
де $ПК_1$ – первинний комплекс; K_1 – константа рівноваги цієї фізичної реакції.

Потім частки адсорбтиву a , що взаємодіють з $ПК_1$, утворюють вторинний комплекс по реакції:



тут K_2 – константа рівноваги вже цієї реакції.

Потім



тобто утворюється третинний комплекс з константою рівноваги K_3 і т. д. Теорія допускає утворення двох, трьох і навіть більше шарів. Оскільки утворення цих шарів пов'язано з взаємодією часток з поверхнею адсорбенту (адсорбція відбувається за рахунок поверхневої енергії, яка не скомпенсована до початку адсорбції та значно ослабляється у міру видалення від поверхні сорбенту), прийнято вважати, що більше трьох (і в деяких випадках чотирьох) шарів не утворюється.

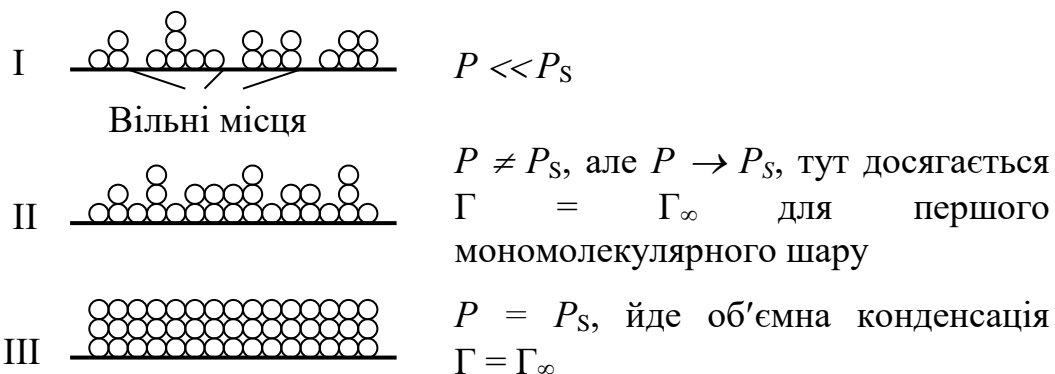
2. З вказаної причини (ослаблення зв'язку з поверхнею і частками, що створюють подальші шари) $K_1 \gg K_2, K_3, \dots, K_L$. Тому можна прийняти, що $K_2 \approx K_3 \approx K_4 \approx \dots \approx K_L$, причому

$$\frac{K_1}{K_L} = C' \gg 1, \quad (8.42)$$

де $K_L = \frac{1}{P_S}$ (при адсорбції газів) – константа рівноваги "насичений пар –

рідина", тобто константа процесу конденсації, коли тиск пари (адсорбтиву) P_S такий, що він стає насиченим.

Таким чином, у міру наближення P до P_S майже повністю заповнюються вільні адсорбційні центри частками адсорбтиву і значно скорочується кількість одиничних комплексів, які перетворюються у вторинні, а ті, в свою чергу, в третинні і т. д. Схематично ці процеси представлені на рис. 8.11 (I, II, III).



Р и с . 8.11

3. При тиску пари адсорбтиву P , що дорівнює тиску насиченої пари, тобто коли $P = P_s$, йде об'ємна конденсація $\Gamma = \Gamma_\infty$ (рис. 8.11, III). Полімолекулярна адсорбція супроводиться об'ємною конденсацією адсорбтиву, і її величина адсорбції Γ дорівнює Γ_∞ , тобто стає максимальною. По суті полімолекулярна адсорбція – це об'ємна конденсація адсорбтиву на поверхні адсорбенту. У координатах $\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = f\left(\frac{P}{P_s}\right)$ (рис. 8.12) цей момент характеризується різким збільшенням Γ до нескінченності.

Тобто крива $\Gamma = f(P)$ так круто підіймається вгору, що майже паралельно осі ординат $\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$.

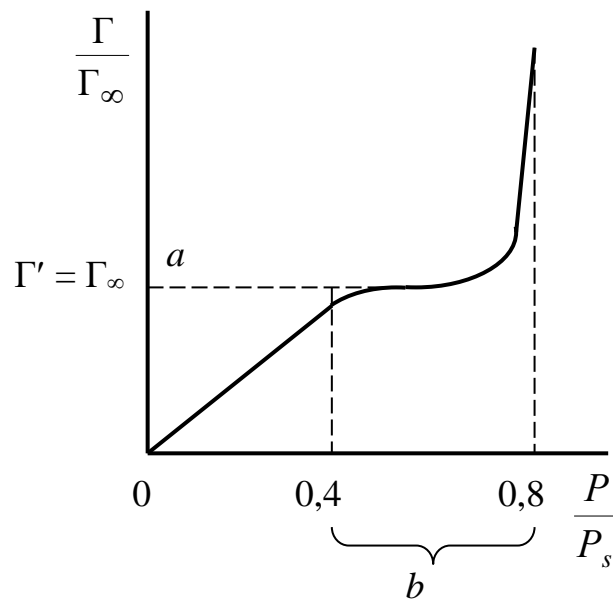
У цьому випадку (при $\frac{P}{P_s} = 1$) $\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \theta_p = 1$.

За Ребіндером θ – ступінь заповнення поверхні адсорбенту:

$$\theta_p = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = n, \quad (8.43)$$

де $\Gamma' = \Gamma_{\infty_M}$ – заповнення мономолекулярного шару (точка a).

Ділянка b – заповнення мономолекулярного шару. На цій ділянці зростання адсорбції дещо сповільнюється, а потім різко зростає, настає



Р и с . 8.12

полімолекулярна адсорбція (крива робить перегин і різко йде угору).

Отримана таким чином крива $\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = f\left(\frac{P}{P_s}\right)$ називається ізотермою адсорбції

БЕТ, а її рівняння – рівнянням ізотерми полімолекулярної адсорбції БЕТ:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} C' \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 + (C' - 1) \frac{P}{P_s}\right]}, \quad (8.44)$$

де Γ_{∞} – максимальна адсорбція (йде об'ємна конденсація адсорбтиву); $C' = \frac{K_1}{K_L} \gg 1$, тобто $K_1 \gg K_L$, $\frac{P}{P_s} \ll 1$, $C' \frac{P}{P_s} \approx C'$, а $C' - 1 \approx C'$ та $1 - \frac{P}{P_s} \approx 1$.

У цих умовах рівняння БЕТ (8.44) набирає такого вигляду:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} C'}{1 + C'}, \quad (8.45)$$

тобто фактично переходить в рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C'}{A + C'}$, для випадку $A = 1$ ($A = \frac{1}{K}$), тобто роль константи A виконує

одиниця. Такий перехід став можливим, оскільки при виведенні рівняння БЕТ не враховувалася взаємодія між частками адсорбтиву, як і при виведенні рівняння Ленгмюра. Тому рівняння БЕТ тим краще виконується, чим сильніше взаємодія між частками адсорбтиву і адсорбенту і чим менше взаємодія часток адсорбтиву між собою.

Зазначимо, що полімолекулярна адсорбція по суті настає, коли частки адсорбтиву, потрапляючи на вже зайняті адсорбційні центри, не рухаються далі, а осідають на частки, що зайняли їх.

Можна показати, що рівняння БЕТ (8.44) легко переходить в загальне рівняння Ленгмюра. Дійсно $P \ll P_s$, тобто в знаменнику $1 \gg \frac{P}{P_s}$ і, отже,

співмножник $1 - \frac{P}{P_s}$ перетворюється в одиницю, тобто $1 - \frac{P}{P_s} \rightarrow 1$. Другий

співмножник в знаменнику $1 + (C' - 1) \frac{P}{P_s} = 1 + C' \frac{P}{P_s} - \frac{P}{P_s}$ дає $1 + C' \frac{P}{P_s}$, що і

є знаменником. Тепер, якщо пригадати, що Γ_{∞} це K_2 , а $C' = \frac{K_1}{K_L}$, тобто ця

константа дорівнює відношенню констант рівноваги адсорбції при утворенні мономолекулярного шару K_1 та початку конденсації пари K_L , то визначивши

її через K_1 , отримуємо $\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} K_1 \frac{P}{P_s}}{1 + K_1 \frac{P}{P_s}}$, але $\frac{P}{P_s}$ – це деякий тиск часток пари

адсорбтиву P' . Тоді

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} K_1 P'}{1 + K_1 P'} = \frac{K_2 K_1 P'}{1 + K_1 P'}, \quad (8.46)$$

тобто формально це рівняння Ленгмюра.

Таким чином, і повне рівняння Ленгмюра також лише окремий випадок рівняння ізотерми адсорбції БЕТ.

Задача пошуку постійних рівняння БЕТ розв'язується аналогічно тому, як це було показано при знаходженні констант рівняння Ленгмюра, тобто початкове рівняння БЕТ (8.44) представляється у вигляді оберненого дроби з подальшим перетворенням в рівняння прямої лінії. Отже,

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 + (C' - 1) \frac{P}{P_s}\right]}{\Gamma_{\infty} C' \frac{P}{P_s}}. \quad (8.47)$$

Розділивши обидві частини виразу (8.47) на $1 - \frac{P}{P_s}$, отримуємо

$$\frac{1}{\Gamma \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{\left[1 + (C' - 1) \frac{P}{P_s}\right]}{\Gamma_{\infty} C' \frac{P}{P_s}}. \quad (8.48)$$

Помноживши обидві частини виразу (8.48) на $\frac{P}{P_s}$, маємо

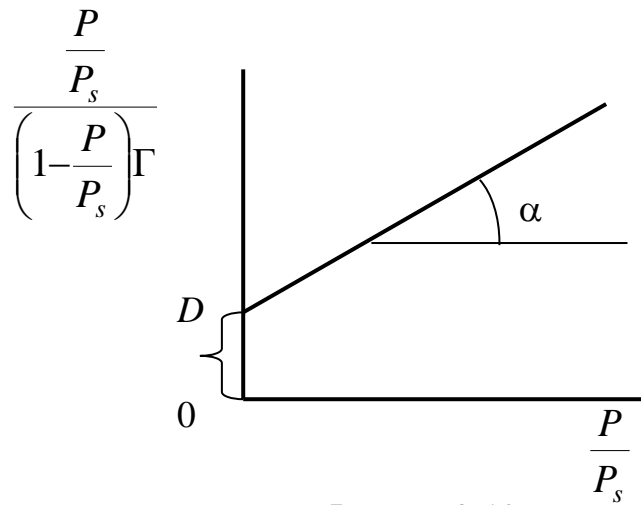
$$\frac{\frac{P}{P_s}}{\Gamma \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1 + (C' - 1) \frac{P}{P_s}}{\Gamma_{\infty} C'}. \quad (8.49)$$

Розділивши почленно праву частину виразу (8.49), отримуємо

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{\Gamma \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{(C' - 1) \frac{P}{P_s}}{\Gamma_{\infty} C'} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} C'}, \quad (8.50)$$

рівняння прямої лінії в координатах $\frac{\frac{P}{P_s}}{\Gamma \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = f\left(\frac{P}{P_s}\right)$, в якому вільний

член $\frac{1}{\Gamma_{\infty} C'} = b$, а $\frac{(C' - 1)}{\Gamma_{\infty} C'} = a = \operatorname{tg} \alpha$ (рис. 8.13).



Р и с . 8.13

З рис. 8.13 випливає, що $b = OD$. $\operatorname{tg} \alpha$ з графіка (рис. 8.13) визначили через a , тобто отримали два рівняння (8.51) і (8.52) з двома невідомими C' та Γ_{∞} , причому

$$a = \frac{C' - 1}{\Gamma_{\infty} C'}, \quad (8.51)$$

$$b = \frac{1}{\Gamma_{\infty} C'}. \quad (8.52)$$

Спільне розв'язання рівнянь (8.51) і (8.52), наприклад, методом підстановки, дає значення C' і Γ_{∞} .

8.6 Адсорбція електролітів

Процес адсорбції іонів електролітів на твердій поверхні на відміну від фізичної адсорбції відрізняється певними особливостями, що пов'язано з різною здатністю тих або інших твердих поверхонь адсорбувати іони. До числа найбільш істотних належать такі особливості:

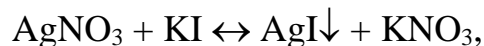
1) *адсорбція іонів* здебільшого необоротна, тобто розбавлення розчину (після адсорбції) не спричиняє десорбції раніше адсорбованих твердою поверхнею іонів. Це пояснюється тим, що тут мають місце не тільки адсорбційні сили, але і чисто хімічні, тобто іонна адсорбція, по суті, являє собою хімічну реакцію між іонами розчиненої речовини і твердою поверхнею. Як правило, ця реакція протікає тільки в поверхневому шарі, склад же внутрішніх шарів твердого тіла не змінюється;

2) на твердих поверхнях, які складаються з полярних молекул або іонів, здатні адсорбуватися, як правило, іони, що поляризуються, тому іонну ад-

сорбцію часто називають *полярною адсорбцією*;

3) *природа іонів електроліту впливає істотним чином на їхню адсорбцію*. Такий же вплив надає і природа адсорбенту. Як правило, іони адсорбуються даною поверхнею вибірково.

Песковим та Фаянсом сформульовано правило вибіркової адсорбції іонів (аналогічне правило Ліпатова для потенціал-визначаючих іонів міцел), за яким *на даній твердій поверхні переважно будуть адсорбуватися іони, що мають з нею загальне атомне угруповання* (інакше кажучи, здатні добудовувати кристалічні ґрати даної речовини). Так на осаду AgI , отриманому за реакцією

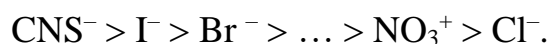


будуть адсорбуватися іони Ag^+ або I^- , але не K^+ і NO_3^- . Тут доречно провести аналогію з взаємною розчинністю речовин "подібне добре розчиняється в подібному". Крім того, тут можна відмітити аналогію з адсорбцією потенціал-визначаючих іонів на поверхні ядра міцел. Багато також загального з особливостями коагуляції колоїдних систем електролітами;

4) при адсорбції на одному і тому ж адсорбенті при інших рівних умовах вирішальну роль відіграє валентність іонів, особливо катіонів. При цьому зі збільшенням валентності іона адсорбційність його збільшується (тут також можна провести аналогію з впливом валентності іона коагулянту на поріг коагуляції). При однаковій валентності іона істотним є його радіус (розмір) і міра сольватації (гідратації – утворення гідратних "шуб"). Як правило, ад-сорбційність іонів даної валентності тим вище, чим менше радіус гідратованого іона, а ця величина тим менше (радіус гідратованого іона), чим більше об'єм самого іона. Таким чином, чим більше гідратна оболонка іона (її утворюють диполі води), тим гірше він адсорбується (сили взаємодії у такого іона з поверхнею адсорбції і з іншими іонами в цьому випадку сильно ослаблені). Виходячи з цього, іони даної валентності у міру їхньої адсорбційності розташовані в так звані ліотропні ряди. Наприклад, для одновалентних катіонів найкраще адсорбується іон Cs^+ , а гірше усього – іони Na^+ та Li^+ . Ліотропний ряд катіонів виглядає таким чином:



аніонів:



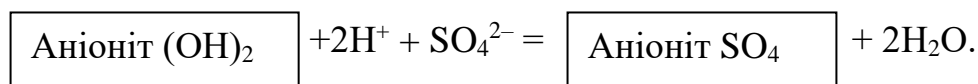
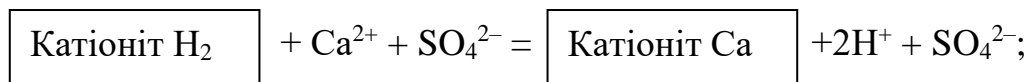
У іона Cs^+ практично відсутня гідратна шуба, і тому він краще усього адсорбується;

5) *в іонній адсорбції на мінеральних адсорбентах спостерігається іонний обмін, або обмінна адсорбція іонів*. Ця цікава властивість полягає в тому, що тверда фаза, нерозчинна у воді, здатна адсорбувати з водних розчинів катіони або аніони з одночасною посилкою в розчин еквівалентної кількості катіонів або аніонів іншого роду (але однакових за знаком заряду).

Вивчення іонного обміну має дуже велике значення. Процеси іонного обміну спостерігаються при добриві ґрунту. У хімії його використовують в процесах отримання м'якої води (усувається жорсткість води видаленням з

неї іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} та ін.) так званими катіонітними і аніонітними методами.

Ці методи полягають в тому, що поверхня адсорбенту (катіоніт або аніоніт) поглинає іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , а посилає у воду таку ж кількість іонів H^+ або OH^- . При використанні формальдегідних смол, здатних до іонного обміну, схема їхньої роботи представляється так:



Оскільки катіонні та аніонні смоли здатні регенеруватися (тобто шляхом певної обробки набувати своїх первинних властивостей і складу), то представилося можливим розв'язати надзвичайно важливу для народного господарства задачу опріснення морської води, води солоних озер і колодязів. Особливо широке застосування опріснювальні установки, що працюють за принципом іонного обміну, знайшли на морських судах.

На різній адсорбційній здатності іонів поглинатися твердим адсорбентом засновано метод хроматографічного аналізу, розроблений Цветом 1903 р. Завдяки високій чутливості цього методу аналізу він застосовується при очищенні і розділенні білків, амінокислот та ін.; у контролі за продуктами виробництв; при проведенні різних складних аналітичних вимірювань. Як адсорбенти в методі Цвета застосовують глини, цеоліти, синтетичні смоли, але частіш за все – порошок Al_2O_3 . Суть методу зводиться до того, що розчин, який містить різні іони, пропускають через стовпчик порошку адсорбенту (в хроматографічній колонці). Завдяки різній адсорбційній здатності іонів порошок по висоті стовпчика забарвлюється в різні кольори, що дозволяє отримувати хроматограми, які потім вивчають. При адсорбції безбарвних речовин хроматограми після їхнього отримання (безбарвні) піддають відповідній обробці. За кольором фіксують наявність того або іншого іона (якісний аналіз), а за інтенсивністю забарвлення – його вміст, концентрацію (кількісний аналіз). Сучасні прилади-хроматографи реалізують одночасно операції якісного і кількісного аналізу.

8.7 Адсорбція на реальних пористих адсорбентах

8.7.1 Пористі тіла, порошки, їхні кількісні характеристики.

Класифікація пор за Дубініним. Методи отримання пористих тіл

Усі тверді адсорбенти є пористими тілами: активоване вугілля, ґрунт, глини, силікагелі, алюмогелі, ксерогелі, цеоліти, губки, пемзи, шлаки тощо. Основною характеристикою пористих тіл є пористість, яка позначається (*П*). Залежно від розташування пор розрізняють зовнішню (це пористі тіла з пористою поверхнею) і внутрішню пористість (весь внутрішній об'єм тіла

пористий). За зв'язком із зовнішнім середовищем пори і капіляри поділяють на:

– відкриті P_0 – пори з'єднуються обома кінцями між собою і зовнішнім середовищем;

– тупикові P_T – пори відкриті тільки з одного боку – пустоти;

– закриті P_3 – пори являють собою внутрішні пустоти.

Загальна пористість P дорівнює:

$$P = P_0 + P_T + P_3, \quad (8.53)$$

де P_0 , P_T і P_3 – об'єми пор відкритих, тупикових і закритих відповідно в одиниці пористого тіла. Причому закриті пори в процесі адсорбції не беруть участь.

Таким чином, капілярно-пористі реальні тверді тіла являють собою геометрично неправильної форми тіла (структурні композиції), пори і капіляри яких мають різноманітні форми, що визначається їхньою природою і методом отримання.

За Дубініним розрізняють:

– *макропори* – розміри пор $P_{\text{п}} > 2000 \text{ \AA}$, тобто $> 200 \text{ нм}$; питома поверхня $L_{1\text{пит}} = 0,5 \div 2 \text{ м}^2/\text{г}$;

– *перехідні пори* – $P_{\text{п}} = 20 \div 2000 \text{ \AA} = 2 \div 200 \text{ нм}$; $L_{2\text{пит}} = 10 \div 500 \text{ м}^2/\text{г}$;

– *мікропори* – $P_{\text{п}} < 20 \text{ \AA}$, тобто $< 2 \text{ нм}$; $L_{3\text{пит}} = 500 \div 1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Найбільш широке застосування отримали два **методи отримання пористих тіл**:

1 метод. *Метод висадження колоїдних розчинів.* Метод реалізується так: спочатку отримують колоїдний розчин, потім його коагулюють, отриманий коагульований гель (в'язко-текучий осадок) висушують. У результаті отримують пористе тіло.

Так отримують силікагелі, алюмогелі, цеоліти, оксид магнію та ін. Такі тіла мають корпускулярну структуру, тобто частки їх – корпускули. Якщо частки сферичної форми, то їхня питома поверхня

$$S_{\text{пит}} = \frac{6D}{\rho}, \quad (8.54)$$

де D – ступінь дисперсності.

Цеоліти мають кристалічну структуру, їхня загальна формула $\text{Na}_2\text{O } x\text{SiO}_2 \text{ } y\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } n\text{H}_2\text{O}$. Їх ще називають киплячий камінь, оскільки в звичайних умовах такий адсорбент насичений водою і при нагріванні кипить. Розміри пор: $4 \div 12 \text{ \AA}$ ($4 \div 12 \text{ нм}$).

2 метод. *Обробка низькомолекулярних речовин лугами.* Метод реалізується шляхом обробки непористих матеріалів в агресивному середовищі. Так, наприклад, отримують нікель Ренея: сплав Ni і Al обробляють лугами, отримуючи губчастий матеріал. Аналогічно обробивши звичайний Al в лужному середовищі, отримують губчастий алюміній. Вугілля обробляють водяною парою. Структура отриманих таким шляхом матеріалів може бути:

– губчаста;

- корпускулярна;
- кристалічна.

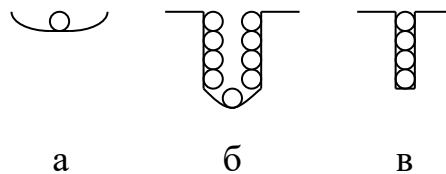
Такі тіла розглядають як рівні однорідні поверхні, тому до них застосовна теорія Ленгмюра.

Відповідно до розмірів пор розрізняють такі підходи до вибору способу вирішення відповідного адсорбційного процесу:

1. Пори за розмірами значно більше, ніж частки адсорбтиву (макропористі тверді тіла) (рис. 8.14, а). Теоретично таку поверхню пори можна прийняти за плоску, тому для таких тіл застосовні теорії Ленгмюра і БЕТ.

2. Перехідно-пористі тіла. На поверхні пор таких тіл при змочуванні утворюється плівка з часток адсорбтиву, тобто угнутий меніск, і, отже, має місце конденсація часток адсорбтиву – заповнення пор після утворення меніска відбувається конденсацією (рис. 8.14, б). Для таких адсорбентів застосовна теорія капілярної конденсації.

3. Для адсорбентів, пори яких за розмірами порівняні з розмірами молекул (мікропористі тіла) (рис. 8.14, в). Тут меніска немає. Молекулярні поля накладаються. Йде процес об'ємної конденсації. Тому тут застосовна теорія об'ємного заповнення пор Дубініна.



Р и с . 8.14

8.7.2 Теорія капілярної конденсації

Теорія капілярної конденсації застосовна до перехідно-пористих адсорбентів. Суть її зводиться до п'яти положень.

1. Роль структурного фактора різко (порівняно з макропористими тілами, де він неістотний) зростає. Істотним стає вияв капілярних сил. Неодмінною умовою протікання такого процесу є змочування пористого тіла рідким адсорбтивом. Тільки в такому випадку пори будуть втягувати адсорбтив, в іншому – буде спостерігатися зворотне явище: виштовхування речовини адсорбтиву з пор.

2. На перехідно-пористих тілах адсорбція відбувається за механізмом капілярної конденсації, яка починає виявлятися при певній мірі заповнення адсорбенту і певному значенні тиску пари адсорбтиву P , характерному для даної системи. До цього моменту поверхнева



Р и с . 8.15

енергія практично повністю скомпенсована полімолекулярною адсорбцією, мікропори заповнені адсорбтивом і частково починається заповнення перехідно-пористих пор. При утворенні полімолекулярного шару (плівки) на стінках пор виникає викривлена угнута поверхня розділу (меніск у вигляді плівки) рідина (плівка) – пара (частки адсорбтиву), тиск насиченої пари над якою менше, ніж над плоскою поверхнею (рис. 8.15). Тому при даному тиску P в пористому матеріалі буде конденсуватися пара до заповнення всіх пор з радіусом:

$$r_{\text{п}} \leq \frac{2\sigma V_{\text{м}}}{RT \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)} - \text{для сферичних поверхонь,}$$

$$r_{\text{п}} \leq \frac{\sigma V_{\text{м}}}{RT \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)} - \text{для циліндричних (капілярів).}$$

Тоді

$$\ln\left(\frac{P_s}{P}\right) \leq \frac{2\sigma V_{\text{м}}}{r_{\text{п}} RT} \text{ (для сферичних поверхонь),}$$

де $V_{\text{м}}$ – мольний об'єм рідкої фази (конденсованого адсорбтиву); P_s – тиск насиченої пари адсорбтиву; σ – поверхневий натяг (надмірна енергія).

3. Зі збільшенням тиску адсорбтиву P конденсатом заповнюються все більш великі пори, розміри радіусів менісків рідини в яких знаходяться відповідно до рівняння капілярної конденсації Томпсона-Кельвіна (негативна кривизна):

$$\ln\left(\frac{P_s}{P}\right) = \frac{2\sigma V_{\text{м}}}{r_{\text{п}} RT}. \quad (8.55)$$

Рівняння Томпсона-Кельвіна одержують, зв'язуючи гіпсометричну формулу Лапласа

$$\ln\left(\frac{P_s}{P}\right) = \frac{MgH}{RT}$$

з висотою H маси m рідини в капілярі радіуса r

$$m = \pi r^2 \rho H g,$$

яка врівноважується силами поверхневого натягу $2\pi r\sigma$, тобто

$$2\pi r\sigma = \pi r^2 \rho H g,$$

звідки

$$H = \frac{2\pi r\sigma}{\pi r^2 \rho g} = \frac{2\sigma}{r\rho g}.$$

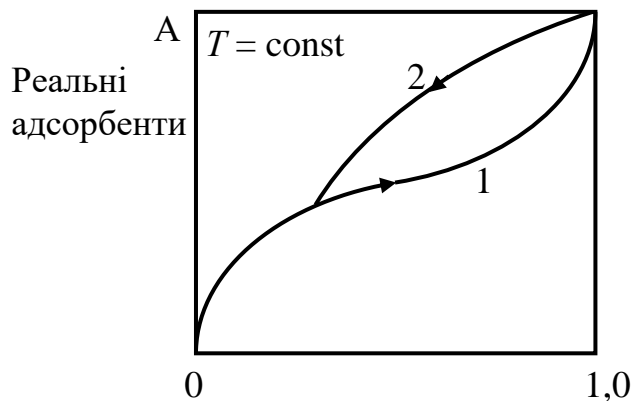
Підставивши отримане вираження у формулу Лапласа, одержуємо:

$$\ln\left(\frac{P_s}{P}\right) = \frac{MgH}{RT} = \frac{Mg2\sigma}{RT r_{\text{п}} \rho g} = \frac{2\sigma V_{\text{м}}}{r_{\text{п}} RT},$$

де $V_m = \frac{M}{\rho}$.

З рівняння випливає, що конденсація в порах настає при тиску P , меншому тиску насиченої пари P_s , тобто при $\frac{P_s}{P} < 1$, тут σ – надмірна вільна енергія, що припадає на одиницю поверхні, Дж/м².

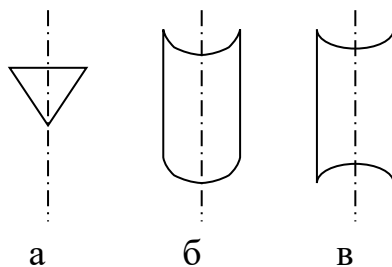
4. Для адсорбентів з перехідними порами характерна ізотерма адсорбції з петлею капілярно–конденсаційного гістерезису (1 – адсорбція, 2 – десорбція) (рис. 8.16).



Р и с . 8.16

При малих P немає капілярної конденсації, немає і гістерезису. Початок її пов'язаний з природою пористого тіла, тобто залежить від вигляду пор тіла. Відповідно до цього пористу структуру речовин поділяють на речовини з трьома видами пор:

- конусоподібними (рис. 8.17, а);
- циліндричними з одним відкритим кінцем (рис. 8.17, б);
- циліндричними з двома відкритими кінцями (рис. 8.17, в).



Р и с . 8.17

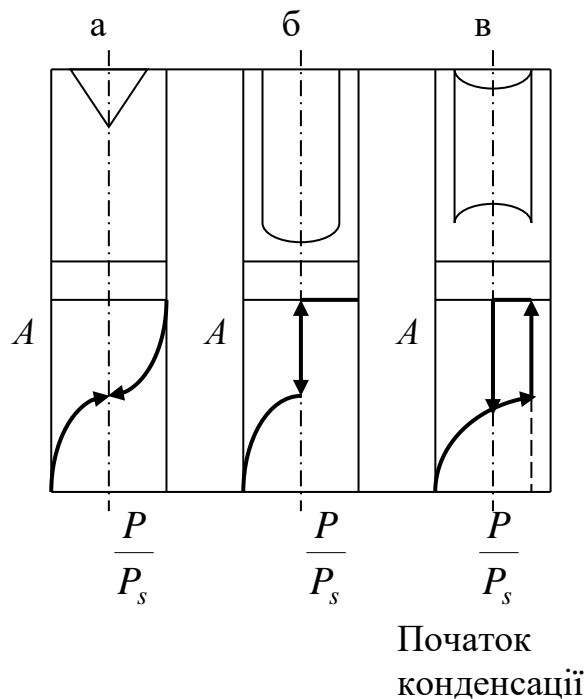
Конденсація в конусоподібних порах починається з дна пори (основи конуса), де кривизна меніска найбільша. У міру заповнення пори радіус меніска збільшується (відповідно кривизна зменшується), тому заповнення затрудняється і необхідно збільшувати тиск P . Десорбція йде в зворотному

напряму по тій же кривій, що і адсорбція (рис. 8.18, а).

У циліндричних порах з одним відкритим кінцем (рис. 8.18, б) конденсація також починається з дна пори, де кривизна сферична і тому найбільша. Процес заповнення пор йде при постійному радіусі меніска, тобто при певному тиску пари – оборотно. У циліндричних порах з двома відкритими кінцями (рис. 8.18, в) конденсація починається на стінках циліндра, що має кривизну в два рази меншу, ніж у сфері того ж радіуса.

Тому заповнення пор відбувається при більшому тиску пари відповідно до рівняння Томпсона-Кельвіна:

$$\ln\left(\frac{P_s}{P}\right) \leq \frac{\sigma V_M}{r_{II} RT}.$$



Р и с . 8.18

При $T = \text{const}$ можна вважати, що $V_M = f(r_{II})$. Конденсація на стінках циліндричної пори зменшує діаметр пори, що приводить до миттєвого її заповнення при P , що відповідає початку конденсації. На кінцях пори утворюються сферичні меніски рідини. Тому десорбція може початися тільки при тиску, відповідному радіусам кривизни цих менісків, що визначається рівнянням:

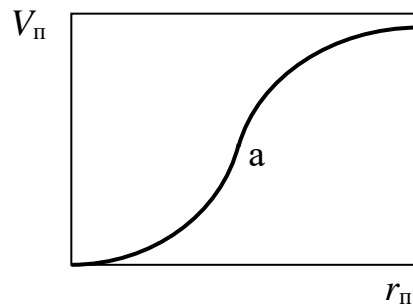
$$\frac{\ln\left(\frac{P_s}{P}\right) RT}{\sigma} \leq \frac{2\sigma V_M}{r_{II}}.$$

Таким чином, випорожнення пори (капіляра) відбувається при меншому тиску, ніж його заповнення. Цим і пояснюється поява петлі капілярно-конденсаційного гістерезису, що і спостерігається в реальних

адсорбентах, які мають пори різних форм і розмірів, що заповнюються і спорожняються при різному тиску.

5. Капілярна конденсація описується рівнянням Кельвіна, в яке входить радіус кривизни меніска r_{π} і це дозволяє використати його для розрахунку функції розподілу пор за розмірами, тобто отримати дані для побудови інтегральних і диференціальних кривих розподілу. Для пористих тіл типовим є розподіл пор за їхніми радіусами, тому інтегральна крива розподілу (а) (рис. 8.19) виражає залежність загального об'єму пор V_{π} від їхнього радіуса r_{π} , тобто

$$V_{\pi} = f(r_{\pi}). \quad (8.56)$$

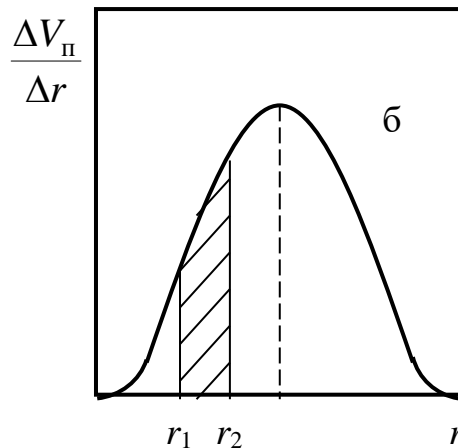


Р и с . 8.19

Для побудови диференціальної кривої розподілу (б) (рис. 8.20) необхідно продиференціювати рівняння (8.56) по r $\frac{dV_{\pi}}{dr} = f'(r)$, тобто

необхідно знати залежність $\frac{dV_{\pi}}{dr}$ від r .

Таким чином, щоб отримати функцію розподілу для даного пористого тіла, треба знати залежність $f(r)$ або $\frac{dV_{\pi}}{dr} = f'(r)$, яка і називається диференціальною кривою розподілу, вона більш чітко і наочно характеризує полідисперсність системи.



Р и с . 8.20

Для отримання кривих розподілу за методом капілярної конденсації використовують десорбційну гілку ізотерми адсорбції $A = f\left(\frac{P}{P_s}\right)$, оскільки для всіх пор вона відповідає сферичним меніскам, радіуси яких приймають за радіуси пор. Кожній точці кривої відповідають певні величини адсорбції A і відносного тиску пари $\left(\frac{P}{P_s}\right)$. Знаючи величину A , обчислюють об'єм заповнених пор V_{Π} при даному тиску

$$V_{\Pi} = AV_{\text{м}}, \quad (8.57)$$

де $V_{\text{м}}$ – молярний об'єм адсорбтиву в конденсованому стані. За рівнянням Кельвіна для відповідних значень $\left(\frac{P}{P_s}\right)$ знаходять r_{Π} .

9 СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

9.1 Основні поняття та ідеальні закони реології

До основних реологічних понять належать структура тіл та їхні характеристики.

Під структурою тіл звичайно розуміють просторове розташування їхніх складових частин: атомів, молекул, дрібних часток. У колоїдній хімії поняття структури та структурування пов'язують з коагуляцією, при якій і відбувається утворення просторової сітки з часток дисперсної фази. Воно супроводиться різким збільшенням міцності системи. Таким чином, структуроутворення у вільнодисперсних системах є результатом втрати їхньої агрегативної стійкості, при цьому система може стати зв'язнодисперсною. Утворення структур та їхній характер визначають за механічними властивостями, найважливіші з яких: *в'язкість, пружність, пластичність, міцність*. Ці властивості називають *структурно-механічними*. Зміна таких властивостей пов'язана з взаємодією часток з середовищем та між собою. Вивчають такі явища та процеси методами *реології* – науки про деформації та текучість матеріальних систем. *Реологія вивчає механічні властивості систем через деформації під дією зовнішніх напружень*. У колоїдній хімії методи реології використовують для дослідження структури і опису в'язко-сипучих властивостей дисперсних систем. Оскільки таких систем дуже багато (бетони, пасти, клеї, будівельні розчини, пластичні матеріали та ін.), цей розділ має важливе значення для практики.

Особливу увагу при цьому приділяють трьом основним законам реології, пов'язаним напруження з деформацією. Їм відповідають:

1) *ідеальне пружне тіло*, у якого деформація (γ) пропорційна напруженню зрушення (P), тобто

$$\gamma = P/E, \quad (9.1)$$

або

$$P = \gamma E,$$

де $1/E$ – коефіцієнт пропорційності, E – модуль Юнга.

В ідеально пружного тіла після зняття навантаження вся затрачена на деформацію енергія повертається;

2) *ідеальне в'язке тіло* – це тіло, що підкоряється закону Ньютона, за яким напруження зрушення (P) при ламінарній течії рідини пропорційно градієнту її швидкості du/dy :

$$P = \eta \frac{du}{dy}, \quad (9.2)$$

де η – в'язкість; u – швидкість течії рідини; y – товщина шару рідини, перпендикулярна напрямку її течії;

3) *ідеальне пластичне тіло* – це тіло, деформація якого відсутня, якщо

напруження зрушення менше деякої величини, званою межею текучості P_t , тобто коли $P < P_t$, тоді $\dot{\gamma} = 0$ та $\dot{\gamma} = 0$, де $\dot{\gamma}$ – швидкість деформації, а γ – деформація.

У тіл (2) і (3) затрачена на деформацію енергія перетворюється в теплоту, тобто не повертається.

9.2 В'язкість рідких агрегативно-стійких систем

Зв'язок між в'язкістю дисперсної системи η та об'ємною часткою дисперсної фази встановив Ейнштейн:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi), \quad (9.3)$$

де η_0 – в'язкість дисперсійного середовища; φ – об'ємна частка дисперсної фази в системі.

Пізніше було встановлено, що коефіцієнт при φ залежить від форми часток. Тому рівняння Ейнштейна приймає вигляд:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (9.4)$$

де α – коефіцієнт, що враховує форму часток дисперсної фази.

Якщо ввести поняття відносної ($\eta/\eta_0 = \eta_{\text{відн}}$) та питомої ($\eta - \eta/\eta_0$) в'язкості, то рівняння Ейнштейна буде таким:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_{\text{відн}} = 1 + \alpha\varphi, \quad (9.5)$$

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{пит}} = \eta_{\text{відн}} - 1 = \alpha\varphi, \text{ тобто}$$

$$\eta_{\text{пит}} = f(\varphi).$$

Залежність представляється прямою лінією, що проходить через початок координат. З теореми Ейнштейна випливає, що розбавлені та стійкі дисперсні системи є ньютонівськими рідинами, тобто що їхня в'язкість лінійно пов'язана з об'ємною часткою дисперсної фази φ і не залежить від дисперсності (але залежить від форми часток). Коефіцієнт форми α для часток, відмінних від сферичної форми, як правило, більше ніж 2,5. Причому, якщо ці відхилення значні (наприклад, частки в формі паличок), то система може перетворитися в неньютонівську рідину, тобто її в'язкість стає такою, що залежить від напруження зрушення.

Оскільки дисперсні частки (міцели) відповідно до міцелярної теорії їхньої будови мають шарувату структуру, що не враховується рівнянням Ейнштейна, то це (та інші чинники, що впливають на в'язкість) було враховано в розвитку представлень Ейнштейна та його школи шляхом введення в рівняння (9.3) параметра $K = \varphi_6/\varphi$, де φ_6 – об'ємна частка шарів частки.

У результаті

$$\eta_{\text{пит}} = 2,5(1 + K)\varphi. \quad (9.6)$$

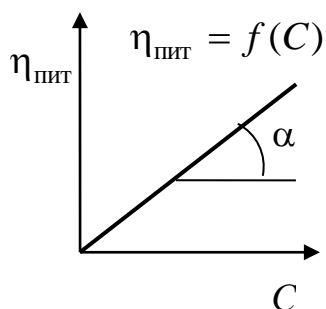
Штаудінгер використав теорію Ейнштейна для виведення в'язкості розбавлених розчинів полімерів, що містять паличкоподібні макромолекули:

$$\eta_{\text{пит}} = KMC, \quad (9.7)$$

де K – константа, що залежить від типу полімеру; M – молекулярна маса полімеру; C – його масова концентрація.

З рівняння Штаудінгера випливає, що приведена в'язкість $\eta_{\text{пит}}$ віднесена до концентрації полімеру, не залежить від його концентрації та пропорційна його молекулярній масі

$$\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} = KM. \quad (9.8)$$



Р и с . 9.1. До визначення молекулярної маси лінійних полімерів

Це рівняння використовують для визначення молекулярної маси лінійних полімерів як рівняння прямої лінії з кутовим коефіцієнтом KM , тобто $KM = \text{tg } \alpha$, при цьому K знаходять незалежним методом (рис. 9.1), $\text{tg } \alpha = KM$.

Для склуплених молекул (глобул) полімерів рівняння $\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} = KM$ непридатне, оскільки для них константа K змінюється залежно від закрученості. Для таких часток молекулярну масу полімеру зв'язують з характеристичною в'язкістю $[\eta]$, тобто

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} \right), \quad (9.9)$$

яку використовують для розрахунку M за рівнянням Марка-Куна-Хаувинка. Останнє знайшло більш широке застосування для визначення молекулярної маси полімерів. Рівняння Марка-Куна-Хаувинка має вигляд:

$$[\eta] = KM^a, \quad (9.10)$$

де K і a – постійні для даного гомологічного ряду і розчинника, причому $0,5 \leq a \leq 1,0$. K визначається незалежно. Наприклад, для макромолекул каучуку в толуолі (гнучкі молекули) $a \approx 0,64$; для більш жорстких макромолекул целюлози $a \approx 0,81$; для розчинів нітроцелюлози в ацетоні $a \approx 1,0$.

Зі зростанням напруження полімеру глобули розвертаються, орієнтуються, а в'язкість при цьому зменшується. Молекулярну масу розраховують так:

$$[\eta] = KM^a; M^a = \frac{[\eta]}{K}; a \ln M = \ln \left(\frac{[\eta]}{K} \right);$$

$$\ln M = \frac{1}{a} \ln \left(\frac{[\eta]}{K} \right); M = e^{\frac{1}{a} \ln \frac{[\eta]}{K}} = \exp \left(\frac{1}{a} \ln \frac{[\eta]}{K} \right). \quad (9.11)$$

Тут a та K визначаються незалежно.

Весь матеріал, що поданий в 9.2, зведено в табл. 9.1.

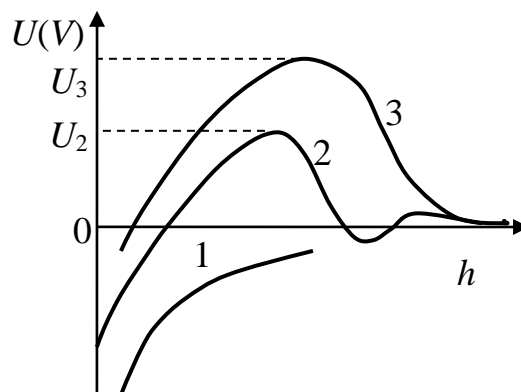
Таблиця 9.1

Розвиток уявлень Ейнштейна про в'язкість дисперсних систем

Тип і особливості системи	Школа Ейнштейна	Значення параметрів рівнянь	Область застосування рівняння, значення
Шарувата структура (міцели)	$\eta_{\text{пит}} = 2,5(1 + K)\varphi$ $K = \varphi_6/\varphi$	φ – об'ємна частка дисперсної фази; φ_6 – об'ємна частка шарів частки	Враховує листовість структури міцел
Розбавлені розчини полімерів з паличкоподібними молекулами	Штаудінгер: $\eta_{\text{пит}} = KMC$ $\eta_{\text{пит}} = f(C)$ – пряма лінія, проходить через початок координат, K – знаходять незалежним методом	K – константа, що залежить від типу полімеру; M – молекулярна маса полімеру; C – масова концентрація полімеру	Визначення молекулярної маси лінійних полімерів $\eta_{\text{пит}}/C = KM$, де $\eta_{\text{пит}}/C$ – приведена в'язкість
Склублені молекули полімерів (глобули)	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} \right)$ характеристична в'язкість за Марком-Куном-Хаувинком $[\eta] = KM^a$ пряма лінія в логарифмічних координатах	K і a – постійні для даного гомологічного ряду і розчинника, причому $0,5 \leq a \leq 1,0$. K визначається незалежно. Наприклад, для макромолекул каучуку в толуолі (гнучкі молекули) $a \approx 0,64$; для більш жорстких макромолекул целюлози $a \approx 0,81$; для розчинів нітроцелюлози в ацетоні $a \approx 1,0$	Визначення молекулярної маси полімерів зі склубленими молекулами

9.3 Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями

За пропозицією акад. П. А. Ребіндера всі дисперсні системи розподілено на два класи, що відрізняються за видами взаємодії часток дисперсної фази. Виходячи з того, що коагуляція відповідає первинному і вторинному мінімумам потенційної кривої взаємодії часток, це конденсаційно-кристалізаційні (I) та коагуляційні структури (II). Конденсаційно-кристалізаційні структури типові для зв'язнодисперсних систем, тобто для систем з твердим дисперсійним середовищем. Ці тіла крихкі, міцні і не відновлюються після руйнування. Такі структури характеризуються наявністю у них первинного мінімуму та відсутністю вторинного мінімуму (рис. 9.2). Як впливає з рис. 9.2, на потенційній кривій (3) відсутній повторний мінімум. Коагуляційні структури утворюються після коагуляції, відповідної повторному мінімуму потенційної кривої взаємодії часток (2). Крива (2) характеризується відносно високим потенційним бар'єром (U_2) і, як вже відмічалось, повторним мінімумом, що є вказівкою на можливість оборотної коагуляції для таких систем, тобто вони пептизуються.



Р и с . 9.2. Потенційна крива взаємодії часток

U – енергія притягання (відштовхування); h – відстань між частками

Для коагуляційних структур характерна взаємодія часток речовини через прошарки дисперсійного середовища, тому такі структури неміцні та здатні відновлюватися у часі після механічного руйнування, для них характерна тиксотропія (здатність структур мимовільно відновлюватися після їхнього руйнування), тому їх називають коагуляційно-тиксотропними. Вони термодинамічно нестійкі.

Крива (3) характеризує системи з високим потенційним бар'єром (U_3) та відсутністю повторного мінімуму. Це – конденсаційно-кристалізаційні структури, вони агрегативно-стійкі.

Крива (1) характеризує системи, в яких енергія тяжіння між частками переважає енергію відштовхування при будь-якій відстані між частками. По суті ця крива характеризує швидку коагуляцію.

Конденсаційно-кристалізаційні структури – це метали, сплави, кераміка, бетони та ін., а коагуляційні – це сировина, проміжні продукти (рідинні або твердоподібні). При виготовленні виробів відбувається перехід від коагуляційних структур (КС) до конденсаційно-кристалізаційних (КК).

9.4 Реологічні властивості дисперсних систем. Міцність та утворення структур в деяких рідких та твердих тілах

За реологічними властивостями всі реальні тіла поділяються на рідиноподібні (межа текучості $P_T = 0$) та твердоподібні ($P_T > 0$).

У свою чергу рідиноподібні тіла поділяють на ньютонівські та неньютонівські рідини.

Ньютонівськими називають системи, в'язкість яких не залежить від напруження зрушення та є постійною величиною згідно з законом Ньютона

$$(P = \eta \frac{du}{dy}).$$

Неньютонівські рідини не підкоряються закону Ньютона; їхня в'язкість залежить від напруження зрушення, тобто $\eta = f(P)$. Вони поділяються на стаціонарні, реологічні властивості (РВ) яких залишаються постійними, та нестаціонарні, РВ яких залежать від часу.

У свою чергу стаціонарні ньютонівські рідини поділяють на псевдопластичні та ділатантні. Загальну залежність напруження зсуву (P) від швидкості деформації ($\dot{\gamma}$) виражають у вигляді:

$$P = K \left(\dot{\gamma} \right)^n, \quad (9.12)$$

де K та n – константи, що характеризують дану рідиноподібну структуру. У логарифмічних координатах $\ln P = \ln K + n \ln \dot{\gamma}$ – це лінійна залежність з позитивним кутовим коефіцієнтом n . Рівняння (9.12) називають ще й рівнянням математичної моделі Освальда – Вейля.

Ньютонівська в'язкість неньютонівської рідини (стаціонарної) позначається рівнянням:

$$\eta = \left(\frac{P}{\dot{\gamma}} \right) = K \left(\dot{\gamma} \right)^{n-1}. \quad (9.13)$$

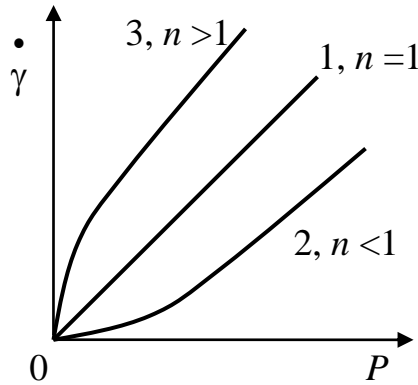
При $n = 1$ $\eta = K$, тобто рідина ньютонівська, для якої константа K збігається з ньютонівською в'язкістю η (рис. 9.3, пряма 1). Таким чином, відхилення значення K в ту або іншу сторону від одиниці означає відхилення властивостей рідини від ньютонівської.

При $n > 1$ ділатантні ньютонівські рідини (крива 3). Тут із зростанням швидкості зрушення збільшується ньютонівська в'язкість. Значення $n < 1$

(крива 2) характеризує так звані *псевдопластичні рідини*, для яких із зростанням швидкості зрушення в'язкість зменшується.

До таких рідин відносять суспензії, що містять асиметричні частки, та розчини полімерів, подібні похідним целюлози.

Розбавлені дисперсні системи з рівноцінними частками звичайно є неньютонівськими рідинами.



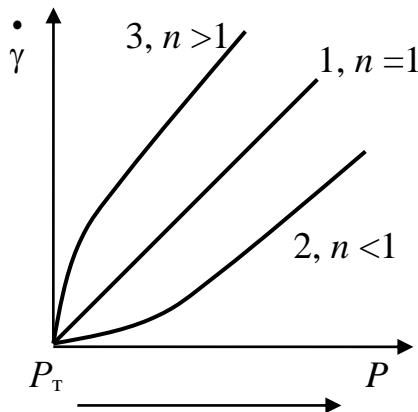
Р и с . 9.3. Залежність швидкості деформації від напруження зрушення.

Ділатантна поведінка спостерігається у дисперсних систем з великим вмістом твердої фази. При малих навантаженнях дисперсійне середовище в таких системах відіграє роль мастила, зменшуючи сили тертя та відповідно в'язкість. До таких систем відносять керамічні вироби, бетони та ін. Зі зростанням навантаження в таких тілах тверді частки вступають в контакт, тоді в'язкість зростає.

Твердоподібні дисперсні системи поділяють на бінгамовські та небінгамовські тіла. Їх поведінка описується рівнянням:

$$P - P_T = \eta \cdot \left(\dot{\gamma} \right)^n, \quad (9.14)$$

тут $\dot{\gamma}$ – швидкість деформації; η – пластична в'язкість (рис. 9.4).



Р и с . 9.4. Залежність швидкості деформації від навантаження зрушення

При $n = 1$ отримуємо бінгамівське тіло (пряма 1). При $n > 1$ – пластичне ділатантне тіло (крива 3), при $n < 1$ – псевдопластичне твердоподібне тіло (крива 2).

До бінгамівських тіл відносять: пульпи, шлами, масляні фарби, зубні пасти та ін.

Крихкі тіла (бетони, кераміка тощо) близькі до небінгамівських тіл ($n < 1$). Метали та сплави володіють пластичними властивостями ($n > 1$). Високопластичний та в'язкотекучий стан характерні для органічних силікатів.

Викладений матеріал за реологічними властивостями реальних речовин наведено в табл. 9.2.

Пояснення до тексту підрозд. 9.4.

Тиксотронія – специфічна властивість коагуляційних структур. Руйнування структури виявляється у втраті контактів між частками дисперсної фази, а її тиксотропне відновлення – у поновленні цих контактів завдяки рухливості середовища та броунівському руху часток. Це контролюється збільшенням в'язкості системи. Тому явище тиксотропії можна визначити як зменшення в'язкості у часі при накладенні навантаження і, навпаки, зростання в'язкості після зняття навантаження. Це явище характерно для псевдопластичних тіл.

Явище, протилежне тиксотропії, називається *реопексією*. Реопексичні тіла характеризуються зростанням міцності структури (її в'язкості) з часом при дії напруження зрушення.

Таблиця 9.2

Класифікація реальних речовин за реологічними властивостями (PB) та характеристиками

Рідиноподібні тіла ($P_T = 0, \dot{\gamma} = 0, \dot{\gamma} = 0$) Характерний перехід до ньютонівської течії		Твердоподібні тіла ($P_T > 0$)			
ньютонівські $P = \eta \frac{du}{dy}$	неньютонівські $\eta = f(P)$		бінгамовські тіла	небінгамовські тіла	
	стаціонарні $PB = \text{const}$ у часі	нестаціонарні $PB = f(\tau)$	$P - P_T = \eta \left(\dot{\gamma} \right)^n$, тут $\dot{\gamma}$ - швидкість деформації; η - пластична в'язкість		
$\eta = \text{const}$ – це розбавлені дисперсні системи з рівноважними част-ками. Стійкі, $n = 1, \eta = K$, тобто їх в'язкість збігається з ньютонівською в'язкістю в рівняннях	$P = K \left(\dot{\gamma} \right)^n$, $\eta = \left(\frac{P}{\dot{\gamma}} \right) = K \left(\dot{\gamma} \right)^{n-1}$, тут $\dot{\gamma}$ – швидкість деформації	PB характеризуються тиксотропією, тобто здатні відновлювати свою структуру після руйнування завдяки рухомості середовища та броунівському руху, наприклад, бентонітові глини	$n = 1$	$n > 1$ пластичне ділатантне тіло	$n < 1$ псевдопластичне твердоподібне тіло
			Приклади: пульпи, шлами, масляні фарби, зубні паста, бурові розчини – ведуть себе як структуроподібні рідини, тому їх часто відносять до неньютонівських рідин	Приклади: метали, сплави, органічні пластичні матеріали, у більшості випадків, високопластичні та в'язкотекучі стани – зі зростанням $\dot{\gamma} - \eta$ зростає	Приклади: неорганічні крихкі матеріали, бетони, кераміка, на основі оксидів, зі зростанням $\dot{\gamma} - \eta$ зменшується

	$n < 1$ псевдо- пластичні	$n > 1$ ділатантні				
	Суспензії, розчини полімерів, подібні похідним целюлози	У хімічній технології зустрічаються рідко, містять велику кількість твердої фази: керамічні маси, пасти, в'язкі бетони				

K, n – константи, що характеризують дану швидкість деформації; η – в'язкість; PB – реологічні властивості; P_T – межа текучості; $\dot{\gamma}$ – швидкість деформації в пружному тілі.

$$\dot{\gamma} = \frac{P}{\eta}, \text{ с}^{-1}, \quad \dot{\gamma} = \frac{P\tau}{\eta}, \text{ б/р},$$

Закон Гука:

$$\dot{\gamma} = \frac{P}{E}.$$

З табл. 9.2 випливає, що ньютонівська в'язкість (η) стаціонарної ньютонівської рідини визначається рівнянням:

$$\eta = \left(\frac{P}{\dot{\gamma}} \right) = K \left(\dot{\gamma} \right)^{n-1}. \text{ Рівняння } \eta = K \left(\dot{\gamma} \right)^n \text{ називається рівнянням математичної моделі Освальда – Вейля.}$$

10 ЛІОФІЛЬНІ КОЛОЇДИ. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ЛІОФІЛЬНІ КОЛОЇДИ ТА ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ

10.1 Основні відмітні ознаки ліофільних колоїдів

Ліофільні колоїди, або за акад. Каргіним високомолекулярні сполуки (ВМС) відрізняються від *ліофобних колоїдів* такими ознаками: володіють цілком новими властивостями, принципово відмінними від властивостей звичайних колоїдних систем, і лише деякі з них аналогічні властивостям ліофоб-них золів, це *дисперсність* $D = 10^6 \div 10^7 \text{ см}^{-1}$; *нездатність проникати крізь напівпроникні перегородки*; *незначна швидкість дифузії*; *малий осмотичний тиск*; *здатність до коагуляції та пептизації*.

Після робіт Каргіна та Ліпатова ВМС відносять до гомогенних істинних розчинів і міцелярну будову з ними тепер не зв'язують.

Це системи, в яких зваженими частками є макромолекули, розміри яких в довжину досягають $200 \div 400 \text{ нм}$, а в поперечному напрямку $0,3 \div 0,75 \text{ нм}$ (наприклад, каучук).

Основні відмітні особливості ВМС:

1) спонтанне їхнє утворення (шматочок каучуку, вміщений у відповідний органічний розчинник (бензол або толуол), спочатку набухає, а потім

повністю розчиняється, утворюючи ліофільний золь). При цьому вільна енергія зменшується (у ліофобних навпаки – зростає);

2) термодинамічна стійкість. Такі золі здатні зберігати свою початкову концентрацію (агрегатний стан) необмежений час, тобто вони знаходяться у стійкій термодинамічній рівновазі. Каргін довів, що вони підкоряються правилу фаз;

3) для ВМС характерна оборотність процесу, як це має місце для істинних розчинів, тобто їхня коагуляція аналогічна кристалізації в істинних розчинах. Коагульований ліофільний золь може бути знову переведений в стан золью шляхом зміни зовнішніх умов: температури, тиску, складу. Встановлено, що поведінка розчинів ВМС із зміною температури та концентрації аналогічна поведінці бінарних систем $J_1 - J_2$ для випадків обмеженої та необмеженої їхньої взаємної розчинності.

Проте розчини ВМС, залишаючись істинними, все ж істотно відмінні від звичайних істинних розчинів. У них колосальні розміри молекул, велика в'язкість, має місце гістерезис рівноважного тиску, вони набухають (збільшують свій об'єм в розчиннику), для них характерні явища:

– *тискотропії*: зміна структурної в'язкості у часі під дією механічного навантаження – розрідження – утворення драглю;

– *солюбілізації*: псевдорозрідження деяких вуглеводнів (бензол, толуол, мінеральні масла тощо) у водних розчинах ПАР, концентрація яких перевищує ККМ. Це явище широко використовується в процесах рідинної екстракції (наприклад, після розшарування емульсії бензол-вода, захищеної ПАР, у водній фазі виявляється значна кількість (до декількох процентів)

бензолу);

– *синерезис*: процес розділення драгля ВМС на дві фази: дисперсну та дисперсійну. При цьому утворюється драгель ще з достатньою кількістю розчинника та дисперсійне середовище (рідина – сінеретична) з великою кількістю часток дисперсної фази. Тобто утворюється не чистий розчинник, а розчин полімеру – розбавлений золь;

– *обводнення*: здатність деяких нееластичних гелів поглинати величезні кількості вологи без зміни об'єму (медуза – 90 % води). Еластичні гелі, на відміну від нееластичних, набухають, тобто збільшують свій об'єм. Наприклад, гель кременевої кислоти змінює свої властивості зі зменшенням вологи в ньому: при складі 95 % води та 5 % сухих залишків гелю шматки, стікаючись, зливаються. При 65 % вологи – це матеріал, який подрібнюється в сухий білий порошок, так звана "біла сажа".

Перераховані процеси набухання, синерезису, тиксотронії та інші – це властивості, притаманні тільки ВМС, сполукам, здатним при певних умовах утворювати гелі або драглі, тобто твердоподібні нетекучі структуровані системи, що утворилися внаслідок дії молекулярних сил зчеплення між колоїдними частками, або макромолекулами полімерів.

Типові представники ВМС: шовк, волокна, нейлон, капрон, целюлоза, синтетичні смоли, пластмаси, каучук, органічне скло і білкові речовини (казеїн, крохмаль, желатин, білки та ін.).

Одні з цих речовин еластичні (каучук), інші, розчиняючись у відповідних розчинниках, дають лаки, фарби, клеї; треті – ні в чому не розчиняються, виявляючи вражаючу кислотостійкість (тефлон – фторопласт); четверті – навпаки і т. д.

Встановлено, що властивості ВМС залежать від умов їхнього отримання, температури випробувань, хімічної будови та інших факторів. Основною ознакою ВМС є їхня висока молекулярна вага, що досягає іноді кількох мільйонів, тим часом як в органічних сполуках вона не перевищує 1000, тобто це молекули-гіганти, макромолекули.

10.2 Класифікація ВМС за складом ланцюга макромолекул. Форма існування макромолекул

Існує цілий ряд пропозицій про ознаки, за якими поділяють ВМС на класи. Ми зупинимося на найбільш істотних ознаках. Це, наприклад, принцип розподілу ВМС за складом основного ланцюга макромолекули. За цією класифікацією ВМС поділяють на три групи:

1) *карболанцюгові ВМС* – їхні основні полімерні ланцюги побудовані тільки з атомів вуглеводу (поліетилен, полівініловий спирт, полістирол та ін.);

2) *гетероланцюгові ВМС* – їхні основні полімерні ланцюги крім атомів вуглеводу містять гетероатоми: O₂, N₂, S, P, F та ін. (поліефіри, поліаміди, поліуретани, тощо);

3) *елементорганічні полімерні сполучення* – це речовини, які в

основному ланцюзі можуть містити атоми металів та інших неорганічних речовин (полісиланові, полісилоксанові сполучення, поліорганометалосилоксани та ін.).

У свою чергу, кожний з наведених класів ВМС поділяється на групи. Так клас карболанцюгових ВМС поділяється на 6 груп (полімери з насиченими ланцюгами – поліетилен; ненасиченими – полібутадиєн; полімерні спирти – полівініловий спирт; галогенозаміщені – полівінілхлорид та ін.). Гетероланцюгові ВМС поділяються на 4 групи (полімери, що містять в основному ланцюзі атоми O_2 – ефір; атоми N_2 – поліаміди; утримуючі N_2 і O_2 – поліуретани). Елементоорганічні сполучення поділяються на: кремнійорганічні полісиланові сполучення, коли в основний ланцюг входять тільки атоми Si; кремнійорганічні полісилоксанові сполучення та ін.

Надзвичайно витягнута ланцюгова форма макромолекул ВМС, які можна порівняти з нитками товщиною $d = 0,5$ мкм і довжиною $l \div 4$ м, потребувала ввести ще такий фактор, що характеризує макромолекули, як коефіцієнт асиметрії

$$m = l / d, \quad (10.1)$$

де l – довжина молекули в Å; d – її товщина у поперечнику, Å.

Виявилось, що для більшості макромолекул ВМС $m = 2,7 \div 120$, що не узгоджується з раніше вказаними розмірами $l = 4000 \div 8000$ Å, $d = 3,0 \div 7,5$ Å макромолекул каучуку і целюлози. Ця явна невідповідність теоретичних даних з експериментальними вказує на те, що молекули ВМС знаходяться не в розпрямленому стані, а в згорненому (заклубленому). Звідси випливає, що форма макромолекул дуже складна. Вони, наприклад, можуть мати дуже довгі ланцюги, що являють собою такі утворення, які здатні під впливом ряду факторів міняти свою форму. Більшість макромолекул в стані рівноваги знаходиться в зігнутому положенні, що відповідає мінімуму вільної енергії (звідси їхня еластичність). Каучук, поліізобутилен мають лінійні гнучкі молекули. Полімери з лінійними макромолекулами, які мають багато полярних угруповань, що обмежують вільне обертання ланок ланцюга, є жорсткими. До них відносять целюлозу і її ефіри: полівінілхлорид, полівінілацетат та ін. Білки та нуклеїнові кислоти мають спіральну конфігурацію, що робить їхні макромолекули жорсткими. Багато які полімери мають розгалужені макромолекули (крохмаль, глікоген та інші поліцукориди). Найважливіші представники тривимірних полімерів – це фенолформальдегідні та інші конденсаційні смоли, що не розчиняються та не набухають.

Розрізняють:

природні ВМС – це білки, поліцукориди, крохмаль, целюлоза, каучук тощо;

синтетичні ВМС – це пластмаси, органічне скло, синтетичний каучук, полісилоксани, поліаміди та ін.;

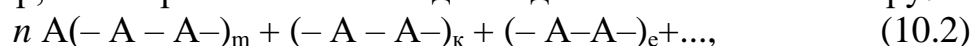
неорганічні ВМС – слюда, алюмосилікати, алмази тощо;

проміжні ВМС – різні аморфні сполучення, які виявляють властивості

як типових колоїдів, так і ВМС залежно від умов. Приклад: гідроокис кремнію (рідке скло), гідроокис заліза, алюмінію.

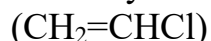
10.3 Методи отримання ВМС і визначення їхньої молекулярної маси

Як вже відзначалося, серед ВМС зустрічаються як природні, так і штучні сполучення. Найбільш характерні природні ВМС: натуральний каучук, в якому міститься ізопрен $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$ (C_5H_8), і целюлоза, в продуктах гідролізу якої є глюкоза $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Ці дані дозволили передбачити, що молекули каучуку та целюлози складаються з великої кількості молекул ізопрену і глюкози відповідно. Це припущення повністю підтвердилося, коли вдалося отримати каучук синтетичним шляхом за допомогою реакції полімеризації і поліконденсації. При полімеризації ціле число молекул низькомолекулярної речовини сполучаються одна з іншою головними валентностями, утворюючи нову речовину – полімер, яка не різниться за складом від початкового мономеру:



де А – основна структурна одиниця, що повторюється в ланцюзі (мономер); n – число початкових молекул мономеру; m , k , e – числа, що характеризують різну молекулярну масу макромолекул полімеру, що утворюються в процесі полімеризації.

Конкретний приклад – отримання поліхлорвінілу (полівінілхлориду) з початкового мономеру хлористого вінілу:



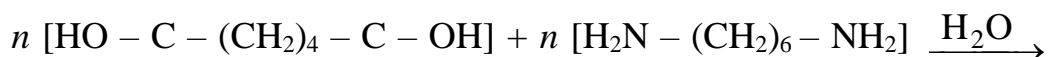
$n(\text{CH}_2 = \text{CHCl}) \rightarrow (-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-)_m + (-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-)_k + (-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-)_e + \dots$,
молекулярна маса полімеру $M \approx 90000$, а початкового хлористого вінілу (мономеру) $M' = 62,5$, тобто в полімері кількість ланок мономеру $(-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-)$ досягає 1500 штук.

За ступенем впорядкованості замісників в розгалуженнях основних ланцюгів ВМС їх поділяють на *нерегулярні* (атактичні) структури і *стереорегулярні* (ізотактичні). У звичайних умовах при полімеризації замісники (R – радикали) займають випадкові положення відносно площини основного ланцюга полімеру, тобто виходять нерегулярні структури (атактичні). Характерний приклад – нерегулярний полістирол. Зараз знайдені способи отримання стереорегулярних (ізотактичних) полімерів. Так, шляхом полімеризації молекул суворо лінійної форми і високої симетрії замісників отримують стереорегулярні полімери, у яких всі замісники R (наприклад, для стиrolу – групи C_6H_5) знаходяться по одну сторону площини основного ланцюга при кожному атомі вуглецю, тобто виходять полімери із заданими наперед властивостями, які значно перевершують нерегулярні полімери.

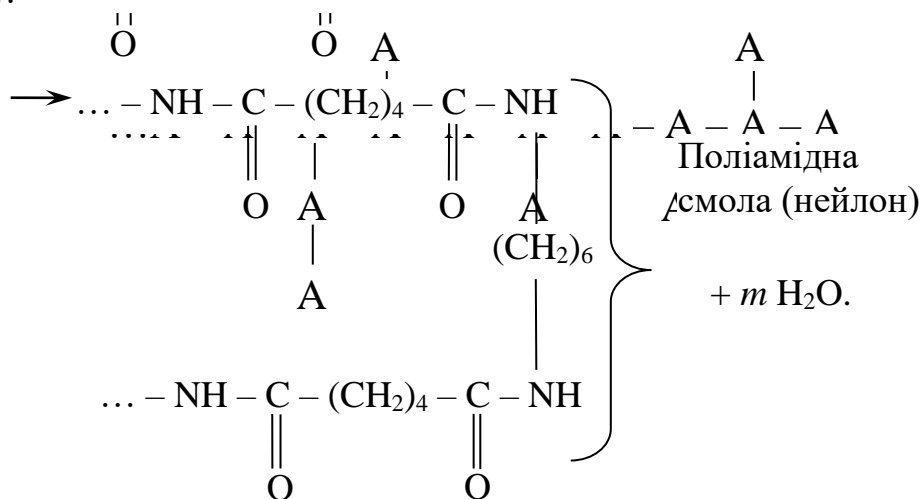
Процес поліконденсації також відбувається шляхом сполучення молекул мономерів в макромолекули, але при цьому утворюються і низькомолекулярні сполучення, побічні речовини H_2O , NH_3 , HCl та ін. Приклад: отримання поліамідної смоли (нейлону) з двохосновної адипінової кислоти

1,6 – діаміногексану:

Продукти реакцій полімеризації та поліконденсації можуть



...



сполучатися, утворюючи лінійні ланцюги ...– А – А – А–..., розгалужені в одній площині, а також двовимірні ланцюги:

Якщо ж ланцюги розгортаються ще і в просторі, то утворюються тривимірні полімери. Представником можуть бути будь-які ВМС.

Іншими прикладами поліконденсації можуть бути: отримання поліпептидів шляхом конденсації α-амінокислот з побічним продуктом H₂O, а також передбачуване утворення целюлози в рослинах шляхом конденсації великої кількості молекул глюкози з виділенням води. Цей процес відбувається ступінчасто, за типом оборотних реакцій: полімеризація – деполімеризація (деструкція).

За хімічним складом ВМС можуть належати до будь-якого класу органічних сполук. Так, поліетилен – вуглеводень; полівінілхлорид – галогенопохідне сполучення; фенолформальдегідні смоли – кисеньмісткі і т. д.

Молекулярна маса ВМС (*M*) може бути визначена за відомою молекулярною масою мономеру (однієї ланки ланцюга *M_ц*) та коефіцієнтом полімеризації *x* як:

$$M = xM_{\text{ц}}, \quad (10.3)$$

тобто чисто теоретично. Обмеженість використання цього методу пов'язана з часто відсутніми даними щодо довжини макромолекули *l* і молекулярної маси однієї ланки, що при наявності дозволяє визначити *x*. Для ВМС з *M* до 10000 молекулярну масу можна визначити методами криоскопії:

$$M = K_3 \frac{G_2 1000}{G_1 \Delta T_3} \quad (10.4)$$

і ебуліоскопії:

$$M = K_K \frac{G_2 1000}{G_1 \Delta T_K}, \quad (10.5)$$

де ΔT_3 , ΔT_K – температури замерзання та кипіння відповідно; G_1 , G_2 – вага розчинника і розчиненої речовини відповідно; K_3 і K_K – криоскопічна і ебуліоскопічна константи, що залежать від природи розчинника, але не речовини.

Наприклад, для води $K_3 = 1,86$, а $K_K = 0,52$, для бензолу $K_3 = 5,12$, а $K_K = 2,60$.

Для ВМС з M до 150000 молекулярну масу можна визначити методом осмометрії:

$$P = CRT = \frac{n}{V} RT = \frac{m}{MV} RT \quad (n = m/M) \quad \text{або} \quad PMV = mRT, \quad (10.6)$$

звідки

$$M = \frac{m}{PV} RT, \quad (10.7)$$

де m – маса розчиненої речовини.

Найбільш зручним і надійним (особливо для ВМС з високою молекулярною масою) є дифузійний метод, що реалізується ультрамікроскопією. Метод зводиться до експериментального визначення середнього квадратичного зсуву Δ та подальшого розрахунку коефіцієнта дифузії D за рівнянням Ейнштейна-Смолуховського:

$$\Delta^2 = 2D\tau, \quad (10.8)$$

розрахунку розміру макромолекул за рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (10.9)$$

і нарешті розрахунку

$$M = mN = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N, \quad (10.10)$$

тобто розрахунок ведуть за ланцюжком

$$\Delta \xrightarrow{\tau} D \xrightarrow{T, \eta} r \xrightarrow{\rho, N} M. \quad (10.11)$$

Застосовні також методи седиментометрії ($r = c\sqrt{w}$), віскозиметрії, нефелометрії та ін.

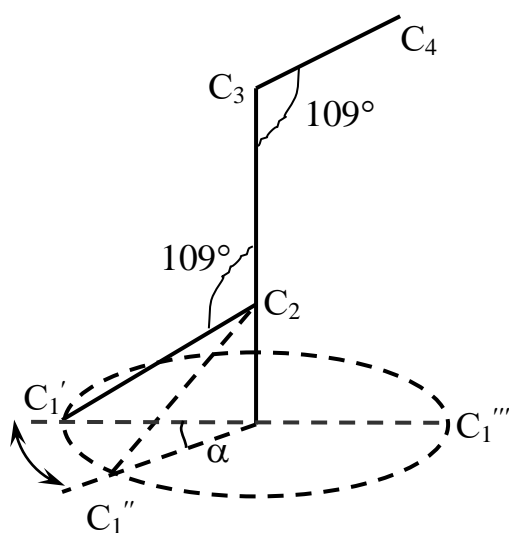
10.4 Форма існування макромолекул в розчинах. Еластичність та пластичність

Як вже відмічалось, макромолекули можуть знаходитися у вигляді гнучких утворень з дуже довгими ланцюгами. Більшість макромолекул у стані рівноваги знаходиться в зігнутому стані (склубленому). Така форма існування макромолекул передбачає і особливу форму рухів таких часток, властиву тільки таким молекулам. Так, крім відомих обертальних і коливальних рухів атомів всередині молекул, в ланцюгових молекулах

спостерігається:

- обертальний рух окремих ланок ланцюга;
- здатність ланцюгових молекул до подовжнього (коливального) переміщення однієї відносно іншої.

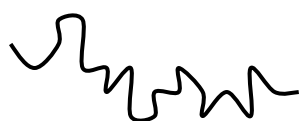
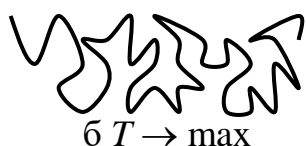
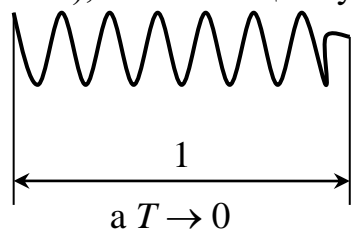
1939 р. Френкелем і Бросслером було встановлено, що обертання ланок ланцюга макромолекули однієї відносно іншої, наприклад, навколо зв'язку С – С (за винятком етану), в звичайних температурних умовах не може бути повним і вільним, а є обмеженим обертально-коливальним рушенням. Це пов'язано з тим, що в звичайних умовах потенційної енергії ланки недостатньо для повного і вільного обертання. Щоб цього досягнути, ланці необхідно передати додаткову кількість енергії зовні (теплоти) – енергії активації, щоб подолати потенційний бар'єр обертання. Останнє добре ілюструється рис. 10.1.



Р и с . 10.1

Обертально-коливальні рухи ланки C_1 обмежені рухом цієї ланки лише за дугою кута α , що спостерігається при низьких температурах. Повне загасання коливань ($\alpha = 0$, C_1 залишається в C_1') може бути отримано при дуже низьких температурах. У цьому випадку макромолекула приймає найбільш подовжену форму (рис. 10.2, а), відповідну мінімальній потенційній енергії (самий довгий ланцюг а). Друге крайнє положення ланки досягається при дуже високій температурі, коли буде пройдений потенційний бар'єр ($\alpha =$

180°), тобто в цьому випадку обмежений обертальний (коливальний) рух



в – проміжні температури

переходить в повний обертальний т. C_1''' . При цьому молекула приймає форму, відповідну максимальній потенційній енергії, форму заплутаного хаотичного клубка (глобула) (рис. 10.2, б). При цьому молекула уподібнюється ідеально гнучкій нитці. Цілком очевидно, що при про-міжних температурах молекула повинна поводитися, як гнучка нитка, але вже з обмеженою можливістю згинатися і скипатися, приймаючи самі різноманітні конфігурації, так звані конформації (рис. 10.2, в)

Обмежене обертання не вийде за межі деякого значення α , відповідного

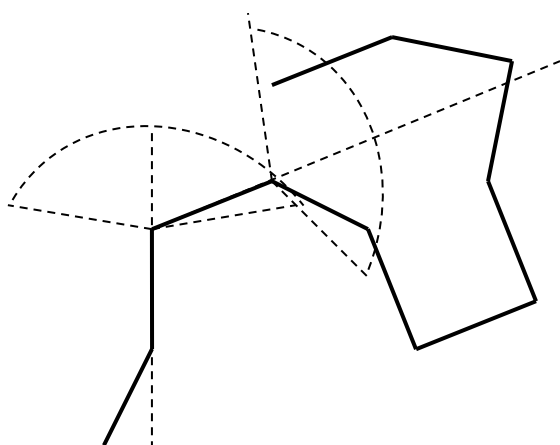
$$U \approx KT,$$

Р и с . 10.2

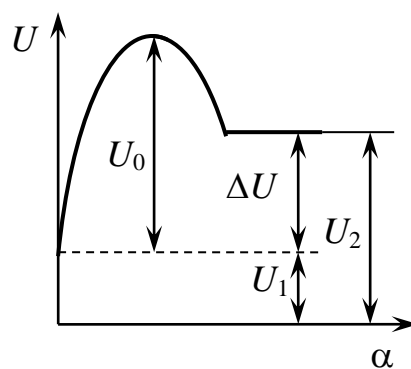
де U – потенційна енергія молекули.

Таким чином, завдяки обертанню ланок макромолекула може приймати різні конформації, які переходять одна в іншу без розриву хімічного зв'язку шляхом простого повороту ланок. Число конформацій для однієї макромолекули дуже велике, навіть при фіксованих валентних кутах, оскільки кожна ланка обертається майже незалежно від інших (рис 10.3, а, б).

Як вже відмічалось, внаслідок конформаційних змін макромолекули можуть або скипатися, утворюючи глобули та статистичні клубки, або випрямлятися і укладатися в орієнтовані структури – пачки. Легкість переходу залежить від термодинамічної і кінетичної гнучкості ланцюгів. Перша визначається різницею енергій двох конформацій (ΔU рис. 10.3, б), друга – висотою енергетичного бар'єра U_0 , що розділяє два стани. Чим вище U_0 , тим жорсткіше молекула.



Р и с . 10.3, а



Р и с . 10.3, б

Застосування термодинамічних та статичних методів дозволяє розраховувати імовірність тієї або іншої конформації, їхнє число та значення ефективної довжини молекули (відстань між її кінцями).

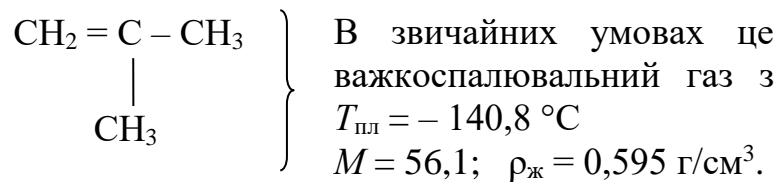
З вищевикладеного випливає застосовно до ВМС:

1) можна говорити лише про деяку середню довжину макромолекул λ , яка визначається, як середня відстань найбільш віддалених один від одного атомів різноманітних ланцюгів. Граничної довжини l молекула досягає лише в розгорненому вигляді і при дуже низьких температурах;

2) можна говорити лише про деяку середню форму макромолекул, як найбільш імовірну при даній температурі;

3) згорнені, конформовані глобули, закручені, зігнуті форми існування макромолекул ВМС передбачають можливість їхнього розпрямлення, а отже, – наявності у них пружних властивостей, зворотних деформацій. Багато які високополімери еластичні, тобто здатні відновлювати свою форму після зняття прикладених сил, що спричинили її зміну (гума, каучук та ін.). Еластичні властивості ВМС залежать від температури. Зі збільшенням температури гнучкість їх зростає, зі зменшенням – падає до крихкості.

Гнучкість ланцюга, крім того, залежить від числа полярних груп, щільності просторової сітки (матриці), причому з їхнім зростанням вона



зменшується. В еластичних полімерів потенційний бар'єр невеликий, це карболанцюгові ВМС. Еластичні властивості полімеру з часом (ΔU) зменшуються, а U_0 – навпаки, зростає. У таких типових гетероланцюгових представників, як полівінілацетат та інші, еластичні властивості взагалі відсутні.

$$U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (10.13)$$

де ΔU – термодинамічна гнучкість ланцюгів макромолекул; $U_{1,2}$ – енергія, що характеризує кінетичну гнучкість макромолекул.

Зі збільшенням U_0 зростає жорсткість молекул, відповідно зростає і потенційний бар'єр;

4) *здатність ланцюгових макромолекул до переміщення однієї відносно іншої, так звана внутрішня рухливість, додає їм ще одну цікаву властивість – пластичність*, тобто здатність матеріалу після нанесення деформації змінювати свою форму без її відновлення після зняття деформації. *Пластичність ВМС* досягається двома способами:

- підвищенням температури;
- добавкою пластифікаторів (відповідних розчинників).

При цьому відбувається заміна радикалів, що обумовлюють пружні властивості ВМС.

Оскільки еластичність і пластичність є чисто механічними властивостями, вони знайшли широке застосування в промисловості (формування, пресування, штампування та інші процеси).

10.5 Механічні властивості ВМС

Механічні властивості ВМС (еластичність і пластичність) значною мірою залежать від їхньої молекулярної маси. Встановлено, що зі збільшенням довжини молекулярного ланцюга полімеру (тобто зі збільшенням його молекулярної маси) підвищується його міцність, зростає еластичність, зменшується розчинність і збільшується в'язкість і температура плавлення.

Характер зміни властивостей полімеру залежно від його молекулярної маси добре ілюструється на прикладі ізобутилену:

Якщо полімеризувати 500 молекул ізобутилену ($M' = 25000$), отримаємо в'язку медоподібну масу з щільністю $\rho'' = 0,89 \text{ г/см}^3$, пластичну. Продовжуючи полімеризацію і довівши кількість ланок в ланцюгу до 1000 ($M'' = 50000$), отримаємо пластичну речовину, що розтікається по поверхні з

низькою механічною міцністю (в цих умовах ще не руйнується). Якщо досягнути $M''' = 200000$, продовжуючи процес, отримуємо міцне й еластичне сполучення поліізобутилен, що застосовується в промисловості.

Залежність еластичності від молекулярної маси M можна порівняти зі сталевим дротом товщиною 1 мм. Невеликий шматочок такого дроту пружний, а довгий – вже гнучкий. Аналогічно збільшення довжини молекул полімеру не змінює їхні поперечні розміри, в результаті відношення $l/d = m$ (коефіцієнт асиметрії) теоретично досягає кількох тисяч. Отже, зростає і еластичність полімеру, як це було показано на прикладі дроту. Слід помітити, що вплив молекулярної маси на механічні властивості ВМС можна розглядати лише в межах одного класу ВМС. Це пов'язано з тим, що механічні властивості ВМС залежать не тільки від молекулярної маси, але і від атомів і атомних груп, що входять в молекулу. Природні і особливо синтетичні полімери являють собою суміш молекул різної величини, тому їхня молекулярна маса визначається деяким середнім значенням. Якості полімеру залежать від складу фракцій, що входять в нього. Чим менше окремі фракції відрізняються за величиною M , тим краще матеріал. Тому

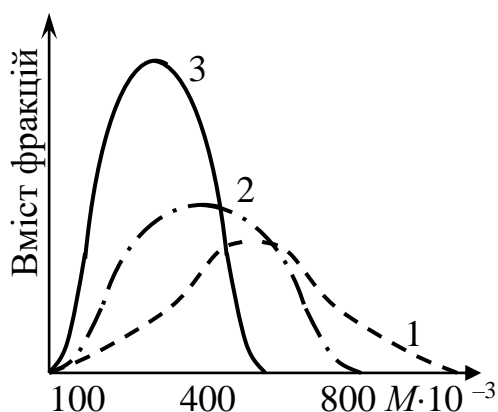


Рис. 10.4. Криві розподілу за молекулярною масою для різних видів каучуку: 1 – натуральний; 2 – поліхлорвініловий; 3 – бутадієн-стирольний.

завданням технологів є отримання ВМС з невеликими відхиленнями за M для складових фракцій (рис. 10.4).

З рис. 10.4 видно, що в натуральному каучуку основна частина молекул має молекулярну масу $M > 400 \cdot 10^3$. Для інших видів каучуку (криві 2, 3) M значно менше. Оскільки основні властивості полімерів залежать від довжини основного ланцюга (вона визначає молекулярну масу), то натуральний каучук краще. Сучасна промисловість випускає синтетичний каучук з кривими розподілу кращими, ніж у натурального каучуку, тобто з більшою молекулярною масою

основної частини молекул. Треба помітити, що полімери, які складаються тільки з атомів водню і вуглеводу, карболанцюгові, найбільш еластичні і володіють мінімальним потенційним бар'єром. Якщо в молекулах ланцюгів, крім цих атомів, є і атоми-замісники (Br^- , Cl^- , OH^- , NH_2 , COOH та ін.), їхній потенційний бар'єр вище, еластичні властивості слабкіше, а у деяких зразків взагалі відсутні.

Крім розподілу ВМС за складом основних молекулярних ланцюгів їх розрізняють за агрегатним станом. За пропозицією школи Каргіна розрізняють три фізичних стани полімерів:

- 1) склоподібні;

2) *високоеластичні*;

3) *в'язкотекучі*.

Всі ці стани відмінні за їхніми механічними властивостями.

1) *Склоподібні* – жорсткі полімери, навіть крихкі, здатні зазнавати механічної обробки: нітроцелюлоза, полістирол, поліхлорвініл та ін.

2) *Високоеластичні* – володіють значними пружними властивостями, здатні зворотно деформуватися на сотні процентів: гума, каучук, пластифіковані полімери.

3) *В'язкотекучі* – виявляють текучість при взаємодії зовнішніх сил (температура, тиск): різного роду низькомолекулярні синтетичні смоли.

Зі зміною температури в інтервалі 50 – 200 °С полімери можуть переходити з одного агрегатного стану в інший і з однієї групи в іншу.

10.6 Набухання і розчинення ВМС

ВМС володіють характеристиками, властивими як колоїдним системам, так і принципово новими властивостями (тиксотропія, еластичність, пластичність та ін.).

Однією з таких властивостей є *набухання* - мимовільний процес поглинання ВМС великих кількостей низькомолекулярних рідин, що супроводжується значним збільшенням початкового об'єму ВМС (для желатину – до 14-кратного збільшення). Молекули розчинника проникають в об'єм ВМС, утворюючи вперше гетерогенну систему, а потім, *при повному розчиненні ВМС*, – *істинний розчин*. Таке поетапне розчинення ВМС пояснюється низькими швидкостями самих макромолекул і великими їх, порівняно з молекулами розчинника, розмірами. Як розчинники виступають низькомолекулярні речовини: спирти, феноли, кислоти тощо, швидкості і розміри яких одного порядку. Отже, процес їхнього розчинення відбувається порівняно швидко, без утворення гетерогенної системи. Більш точно весь процес розчинення ВМС поділяють на стадії, які наочно ілюструються рис. 10.5.

Розрізняють набухання двох видів:

– *необмежене*;

– *обмежене*.

Необмежене – проходить через всі чотири стадії з утворенням гомогенного середовища – істинного розчину ВМС. Це каучук в бензолі, білок у воді тощо.

Обмежене – процес набухання (розчинення ВМС) зупиняється на другій або третій стадії, приклад: желатин у воді. Такий процес істотно залежить від температури. Так желатин при кімнатній температурі набухає обмежено, а при підвищеній – необмежено.

1	2	3	4
Ж ₁	Ж ₁	Ж ₂ → Ж ₁	Ж ₁ ↔ Ж ₂
Ж ₂	Ж ₁ → Ж ₂	Ж ₁ → Ж ₂	

Р и с . 10.5

1 с т а д і я – система гетерогенна, двофазна: низькомолекулярна рідина Ж₁ і ВМС Ж₂.

2 с т а д і я – набухання, виникають 2 рідкі фази: 1 – розчинник Ж₁ і 2 – розчин розчинника Ж₁ в ВМС – Ж₂.

3 с т а д і я – утворюється другий розчин – розчин ВМС в розчиннику Ж₁, тобто існують дві рідкі фази: 1 – розчин розчинника в ВМС і 2 – розчин ВМС в розчиннику.

4 с т а д і я – повне розчинення ВМС, утворюється гомогенна система Ж₁ ↔ Ж₂.

Як і для істинних розчинів в низькомолекулярних рідинах при їхньому взаємному розчиненні (правило Алексєєва), передбачають критичну температуру, при якій полімер набуває властивості необмежено набухати, тобто повністю розчинятися.

Якщо ланцюги ВМС зшиті містками (наприклад, сірчаними), що характерно для тривимірної ВМС, то вони обмежено набухають навіть при підвищених температурах. Наприклад, вулканізований каучук не розчиняється

повністю навіть при високих температурах. Це пояснюється тим, що молекули низькомолекулярної рідини, попадаючи в об'єм ВМС, проникають у проміжки між макромолекулами, розсовують їх, але не можуть розірвати зв'язуючі їх містки.

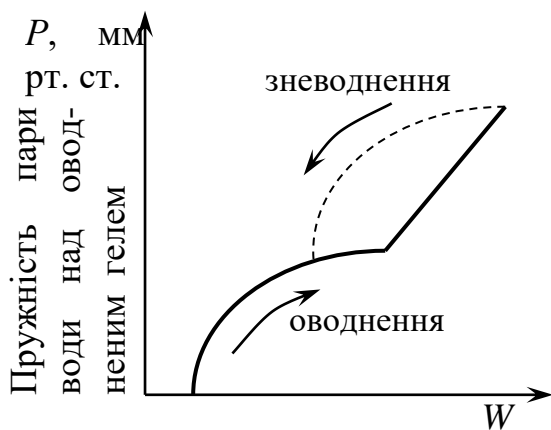
Полімери, у яких процес набухання не йде далі 2-ї стадії навіть при підвищенні температури, взяті як самостійні системи, називаються *драгли* (еластичні гелі).

Драгли – це насичений розчин низькомолекулярної рідини (Ж₁) у ВМС. Таким чином, в драглях безперервним середовищем (ґратами) є речовина полімеру, що розчиняється, а перервним, що розподіляється в ґратах, – молекули розчинника. Така будова драглів обумовлює наявність в них зв'язаної гідратційної води (на відміну від незв'язаної – капілярної). Зв'язана вода є не тільки в драглях, які не розчиняються навіть при високих температурах, але і в обмежено-набухаючій ВМС. Наприклад, в желатині зв'язана вода в 2 рази перевищує масу сухої речовини, в агар-агарі – в 4 рази. Щільність зв'язаної води у ВМС $\rho = 2 \text{ г/см}^3$, а діелектрична постійна ϵ не 81, а $\epsilon = 2,2$. Все це істотно змінює її властивості порівняно із звичайною водою. Особливою властивістю зв'язаної води є її дуже слаба рухливість, що зумовлено її напівтвердим станом, звідси і здатність білкових драглів зберігати форму. Наприклад, медуза має 1 % сухої речовини і 99 % води і

зберігає форму та існує.

Наявність пов'язаної води в живих організмах, у тому числі рослинних, позначається на їхньому існуванні. У молодих організмів її більше, у міру старіння – все менше. Образно кажучи, процес старіння може бути такий, що простежується за зменшенням кількості зв'язаної води в тканинах живих організмів. З ґрунту рослини тільки тоді засвоюють зв'язану воду, коли в умовах жаркої погоди вона переходить у вільну, тобто в звичайну. Наприклад, в свіжоспеченому хлібі – 83 % зв'язаної, води, а через 5 діб – всього 67 %. Безповоротно йде процес старіння (черствіння) з втратою зв'язаної води.

Іншою, не менш цікавою властивістю, що виявляється у так званих ксерогелях, тобто нееластичних гелях, є *оводнення*, тобто процес поглинання великої кількості води такою ВМС, як силікагелем, пористими кремнієвими сполуками, пемзою, туфом, деревним вугіллям, а також речовиною типу



Р и с . 10.6. Ступінь оводнення та зневоднення

міпору, що застосовується як теплоізолятор у холодильниках. Всі ці речовини поглинають великі кількості води, не змінюючи свого об'єму.

Процеси обводнення характеризуються цікавим уявленням, що отримало назву *гістерезису оводнення і зневоднення* (рис 10.6).

Вони полягають у тому, що при однакових умовах два однакових процеси відбуваються не по одній і тій же кривій, а утворюють на графіку "петлю", яка і називається петлею гістерезису зневоднення.

10.7 Міра і швидкість набухання

Мірою набухання (α) називається та кількість рідини в грамах, яка поглинається на даній стадії набухання при даній температурі одним грамом ВМС:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (10.14)$$

де m_2 – маса ВМС після набухання, г; m_1 – маса ВМС до набухання, г.

При обмеженому набуханні α розраховують на граничне набухання при даній температурі.

Про міру набухання можна судити і за об'ємом ВМС до та після набухання. У цьому випадку:

$$\alpha = \frac{V_2 - V_1}{V_1}. \quad (10.15)$$

При цьому потрібно враховувати, що набухання практично у всіх випадках супроводиться стисненням системи, тобто об'єм набряклої ВМС (V_2) завжди менше, ніж сумарний об'єм ВМС (V_1) і поглиненої рідини (V_0), тобто $V_2 < V_1 + V_0$. Тому надійніше дослідити набухання за масою полімеру.

Поняття швидкості набухання застосовано до обмеженої концентрації ВМС і визначається зміною об'єму ВМС у часі: тобто $V = f(\tau)$ при постійній температурі. За зміною об'єму ВМС, що набухають, стежать спеціальним приладом – дилатометром. У часі швидкість набухання описується кінетичним рівнянням реакції першого порядку:

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{K}{\delta}(V_\infty - V_\tau), \quad (10.16)$$

де K – константа швидкості набухання, залежить від природи ВМС і розчинника; δ – початкова товщина шару ВМС; τ – час набухання; V_∞ – граничний об'єм набряклого полімеру за час τ при даній температурі; V_τ – об'єм набухаючого полімеру в даний момент часу.

Інтегрування цього рівняння дає кінетичне рівняння набухання:

$$K = \frac{\delta}{\tau} \ln \frac{V_\infty - V_\tau}{V_\infty - V_0}. \quad (10.17)$$

Рівняння отримано таким чином:

$$\frac{dV}{V_\infty - V_\tau} = \frac{K}{\delta} d\tau \text{ або } \ln(V_\infty - V_\tau) = \frac{K\tau}{\delta} + A.$$

При $\tau = 0$ $A = \ln(V_\infty - V_0)$, тобто $\ln(V_\infty - V_\tau) = \frac{K\tau}{\delta} + \ln(V_\infty - V_0)$ – пряма лінія

у координатах $\ln(V_\infty - V_0) = f(\tau)$, $\text{tg}\alpha = \frac{K}{\delta}$, відрізок $A = \ln(V_\infty - V_0)$ (рис. 10.7).

Таким чином легко визначається константа набухання K для даного полімеру, а процес набухання подібний реакціям 1-го порядку.

Швидкість набухання (w_H) може бути визначена за експериментальними даними $V_\infty - V_\tau = f(\tau)$ графічним шляхом (рис. 10.8).

Швидкість набухання 1-го полімеру

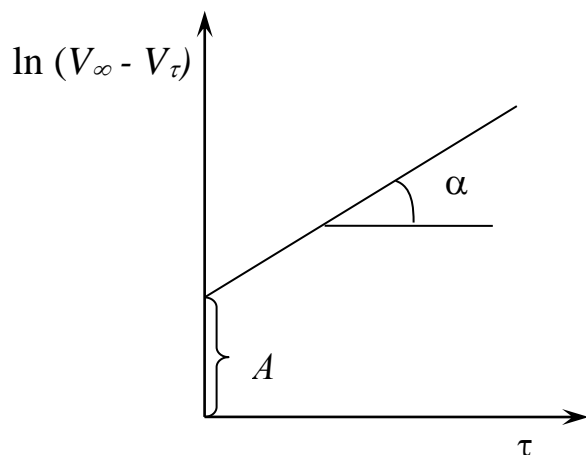
$$w_1 = \text{tg}\alpha_1 = \frac{(V_\infty - V'_{\tau_1}) - (V_\infty - V'_{\tau_2})}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{V'_{\tau_2} - V'_{\tau_1}}{\Delta\tau}$$

менше, ніж швидкість набухання 2-го полімеру

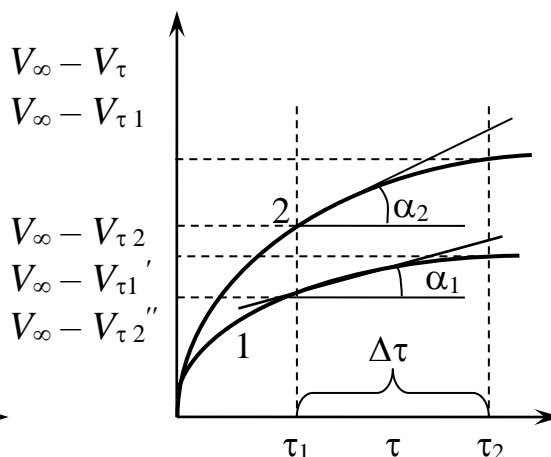
$$w_2 = \text{tg}\alpha_2 = \frac{(V_\infty - V_{\tau_1}) - (V_\infty - V_{\tau_2})}{\Delta\tau} = \frac{V_{\tau_2} - V_{\tau_1}}{\Delta\tau},$$

оскільки $\text{tg } \alpha_2 > \text{tg } \alpha_1$.

З рис 10.8 видно, що w_H залежить від роду ВМС і розчинника. ВМС набухає вибірково, тобто добре в одному розчині і погано в іншому.



Р и с . 10.7



Р и с . 10.8

1 і 2 - криві набухання для двох різних полімерів

Наприклад, желатин у воді набухає добре, а в спирті і бензині взагалі не набухає.

На процес набухання впливають такі чинники:

1) температура – завжди однозначно, зі збільшенням температури w_H зростає, але міра граничного набухання (α) знижується;

2) тиск – однозначно, зі збільшенням тиску w_H зростає (пункти 1 і 2), що добре узгоджується з правилом Ле-Шательє;

3) рН середовища – встановлено, що можна підібрати рН середовища, в якому w_H буде найбільша;

4) присутність сторонніх іонів відповідних солей: аніони значно прискорюють набухання, катіони впливають слабкіше.

У міру їхнього впливу на w_H їх розташовують у ЛІОТРОПНІ РЯДИ:

роданід > іодид > ... > хлорат. Роданід повністю розчиняє полімери.

хлорид > ацетат > ... > сульфат — ряд стримуючих набухання іонів.

Наприклад, целюлоза в присутності іонів зовсім не набухає;

5) міра подрібнювання полімеру посилює процес;

6) істотним є вік полімеру, свіжоотримана ВМС набухає краще з більшою швидкістю w_H .

Набухання – екзотермічний процес. Теплота, яка при цьому виділяється, називається теплотою набухання. Встановлена ідентичність процесу набухання зі звичайним розчиненням, тобто здебільшого значення теплоти взаємного розчинення низькомолекулярних рідин того ж порядку, що і теплоти набухання Q_H . Якщо підвищувати температуру, Q_H зменшується відповідно з принципом Ле-Шательє.

10.8 Термодинаміка розчинення високомолекулярних речовин

Цим часом розчинення високомолекулярних речовин (ВМР) слід розглядати як процес, аналогічний змішуванню двох рідин. При цьому враховують як енергетичну взаємодію між молекулами речовини, що розчиняється, і розчинника, так і дію ентропійного чинника, що обумовлює рівномірний розподіл молекул розчинної речовини в розчину.

Аналогія між розчиненням ВМР і змішуванням двох рідин не є формальною, а відповідає самій сутності явища. Так, обмежене набухання ВМР відповідає процесу обмеженого змішування, а необмежене набухання переходить в розчинення у випадку необмеженого змішування.

Відомо, що мимовільне розчинення ВМР, як і всякої іншої речовини, при $P = \text{const}$ повинно супроводитися зменшенням енергії Гіббса (вільної енергії при постійному тиску ΔG). Згідно з другим законом термодинаміки

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (10.18)$$

Якщо система не змінює свого об'єму, як це з відомим наближенням має місце при розчиненні, рівняння (10.18) можна замінити рівнянням

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (10.19)$$

де F – енергія Гельмгольца (вільна енергія при постійному об'ємі).

Для спонтанного полімеру повинна дотримуватися умова $\Delta G < 0$, $\Delta F < 0$, тобто енергії Гіббса і Гельмгольца повинні мати негативні значення. Як впливає з наведених рівнянь (10.18) та (10.19), це може мати місце в двох випадках.

1. При умові $\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$, яка дотримується, якщо при розчиненні виділяється тепло, оскільки зміна ентропії (або внутрішньої енергії) дорівнює інтегральній теплоті розчинення із зворотним знаком. Ця умова часто зустрічається в практиці розчинення полярних ВМР в полярних розчинниках, що супроводиться значним тепловим ефектом. Це пов'язано з тим, що кількість енергії, що виділялася при сольватації макромолекул, більше кількості енергії, необхідної для розриву зв'язків, як між молекулами речовини, що розчиняється, так і між молекулами розчинника.

2. При умові $\Delta S < 0$, яка завжди спостерігається в практиці розчинення, оскільки ентропія змішування завжди позитивна. Ентропія змішування ВМР з розчинником, розрахована на вагову частку речовини, лежить між ентропією розчинення низькомолекулярних речовин (НР) та типових колоїдних систем. Тому відносна роль ентропійного члена при розчиненні ВМР менша, ніж при розчиненні НР, і відповідно енергетичний чинник (сольватація) має більше значення. З іншого боку, оскільки у випадку, що розглядається, ентропійний член не дорівнює нулю, а може приймати порівняно великі значення, деякі полімери здатні розчинятися не з виділенням тепла, тобто при $\Delta H > 0$ або $\Delta U > 0$. Це пов'язано з тим, що в подібних випадках $T\Delta S > \Delta H$ (або $T\Delta S > \Delta U$) і, отже, ΔG (або ΔF) менше 0.

Як встановлено дослідженнями розчинення ВМР з ланцюговими

молекулами для полімерів з жорсткими молекулами у міру підвищення молекулярної маси полімеру величина ентропійного члена $T\Delta S$ в рівняннях (10.18) і (10.19) буде необмежено меншати і визначального значення набуває енергетичний член ΔH або ΔU . При розчиненні гнучких ланцюгових молекул в низькомолекулярних рідинах, як показали дослідження останніх років, ентропія змішування звичайно значно перевищує ідеальну ентропію змішування, при чому тим більше, чим вище молекулярна маса полімеру. Інакше можна сказати, що *полімери з гнучкими молекулами поведуться так, якби вони володіли ідеальною ентропією змішування, але меншою молекулярною масою при тій же ваговій кількості*. Згідно зі статистичною фізикою збільшення ентропії при розчиненні ВМР пояснюється тим, що в розчині макромолекули можуть бути розповсюджені різним чином, так що кожна макромолекула може здійснювати велике число конформацій, в нерозчиненому полімері ланцюгові молекули заважають одна одній і кількість конформацій обмежена. У гранично розчиненому розчині, коли макромолекули виявляються далеко одна від одної, вони можуть приймати практично будь-які конформації. Інакше кажучи, термодинамічна імовірність стану макромолекул в малов'яз-кому розчині більше, ніж в початковому високополімері.

Як відомо, імовірність w пов'язана з ентропією S рівнянням Больцмана

$$S = K \ln w, \quad (10.20)$$

де K – константа Больцмана.

Якщо визначити термодинамічну імовірність стану макромолекул до розчинення через w_H , після розчинення через w_K , то зміна ентропії при переході речовини в розчин

$$\Delta S = S_K - S_H = K \ln w_K - K \ln w_H = K \ln \left(\frac{w_K}{w_H} \right). \quad (10.21)$$

Оскільки w_K завжди більше w_H , то $\Delta S > 0$ завжди. Рівняння (10.21) показує, що зі збільшенням w внаслідок розчинення завжди збільшується ентропія системи.

Звідси випливає, що *ВМР з гнучкими макромолекулами завжди краще розчиняються, ніж ВМР з жорсткими молекулами, оскільки перші можуть розташовуватися в розчині*. Крім того, потрібно пам'ятати, що у жорстких макромолекул, звичайно орієнтованих паралельно, енергія взаємодії між окремими молекулами дуже велика, і відірвати такі ланцюги один від одного важко. Тому і існує вельми обмежена кількість розчинників для ВМР з жорсткими ланцюгами (целюлоза, полівінілхлорид, поліамід).

З точки зору термодинаміки для розчинення істотна одна умова: зменшення термодинамічного потенціалу системи.

При підвищенні температури T значення ΔS стає все більшим, у результаті для кожної ВМР і розчинника існує температура $T_{кр}$, вище за яку спостерігається їх змішування в будь-яких пропорціях. Ця температура називається критичною.

Практично у всіх випадках досягнути $T_{кр}$ не вдається через низьку

температуру деструкції ВМР. Критичну температуру змішання легко знайти з такого відношення:

$$\Delta H - T_{\text{кр}} \Delta S = 0,$$

звідки

$$T_{\text{кр}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}, \quad (10.22)$$

де ΔH і ΔS – зміна ентальпії і ентальпії при розчиненні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дисперсні системи і поверхневі явища. Колоїдна хімія. Навчальний посібник. /Г.Г.Михайленко, Д.В.Миронов. – Одеса.:– “Екологія”. – 2005.– 168 с.
2. Писаренко А. П., Поспелова К. А., Яковлев А. Г. Курс коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1964. – 246 с.
3. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1964. – 574 с.
4. Пасынский А. Г. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1968. – 232 с.
5. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.
6. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
7. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1982. – 352 с.
8. Абрамзон А. А., Боброва Л. Е., Зайченко Л. П. и др. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник. – Л.: Химия, 1984.– 392 с.
9. Захарченко В. Н. Коллоидная химия. Учебник для медико-биологических спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1989. – 238 с.
10. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976.