

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В.Г. КОРОЛЕНКА**

Кафедра хімії та методики викладання хімії

**Н.М. Ніжніченко
В.І. Магда**

КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Навчальний посібник для студентів природничого факультету, які навчаються за освітньо-професійною програмою підготовки бакалавра у напрямі 0101 Педагогічна освіта за спеціальністю 7.010103 Педагогіка і методика середньої освіти. Хімія.

УДК 544.77 (075)

Рекомендовано до друку Вченою радою Полтавського
державного педагогічного університету
імені В.Г. Короленка.

Протокол № 6 від 27 лютого 2007 року

Автори:

Н.М. Ніжніченко, старший викладач кафедри хімії та методики викладання
хімії ПДПУ імені В.Г. Короленка

В.І. Магда, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та методики
викладання хімії ПДПУ імені В.Г. Короленка

Рецензенти:

кандидат хімічних наук, доцент Іващенко О.Д. (Полтавський університет
споживчої кооперації України, завідувач кафедри хімії)

кандидат хімічних наук, доцент Шинкаренко В.І. (Полтавський державний
педагогічний університет імені В.Г. Короленка, доцент кафедри хімії та
методики викладання хімії)

Ніжніченко Н.М., Магда В.І. Колоїдна хімія: Навчальний посібник. –
Полтава, 2007. – 219 с.

Навчальний посібник включає в себе основні нормативні документи, конспект лекцій та лабораторний практикум з колоїдної хімії, розробку лабораторно-практичних занять за технологією модульно-рейтингового навчання, завдання для самостійної роботи. Призначений для студентів природничого факультету, що навчаються за спеціальністю 7.010103 „Педагогіка і методика середньої освіти. Хімія”, спеціалізація біологія, основи інформатики

© Н.М. Ніжніченко, В.І. Магда

© Кафедра хімії та методики
викладання хімії ПДПУ імені В.Г.
Короленка

ВІД АВТОРІВ

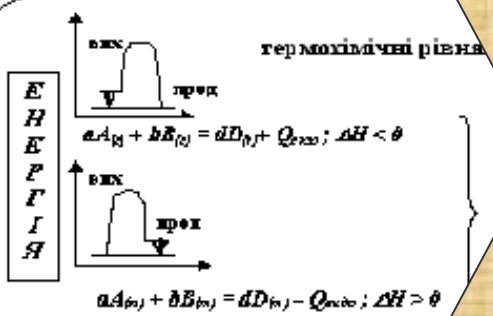
Курс колоїдної хімії – один із профільюючих у підготовці учителя хімії. Завданням його є ознайомлення з теоретичними положеннями сучасної колоїдної хімії, історією даної науки, ученими, які зробили значний внесок у її розвиток.

Навчальний посібник призначений для студентів природничого факультету, які навчаються за освітньо-професійною програмою підготовки бакалавра у напрямі 0101 Педагогічна освіта за спеціальністю 7.010103 „Педагогіка і методика середньої освіти. Хімія”. Посібник містить програму курсу, тексти лекцій, лабораторний практикум, список рекомендованої літератури. Викладання колоїдної хімії на кафедрі хімії та методики викладання хімії ПДПУ імені В.Г. Короленка здійснюється за технологією модульно-рейтингового навчання. У даному посібнику авторами за основу взято один із варіантів технології модульно-рейтингового навчання, розроблений Н.І. Шиян (1998). До посібника включено положення про технологію модульно-рейтингового навчання, модульну програму курсу колоїдної хімії та авторську розробку змісту лабораторно-практичних занять. У процесі вивчення курсу велика увага приділяється самостійній роботі, тому в посібнику студентам запропоновані задачі для самостійного розв'язування та запитання для самоконтролю.

Виконання усіх видів робіт при вивченні курсу колоїдної хімії забезпечить набуття студентами міцних знань, умінь і навичок, необхідних для успішного викладання хімії у загальноосвітніх навчальних закладах.

ЕНТАЛЬПІЯ (ΔH , кДж/моль)

Програми педагогічних університетів



$aA_{(g)} + bB_{(g)} = cD_{(g)} + Q_{exot}$; $\Delta H < 0$

$aA_{(g)} + bB_{(g)} = cD_{(g)} - Q_{endot}$; $\Delta H > 0$

$p = 1,03 \cdot 10^5$ Па
 $T = 298$ К

$A_{(g)} + B_{(g)} = AB_{(g)} \pm Q; \pm H$

прості $\Delta H = 0$ виміряно

$\Delta_r H^0 = \sum \nu_2 \Delta_f H^0_{T(прод)} - \sum \nu_1 \Delta_f H^0_{T(реактив)}$



H, G, S
термодинамічні функції

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ΔG кДж/моль)

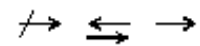
Якщо **ΔG**

$> = <$

0

! А проста $\Delta_r G^0_{298} = 0$

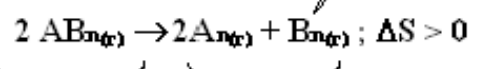
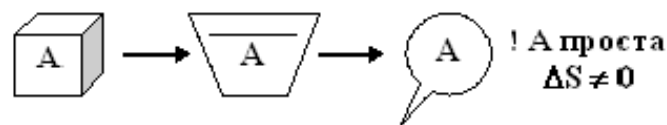
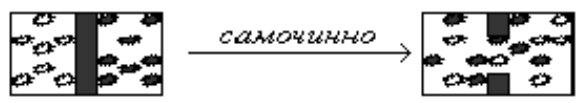
, то реакція



- 1. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ при будь-яких $\Delta S < 0$
- 2. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ при високих T
- 3. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ при низьких T

$\Delta_r G^0 = \sum \nu_2 \Delta_f G^0_{продуктів} - \sum \nu_1 \Delta_f G^0_{реактивів}$

ЕНЕРГІЯ ГІБСА



2 моль 3 моль

$\Delta_r S^0 = \sum \nu_2 S^0_{продукт} - \sum \nu_1 S^0_{реактивів}$

ЕНТРОПІЯ (ΔS , Дж/моль К)

КОЛОЇДНА ХІМІЯ

навчальна програма

Програма курсу колоїдної хімії для студентів природничого факультету, які навчаються за освітньо-професійною програмою підготовки бакалавра у напрямі 0101 Педагогічна освіта за спеціальністю 7.010103 Педагогіка і методика середньої освіти. Хімія.

Рекомендовано Вченою радою Полтавського державного педагогічного університету імені В.Г. Короленка
протокол № 6 від 27 лютого 2007 року

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

Колоїдна хімія має велике практичне значення у різних галузях промисловості та сільського господарства, біології та медицині, геології та геофізиці, побуті, тому знаходження колоїдно-хімічних закономірностей є природним і найбільш загальним шляхом пізнання фізико-хімічних процесів, що відбуваються в оточуючому нас світі. Окрім того, у колоїдній хімії останніми роками сформувалися нові перспективні напрямки, які мають велике практичне значення: самоорганізація у колоїдних системах; будова і властивості наночастинок і колоїдних систем, що містять такі частинки – кластерів; хімічні і фізичні процеси в мікроемульсійних системах.

Курс колоїдної хімії є невід'ємною частиною фахової підготовки майбутнього учителя хімії. Він необхідний для кваліфікованого викладу фактичного матеріалу, який передбачений програмою загальноосвітнього навчального закладу, особливо в умовах профілізації старшої школи. Розуміння закономірностей колоїдної хімії сприяє більш повному розумінню єдності матеріального світу, фізіологічних змін у живих об'єктах; створює умови для реалізації міжпредметних зв'язків хімії та біології. Знання у галузі колоїдної хімії допомагають майбутньому учителеві більш повно використовувати можливості позакласної роботи з предмету.

Курс колоїдної хімії має на меті озброїти майбутнього учителя практичними вміннями і навичками роботи з лабораторним обладнанням, посудом, навчити здійснювати кількісні розрахунки на основі експериментальних даних, графічно обробляти одержані результати, розв'язувати задачі.

Зміст лекційного курсу становлять питання, присвячені властивостям колоїдно-дисперсних систем, їх стійкості, поверхневим явищам, розчинам високомолекулярних сполук, міцелярним системам та основним представникам дисперсних систем. Зважаючи на особливо велике значення колоїдної хімії для вирішення найважливіших проблем ХХІ століття – захисту навколишнього середовища від забруднень і одержання прісної води – до курсу включено тему „Колоїдно-хімічні основи охорони природного середовища”.

Паралельно з лекційним курсом здійснюються лабораторно-практичні заняття, на яких студенти розглядають найбільш важливі питання курсу, виконують лабораторні роботи, розв'язують розрахункові задачі.

ОРІЄНТОВНИЙ РОЗПОДІЛ ЛЕКЦІЙНИХ ГОДИН ТА САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

№ п/п	Тема	Кількість годин	
		лекцій	самостійна робота
1	2	3	4
1.	Колоїдний стан речовини	2	2
2.	Одержання і очистка колоїдних систем	2	2
3.	Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем	2	2
4.	Оптичні властивості дисперсних систем	2	6
5.	Електричні властивості колоїдно-дисперсних систем	2	4
6.	Стійкість дисперсних систем	2	2

1	2	3	4
7.	Поверхневі явища	2	4
8.	Розчини високомолекулярних сполук (ВМС)	2	6
9.	Міцелярні системи	2	4
10.	Гелі (драглі)	2	4
11.	Суспензії та емульсії	2	3
12.	Піни	2	3
13.	Аерозолі	2	4
14.	Колоїдно-хімічні основи охорони природного середовища	2	6
Всього		28	52

ЛЕКЦІЙНИЙ КУРС

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Колоїдний стан речовини. Провідна роль поверхневих явищ. Специфіка властивостей колоїдно-дисперсних систем (КДС). Класифікація дисперсних систем за дисперсністю, агрегатним станом, структурою та міжфазною взаємодією. Суспензії і молекулярні колоїди. Історичний розвиток колоїдної хімії. Роль колоїдно-хімічних процесів у біології та хімічній технології.

2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ КОЛОЇДНО-ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Дисперсійні методи одержання колоїдно-дисперсних систем. Будова колоїдного млина. Ультразвукові та електричні методи диспергування. Конденсаційні методи одержання КДС. Фізична конденсація – конденсація з парів та заміна розчинника. Хімічна конденсація. Метод пептизації. Безпосередня та опосередкована пептизація. Методи очищення КДС. Діаліз та електродіаліз. Роботи Т. Грема. Ультрафільтрація.

3. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

Тепловий рух молекул і броунівський рух. Значення теорії броунівського руху для розвитку науки. Статистична теорія броунівського руху Ейнштейна – Смолуховського. Роботи Сведберга, Зеддіга, Перрена. Осмос. Осмотичний тиск колоїдних розчинів. Дифузія. Зв'язок коефіцієнта дифузії з радіусом колоїдної частинки. Седиментаційно-дифузна рівновага колоїдних часточок. Методи седиментаційного аналізу. Седиментометри Вігнера і Фігуровського. Ультрацентрифуга та її застосування в дисперсійному аналізі. Мембранна рівновага. Рівняння Доннана.

4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Розсіювання світла колоїдно-дисперсними системами. Ефект Фарадея – Тіндалля. Рівняння Релея. Залежність інтенсивності світлорозсіювання від різних параметрів колоїдної системи. Адсорбція світла. Забарвлення колоїдних розчинів. Оптичні методи дослідження колоїдних систем. Нефелометрія, ультрамікроскопія, електронна мікроскопія.

5. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Електрокінетичні явища – електрофорез і електроосмос, потенціал і струм течії, потенціал і струм седиментації. Роботи Ф.Ф. Рейсса. Подвійний електричний шар. Теорії подвійного електричного шару. Електрокінетичний потенціал. Розрахунок дзета-потенціалу. Будова колоїдної часточки (міцели).

6. СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Основні положення теорії стійкості колоїдно-дисперсних систем. Кінетична і агрегативна стійкість колоїдних систем (роботи М.Пескова). Коагуляція. Термодинамічні і кінетичні фактори стійкості дисперсних систем. Коагуляція КДС електролітами. Правило значності. Виключення з правила Шульце-Гарді. Ліотропні ряди. Кінетика швидкої коагуляції. Теорія Смолуховського. Теорія стійкості гідрофобних колоїдів ДЛФО. Кінетика повільної коагуляції. Теорія Фукса. Захист колоїдів від коагуляції. Коагуляція сумішшю електролітів. Взаємна коагуляція колоїдних розчинів. Колоїди ґрунтів.

7. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Поверхнева енергія. Поверхневий натяг як найважливіша молекулярна константа (при $T = \text{const}$), що характеризує полярність рідини. Міжфазний натяг. Правило Антонова. Змочування. Випадки змочування та незмочування твердого тіла рідиною. Рівноважний крайовий кут як міра змочування. Робота когезії. Робота адгезії. Необмежене розтікання. Повне незмочування. Флотація. Основні види флотації – пінна, масляна і плівкова. Капілярний тиск.

8. РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК (ВМС)

Загальна характеристика і властивості високомолекулярних сполук. Класифікація високомолекулярних сполук. Будова макромолекул, їх властивості.

Методи одержання ВМС. Характеристика розчинів ВМС у зв'язку з їх будовою і проблемою стійкості. Набухання і розчинення ВМС. Ступінь набухання. Обмежене і необмежене набухання. Термодинамічні властивості розчинів ВМС. Визначення відносної молекулярної маси полімерів. В'язкість розчинів високомолекулярних сполук. Розчини високомолекулярних електролітів. Білки як електроліти. Ізоелектрична точка. Вплив рН середовища на форму макромолекул білка. Денатурація, висолювання, коацервація.

9. МІЦЕЛЯРНІ СИСТЕМИ

Міцелоутворення. Дифільність молекул поверхнево-активних речовин. Міцели поверхнево-активних речовин у водних розчинах. Будова міцел. Міцелоутворення в неводних середовищах. Сучасні аспекти використання міцел.

10. ГЕЛІ (ДРАГЛІ)

Класифікація гелів – ксерогелі, ліогелі, коагелі, псевдогелі. Методи одержання. Желатинування. Структурно-механічні властивості. Набухання, оводнення і висихання гелів. Явища тіксотропії і синерезису. Дифузія і електропровідність. Хімічні реакції в гелях.

11. ЕМУЛЬСІЇ ТА СУСПЕНЗІЇ

Класифікація емульсій та суспензій. Методи одержання емульсій та суспензій (дисперсійні та конденсаційні). Властивості суспензій та емульсій. Агрегативна та кінетична стійкість. Обернення емульсій. Емульгатори. Існування емульсій та суспензій. Способи руйнування суспензій та емульсій. Застосування емульсій та суспензій.

12. ПІНИ

Загальна характеристика пін. Рідкі піни. Дисперсійні та конденсаційні методи одержання пін. Кратність, кінетична стійкість, дисперсність пін. Руйнування пін. Пінна флотація. Тверді піни. Практичне значення пін.

13. АЕРОЗОЛІ

Загальна характеристика та значення аерозолів. Класифікація: тумани, дим, пил. Методи одержання аерозолів. Молекулярно-кінетичні, оптичні та електричні властивості аерозолів. Коагуляція аерозолів. Практичне значення аерозолів. Проблеми захисту атмосфери від забруднення аерозолями.

14. КОЛОЇДНО - ХІМІЧНІ ОСНОВИ ОХОРОНИ ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА

Спонтанне і примусове руйнування дисперсій. Механічні методи руйнування дисперсій. Застосування гетерокоагуляції для розділення дисперсій. Мікрофлотація і фільтрування. Застосування коагулянтів і флокулянтів. Електрофільтрація. Зворотний осмос і динамічні мембрани.

ОРІЄНТОВНИЙ РОЗПОДІЛ ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧНИХ ГОДИН

№ п/п	Тема	Кількість годин
1.	Загальна характеристика КДС. Одержання і очистка колоїдних систем	4
2.	Молекулярно-кінетичні і оптичні властивості КДС	4
3.	Електричні властивості колоїдно-дисперсних систем	4
4.	Стійкість і коагуляція ліофобних золів. Поверхневі явища	4
5.	Високомолекулярні сполуки і міцелярні системи	4
6.	Гелі, суспензії, емульсії, піни	4
7.	Аерозолі. Колоїдно-хімічні основи охорони природного середовища	4
Всього		28

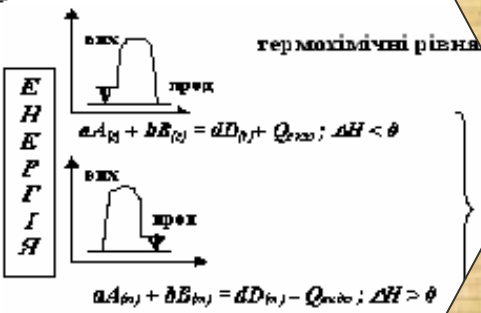
ОРІЄНТОВНИЙ ПЕРЕЛІК ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

№ п/п	Тема	Кількість годин
1.	Виготовлення золів йодиду срібла, берлінської блакиті, гідроксиду заліза(III).	2
2.	Виготовлення золів методом заміни розчинника (золь каніфолі, золь сірки).	2
3.	Виготовлення золю гідроксиду алюмінію методом пептизації.	2
4.	Спостереження ефекту Фарадея-Тіндаля.	2
5.	Визначення концентрації колоїдів за допомогою нефелометра.	2
6.	Визначення порогу коагуляції золів гідроксиду заліза(III) і берлінської блакиті.	2
7.	Захисна дія желатини.	2
8.	В'язкість колоїдних розчинів.	2
9.	Дослідження швидкості набування желатини.	2
10.	Виготовлення і дослідження емульсії бензолу у воді.	2
11.	Виготовлення і дослідження емульсій типу М/В та В/М.	2
12.	Тіксотропні властивості емульсій.	2
13.	Дослідження стійкості піни.	2
14.	Колоїдно-хімічні основи охорони природного середовища.	2

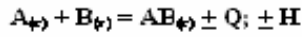
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Аэрозоли: Метод. посіб./ Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г.Короленка; В.І.Магда та ін. – Полтава, 1998. – 26 с.
2. Бalezин С.А., Ерофеев Е.Е., Подобaeв Н.И. Основы физической и коллоидной химии: Учеб. пособ. для студ. биол.-хим. фак. пед. ин-тов – М.: Просвещение, 1975. – 398 с.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
4. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хімія: Підруч. для природ. фак. пед. ін-тів. – К.: Вища шк., 1971. – 284 с.
5. Климов И.И. Сборник вопросов и задач по физической и коллоидной химии: Учеб. пособ./ И.И.Климов, А.И.Филько. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Просвещение, 1983. – 176 с.
6. Колоїдна хімія з основами фізичних хімії високомолекулярних сполук: Підручник/ І.О.Усков, Б.В.Єременко, С.С.Пельшенко, В.В.Нижчик. – К.: Вища шк., 1995. – 142 с.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/ Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
8. Миттел К. Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии. – М.: Мир, 1980. – 598 с.
9. Овчаренко Ф.Д. Світ непомічених гігантів (колоїди)/ Ф.Д.Овчаренко, О.Л.Алексєєв. – К.: Рад. шк., 1981. – 102 с.
10. Пасынский А.Г. Коллоидная химия/ Ред. Каргин В.А. – М.: Высш. шк., 1963. – 297 с.
11. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии: Для нехим. спец. вузов. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 1969. – 248 с.
12. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. химич. и биолог. спец. пед. ин-тов/ Д.П. Добычин, Л.И. Каданер, В.В. Серпинский и др. – М.: Просвещение, 1986. – 463 с.
13. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учеб. для студ. химич. фак. ун-тов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
14. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления дисперсные системы. Учебник для вузов. – 2-е изд., перер. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
15. Фукс А.А. Механика аэрозолей. – М.: Изд-во АН СССР, 1985. – 352 с.

ЕНТАЛЬПІЯ (ΔH , кДж/моль)



$p = 1,03 \cdot 10^5 \text{ Па}$
 $T = 298 \text{ К}$



прості $\Delta H = 0$ виміря

$\Delta_r H^0 = \sum \nu_i \Delta_f H^0_{T(\text{продукт})} - \sum \nu_j \Delta_f H^0_{T(\text{реагент})}$

Тексти лекцій



H, G, S
 термодинамічні
 функції

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ΔG кДж/моль)

Якщо

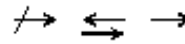
ΔG

$> = <$

0

! А проста $\Delta G^0_{298} = 0$

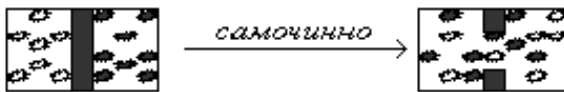
, то реакція



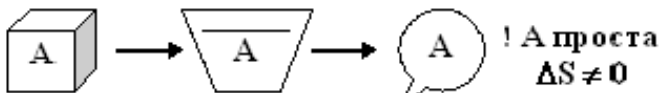
- $\Delta H > 0, \Delta H = T\Delta S$ 1. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ при будь-яких t
- $\Delta S < 0$ 2. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ при високих t
- 3. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ при низьких t

$\Delta G^0 = \sum \nu_i \Delta G^0_{\text{продукт}} - \sum \nu_j \Delta G^0_{\text{реагент}}$

ЕНЕРГІЯ ГІБСА



Збільшення хаосу ($\Delta S > 0$)



2 МОЛЬ 3 МОЛЬ

$\Delta_r S^0 = \sum \nu_i S^0_{\text{продукт}} - \sum \nu_j S^0_{\text{реагент}}$

ЕНТРОПІЯ (ΔS , Дж/моль К)

Лекція 1. Колоїдний стан речовини

План

1. Специфіка властивостей дисперсних систем
2. Класифікація дисперсних систем
3. Історичний огляд

1. Специфіка властивостей дисперсних систем

Сучасна колоїдна хімія – вчення про високоподрібнений стан речовини – з повним правом може бути названа наукою про колоїди і поверхні. Основною колоїдно-хімічною характеристикою є дисперсність, тобто розсіяність (роздробленість) речовини. Звичайно, у широкому розумінні дисперсність на молекулярному, атомному, ядерному рівні і т.д. характерна для будь-якої речовини і являє собою зернистість матерії. У колоїдній хімії поняття дисперсності поширюється на широку область розмірів тіл: від дещо більших, ніж прості молекули, до видимих неозброєним оком, тобто від 10^{-9} до 10^{-4} м.

Ця область охоплює колоїдний стан, у якому не тільки можуть перебувати, але звичайно й існують усі реальні тіла. Тому варто говорити про колоїдний стан як про загальний особливий стан матерії. Головна риса цього особливого стану – провідна роль поверхневих явищ. Дійсно, подрібнюючи будь-яке тверде тіло, ми безупинно збільшуємо його сумарну поверхню, зберігаючи незмінними сумарний об'єм і масу. Таким чином, із ростом дисперсності збільшується і питома поверхня, віднесена до одиниці маси:

$$s_0 = \frac{S}{m} \quad (1.1)$$

У колоїдній області вона досягає дуже великих значень – сотень $\text{м}^2/\text{г}$.

Висока дисперсність і величезна поверхня характерні не тільки для безлічі малих частинок, диспергованих у рідкому, твердому чи газоподібному середовищах (вільнодисперсні системи), але і для тіл, пронизаних найтоншими порами. До цього, не менш значного класу дисперсних систем (названих зв'язанодисперсними) відносяться всі капілярно-пористі тіла, а саме: ґрунти, багато гірських порід, поглиначі (адсорбенти), каталізатори, спресовані порошки тощо; наприклад, у активованого вугілля, яке широко застосовується як поглинач, питома поверхня досягає багатьох сотень і навіть тисяч $\text{м}^2/\text{г}$. Граничний стан цього класу дисперсних систем – мембрани й гелі, у яких суцільна просторова сітка (матриця) включає порожнини, заповнені рідиною чи газом, які за розмірами наближаються до молекулярних. Дисперсні системи гетерогенні, складаються з двох (чи більше) фаз: дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Таким чином, сучасна колоїдна хімія вивчає як грубодисперсні системи (суспензії, емульсії, порошки) з розмірами частинок від 10^{-4} до 10^{-6} м, так і високодисперсні чи власне колоїдні системи з розмірами часточок від 10^{-6} до 10^{-9} м.

Виділення колоїдної хімії як самостійної області знання на підставі зазначеної кількісної ознаки може здаватися механістичним. Однак таке виділення має необхідні і достатні підстави, тому що визначеній формі

відповідає в цій області свій специфічний зміст і саме тут кількісні зміни приводять до виникнення нової якості. Так, колоїдні частинки мають більш інтенсивне забарвлення, більшу міцність і твердість, ніж великі частини тієї ж речовини. Багато речовин, практично не розчинних, помітно розчиняються в колоїдному стані. Поряд зі змінами властивостей з'являються і зовсім нові, характерні для колоїдного стану властивості.

Таким чином, нова якість відповідає появі в колоїдній області нової незалежної змінної – дисперсності, функціями якої (звичайно екстремальними) стають усі властивості речовини. Збільшення числа змінних ускладнює систему. Ускладнюються і закони, оскільки вони є узагальненням властивостей. Багато основних законів, наприклад, закон сталості складу, закон Фарадея, правило фаз у колоїдній області набувають зовсім іншого звучання.

Це не дивно, тому що закони фізичної хімії були встановлені для ідеалізованих граничних систем (ідеальних газів, нескінченно розведених розчинів й інших моделей) з перспективою подальшого їхнього ускладнення на шляху до реальних умов. Реальний оточуючий нас світ, як і ми самі, складається з дисперсних систем. Тому застосування законів хімії до реального світу неминуче несе на собі відбиток “колоїдно-хімічної” своєрідності. Вивчення цих якісних особливостей при переході від хімічних речовин і граничних систем до реальних тіл і матеріалів і складає предмет колоїдної хімії. Колоїдну хімію можна назвати хімією реальних тел. У цьому полягає принципове значення, самостійність і особлива привабливість колоїдної хімії.

Чим же пояснюється своєрідність властивостей речовини в колоїдному стані? Перш за все тим, що в цьому стані значна частка від усіх молекул чи атомів, що складають речовину, знаходиться на поверхні поділу фаз (наприклад, між твердою і рідкою), ці молекули є “особливими” (відмінними від інших при такому ж складі) не тільки за своїм положенням у несиметричному силовому полі, але і за своїм енергетичним станом. Дійсно, створення нової міжфазової поверхні вимагає витрати роботи для розриву зв'язків, значна частина якої накопичується у вигляді надлишкової потенційної енергії тут же на міжфазовій межі.

Таким чином, особливі молекули повинні володіти надлишковою вільною енергією. Наприклад, для частинки кубічної форми з довжиною ребра $l = 10^{-6}$ м, на якому міститься ≈ 5000 молекул (вважаючи, що розмір молекули = $0,2$ нм = $2 \cdot 10^{-10}$ м), частка особливих молекул складає усього $\approx 0,1$ %, але для частинки з $l = 2 \cdot 10^{-9}$ м (на ребрі ≈ 10 молекул) частка особливих складе біля половини від усіх молекул чи атомів. Так, у високодисперсного активованого вугілля з кожних двох атомів вуглецю один знаходиться на поверхні і може безпосередньо взаємодіяти з молекулами іншої фази. Звичайно, ця частка при подальшому диспергуванні почне знову зменшуватися, оскільки особливими (відмінними від інших) будуть уже “об'ємні” молекули, які знаходяться в глибині твердої фази. Нарешті, особливих молекул не буде зовсім (наприклад, для кубика, що складається з 8 молекул) і поверхня поділу фаз утратить фізичний зміст, тому що зникне той об'єм, “на поверхні” якого вона розташовується.

Отже, залежність частки особливих молекул, питомої поверхні s_0 і поверхневої енергії (U_s) від дисперсності виражається кривою з максимумом. Необмежене диспергування гетерогенної дисперсної системи переводить її в гомогенний молекулярний розчин. Цей перехід сполучає єдність безперервності і стрибка, як і зворотний процес, – виникнення нової фази в гомогенному середовищі, тобто відбувається перехід кількісних змін у якісні, що характеризується, як відомо, мірою. Міра визначається тією закономірністю, яку об'єктивно відбиває наша свідомість при дослідженні тієї чи іншої конкретної колоїдно-хімічної властивості.

Наведені твердження дають основу для визначення межі області колоїдного стану; як нижню межу області розмірів прийнято гармонійне співвідношення між поверхнею й об'ємом, що відповідає значній частці особливих молекул (поблизу максимуму кривої), тобто ≈ 1 нм. Верхньою межею можна вважати ту, де частка особливих молекул ще відрізняється від нуля і може бути експериментально виявлена за зміною властивостей, пов'язаних з особливими молекулами. Наприклад, захоплення молекул з газової чи рідкої фази твердою поверхнею може бути ще аналітично визначено. Якщо вважати, що в даний час зміни, що складають 0,1%, лежать за межами помилок досліду, ми прийдемо до значення 1 мкм (на початку ХХ ст. за верхню межу приймали 0,1 мкм, що відповідає 1% точності). Таким чином, область колоїдного стану: 1 нм – 1 мкм; у той же час сучасна колоїдна хімія вивчає і більш великі об'єкти, оскільки у них виявляються ознаки, властиві колоїдним системам.

Неоднаковість, неоднозначність молекул одного хімічного складу, пов'язана з існуванням поверхонь поділу, визначає чудову своєрідність властивостей дисперсних систем, які відрізняються як від молекулярних розчинів, так і від великих тіл, де цієї неоднаковості не виявляється. Збільшення питомої поверхні з ростом дисперсності і, отже, зростання ролі поверхневих явищ (відбуваються в поверхневих шарах) – основа єдності розгляду дисперсних систем і поверхневих явищ. Ця єдність і складає зміст сучасної колоїдної хімії, яку часто визначають як фізико-хімію дисперсних систем і поверхневих явищ (П.А. Ребіндер).

Реальні тіла взаємодіють між собою і з навколишнім середовищем. Поверхня поділу і є тією “ареною”, на якій “розігруються” усі міжфазові взаємодії. Тому вивчення особливих властивостей поверхневих шарів необхідне для розуміння структури тієї сукупності тіл, яка складає реальний світ.

Таким чином, основна і найважливіша особливість колоїдного стану полягає в тому, що значна частка всієї маси і вільної енергії системи зосереджені в міжфазових поверхневих шарах.

Слід зазначити також ряд властивостей, які пов'язані з цією основною особливістю, але мають самостійне значення. Так, молекули, розташовані в поверхневому шарі на межі поділу фаз, не тільки відрізняються від об'ємних, але й різняться і між собою.

Поверхня реальної частинки твердого тіла складається з виступів, впадин, ділянок різної кривизни. Силове поле і, отже, локальні значення поверхневої енергії різні на цих ділянках; тому дві системи того самого складу з однаковою питомою поверхнею можуть виявитися енергетично нерівноцінними, і при переході від звичайних фізико-хімічних систем до колоїдного стану вперше з'являється така властивість, як невідтворюваність системи, її індивідуальність. Наприклад, у технологічному процесі, цілком відпрацьованому і зовсім стандартному, не завжди вдається одержати рівноцінні, однакові зразки активованого вугілля.

Якщо дисперсна фаза є рідкою, то під час відсутності зовнішніх сил крапельки набувають сферичної форми. Пояснюється це існуванням надлишкової вільної поверхневої енергії. Як відомо, сфера серед тіл будь-якої форми має найменшу поверхню при даному об'ємі і процес утворення сфер йде самочинно у відповідності з другим началом термодинаміки. У сферичній краплі всі поверхневі молекули невідмінні між собою, але відрізняються від об'ємних своєю орієнтацією. Поверхневі шари звичайно характеризуються далеким порядком розташування орієнтованих молекул. Ця особливість дуже важлива, тому що в результаті організації мікроструктур у дисперсних системах часто утворюються орієнтовані макроструктури.

Надлишок вільної енергії робить типові високодисперсні системи термодинамічно нестійкими. Для них характерні самочинні процеси, які знижують цей надлишок шляхом зменшення дисперсності. При цьому система, залишаючись незмінною за хімічним складом, змінює енергетичні характеристики і, отже, колоїдно-хімічні властивості. У розглянутих процесах, на відміну від хімічних, система виявляє нестійкість, мінливість, високу лабільність, залишаючись у той же час "сама собою" (зберігаючи склад).

Усі ці особливості – неповна відтворюваність, структуроутворення і лабільність – мають величезне значення в процесі еволюції матерії до найбільш високоорганізованої її форми – життя. Потенційні можливості життєвих процесів вже закладені, як у зародку, у дисперсних системах, з яких побудована жива речовина. Колоїдний рівень матерії, надмолекулярний чи високомолекулярний, що відповідає "молекулярному рівню" в біології, є необхідною і неминучою ланкою в процесі еволюції.

Комплексні біологічні проблеми, які домінують у даний час в природознавстві, вирішуються значною мірою на основі фізико-хімії дисперсних систем. Тому вивчення колоїдної хімії набуває особливо важливого і принципового значення для розвитку науки.

2. Класифікація дисперсних систем

Як і в будь-якій галузі знання, у колоїдній хімії не може бути єдиного способу класифікації, заснованого на тій чи іншій одиничній ознаці. Різноманіття властивостей дисперсних систем вимагає спільного застосування різних способів, подібно до того, як лише сукупність проєкцій дає правильне уявлення про тривимірне тіло.

Класифікація за дисперсністю

Розмір часточок чи пор дозволяє підрозділити дисперсні системи на грубо- і високодисперсні. Часточки з розмірами $< 10^{-9}$ м не відносяться до колоїдних й утворюють молекулярні чи йонні розчини.

Грубодисперсні системи, наприклад, осідаючі дисперсії (зависі) у природних водах, суспензії, емульсії практично відрізняються від високодисперсних тим, що часточки дисперсної фази осідають (чи спливають) у гравітаційному полі, не проходять через паперові фільтри і видимі в звичайний мікроскоп. Часточки високодисперсних систем проходять через звичайні фільтри, але затримуються ультрафільтрами (наприклад, целофан, пергамент), практично не осідають (не спливають) і не видимі в оптичний мікроскоп.

Відзначимо, що система набуває колоїдних властивостей навіть тоді, коли хоча б один із трьох вимірів знаходиться в зазначеній області високої дисперсності. Так, якщо 1 см^3 речовини розкатати в тонку пластинку товщиною 10^{-4} см, вона набуває колоїдних властивостей, оскільки s_0 ($200\text{ м}^2/\text{см}^3$) стає дуже значним. Такі двохвимірні - подовжені системи мають велике теоретичне і практичне значення. До них відносяться не тільки ізольовані плівки, але і поверхневі шари на межі фаз у порах каталізаторів і поглиначів, пінах та емульсіях, живих клітинах.

Величезний інтерес являють клітинні мембрани, які приймають участь в основних життєвих функціях організму. Вони звичайно складаються з двох (чи чотирьох) орієнтованих шарів великих органічних молекул. Властивості цих мембран, як і поверхневих шарів, а також вільних плівок, відрізняються від властивостей розділених ними об'ємних фаз.

Ще більш високими стають значення s_0 і U_s при витягуванні речовини в тонку нитку. Наприклад, для нитки з перетином $10^{-6}\cdot 10^{-6}\text{ см}^2$, отриманої з 1 см^3 речовини, $s = 400\text{ м}^2$. Такі одновимірні-подовжені (фібрилярні) системи також є предметом вивчення колоїдної хімії. До них відносяться природні і синтетичні волокна, мінерали типу азбесту, нерви, м'язи й інші об'єкти.

Класифікація за агрегатним станом

У залежності від агрегатного стану дисперсної фази і дисперсійного середовища всі дисперсні системи можна розділити на 9 типів (таблиця 1.1). Скорочено тип КДС записують звичайно у вигляді дробу з індексом: перша буква назви стану дисперсної фази в чисельнику, і з індексом дисперсійного середовища – у знаменнику.

Необхідною умовою утворення дисперсної системи є обмежена розчинність речовини дисперсної фази в дисперсійному середовищі. Так, системи Г/Г раніше не фігурували у класифікації внаслідок необмеженої взаємної розчинності газів. Але за рахунок флуктуацій густини газів в атмосфері Землі можуть утворюватися системи типу Г/Г. Тому в сучасну класифікацію колоїдно-дисперсних систем включено системи типу Г/Г.

Таблиця 1.1

Класифікація колоїдно-дисперсних систем за агрегатним станом

№ п/п	Тип колоїдно-дисперсної системи	Скорочений запис	Приклади
1	2	3	4
1.	Тверда дисперсна фаза у твердому дисперсійному середовищі	Т/Т	Сталь, чавун, багато сплавів, деякі штучні дорогоцінні камені (рубін, агат), кольорове скло, синя кам'яна сіль, чорний алмаз
2.	Рідка дисперсна фаза у твердому дисперсійному середовищі	Р/Т	Деякі штучні суміші (вода в парафіні), природні мінерали з рідкими включеннями
3.	Газоподібна дисперсна фаза у твердому дисперсійному середовищі	Г/Т	Пемза, туфи, морська пінка, мікропористі ебоніти і резини, пінопласт
4.	Тверда дисперсна фаза у рідкому дисперсійному середовищі	Т/Р	Колоїдні розчини золота, срібла, платини, бісмута, олова, синтетичні латекси, суспензія глини у воді
5.	Рідка дисперсна фаза у рідкому дисперсійному середовищі	Р/Р	молоко, емульсії олії у воді, води в нафті, бензину у воді, деякі креми, мазі
6.	Газоподібна дисперсна фаза у рідкому дисперсійному середовищі	Г/Р	Піни (мильна піна)
7.	Тверда дисперсна фаза у газоподібному дисперсійному середовищі	Т/Г	Аерозолі: тютюновий дим, пил, димова завіса
8.	Рідка дисперсна фаза у газоподібному дисперсійному середовищі	Р/Г	Аерозолі: хмари, тумани
9.	Газоподібна дисперсна фаза у газоподібному дисперсійному середовищі	Г/Г	Системи, які утворюються внаслідок флуктуацій густини газів у атмосфері Землі

Класифікація за міжфазною взаємодією

Взаємодія між речовинами дисперсної фази і дисперсійного середовища за рахунок міжмолекулярних сил на межі поділу фаз протікає завжди, але ступінь її прояву може бути різним.

У залежності від цього дисперсні системи можуть бути ліофільними чи ліофобними. Для перших характерна сильна міжмолекулярна взаємодія речовини дисперсної фази із середовищем, а для других – слабка. Ця взаємодія приводить до утворення сольватних (гідратних у випадку води) оболонок з молекул дисперсійного середовища навколо частинок дисперсної фази, і, як у звичайних розчинах, називається сольватацією (гідратацією).

Ліофільні системи термодинамічно стійкі ($\Delta G \leq 0$) і характеризуються самочинним диспергуванням. Воно можливе за умови, коли зростання вільної енергії Гіббса ΔG , пов'язане зі збільшенням поверхні при диспергуванні, компенсується зменшенням ентальпії в процесі сольватації і ростом ентропії системи за рахунок поступального руху частинок, що утворюються. Так, мила, багато глин самочинно «розпускаються» у воді, а високомолекулярні сполуки розчиняються в «гарному» (такому, який добре взаємодіє з ними) розчиннику до окремих макромолекул. Системи, у яких самочинного диспергування не відбувається, можуть бути названі ліофобними, але ліофілізованими в тому чи іншому ступені.

Суспензії і молекулярні колоїди (класифікація за фазовими відмінностями)

Високополімерні і високомолекулярні сполуки (ВМС) та їхні розчини займають особливе місце в колоїдно-хімічній класифікації. Розчини ВМС, будучи, власне кажучи, істинними молекулярними розчинами, володіють у той же час багатьма ознаками колоїдного стану. При самочинному розчиненні ВМС диспергуються до окремих макромолекул, утворюючи гомогенні, однофазні, стійкі й оборотні системи (наприклад, розчини білка у воді, каучука в бензолі), які принципово не відрізняються від звичайних молекулярних розчинів. Однак розміри цих макромолекул є гігантськими в порівнянні з розмірами звичайних молекул і дорівнюють розмірам колоїдних частинок. Розміри макромолекул (наприклад, глікогену) можуть бути не меншими, а іноді більшими, ніж розміри звичайних колоїдних частинок (наприклад, золю золота) і тонких пор.

Оскільки дисперсність істотно впливає на властивості системи, то розчини ВМС повинні володіти рядом ознак, спільних з високодисперсними гетерогенними системами. Дійсно, за багатьма властивостями (дифузія, затримка на ультрафільтрах, структуроутворення, оптичні й електричні властивості) розчини ВМС стоять ближче до колоїдних систем, ніж до молекулярних розчинів. Оскільки розчини ВМС діалектично сполучають властивості молекулярних розчинів і колоїдних систем, доцільно називати їх, за пропозицією Жукова, молекулярними колоїдами, на відміну від іншого класу – типових високодисперсних систем – суспензій.

Таким чином, дисперсні системи можуть бути розділені на два основних класи: суспензії – високодисперсні гетерогенні системи (ліофільні чи ліофобні), часточки яких являють собою агрегати атомів чи молекул, відділені

чітко помітною фізичною межею поділу фаз від навколишнього середовища; молекулярні колоїди – гомогенні однофазні системи, стійкі й оборотні, що утворюються самочинно, з окремими сольватованими макромолекулами в якості кінетичних одиниць. Розміри макромолекул (хоча б в одному вимірі) відносяться до колоїдної області дисперсності. З цієї причини в класифікації колоїдно-дисперсних систем розчини ВМС відносять до дисперсних систем, зокрема до колоїдних (молекулярні колоїди), незважаючи на те, що гомогенність цих систем начебто не дозволяє говорити ні про межу поділу фаз, ні про вільну поверхневу енергію в розчинах ВМС, оскільки поняття гетерогенності і гомогенності відносні.

На відміну від колоїдної частинки, макромолекула має здатність змінювати форму в дуже широких межах, що дозволяє застосовувати до розчинів ВМС статистику гнучких ланцюгів. Особливості властивостей розчинів ВМС (наприклад, існування окремих молекул, гнучкість ланцюгів) не дають ще підстав для виділення розчинів ВМС із кола дисперсних систем і не усувають спільності, що існує між цими двома класами, незважаючи на деякі розходження, які у даний час не уявляються настільки абсолютними.

Так, дослідження деяких властивостей (світлорозсіювання й інших) розчинів ВМС дозволяє знайти відому “гетерогенність” цих систем, а теорії, засновані на уявленні про макромолекулу як окрему мікрофазу, одержують у даний час широке визнання. Спільність же двох класів виявляється не тільки у властивостях, безпосередньо пов’язаних з розмірами частинок, але й в існуванні безперервного переходу від одного класу до іншого. Розчини ВМС легко перетворюються в типові гетерогенні золі при безупинній, часто незначній зміні складу середовища. Так, білок, розчинений у воді до молекул, при додаванні спирту переходить у ліофобний золь при безперервній зміні складу середовища.

“Розходження у властивостях колоїдних розчинів і розчинів полімерів пов’язані перш за все з асиметричною будовою і гнучкістю полімерних молекул; якщо в результаті внутрішньомолекулярної взаємодії полімерні молекули звертаються в клубки, то ці розходження зникають” (Каргін).

Об’єднання макромолекул у надмолекулярні колоїдні утворення йде настільки оборотно і легко, що реальні системи часто складаються зі співіснуючих і макромолекул, які знаходяться в термодинамічній рівновазі, і асоціатів. Розділити їхнє вивчення настільки ж важко, як і в теорії розчинів виділити дисципліни, що вивчають окремо йони, нейтральні молекули й асоціати.

Нарешті, поняття молекули стосовно твердої фази є в даний час настільки невизначеним, що колоїдну частинку, наприклад алюмосилікату, можна з повною підставою вважати макромолекулою, ці речовини виділяються навіть в особливий клас неорганічних ВМС.

Таким чином, диференціація, завжди неминуча на початковій стадії вивчення нових явищ, повинна й у цій області, як і в інших, перейти в стадію інтеграції. Наявність спільності властивостей розчинів ВМС із молекулярними розчинами, з одного боку, і суспензійними системами, з іншого, повинна

послужити зв'язуючою ланкою для більш широких узагальнень у майбутньому, на шляху до створення єдиної теорії молекулярних розчинів і колоїдних систем.

Отже, сучасна колоїдна хімія вивчає системи, структурні одиниці яких складаються з багатьох тисяч атомів і утворюють трьох- і двовимірні структури і макромолекулярні системи.

Розглянувши зміст і форму науки – колоїдної хімії, можна дати її визначення. Існує декілька різних формулювань; однак найбільш удалим уявляється визначення Жукова: колоїдна хімія вивчає властивості високодисперсних гетерогенних систем на основі поверхневих явищ, а також фізико-хімічні властивості високомолекулярних сполук і їх розчинів.

3. Історичний огляд

Сучасна колоїдна хімія відіграє величезну роль у всій матеріальній культурі людства. З короткого знайомства з дисперсними системами видно, що матеріальна основа сучасної цивілізації і самого існування людини пов'язана з колоїдними системами.

Дослідження колоїдних систем грало і відіграє величезну роль у розвитку хімічних знань. Так, вчення про розчин виявилось однією із основ сучасної хімічної науки. А, між тим, молекулярні та йонні розчини – явище набагато більш рідкісне в природі й техніці, ніж колоїдні розчини. Тому знаходження колоїдно-хімічних закономірностей є природним і найбільш загальним шляхом пізнання фізико-хімічних процесів, що відбуваються в оточуючому нас світі.

Велике значення колоїдної хімії для біології. М'язові і нервові клітини, клітинні мембран, волокна, гени, віруси, протоплазма, кров, усе це – колоїдні утворення. Звичайно, життєві процеси дуже складні і неможливо їх звести до закономірностей колоїдної хімії, але той факт, що всі живі системи є високодисперсними, робить вивчення колоїдної хімії необхідним і обов'язковим для біолога. Особливий інтерес являє в даний час розробка моделей клітин, живих мембран, нервових волокон, які діють за законами колоїдної хімії.

Надзвичайно велику роль відіграє колоїдна хімія в розвитку вчення про ґрунт. Роботами академіка Гедройца і його школи встановлений зв'язок між колоїдно-хімічними властивостями ґрунту і його родючістю, показане вирішальне значення колоїдно-хімічних факторів у процесах утворення ґрунтів, їхнього засолення, зрошення, обробки, внесення добрив.

У геології і геофізиці методи дослідження ґрунтів і мінералів, розвідки корисних копалин, усі теорії будови геологічних структур і їхнього генезису тісно пов'язані з колоїдно-хімічними процесами. Так, колоїдно-хімічний процес фільтрації гідротермальних вод через гірські породи, породжуючи зміни їхньої концентрації і кислотності, є однією з причин виникнення рудних родовищ.

Існує цілий ряд виробництв, безпосередньо пов'язаних із колоїдною хімією. Так, суспензії, зернисті матеріали і порошки використовують у будівництві; вони є основою цементної, силікатної, керамічної, гірської, металургійної й інших галузей промисловості. Якість цементу, порцеляни, кераміки, фарби залежить насамперед від дисперсності, ступеня взаємодії між

фазами й інших колоїдно-хімічних властивостей. Тому встановлення зв'язку між цими властивостями і технологічними параметрами дозволяє колоїдно-хімікам, у співпраці з технологами, розробляти науково обґрунтовані методи створення матеріалів із заданими властивостями.

Аналогічно і ВМС природного і штучного походження є основою шкіряної, паперової, текстильної, харчової промисловості і, відповідно, промисловості синтетичного каучуку, пластмас, штучного волокна й інших галузей. Одержання нових видів синтетичних матеріалів цілком ґрунтується на знанні колоїдно-хімічних закономірностей їхнього синтезу.

Особливо великого значення набула колоїдна хімія для вирішення найважливіших проблем ХХІ століття – захисту навколишнього середовища від забруднень і одержання прісної води. Не тільки розробка методів видалення дисперсних частинок з водних середовищ (стічних вод) заснована на колоїдно-хімічних закономірностях, але й очищення від молекулярних і йонних компонентів будується на основі колоїдної хімії.

Настільки сильний вплив колоїдної хімії на розвиток природознавства і промисловості був можливим лише в результаті становлення науки про колоїди як самостійної галузі знання. Це відбулося більше 100 років тому, незважаючи на те, що рецепти одержання деяких колоїдних систем були відомі ще раніше.

Основоположником колоїдної хімії звичайно вважають Грема, однак багато ідей, які послужили основою для розвитку нових напрямків, що влилися пізніше в русло колоїдної хімії, були висловлені раніше – наприкінці ХVІІІ — початку ХІХ століть.

Так, Ломоносов висуває думку про фізико-хімічні процеси, що лежать в основі генезису мінералів: “Народження каменів є отвердіння загуслих соків”. Він відрізняв утворення опадів у результаті згортання без випаровування від звичайного виділення твердої фази при випаровуванні. Вивчаючи тверді колоїдні розчини, Ломоносов розробив ряд методів їхнього одержання і заснував нову галузь російської промисловості – виробництво кольорових стекол.

Явище адсорбції з розчинів (поглинання розчиненої речовини на межі поділу фаз) було відкрите в 1792 році Ловіцем. Застосовуючи кісткове вугілля, він не тільки розробив методи очищення рідин від домішок, але і заснував у Росії перші у світі підприємства з рафінування цукру й очищення спирту від сивушних олій.

Професор Московського університету Рейсс, вивчаючи електроліз води, відкрив у 1808 році електрокінетичні явища, пов'язані з проходженням струму через дисперсні системи. Дослідження цих явищ стало в другій половині ХІХ століття змістом одного з найважливіших розділів колоїдної хімії.

Берцеліус у 30-х роках ХІХ століття встановив найважливіші особливості (наприклад, нестійкість, оптичні властивості) колоїдних розчинів у порівнянні зі звичайними.

Ще більш чітко особливості “псевдорозчинів” (тобто колоїдних розчинів) були сформульовані в працях французького й італійського хіміків Бодрімона і Сельмі, які, на жаль, залишилися невідомими їх сучасникам. У цих роботах

було встановлено, що процеси осадження “псевдорозчинів” (золів сірки, сульфїду Арсену(III), аргентум хлориду й інших) неспецифічні, протікають без помітної хімічної реакції і не супроводжуються зміною температури й об’єму, на відміну від хімічного осадження. У цей же час Фарадей розробив методи одержання золів металів (наприклад, золота, срібла) і показав, що колоїдні частинки в них складаються з чистих металів.

Таким чином, до другої половини XIX століття склався ряд уявлень про рідкі колоїдні розчини й інші дисперсні системи. Узагальнення в 60-х роках XIX століття цих поглядів, формулювання основних колоїдно-хімічних ідей і введення терміну і поняття “колоїди” належать Грему. Вивчаючи фізико-хімічні властивості розчинів, зокрема дифузію, він встановив, що речовини, які не кристалізуються з розчину, а утворюють драглеподібні аморфні осади (алюміній оксид, білки, гуміарабік, клей) мають дуже малу швидкість дифузії, у порівнянні з речовинами, що кристалізуються (натрій хлорид, сахароза, тощо), і не проходять через тонкі пори, наприклад пергаментні мембрани, тобто не діалізують, за термінологією Грема. Ґрунтуючись на цій властивості, Грем розробив метод очищення колоїдів від розчинених молекулярних речовин, названий ним діалізом. Після того, як був знайдений спосіб одержання чистих об’єктів дослідження, почався бурхливий розвиток колоїдної хімії. Розходження, виявлені для дифузії і діалізу, дозволили Грему розділити всі речовини на кристалоїди і колоїди. Його сучасник, російський учений Борщов, досліджуючи швидкість дифузії, установив залежність її від розмірів колоїдних частинок і відсутність помітного впливу на неї їхньої хімічної природи. На відміну від уявлення про колоїди, як про особливий клас хімічних речовин, Борщов (1869 р.) дійшов висновку про мікрочисталічну будову колоїдних частинок. Такий же висновок зробив у своїх подальших роботах і Грем, відзначаючи, крім того, специфіку полімерних систем, у порівнянні із суспензіями. Принципове значення і величезне майбутнє нової галузі природознавства передбачав Менделєєв. У першому виданні “Основ хімії” (1871 р.) він писав, що покладено новий початок вивчення органічних речовин, які складають масу тіл тварин і рослин. Він писав далі, що “...колоїди суть тіла очевидно складного складу, великої ваги частки... вони всі легко (від складності чи полімерності) піддаються змінам у фізичних і хімічних властивостях”. Менделєєв указує, що “...питання колоїдної хімії слід вважати передовими і здатними мати значення у всій фізиці і хімії.” Надалі він багато займався експериментальним дослідженням колоїдних систем, і показавши, що майже всі речовини можуть бути отримані в колоїдному стані, підготував тим самим ідею універсальності колоїдного стану.

Одночасно з народженням хімії дисперсних систем з’являються і теоретичні основи хімії поверхневих явищ. Ці основи були закладені працями Гіббса, творця сучасної термодинаміки, які також значно випередили свій час.

Таким чином, у XVIII-XIX століттях зароджувалися зовсім різні незалежні і, здавалося, ніяк не зв’язані між собою джерела основних розділів колоїдної хімії (стійкість; адсорбція; електричні явища; кінетичні властивості золів; поверхневі явища й інші). До середини XX століття в результаті злиття

цих джерел на основі ряду фундаментальних узагальнень утворилася єдина галузь знання – фізико-хімія дисперсних систем і поверхневих явищ, названа скорочено колоїдною хімією. У цей процес, що відбувався в усій світовій науці, дуже значний внесок внесли вітчизняні хіміки, які створили ряд найважливіших напрямків і шкіл. Імена Громеки, Шведова, Веймарна, Титова, Шилова, Шишковського, Думанського, Цвета, Гурвича, Гедройца, Пескова, Ліпатова Жукова, Ребіндера, Каргіна, Фрумкіна, Воюцького, Н.Фукса є яскравими віхами прогресу колоїдної хімії.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 7 – 21.
2. Добычин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., 1986. – С. 380 – 385.
3. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія – К., 1983. – С. 222 – 224.
4. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 5 – 19.
5. Бalezин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М., 1975. – С. 302 – 309.

Лекція 2. Одержання і очистка колоїдних систем

План

- 1. Дисперсійні методи**
- 2. Конденсаційні методи**
- 3. Метод пептизації**
- 4. Очистка дисперсних систем**

1. Дисперсійні методи

Ліофільні колоїдні розчини, зокрема розчини високомолекулярних сполук, одержують під час самочинного розпускання чи розчинення в придатному розчиннику; витрат зовнішньої роботи їхнє одержання не вимагає. Процес йде внаслідок зменшення вільної енергії при міжмолекулярній взаємодії (сольватації) і збільшення ентропії (ентропія змішування).

Для ліофобних систем характерні механічні способи, у яких подолання міжмолекулярних сил і нагромадження вільної поверхневої енергії в процесі диспергування відбувається при здійсненні зовнішньої механічної роботи над системою. У результаті тверді тіла роздавлюються, розтираються, дробляться чи розщеплюються, причому характерно це не тільки для лабораторних чи виробничих установок, але і для процесів диспергування, які відбуваються в природі. В останніх дисперсні системи утворюються в результаті дроблення і розтирання твердих порід під дією прибою, при руйнуванні і стиранні підлягаючих порід льодовиками і водами; у процесах вивітрювання і вилужування (де приєднується і хімічний вплив), а також у результаті розколювання по тріщинах при замерзанні води.

У лабораторних і промислових умовах розглянуті процеси проводять у дробарках, жорновах і млинах різної конструкції. Найбільшого застосування знаходить кульовий млин (рис. 2.1), який складається з порожнього циліндричного барабана, частково заповненого кулями, виготовленими звичайно з такого ж матеріалу (сталь, алунд, агат, порцеляна), як і циліндр. Матеріал, що подрібнюється, сухий чи зволожений, поміщають у циліндр, обертання якого викликає перекочування і падіння куль, що, у свою чергу, приведе до стирання і дроблення матеріалу. Для зниження витрати матеріалів і енергії застосовують інші апарати, зокрема – вібратори. У яких диспергування полегшується застосуванням періодичних механічних коливань; планетарні, а також струминні млини. В останніх перетинаються два струмені грубодисперсної суспензії, що викидаються під великим тиском із трубопроводів.

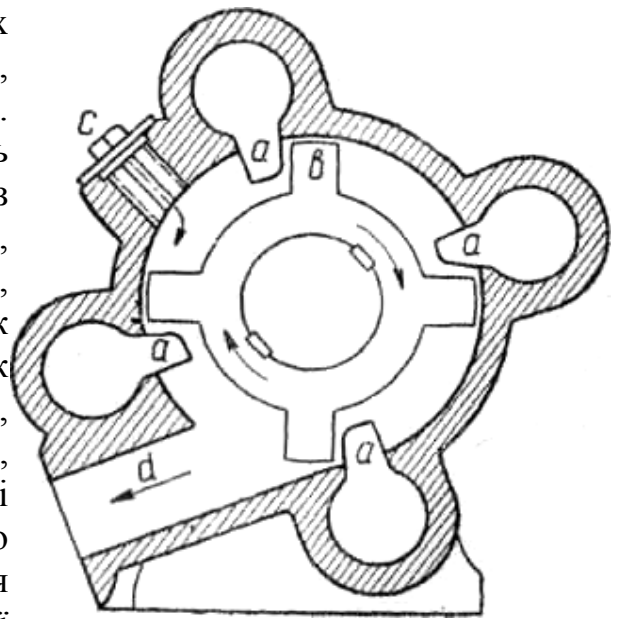


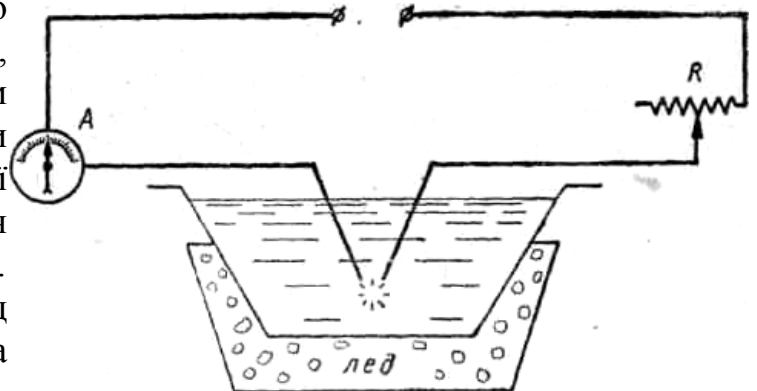
Рис.2.1. Схеми кульового млина

Більш тонкого диспергування твердих і рідких матеріалів домагаються в колоїдних млинах різних конструкцій, принцип дії яких заснований на виникненні розривних зусиль у суспензії чи емульсії під дією відцентрової сили у вузькому зазорі між ротором і статором чи між дисками.

У даний час широко застосовують ультразвуковий метод, у якому диспергування відбувається також за рахунок розриваючих зусиль. Вони виникають як унаслідок локальних стиснень, що чергуються, і розширень у рідині при проходженні хвилі, так і внаслідок кавітацій, тобто утворення і спадання порожнин, заповнюваних розчиненим у рідині газом. Різкі локальні зміни тиску (порядку тисяч атмосфер), які відбуваються за мізерно малі проміжки часу (10^{-4} – 10^{-5} с) приводять до розриву не тільки рідин, але і твердих тел. Таким шляхом одержують органозолі крихких металів і сплавів, гідрозолі сірки, гіпсу, графіту, різних полімерів (крохмалю, нітроцелюлози), гідроксидів металів, тощо.

Ще більш різкі локальні зміни тиску виникають у коливальному розряді конденсованої іскри високої напруги в міжелектродному просторі. Сучасна розробка цього електричного методу (Сведберг, 1905 р.), названого електрогідравлічним ефектом, дозволяє диспергувати тверді мінерали (при $V \approx 50$ кВ); її використовують також для знезаражування осадів стічних вод.

Інший електричний метод (Бредіг, 1898 р.) заснований на



утворенні вольтової дуги між електродами з диспергованого металу, поміщеними у воду (рис. 2.2). Сутність методу полягає в розпилюванні металу електрода в дузі, а також у конденсації парів металу, які утворюються при високій температурі. Тому електричний спосіб поєднує в собі риси диспергаційних і конденсаційних методів.

2. Конденсаційні методи

Дисперсійними методами досягти дуже високої дисперсності звичайно не вдається. Системи з розмірами частинок до 10^{-10} – 10^{-9} м одержують конденсаційними методами, які не вимагають витрати зовнішньої роботи. Шляхом конденсації залежно від умов можуть бути отримані системи будь-якої дисперсності, з частинками будь-якого розміру.

Фізична конденсація

Найважливіші фізичні методи одержання дисперсних систем – конденсація з парів і заміна розчинника. Найбільш наочний приклад конденсації з парів – утворення туману. При зміні параметрів системи, зокрема, при зниженні температури, тиск пари може стати вище рівноважного тиску пари над рідиною (чи над твердим тілом) і у газовій фазі виникає нова рідка (тверда) фаза. У результаті система стає гетерогенною – починає утворюватися туман (дим). Таким шляхом одержують, наприклад, маскувальні аерозолі, які утворюються при охолодженні парів P_2O_5 , ZnO та інших речовин. Для конденсації хмар з метою боротьби з ураганами, грозами, градом і іншими явищами, а також для штучного дощування використовують розпилення в атмосфері частинок аерозолів, що стають центрами конденсації, це приводить до утворення грубодисперсної системи.

Ліозолі утворюються в процесі спільної конденсації парів речовин, що складають дисперсну фазу і дисперсійне середовище на охолодженій поверхні. Слід зазначити, що такий простий спосіб приводить до утворення частинок звичайно неоднорідних за розмірами і в більшості грубодисперсних.

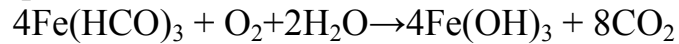
Широко застосовують метод заміни розчинника, заснований, як і попередній, на такій зміні параметрів системи, при якій хімічний потенціал компонента в дисперсійному середовищі стає вище рівноважного і тенденція до переходу в рівноважний стан приводить до утворення нової фази. На відміну від методу конденсації парів (зміна температури), у методі заміни розчинника змінюють склад середовища. Так, якщо насичений молекулярний розчин сірки в етиловому спирті влити у великий об'єм води, то одержаний спиртово-водний розчин виявиться вже перенасиченим. Перенасичення приведе до агрегації молекул сірки з утворенням часточок нової фази – дисперсної. При вливанні спиртового розчину каніфолі у воду утворюються золі мастики, широко використовувані в практиці для просочення дерева, паперу й інших матеріалів.

Хімічна конденсація

Ці методи також засновані на конденсаційному виділенні нової фази з перенасиченого розчину. Однак, на відміну від фізичних методів, речовина, що утворює дисперсну фазу, з'являється в результаті хімічної реакції. Таким

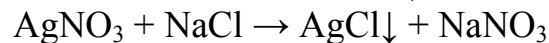
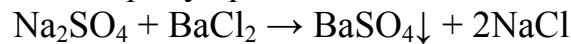
чином, будь-яка хімічна реакція, яка проходить з утворенням нової фази, може бути джерелом одержання колоїдної системи.

У природі широко поширені процеси окислювання і гідролізу гідрокарбонату заліза, розчиненого в гідротермальних водах, які відбуваються при виході їх у поверхневі зони:



Утворений золь гідроксиду заліза надає червоно-коричневого забарвлення природним водам і є джерелом іржаво-бурих зон відкладень (ортштейнів) у нижніх шарах ґрунту.

Такі добре відомі в аналітичній хімії реакції, як, наприклад, одержання осадів сульфату барію чи хлориду срібла



у певних умовах приводять до одержання майже прозорих, злегка мутнуватих золів, з яких надалі можуть випадати осад.

Таким чином, для конденсаційного одержання золів необхідно, щоб концентрація речовини в розчині перевищувала розчинність, тобто розчин повинен бути перенасиченим. Ці умови є загальними як для утворення високодисперсного золю, так і звичайного осаду твердої фази. Однак, у першому випадку потрібно дотримуватися особливих умов, які, відповідно до теорії, розробленої Веймарном, полягають в одночасності виникнення величезного числа зародків дисперсної фази. Під зародком варто розуміти мінімальну кількість нової фази, що знаходиться в рівновазі з навколишнім середовищем.

Для одержання високодисперсної системи необхідно, щоб швидкість утворення зародків набагато перевищувала швидкість росту кристалів. Практично це досягається шляхом уливання концентрованого розчину одного компонента в дуже розведений розчин іншого при сильному перемішуванні. Навпаки, зменшення числа зародків (в умовах мінімального перенасичення) приводить до росту великих монокристалів. На жаль, у земних умовах цей повільний ріст порушується конвективними потоками рідини уздовж поверхні кристала, пов'язаними з дією сили тяжіння на шари різної щільності. Експерименти, проведені вченими в Космосі, дозволили одержати ідеальні монокристали (практично позбавлені дефектів), які використовуються для виготовлення напівпровідникових пристроїв і інших сучасних приладів.

Нагромадження вільної поверхневої енергії при утворенні дисперсної системи підвищує ймовірність зворотного процесу – об'єднання частинок в агрегати, який зменшує дисперсність. Тому мета будь-якого методу одержання – це не тільки досягнення необхідної дисперсності, але і закріплення цього стану, стабілізація системи.

3. Метод пептизації

Багато осадів, практично нерозчинних у воді, переходять у колоїдні під дією деяких речовин. Цей класичний спосіб одержання золів вперше розроблявся біохіміками, які назвали його пептизацією, а речовину –

пептизатором.

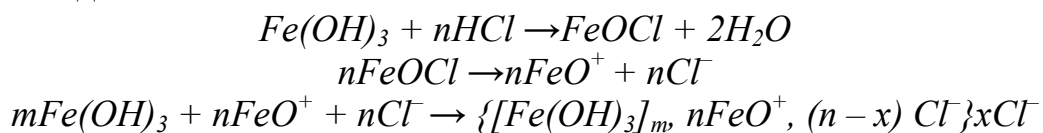
На відміну від інших методів одержання золів під час пептизації не відбувається зміни ступеня дисперсності часточок, а спостерігається лише їх роз'єднання. Пептизатори здатні гарно адсорбуватися на поверхні колоїдних часточок осаду і таким чином надавати їм здатності переходу в золь.

Пептизацію поділяють на безпосередню і опосередковану. Якщо на поверхні часточок перед їх розділенням адсорбуються йони доданого пептизатора, пептизацію називають безпосередньою. Якщо на поверхні частинок адсорбується продукт взаємодії пептизатора з речовиною дисперсної фази, тобто йони щойно одержаного пептизатора, процес носить назву опосередкованої пептизації.

Як приклад безпосередньої пептизації можна навести диспергування гелеподібного осаду гідроксиду заліза(III) під дією розчину хлориду заліза(III). У цьому випадку йони заліза, адсорбуючись на поверхні часточок, надають їм позитивного заряду. Одночасно заряджені часточки взаємно відштовхуються і переходять з осаду в розчин. Процес пептизації у цьому випадку схематично можна уявити таким чином:



Прикладом опосередкованої пептизації може бути одержання того ж золю гідроксиду заліза(III) при дії розбавленої соляної кислоти на осад гідроксиду заліза(III). У цьому випадку частина молекул гідроксиду заліза(III) взаємодіє із соляною кислотою з утворенням хлориду заліза $FeOCl$. Йони FeO^+ , адсорбуючись на поверхні часточок осаду гідроксиду заліза(III), переводять його у колоїдний стан:



4. Очистка дисперсних систем

Отримані тим чи іншим способом дисперсні системи звичайно очищають від домішок молекул чи йонів. Очищають також і дисперсні системи природного походження (латекси, сиру нафту, вакцини, сироватки).

Серед методів очищення найбільш розповсюдженим і важливим є діаліз, розроблений Гремом. Для цієї мети колоїдний розчин, що підлягає очищенню, наливають у судину, яка відділена мембраною від іншої судини з чистим дисперсійним середовищем. У якості напівпроникної (проникної для молекул і йонів, але непроникної для частинок дисперсної фази) мембрани застосовують окрім тваринних і рослинних перетинок штучно виготовлені плівки з нітро- й ацетилцелюлози, желатини та інших речовин. У лабораторних умовах поширені мембрани з пергаменту, целофану, колодію, керамічних й інших тонкопористих матеріалів. У результаті дифузії всі розчинні молекулярні компоненти видаляються через мембрану в зовнішній розчин. Необхідний градієнт концентрації підтримують шляхом зміни зовнішнього розчину. Очищення діалізом триває звичайно кілька діб. Підвищення



температури, створення високого градієнту концентрації по обидві сторони перегородки сприяє прискоренню процесу унаслідок збільшення швидкості дифузії. Сучасні апарати за принципом дії не відрізняються від діалізатора Грема, але конструкція їх стала значно більш складною.

На рисунку 2.3 (а) зображено найпростіший прилад для діалізу. Колоїдна система знаходиться в мішечку А, який виготовлено з напівпроникної мембрани. Він поміщений у судину з проточною водою. Молекули та йони легко проникають з мішечка через пори назовні, замінюючись внаслідок дифузії молекулами розчинника, а колоїдні часточки затримуються мембраною. Проникність мембрани залежить не тільки від її пористості та заряду, але й від розчинності дифундууючої речовини в матеріалі мембрани.

На рисунку 2.3 (б) зображена схема установки для проведення електродіалізу. Йони й частинки колоїдного розчину із середньої частини 1 приладу рухаються до електродів 2 в обидві бічні секції діалізатора 3, які розділені двома мембранами 4. Колоїдні часточки затримуються мембраною і залишаються в середній частині приладу, а домішки, що надходять у бічні секції 3, вимиваються звідти циркулюючою водою. Мішалка 5 прискорює процес. Електродіаліз дозволяє провести очистку колоїдного розчину за декілька годин. Електричний струм переносить йони електроліту до відповідних електродів, йони вимиваються безперервним потоком води. Цей процес використовують для опріснення морської, річкової й озерної води, очищення промислових стоків, вакцин, сироваток і багатьох дисперсних систем.

Нерідко діаліз сполучать з іншим методом очищення колоїдних розчинів – ультрафільтрацією через ті ж мембрани, інакше кажучи, діаліз ведуть при підвищеному тиску у внутрішній камері.

Цікавий приклад сполучення діалізу й ультрафільтрації – апарат “штучна нирка”, призначений для тимчасової заміни функції нирок при гострій нирковій недостатності. Апарат оперативним шляхом підключають до системи кровообігу хворого; кров під тиском, створюваним пульсуючим насосом (“штучне серце”), протікає у вузькому зазорі між двома мембранами, омиваними зовні фізіологічним розчином. Завдяки великій робочій площі мембран ($\approx 15\,000\text{ см}^2$) із крові порівняно швидко (за 3 – 4 години) видаляються “шлаки” – продукти обміну і розкладу тканин (сечовина, креатинін, йони калію й інші).

При фільтрації розчинів під тиском через мембрани з ще більш тонкими порами, наприклад, ацетатцелюлозні ($r \sim 10^{-9}\text{ м}$), відбувається затримка не тільки дисперсних часток, але і розчинених молекул і йонів електролітів. Цей процес називається гіперфільтрацією чи зворотним осмосом і широко застосовується для очищення природних і технічних вод.

Колоїдні розчини, зокрема, розчини ліофобних колоїдів, очищені і стабілізовані, можуть, незважаючи на термодинамічну нестійкість, існувати невизначено довгий час. Розчини червоного золю золота, приготовані ще Фарадеєм, дотепер не піддалися ніяким видимим змінам. Ці дані дозволяють вважати, що колоїдні системи можуть знаходитися в метастабільній рівновазі.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 22– 27.
2. Добычин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., 1986. – С. 385 – 388.
3. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія – К., 1983. – С. 226 – 228.
4. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 99 – 111.
5. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М., 1975. – С. 309 – 320.

Лекція 3. Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем

План

1. Броунівський рух
2. Осмос
3. Дифузія
4. Седиментаційно-дифузійна рівновага колоїдних часточок
5. Мембранна рівновага

1. Броунівський рух

У 1827 році ботанік Роберт Броун під час спостереження в мікроскоп завислих у воді часточок квіткового пилку і спор папороті помітив, що вони перебувають у безперервному хаотичному русі, який не припиняється в часі. Спочатку це явище пов'язували з життєвими процесами, але вже сам Броун встановив, що такий рух властивий будь-яким найдрібнішим частинкам як органічного так і неорганічного походження, не зумовлений взаємним протягуванням і відштовхуванням часточок, дією капілярних сил, виділенням пухирців повітря, тощо і проявляється тим інтенсивніше, чим менша маса частинки і в'язкість середовища.

Цьому явищу довгий час не надавали особливого значення, пояснюючи його зовнішніми причинами: тремтінням апаратури, конвективними тепловими потоками в рідині, тощо.

Перші припущення про зв'язок відкриття Броуна з тепловим рухом молекул були зроблені у кінці XIX століття Гуї (1888) і Екснером (1900). Дослідженнями було встановлено, що, яких би заходів не вживали для дотримання точної механічної і термічної рівноваги, рух виявляється завжди однаковим чином, він неспинний, незмінний в часі, вічний. Великі частинки зміщуються незначно, для більш дрібних характерний поступальний, безладний за своїм напрямком рух по дуже складних траєкторіях (рис. 3.1). Пізніше було виявлено й обертальний броунівський рух (він являє собою обертання часточок

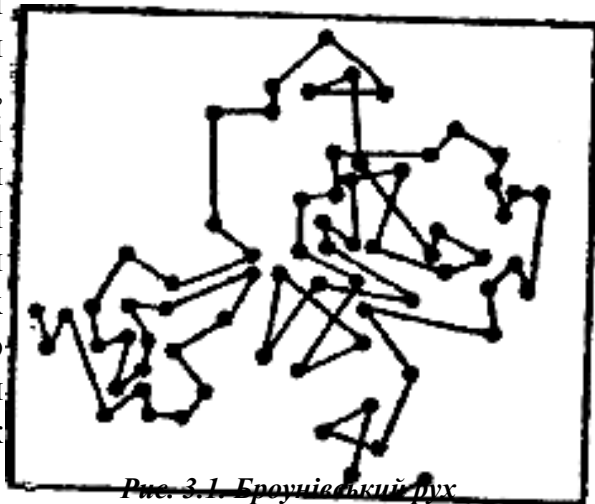


Рис. 3.1. Броунівський рух частинки розміром ≈ 1 мкм

навколо власної осі). Весь цей експериментальний матеріал привів до висновку, що джерелом броунівського руху є не зовнішні причини, а внутрішні, властиві системі.

Іншими словами, цей рух викликаний зіткненнями молекул середовища (рідини чи газу) із частинкою дисперсної фази, в результаті чого вона отримує величезну кількість ударів з усіх боків. Якщо частинка має порівняно великий розмір, то число всіх ударів велике, і відповідно до законів статистики, результуючий імпульс виявляється рівним нулю, така частинка не буде рухатися під дією теплового руху молекул. Дуже дрібні часточки в ультрамікрогетерогенних системах мають значно менші масу і поверхню. На таку частинку припадає значно менше число ударів, тому вірогідність нерівномірного розподілення імпульсів, які отримує частинка з усіх боків, збільшується. Це відбувається як внаслідок неоднакового числа ударів з різних боків частинки, так і в результаті різної енергії молекул, що стикаються з частинкою. Залежно від розмірів частинка набуває коливального, обертального і поступального руху.

Теорія броунівського руху відіграла величезну роль у науці. Зв'язавши зміщення часточок золів, які можна спостерігати під мікроскопом, з рухом атомів і молекул, вона дозволила експериментально довести реальність існування атомів і молекул, а також підтвердила правильність молекулярно-кінетичної теорії взагалі. Особливо важливо, що це відбулося у той час, коли деякі вчені (як наприклад, школа енергетиків на чолі з Махом і Оствальдом) висловлювали сумнів у реальності існування атомів і молекул. Вони вважали, якщо ці частинки невидимі, значить вони не існують.

Нові уявлення про безперервний і хаотичний рух частинок довели статистичний характер як теплової рівноваги в системі, так і другого начала термодинаміки. Дійсно, відповідно до першого закону термодинаміки, кожна зміна швидкості колоїдної частинки повинна супроводжуватися зміною температури в її оточенні. Збільшення швидкості приводить до локального "охолодження" навколишніх молекул і навпаки. Таким чином, термічна рівновага характеризується локальними флуктуаціями температури.

Ще більш істотне значення має броунівський рух для розуміння другого закону термодинаміки. Коли колоїдна частинка самочинно піднімається в броунівському русі, потенційна енергія системи зростає, і, отже, теплота навколишнього середовища перетворюється в механічну роботу під час відсутності початкової різниці температур. Таким чином, другий закон не може бути застосований до окремої частинки, оскільки він є ймовірним законом.

Статистичний характер другого начала відстоювали в той час Максвелл, Больцман, Гіббс, Клаузіус. Але їх докази ґрунтувалися лише на уявних експериментах, які виходили з реальності існування молекул, тоді ще не доведеної. Броунівський рух є реальним дослідом, який показує, незалежно від будь-якої молекулярної теорії, що вічний двигун (*perpetuum mobile*) другого роду постійно діє на наших очах, хоча і не може бути практично використаний.

Теоретично обґрунтована інтерпретація броунівського руху – участь часточок дисперсної фази ультрамікрогетерогенних систем у тепловому русі –

була зроблена незалежно один від одного Ейнштейном (1905) і Смолуховським (1906). Створена ними статистична теорія броунівського руху в якості основного постулату виходить із припущення про ідеальну хаотичність руху, тобто повну рівноправність всіх напрямків.

В якості характеристики руху прийняте середнє зміщення частинки за час t , тобто відрізок прямої, що з'єднує початкову точку руху (при $t = 0$) з положенням частинки в момент t у площині горизонтальної проекції, що спостерігається в мікроскоп.

Хаотичний рух частинки охоплює певний об'єм простору, що зростає в часі. На відміну від реального шляху частинки, що змінює напрямок до 10^{20} разів за 1 секунду, середня величина Δx^2 при ідеальній безладності руху може бути точно обчислена на підставі статистичних законів. Для сферичної частинки з радіусом r вона прямо пропорційна абсолютній температурі T і часу спостереження t і обернено пропорційна коефіцієнту гідродинамічного (в'язкісного) опору середовища $w = 6\pi\eta r$ (де η – коефіцієнт в'язкості):

$$(3.1)$$

Для коефіцієнта пропорційності теорія Ейнштейна дає вираз

$$b = \frac{2R}{N_A} = 2k \quad (3.2)$$

де R – універсальна газова стала, N_A – число Авогадро.

Отже:

$$(3.3)$$

Рівняння 3.3. виражає закон Ейнштейна – Смолуховського, відповідно до якого квадрат середнього зсуву пропорційний коефіцієнту дифузії і часу.

Статистична теорія, що приводить до рівняння (3.3), одержала численні і незаперечні експериментальні докази.

Справедливість закону Ейнштейна – Смолуховського для лізолів була підтверджена Сведбергом (1909) – за допомогою ультрамікроскопа він вимірював середній зсув частинок золю золота в залежності від часу і в'язкості середовища. Одержані дані задовільно співпадали з результатами, обчисленими за формулою 3.3. Зеддіг (1908) підтвердив зв'язок середнього зсуву часточок з температурою, який витікає із закону Ейнштейна –

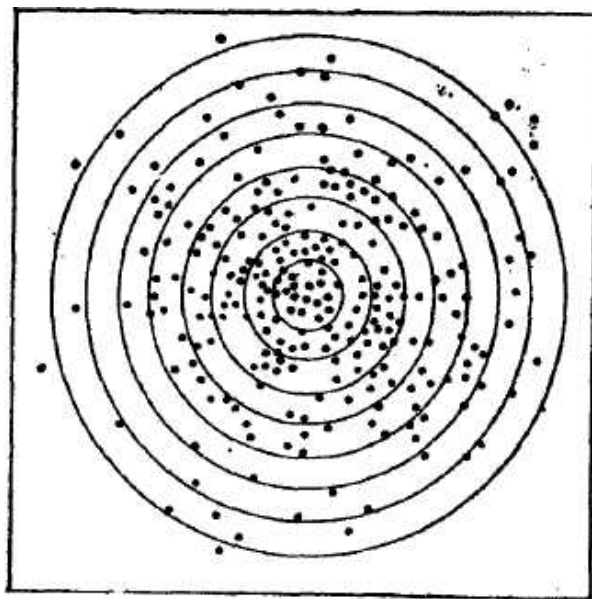


Рис. 3.2. Розподіл кінцевих точок горизонтальних зміщень, зображених на рис.3.1 (початкові точки перенесені в центр)

Смолуховського. Перрен у дослідах використовував сферичні частинки гуммігута, мастики, камеді з точно відомим радіусом, рівним ≈ 1 мкм. На основі експериментальних даних він обчислив число Авогадро, одержавши значення $6,88 \times 10^{23}$, близьке до обчисленого за кінетичною теорією.

Шляхом серії послідовних фотознімків однієї частинки через рівні проміжки часу можна побудувати траєкторію руху. Приклад такої траєкторії приведений на рисунку 3.2, де прямими лініями з'єднані координати частинки камеді (у горизонтальній проекції) через кожні 30 секунд. Така картина являє собою, за Оствальдом “зримий відблиск світу молекулярного хаосу”. Якщо всі ці прямі відрізки перенести паралельно самим собі так, щоб їх початкові точки збігалися, ми одержимо для кінцевих точок картину розподілу, аналогічного до ймовірного розподілу куль при стрілянині в мішень. Це підтверджує основний постулат статистичної теорії броунівського руху – ідеальну його хаотичність.

Із подібних фотографій можна знайти точні значення Δx для будь-яких t і перевірити справедливість рівняння (3.3), оскільки інші величини відомі. Результати, отримані для часточок різної природи і розмірів, показали дуже близьку відповідність виміряних і обчислених значень Δx і явилися блискучим підтвердженням молекулярно-кінетичної теорії, доказом реальності існування молекул і статистичного характеру другого начала термодинаміки. Таким чином, колоїдні частинки мають явно виражений тепловий рух.

Таким чином, броунівський рух є наслідком теплового руху молекул в дисперсійному середовищі і прямим відображенням законів статистики. Цікаво, що молекулярно-кінетична теорія встановлює закономірності, характерні для статистичної множини часточок, а тепловий рух (у вигляді броунівського руху) проявляється у відхиленнях від цих закономірностей. У цьому відношенні броунівський рух – наслідок випадкових мікровідхилень (флуктуацій), ефект яких збільшується із зменшенням розмірів системи і наглядний прояв відхилень від другого закону термодинаміки в мікросистемах, тобто підтвердження його статистичного характеру.

2. Осмос

Якщо розділити два розчини різної концентрації або розчин і чистий розчинник напівпроникною мембраною, виникає потік розчинника від меншої концентрації до більшої, який вирівнює концентрації. Надалі потік урівноважується виникаючим зустрічним градієнтом тиску. Цей процес обумовлений у термодинамічному трактуванні ростом ентропії змішування системи, а в кінетичному – надлишковим числом ударів молекул розчинника об мембрану з боку більш розведеного розчину.

Для ідеальних розчинів відомий наступний вираз закону Вант-Гоффа:

$$P = c \times R \times T \quad (3.4)$$

де P – осмотичний тиск; c – молярна концентрація.

Розрахунок за цим рівнянням показує, що якщо $c=1$ М, то $P = 22,4$ атм. (2, 27 МПа).

Чи можна застосувати це рівняння до колоїдних розчинів? Для відповіді на це питання необхідно насамперед визначити поняття концентрації

дисперсної системи. Оскільки мова йде про кінетичні явища, концентрацією варто вважати число кінетичних одиниць – колоїдних частинок – в одиниці об'єму системи, тобто ввести поняття часткової (рахункової) концентрації дисперсної фази ν , а також грам-часткової концентрації:

$$C_d = \frac{\nu}{N} \quad (3.5)$$

Оцінимо порядок C_d на прикладі 0,1 % золю золота з розміром частинок $l = 10^{-6}$ см, вважаючи частинки в першому наближенні кубічними (d – щільність):

$$\text{об'єм частинки: } V = l^3 = 10^{-18} \text{ см}^3$$

$$\text{маса: } m = V \times d = 10^{-18} \times 20 = 2 \times 10^{-17} \text{ г.}$$

У 1 л міститься 1 г частинок, отже: $C_d = 1 / (2 \times 10^{-17} \times 6 \times 10^{23}) \approx 10^{-7}$ г-частинок/л.

Цей простий розрахунок показує, що часткові концентрації колоїдних розчинів звичайно дуже малі в порівнянні з розчинами молекулярними. У даному прикладі C_d виявляється на 7 порядків меншою, ніж C для 1 М розчину. Тому відповідно до рівняння (3.4) тиск P також повинен бути на 7 порядків меншим у порівнянні з 1 М розчином, а саме: 0,227 Па ($22,4 \times 10^{-7}$ атм.). Настільки мале значення не можна не тільки використовувати для перевірки застосовності теорії до колоїдних розчинів, але його майже неможливо виміряти з необхідною точністю, з огляду на погрішності осмотичних експериментів.

Отже, практична відсутність осмотичного тиску колоїдних розчинів, відзначена багатьма авторами, пояснюється надзвичайно малими значеннями часткової концентрації чи, іншими словами, надзвичайно великими значеннями часткової маси колоїдних часточок – $M_d = m \times N$ – у порівнянні з молекулярною.

Часткова маса M_d , тобто число, що показує, у скільки разів маса частинки більша 1/16 маси атома кисню, у розглянутому прикладі дорівнює 12×10^6 . Для розчинів ВМС поняття часткової маси збігається з молекулярною і для систем з не занадто високими значеннями M осмотичний тиск може бути в принципі визначений експериментально.

Наприклад, виміряний осмотичний тиск розчину яєчного альбуміну при концентрації білка 34 г/л виявився рівним 2270 Па. Такий тиск відповідає 0,001 М розчину і, отже, $M = 34 / 0,001 = 34\ 000$. Відповідність цього значення значенням M , знайденим іншими незалежними методами, показує, що рівняння (3.4) може бути застосоване не тільки до молекулярних, але і до колоїдних розчинів.

Таким чином, щодо осмосу не виявляється ніяких принципових якісних розходжень між колоїдними і молекулярними розчинами; основні закономірності єдині, але значні розходження концентрацій приводять до слабого прояву осмосу в колоїдних системах.

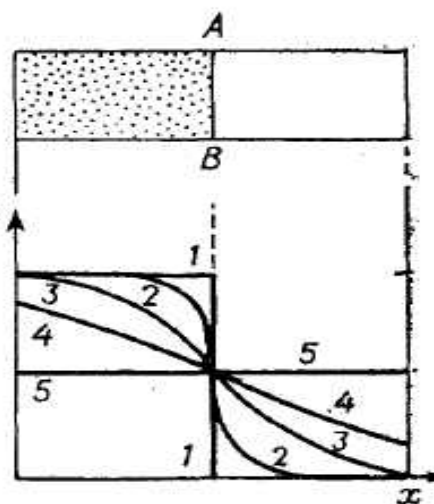


Рис.3.3. Зміни концентраційних профілів в процесі дифузії за час від $t=0$ (1) до $t=\infty$ (5)

3. Дифузія

Дифузією називають процес самочинного вирівнювання концентрацій у системі, що приводить до встановлення однакового хімічного потенціалу кожного компонента у всіх елементах об'єму системи.

Для знаходження кількісних закономірностей процесу дифузії розглянемо розподіл речовини у просторі і в часі. Нехай розчин (молекулярний чи колоїдний) з концентрацією c відділений перегородкою від чистого розчинника (дисперсійного середовища). Уявимо, що перегородку вийняли без перемішування у момент часу $t = 0$ і провели спостереження за зміною концентрації в процесі дифузії розчиненої речовини зліва направо у напрямку x .

Криві $c = f(x)$, представлені на рисунку 3.3, показують розподіл речовини в системі у різні моменти часу. Дослід свідчить, що ці концентраційні профілі 1 – 5 перетинаються в одній точці і симетричні. Найбільші зміни концентрації в часі (як це впливає з порівняння кривих для різних значень t) відбуваються там, де спостерігаються найбільші її градієнти dc/dx , а саме поблизу початкової границі поділу АВ.

Це – окремий випадок важливого загального закону теорії потоків, відповідно до якого потоки (у першому наближенні) пропорційні узагальненим силам – градієнтам інтенсивних параметрів. Потік компонента, обумовлений числом молів ν , перенесених за одиницю часу через одиницю площі S перетину, нормального до напрямку дифузії x , пропорційний градієнту хімічного потенціалу компонента і його здатності переміщатися під дією сили F , тобто швидкості, віднесеної до одиничної сили, прикладеної до 1 моль. Цю величину позначають як рухливість U_i :

$$U_i = \frac{u_i}{F \times N} \quad (3.6)$$

Таким чином, для потоку i -го компонента J_i , маємо:

$$\frac{d\nu_i}{S} \times dt \equiv J_i = -U_i \times c_i \times \text{grad} \mu_i \quad (3.7)$$

Знак “мінус” означає, що потік спрямований у бік зменшення хімічного потенціалу μ_i .

У розглянутій нами одномірній задачі для ідеального розчину справедливе співвідношення:

$$\text{grad} \mu_i = \frac{d\mu_i}{dx} = RT \times \frac{d \ln c_i}{dx} = RT \times \frac{dc_i}{c_i} \times dx \quad (3.8)$$

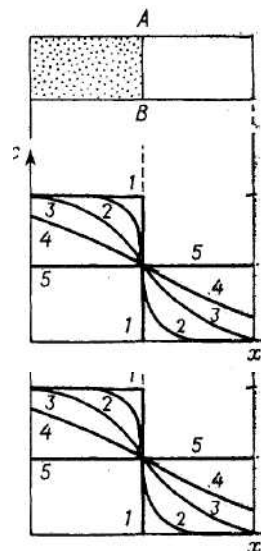
Позначаючи

$$U_i \times RT = D \quad (3.9)$$

і підставляючи рівняння (3.8) і (3.9) у (3.7), знаходимо

$$(3.10)$$

Вираз (3.10), відомий як перший закон Фіка, показує, що кількість речовини, яка переноситься через перетин, нормальний до потоку, пропорційна



параметрам S , t і $grad\ c$. Фізичний зміст фактора пропорційності D , названого коефіцієнтом дифузії, визначається формально з рівняння (3.10), як кількість речовини, що переноситься через 1 см^2 за 1 секунду при одиничному $grad\ c$. Величина D є, таким чином, кількісною мірою дифузії у стандартних умовах.

Щоб зрозуміти сутність цієї величини і зв'язати її з властивостями частинок, що рухаються, звернемося до виразу (3.9), з якого видно, що коефіцієнт D пропорційний рухливості i , отже, швидкості частинок. Середня швидкість частинок пропорційна коефіцієнту опору середовища w . Для колоїдної частинки, що рухається у в'язкому середовищі, w пропорційний її в'язкості η . Відповідно до закону Стокса для сферичних частинок:

$$(3.11)$$

Підставляючи (3.11) у (3.6) і далі в (3.9), одержуємо формулу Ейнштейна

$$(3.12)$$

яка поєднує коефіцієнт дифузії з радіусом частинки.

Значення D можуть бути знайдені експериментально за рівнянням (3.10) шляхом вимірювання кількості речовини, яка дифундує з відомим dc/dx в умовах, що виключають конвекцію. Порядок значень D , знайдених з таких дослідів для різних систем, складає 10^{-5} для звичайних молекул і йонів і $10^{-7} - 10^{-9}\text{ см}^2/\text{с}$ для колоїдних частинок, тобто відрізняється на 2-4 порядки.

Якщо врахувати, що і часткові концентрації (i , отже, значення dc/dx) у колоїдних розчинах дуже малі, стає зрозумілим, на підставі рівняння (3.10), що в останніх виявляється лише незначна дифузія.

Однак значення D можуть бути безпосередньо визначені в точних і тривалих експериментах і використані для обчислення за рівнянням (3.12) дуже важливого параметра системи – радіуса частинки r , який характеризує дисперсність. Звичайно, при цьому одержують лише деяке ефективне значення, а саме, радіус такої сферичної частинки, яка дифундувала б з тією ж швидкістю, що і реальна частинка в досліджуваній системі.

Рівняння Ейнштейна для дифузії дозволяє знайти простий зв'язок між D і середнім зміщенням частинки. З порівняння рівнянь (3.3) і (3.12) знаходимо:

$$\Delta x^2 = 2Dt \quad (3.13)$$

Спільні виміри $\Delta x'$ і D підтвердили правильність виразу (3.13). Тому тоді, коли експериментально визначити dn_i і знайти D за (3.10) важко, ми завжди можемо знайти D і, отже, r , вимірюючи Δx .

Рівняння (3.13) має велике практичне значення для оцінки швидкості руху фронту речовини, що дифундує. Засноване на загальних положеннях молекулярно-кінетичної теорії, воно може бути використане для будь-яких (сферичних, не заряджених, не сольватованих і не взаємодіючих) частинок, що дифундують: молекул газу і розчинених речовин, колоїдних часточок, наприклад, для оцінки дифузії газів через пористі поглиначі чи каталізатори.

Час проходження фронтом газу шляху l (відповідного Δx) орієнтовно визначається як: $t \approx \frac{l^2}{2D}$.

Для колоїдних часточок, які характеризуються значенням $D = 5 \times 10^{-9}$ см²/с, час проходження 1 см складе біля трьох років, тоді як для молекул – декілька годин.

Таким чином, для колоїдних систем характерна дуже повільна, але усе-таки вимірювана дифузія, що дозволяє визначити розміри дифундуючих частинок.

4. Седиментаційно - дифузна рівновага колоїдних часточок

Частинки дисперсної фази в грубодисперсних системах поступово осідають (якщо щільність частинки d більше щільності середовища d_0) чи спливають (якщо $d_0 > d$) під дією сили тяжіння. Цей процес приводить до розшарування дисперсної системи і утворення висококонцентрованого шару – осаду (в суспензіях) або «вершків» (в емульсіях) і шару чистого дисперсійного середовища. Таким чином, грубодисперсні системи седиментаційно нестійкі.

Розглянемо, які сили діють на частинку з радіусом r і густиною d_1 , яка вільно осідає у дисперсійному середовищі, густина якого d_2 і в'язкість η .

Перш за все, на частинку діє сила тяжіння:

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_2) g \quad (3.14)$$

де g – прискорення сили тяжіння.

Ця сила постійна і під її дією частинка рухається в дисперсійному середовищі рівномірно-прискорено. Одночасно із силою тяжіння на частинку діє сила опору f в'язкого середовища, яка дорівнює за законом Стокса

$$f = 6 \pi \eta r v \quad (3.15)$$

де v – швидкість руху часточок.

Сила в'язкого опору f – непостійна і зростає зі збільшенням швидкості часточки доти, доки не стане рівною значенню сили тяжіння F . З того моменту, коли сила в'язкого опору зрівноважить силу тяжіння ($F = f$), частинка починає рухатися рівномірно з постійною швидкістю v , яка досягає найбільшого значення. Значення цієї швидкості можна знайти, виходячи з положення про рівність сил тяжіння ті в'язкого опору:

⇒, звідки

$$v = \frac{4}{3} \times \frac{\pi \times r^3 (d_1 - d_2) \times g}{6 \times \pi \times r \times \eta} = \frac{2}{9} \times \frac{r^2 \times (d_1 - d_2) \times g}{\eta} \quad (3.16)$$

Таким чином, швидкість частинки, яка вільно рухається під дією сили тяжіння, прямо пропорційна квадрату її радіуса, різниці густини частинки та середовища і обернено пропорційна в'язкості дисперсійного середовища.

Із рівняння (3.16) можна знайти радіус частинок, які осідають з цією швидкістю:

$$(3.17)$$

Всі величини під коренем, за винятком ν , константи. Тому:

$$(3.18)$$

Величина C називається постійною Стокса.

$$\text{Отже: } r = C \times \sqrt{\nu} \quad (3.19)$$

Рівняння (3.19) лежить в основі седиментаційного аналізу розмірів грубодисперсних часточок. Цей метод, будучи одним із видів дисперсійного аналізу, має величезне практичне значення, оскільки дисперсність визначає виробничі показники багатьох промислових (цемент, бетон, каолін, пігменти, тощо) і природних (пісок, ґрунти, бактерії) матеріалів.

У монодисперсній суспензії всі частинки рухаються з однаковою швидкістю і між осідаючою суспензією і чистим середовищем виникає чітка межа, яка опускається. Вимірюючи швидкість її руху (наприклад, у мірному циліндрі) $\nu = \frac{h}{\tau}$, де h – висота; τ – час, можна за (3.19) знайти частинки r (оскільки значення константи C відоме).

Швидкість седиментації вимірюють за допомогою приладів, які називаються седиментометрами.

Оригінальний метод седиментаційного аналізу дисперсності запропонований Вігнером. Він ґрунтується на вимірюванні гідростатичного тиску стовпа суспензії за допомогою з'єднаних посудин (рис. 3.4.). Якщо в одне коліно сполучених посудин помістити суспензію, а в інше – чисте дисперсійне середовище, то висоти рівнів суспензії і рідини будуть обернено пропорційні їх густині. Під час осідання часточок суспензії її густина зменшується і відповідно знижується рівень рідини у другому коліні, що дозволяє слідкувати за кінетикою процесу седиментації. Простота методу і його експресивність зумовили широке використання приладу в практиці дисперсійного аналізу.

Більшими перевагами володіє метод седиментаційного аналізу, запропонований Оденом, який вимірював збільшення маси осаду за певний час у чашечці, опущеній у суспензію. Чашечка сполучена з чутливими терезами, за показаннями яких можна визначати залежність маси осаду від часу і будувати криву седиментації. В якості терезів Н.А. Фігуровський запропонував використовувати кварцеву нитку. Седиментометр Фігуровського (для суспензій), зображений на рисунку 3.5., є точним і простим приладом для спостереження за процесом седиментації.

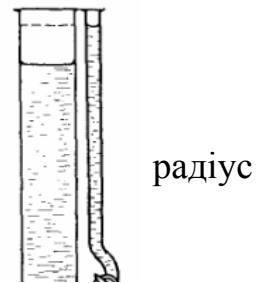


Рис. 3.4. Седиментометр Вігнера

Витягнуте із скляної палички тонке коромисло А закінчується гачком, до якого підвішується на тонкій скляній нитці Б чашечка В. Остання опускається в циліндр з суспензією, яка перед дослідом ретельно перемішується. Глибина занурення Н чашечки в суспензію повинна дорівнювати 10-20 см. Одразу після опускання чашечки в суспензію вмикають секундомір. Під дією ваги осідаючих частинок чашечка починає опускатися; це викликає перегин коромисла, на якому вона підвішена. За перегином спостерігають у відліковий мікроскоп, відмічаючи, за який час коромисло прогинається на одну поділку по шкалі мікроскопа.

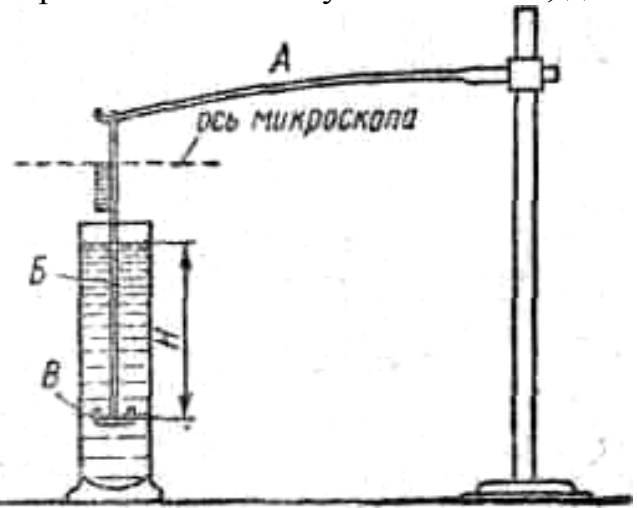


Рис. 3.5. Седиментометр Фігуровського

За результатами спостережень будують графік, відкладаючи на осі абсцис час τ в секундах, на осі ординат – поділки шкали n , що відповідають перегинові коромисла. Такий графік називається кривою осідання.

Користуючись формулою (3.19) і кривою осідання, можна графічно визначити розміри і процентний вміст частинок різних розмірів у даній суспензії.

Слід зазначити, що седиментаційний аналіз не дає відповіді на запитання: скільки в даній дисперсній системі міститься частинок саме такого певного розміру; він лише показує відсоток частинок, які мають розміри в інтервалі між одним радіусом (наприклад, r_1) та іншим (наприклад, r_2).

З ростом дисперсності швидкість осідання різко зменшується і для колоїдних часточок час осідання складає місяці і роки. Приводимо час осідання частинки піску у воді на глибину 10 см:

r , мкм	50	10	5	1	0,1
t	12 с	5 хв.	20 хв.	8,3 год.	>1 місяця

Процес осідання, що приводить до виникнення градієнта концентрації, компенсується зустрічною дифузією. У результаті встановлюється рівновага між “порядком” (спрямована дія поля) і “безладдям” (броунівський рух), яка характеризується неоднорідним розподілом частинок по висоті стовпа (уздовж поля). Встановлений стан системи зветься седиментаційно-дифузною рівновагою.

Розподіл частинок по висоті підпорядковується гіпсометричному чи барометричному закону П. Лапласа:

$$h = \frac{RT \ln \frac{c_1}{c_2}}{M \times g}, \text{ де}$$

c_1 – концентрація дисперсної фази на вихідному рівні, c_2 – концентрація дисперсної фази на висоті h , M – маса моля речовини, g – прискорення сили тяжіння. Цей закон відповідає на питання: на яку висоту слід піднятися, щоб тиск або концентрація зменшилися у два рази? Так, наприклад, зменшення концентрації кисню повітря в атмосфері Землі, а відповідно, і тиску вдвоє відбувається при віддаленні від поверхні землі на 5 км.

Закон розподілу частинок по висоті в рівноважному стані може бути отриманий як кінетичним, так і термодинамічним шляхом.

У термодинамічному трактуванні умова рівноваги (яка виражається при $T = const$, $P = const$ за відсутності зовнішніх сил рівністю хімічних потенціалів у всіх точках системи) у гравітаційному полі повинна бути записана у такий спосіб:

$$\mu_1 + E_1 = \mu_2 + E_2 = \dots = \mu_i + E_i - const \quad (3.20)$$

де E – гравітаційний потенціал (віднесений, як і μ до 1 моль); індекси 1 і 2 тут означають деякі довільні рівні (нижній і верхній); $E = m' \times g \times h \times N$; m' – ефективна маса частинки (за винятком архімедової поправки: $m' = m - m_0 = m \times (d - d_0)/d$, де індекс 0 відноситься до рідкого середовища).

Хімічний потенціал μ дорівнює:

Підставляючи значення μ у рівняння (3.20) і з огляду на те, що $\mu_1^0 = \mu_2^0$ для рівнів 1 і 2, одержуємо:

$$RT \ln c_1 + m' \times g \times h_1 \times N = RT \ln c_2 + m' \times g \times h_2 \times N$$

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{mg \times (h_1 - h_2) \times (d - d_0)}{RT \times d} \quad (3.21)$$

Історичне значення цього рівняння полягає в тім, що за його допомогою вперше в історії науки було знайдено значення найважливішої константи молекулярно-кінетичної теорії – числа Авогадро. У своїх класичних дослідках із суспензією часточок гуммігута з відомим r Перрен шляхом підрахунку під мікроскопом числа часточок на двох різних рівнях визначив за рівнянням (3.21) значення $N = 6,82 \times 10^{23}$, дуже близьке до сучасного. Ця узгодженість з іншими незалежними методами показує знову, що для колоїдних систем справедливі закони молекулярно-кінетичної теорії.

В даний час, коли N відомо з великою точністю, метод підрахунку часточок на двох рівнях використовують для знаходження маси частинки і, отже, її радіуса r . При цьому варто завжди враховувати, що седиментаційна рівновага встановлюється дуже повільно: час устанавлення пропорційний $1/r^2$. У дослідках Перрена постійні значення c_1/c_2 устанавлювалися лише протягом тижня.

Для колоїдних часточок розподіл по висоті значно більш крутий, ніж для газових. Так, характеристична висота $h_{1/2}$, на якій число часточок зменшується вдвічі, у порівнянні з вихідним рівнем ($c_1/c_2 = 2$), для часточок мікронного розміру має порядок десятків мікрон, для розчинів полімерів ($M = 40000$, $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$) – ≈ 20 м, для золів золота ($d = 1,86 \text{ нм}$) – 2,15 м, для суспензій гуммігута ($d = 230 \text{ нм}$) – 30 мкм, тоді як для газів в атмосфері вона складає $\approx 5 - 5,5$ км.

Таким чином, у посудині звичайних розмірів концентрація практично не змінюється по висоті. Тому застосування методу для визначення розмірів часточок, точніше – молекулярної маси, сильно утруднене, особливо для обчислення числа частинок, невидимих в оптичний мікроскоп.

Для цієї мети може бути, однак, використане дослідження седиментаційної рівноваги в іншому зовнішньому полі – у відцентровому. У цьому випадку

де ω – частота обертання; ρ – відстань до осі обертання. Підстановка у рівняння (3.20) з урахуванням $mN = M_d$ дає:

$$M_d = \frac{2RT \times d \times (c_1/c_2)}{\omega^2 \times (d - d_0) \times (\rho_2^2 - \rho_1^2)} \quad (3.22)$$

Подібні дослідження проводять у центрифугах з дуже великою швидкістю обертання, так званих ультрацентрифугах. Цей метод, запропонований Думанським (1912), був далі удосконалений Сведбергом. У сучасних центрифугах частота обертання доходить до декількох тисяч за 1 секунду, а відцентрове прискорення – до мільйонів g . Досліджуваний розчин поміщають у радіально розташовані кварцові кювети. У корпусі центрифуги є (нагорі і внизу) кварцові віконця. Через них і обертові кювети пропускають пучок світла на фотопластинку; за інтенсивністю почорніння (знімаючи в контрольному досліді криву залежності почорніння від концентрації) знаходять $c = F(\rho)$ і за рівнянням (3.18) обчислюють молекулярну масу M_d . В іншому варіанті методу, більш сучасному, вимірюють зміну показника заломлення, також пропорційного концентрації, уздовж обертової кювети (“шлірен-метод”). Цей метод є одним з основних для визначення молекулярної маси макромолекул.

Огляд молекулярно-кінетичних властивостей дисперсних систем показує, що, незважаючи на всю якісну своєрідність, колоїдні системи, стосовно саме цих властивостей, принципово не відрізняються від молекулярних розчинів. Це не дивно, тому що всі особливості колоїдних систем зумовлені зміною частки особливих молекул і усіх властивостей з ростом дисперсності, а молекулярно-кінетичні властивості залежать саме від числа кінетичних одиниць, яке збільшується з ростом дисперсності системи.

Таким чином, молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем:

- ◀ описуються закономірностями, загальними для молекулярних і колоїдних розчинів;
- ◀ виражені значно слабше, ніж у молекулярних розчинах, унаслідок малих величин часткової концентрації;
- ◀ дозволяють експериментально визначити найважливішу характеристику колоїдної системи – її дисперсність (через параметри r , t чи M_d).

5. Мембранна рівновага

У розчинах, відокремлених один від одного мембраною, встановлюється рівновага, яка називається мембранною рівновагою, або рівновагою Доннана. Особливості цієї рівноваги виявляються тоді, коли мембрана відокремлює колоїдний розчин від істинного.

Розглянемо умови мембранної рівноваги. Нехай мембрана відокремлює колоїдний розчин, в якому містяться йони R^- колоїдного ступеня дисперсності та йони Na^+ , від істинного розчину, в якому містяться йони Na^+ і Cl^- . Мембрана затримує йони R^- . Йони Na^+ і Cl^- вільно проходять крізь мембрану.

З термодинамічних міркувань при рівновазі повинна виконуватись умова:

$$c'(Na^+) + c'(Cl^-) = c''(Na^+) + c''(Cl^-) \quad (3.23)$$

де $c'(Na^+)$, $c'(Cl^-)$, $c''(Na^+)$, $c''(Cl^-)$ – концентрації іонів натрію і хлору в колоїдному та істинному розчинах.

Одночасно повинна виконуватись умова електронейтральності в колоїдному розчині, в який частково продифундують йони Na^+ та Cl^- , і в істинному розчині, тобто кількість негативних і позитивних зарядів у кожному з розчинів має бути однаковою:

$$(3.24)$$

$$(3.25)$$

Підставивши ці значення в (3.23), дістанемо:

$$(c'(Cl^-) + c'(R^-) \times c'(Cl^-)) = c''^2(Cl^-) \quad (3.24)$$

Звідси можна зробити якісний висновок, що $c'(Cl^-) < c''(Cl^-)$.

Розглянемо кількісну сторону мембранної рівноваги. Нехай колоїдний розчин з концентрацією іонів Na^+ та іонів R^- c_1 і розчин хлориду натрію з концентрацією іонів Na^+ і Cl^- c_2 розділені мембраною. Певна кількість іонів Na^+ x та іонів Cl^- x продифундує у колоїдний розчин, після чого настане рівновага. Кількість іонів Na^+ і Cl^- , що пройдуть крізь мембрану, має бути однаковою з умови електронейтральності розчинів. При цьому концентрація іонів Na^+ і Cl^- в істинному розчині, відповідно зменшившись, дорівнюватиме $(c_2 - x)$ і $(c_2 - x)$. У колоїдному розчині концентрація іонів Na^+ дорівнюватиме $(c_1 + x)$, іонів Cl^- $- x$ і іонів R^- залишиться, як і раніше, c_1 . Підставивши значення концентрацій іонів R^- і Cl^- в рівняння (3.24), дістанемо:

$$(3.25)$$

Після перетворень визначимо x :

$$x = \frac{c_2}{c_1 + 2c_2} \quad (3.26)$$

З рівняння (3.26) бачимо, що при дуже малій концентрації колоїдного розчину, коли c_1 значно менше за c_2 ($c_1 \ll c_2$), у знаменнику можна знехтувати величиною c_1 . Тоді дістанемо:

$$x = \frac{c_2^2}{2c_2} = \frac{c_2}{2} \quad (3.27)$$

Це означає, що при малій концентрації колоїдного розчину йони розчиненого електроліту рівномірно розподіляться по всьому об'єму з обох боків мембрани.

Навпаки, значна кількість колоїдного розчину (NaR) у лівій частині системи перешкоджатиме дифузії електролітів – йонів Cl^- і Na^+ – з правої частини системи. Якщо $c_1 \gg c_2$, то в знаменнику рівняння (3.26) можна знехтувати членом $2c_2$:

$$x = \frac{c_2^2}{c_1} \quad (3.28)$$

Оскільки $c_1 \gg c_2$, то величина дроби $\frac{c_2^2}{c_1}$ і відповідно величина x мала, тобто дифузія майже не відбувається. Отже, чим більша концентрація колоїдного розчину, тим більша перешкода для нормальної дифузії.

Рівновага Доннана має велике біологічне значення. Вона пояснює, чому цілий ряд різних мембран в організмах, проникних для істинно розчинних речовин, утворюють нерівномірний розподіл електролітів по обидва боки мембрани.

Як уже зазначалося, з рівняння (3.24) випливає, що після встановлення мембранної рівноваги активність йонів по обидва боки мембрани буде неоднаковою. Якщо в обидва розчини занурити хлорсрібні або каломельні електроди, то між ними виникне різниця потенціалів. Утворюється концентраційний елемент, Е.Р.С. якого визначається з відношення активностей. Стрибок потенціалів, що виникає, називається мембранним потенціалом Доннана.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 27 – 38.
2. Добычин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., 1986. – С. 397 – 408.
3. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія – К., 1983. – С. 228 – 236.
4. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 19 – 31.
5. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М., 1975. – С. 325 – 331.

Лекція 4. Оптичні властивості дисперсних систем

План

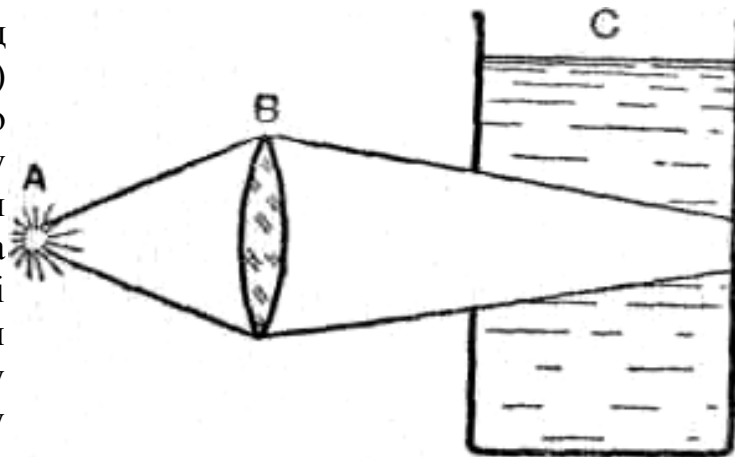
1. Розсіювання світла
2. Поглинання світла і забарвлення золів
3. Ультрамiкроскопія і електронна мiкроскопія
4. Нефелометрія

1. Розсіювання світла

Розсіювання світла дрібними частинками вперше було описане М.В. Ломоносовим. Більш детально це явище досліджували М.Фарадей (1857) при вивченні одержаного ним колоїдного розчину золота та його учень Д.Тіндаль (1869) під час вивчення природи туманів. Було показано, що у колоїдних розчинах при освітленні їх збоку на темному фоні помітно

характерне переливчасте (зазвичай блакитних відтінків) свічення, назване опалесценцією. Це явище зумовлене розсіюванням світла внаслідок його дифракції в мікронеоднорідному дисперсійному середовищі. Конус, що світиться в рідині, названо конусом, а саме явище – ефектом Фарадея – Тіндаля.

Завдяки світлорозсіюванню колоїдні розчини легко відрізнити від молекулярних та йонних. Високодисперсну фазу безпосередньо знаходять за допомогою ефекту Фарадея – Тіндаля. Яскраве світло від сильного джерела (дуга чи лампа) фокусується за допомогою конденсорної лінзи на плоску кювету з розчином. При спостереженні збоку чиста рідина або молекулярні розчини (чисті чи забарвлені) виявляються оптично пустими, тоді як у випадку колоїдного розчину спостерігається рівномірне свічення освітленої ділянки. Наявність окремих відблисків вказує на присутність



*Рис.4.1. Ефект Фарадея-Тіндаля:
А – джерело світла, В – лінза, С – колоїдний розчин*

грубодисперсних частинок, для яких характерне не розсіювання, а відбиття світла. Подібний ефект легко спостерігати в темній кімнаті, де полоси світла можна бачити лише в тому випадку, якщо повітряне середовище містить колоїдні часточки диму. Грубодисперсні частинки пилу виділяються у вигляді окремих яскраво освітлених відблисків, що перебувають у броунівському русі.

Теорію світлорозсіювання розвинув лорд Релей для сферичних, не поглинаючих світло частинок. При проходженні світлової хвилі змінне у часі електромагнітне поле викликає їх поляризацію. Диполі з перемінними електромагнітними моментами, які виникають при цьому, є джерелами випромінювання світла. В однорідному середовищі світло, що випромінюється всіма диполями, внаслідок інтерференції поширюється тільки в первинному напрямку (принцип Гюйгенса). Якщо ж в середовищі є неоднорідності з іншим показником заломлення, наприклад, колоїдні часточки або системи з флуктуаціями густини (зумовлені асоціатами молекул чи окремими макромолекулами), значення дипольного моменту в цих вузлах стає іншим і диполі випромінюють некомпенсоване випромінювання у формі розсіяного світла. Момент індукованого диполя залежить від поля, тобто від частоти і довжини хвилі λ .

Таким чином, інтенсивність світлорозсіювання I повинна бути функцією показників заломлення дисперсної фази n_1 і дисперсійного середовища n_0 , довжини хвилі λ , об'єму часточки V , оскільки поляризація – об'ємна якість, а

також від часткової ν чи масової концентрації, і нарешті від інтенсивності падаючого світла.

Обчисливши результуючий дипольний момент та інтенсивність його випромінювання, Релей отримав наступний вираз для інтенсивності неполяризованого світла, розсіяного в усіх напрямках:

$$I = I_0 \frac{24\pi^3 \times \nu \times V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \quad (4.1)$$

Рівняння Релея – основа оптичних методів дослідження колоїдних розчинів за ознакою світлорозсіювання. Розглянемо залежність I від різних параметрів колоїдної системи.

1. Величина I сильно зростає із збільшенням $n_1 - n_0$. Для більшості розчинів ВМС ця різниця мала і вони слабо опалесціують – на відміну від суспензійних золів.

~~Дійсно, якщо r збільшиться в N разів, то I збільшиться в N^2 разів. Якщо ж r зменшиться в N разів, то I зменшиться в N^2 разів.~~ $\frac{2\pi \times r}{\lambda}$ ~~Ця величина~~
відповідає значенням $r < (2 - 4) \times 10^{-8}$ м. Із збільшенням r ріст I уповільнюється, а при $r \geq \lambda$ розсіювання змінюється відбиванням, що зменшується з ростом r , оскільки при цьому зменшується сумарна поверхня (при $c_d = const$).

Користуючись формулою Релея, можна експериментально визначити V , і, відповідно, r . Метод вимірювання I носить назву нефелометрії. Прилади, які використовуються для вимірювання світлорозсіювання, – нефелометри – за принципом побудови близькі до колориметрів, з тією тільки різницею, що спостереження ведеться на темному фоні при боковому освітленні.

3. Інтенсивність I пропорційна ν або $c_d = \frac{\nu}{N}$. Це дозволяє користуватися нефелометрією як методом кількісного аналізу речовин, які утворюють колоїдні розчини з часточками сталого розміру. Метод успішно застосовують для визначення зникаюче малих кількостей органічних речовин, наприклад, білків, переважаючи за чутливістю інші методи. Шукану концентрацію $c_{d,1}$ знаходять за формулою, що витікає з умови Релея при сталих I_0 , V , λ , n_1 та n_0 : $c_{d,1}/c_{d,2} = I_1/I_2$, де індекси 1 і 2 відносяться до досліджуваних стандартних розчинів.

4. Інтенсивність I обернено пропорційна λ^4 . Це означає, що при проходженні пучка білого світла переважно розсіюватися повинні найбільш короткі хвилі – синьої та фіолетової ділянки спектра. Дійсно, для систем з незабарвленою речовиною дисперсної фази характерна при боковому освітленні голубувата опалесценція. З цим пов'язаний голубий колір тютюнового диму, керосину, зібраного молока. Голубий колір неба також

зумовлений розсіюванням світла найдрібнішими краплинами води і флуктуаціями густини газів атмосфери.

Навпаки, розглядаючи такі системи у проходящому світлі, ми спостерігаємо оранжево-червоні відтінки, пов'язані з частковою втратою у результаті розсіювання фіолетової ділянки спектра. Цим зумовлений червонуватий колір небесних світил при розміщенні їх поблизу горизонту.

Слід відзначити, що й самі молекули газів володіють світлорозсіюванням, але воно невелике через малі значення V .

Залежність I від λ^4 має практичне значення, наприклад, у сигналізації та радіолокації. Червоний колір обрали сигналом небезпеки саме тому, що його можна бачити в туманну погоду на більшій відстані, ніж будь-які інші кольори внаслідок малого світлорозсіювання. Мале розсіювання інфрачервоних і коротких радіохвиль використовується для локації. Ці хвилі володіють великою проникністю і в той же час – вимірюваним розсіюванням. Тому при зустрічі з розсіюючим чи відбиваючим об'єктом, наприклад, хмарою, частина енергії повертається до реєструючого приймача. За часом повернення сигналу можна оцінити відстань до об'єкту, а за його інтенсивністю – величину cV . Якщо при цьому володіти незалежними даними про одну з величин, можна таким шляхом визначити іншу, наприклад, вивчати зміни дисперсності хмари в часі (при $c = const$).

Світлорозсіювання у колоїдних системах і пов'язана з ним зміна забарвлення колоїда називається опалесценцією.

2. Поглинання світла і забарвлення золів

Рівняння Релея справедливе для часточок діелектриків; для золів металів характерні більш складні закономірності. Змінне електромагнітне поле світлової хвилі генерує в частинках провідника електричний струм; частина енергії хвилі при цьому перетворюється в джоулеву теплоту і відбувається значне поглинання світла. Воно можливе також і у випадку часточок діелектриків, наприклад, золів берлінської лазурі, являючись причиною їх яскравого забарвлення.

Установлено, що поглинання монохроматичного світла золями, як і у випадку молекулярних розчинів, підкоряється закону Ламберта-Бера. Для золів металів характерна вибірковість поглинання, що є функцією дисперсності: зі збільшенням останньої максимум поглинання зміщується у бік більш коротких хвиль. Тому високодисперсні золі золота ($r = 20$ нм), що поглинають переважно зелену частину спектра, мають інтенсивно-червоне забарвлення; зі збільшенням розмірів частинок до 50 нм золі золота набувають синього забарвлення у світлі, що проходить, і буро-лілового при бічному освітленні. Цікаво відзначити, що, за спостереженнями Сведберга, золі золота надзвичайно високої дисперсності мають жовте забарвлення, дуже подібне до забарвлення йонів Au^{3+} у розчинах $AuCl_3$. Так само органомолі лужних металів дуже близькі за забарвленням до парів цих металів, тобто і тут можна простежити безупинний перехід від колоїдних розчинів до молекулярних чи йонних.

З явищами вибіркового поглинання і розсіювання світла пов'язане забарвлення деяких мінералів, зокрема, дорогоцінних каменів і самоцвітів, які містять високодисперсні металічні включення. Так, колір блакитної кам'яної солі зумовлений дефектами ґратки $NaCl$, що виникають при переході $Na^+ + e \rightarrow Na$. Димчастий кварц, аметист, сапфір являють собою забарвлені різновиди кварцу, де в ґратці SiO_2 дисперговані часточки Mn , Fe й інших металів. Рубін – колоїдний розчин Cr чи Au в Al_2O_3 . Оптичні властивості рубінів знаходять важливе застосування в лазерній техніці. Штучне рубінове скло також являє собою колоїдний розчин золота у склі й одержується шляхом відновлення Au^{3+} у розплавленому склі. Цей спосіб був розроблений і введений у виробництво Ломоносовим. Золі з часточками діелектриків часто мають винятково високу інтенсивність забарвлення. Наприклад, у червоного золу золота вона в багато разів більша, ніж у барвника фуксину (при однакових концентраціях).

3. Ультрамiкроскопiя й електронна мiкроскопiя

Ультрамiкроскопiчний метод дослiдження дисперсних систем, заснований на свiтлорозсiюванні, дозволяє спостерiгати частинки, якi не виявляються звичайним оптичним мiкроскопом, значно розширюючи межу областi, доступної прямому експериментальному визначенню. Колоїдна область принципово недоступна мiкроскопiчному спостереженню, оскiльки роздiльна здатнiсть оптичного мiкроскопа d визначається виразом:

де n – показник заломлення середовища, у якому знаходиться об'єктив; α – кутова апертура (кут, утворений крайніми променями, якi падають від об'єкта в об'єктив).

Навiть з використанням масляної iмерсiї й ультрафiолетової оптики нижня межа роздiльної здатностi не може бути меншою 0,1 мiкромiтра.

У 1903 році Зiдентопф i Жигмондi сконструювали прилад iншого типу – ультрамiкроскоп, заснований на спостереженнi свiтлорозсiювання в звичайному оптичному мiкроскопi, систему розглядають при бiчному освiтленнi. При цьому суцiльна опалесценцiя, видима неозброєним оком, роздiляється у вiдблиски окремих частинок. Кожен вiдблиск є перетин свiтлового пучка хвиль, розсiяних однiєю частинкою пiд рiзними кутами. Цей перетин, значно бiльший, нiж проекцiя самої частинки, доступний для мiкроскопiчної реєстрацiї. На темному тлi виднi свiтнi вiдблиски окремих частинок, що знаходяться в броунiвському русi. Очевидно, що пряма реєстрацiя не дозволяє судити про розмiри i форму частинки (оскiльки ми спостерiгаємо не частинки, а їх вiдблиски), але цi параметри можуть бути визначенi непрямым шляхом.

Так, видiляють певний оптичний об'єм V_0 , у якому пiдраховують число частинок n ; знаючи масову концентрацiю часточок c i число їх в одиницi об'єму v , знаходять об'єм однiєї частинки v :

, де d – щільність дисперсної фази.

Для кубічної і сферичної форм частинок можна обчислити довжину ребра l і радіус r :

$$l = \sqrt[3]{v} \quad (4.2)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3v}{4\pi}} \quad (4.3)$$

У потоковому ультрамікроскопі, сконструйованому Дерягіним і Власенко, аерозоль чи гідрозоль протікає через спеціальну кювету в напрямку осі мікроскопа при бічному освітленні. Підрахунок числа відблисків, видимих на темному тлі, дає після ділення на об'ємну швидкість потоку, концентрацію часток v і, отже, v і r . Застосування ультрамікроскопа дозволяє спостерігати часточки з розмірами до 3 нм, тобто відсуває межу видимості майже на два порядки, охоплюючи практично всю колоїдну область дисперсності.

Роздільна здатність мікроскопа залежить від співвідношення довжини хвилі світла і лінійного розміру об'єкта, який розглядають у мікроскоп. Чим менша довжина хвилі при прямому освітленні предмета, тим пропорційно більша роздільна здатність мікроскопа, тобто тим більш можливе збільшення об'єкта. Саме цей взаємозв'язок лежить в основі ідеї застосування електронного мікроскопа, який дає збільшення до 400000. В електронних мікроскопах роль світла виконує потік електронів, пучок яких, проходячи через об'єкт, фокусується за допомогою електромагнітних полів. Збільшене зображення проектується на світний екран чи фотографується. Як відомо, електрону може бути співставлена хвиля, довжина якої обернено пропорційна швидкості електрона u і його масі m :

$$\lambda = \frac{h}{m \times u} \quad (4.4),$$

де h — постійна Планка. Сильні електричні поля, що застосовуються в джерелі пучка електронів (“електронній гарматі”), прискорюють електрони до швидкостей, які відповідають значенням $\lambda \approx 10^{-10} - 10^{-11}$ м. Підстановка цих значень у формулу (4.4) показує, що роздільна здатність дозволяє спостерігати окремі молекули і, у принципі, безмежна.

Застосування методу електронної мікроскопії для дослідження колоїдних розчинів обмежене тим, що для спостереження об'єкт повинен перебувати у твердому стані й у винятково тонкому шарі. Практично краплю розчину наносять на найтоншу колодієву плівку і випаровують. При цьому властивості системи можуть істотно змінитися, у результаті чого параметри, що спостерігаються, у цьому випадку сильно відрізняються від параметрів досліджуваної системи. Застосування методу дифракції електронів також обмежене твердими об'єктами.

Таким чином, електронний мікроскоп дозволяє, на відміну від ультрамікроскопа, спостерігати не відблиски, а дійсні частинки, їхні розміри і форму. У той же час техніка електронної мікроскопії не доведена ще до

можливості дослідження реального кінетичного стану аерозолів і гідрозолів, процесів зміни дисперсності, тощо.

Обидва методи, доповнюючи один одного, відкривають необмежені можливості для експериментального проникнення в область колоїдних систем. З успіхом застосовується також метод йонної мікроскопії, який дозволяє одержувати зображення окремих атомів і дефектів поверхневого шару металу.

4. Нефелометрія

Світлорозсіювання колоїдними системами широко використовується у колоїдній хімії. Воно лежить в основі двох оптичних методів дослідження колоїдів – нефелометрії й ультрамікроскопії.

Нефелометрія дає можливість визначати концентрацію колоїдної системи і середній розмір колоїдних часточок. Прилад, який використовується з цією метою, називається нефелометром. Дія нефелометра заснована на порівнянні інтенсивності світла, розсіяного досліджуванним зольом, з інтенсивністю світла, розсіяного стандартним зольом.

У цих вимірах користуються формулою Релея (4.1). Як видно з формули, за інших рівних умов інтенсивність світлорозсіювання пропорційна частковій концентрації колоїду v і квадрату об'єму колоїдних часток v^2 . Але добуток $v \times v$ пропорційний ваговій концентрації c даного золю. Тому, об'єднавши всі константи для даного золю в K , можна записати:

$$I = R \times c \times v \quad (4.5)$$

Це співвідношення дозволяє використовувати вимірювання інтенсивності розсіяного світла у двох цілях: для визначення вагової концентрації досліджуваного колоїду (якщо розміри часточок не змінюються й однакові з розміром часточок стандартного золю) і для визначення розмірів часточок досліджуваного колоїду (якщо вагова концентрація постійна і дорівнює концентрації стандартного золю). Зі співвідношення (4.5) видно, що, визначивши інтенсивність розсіяного світла, можна знайти лише одне з цих невідомих – або концентрацію колоїду, або розміри колоїдних часточок. Для цього і користуються нефелометрами.

Нефелометри визначають інтенсивність світла, розсіяного досліджуванним колоїдним розчином, щодо світла, розсіяного стандартним колоїдним розчином. Нефелометр має дві однакові циліндричні посудини, одна з яких заповнюється досліджуванним колоїдним розчином, а інша – стандартним. Посудини освітлюються збоку сильним пучком рівнобіжних променів (рис. 4.2), при цьому спостерігається ефект Фарадея-Тіндаля. Розсіяне зольом світло попадає в оптичну частину приладу, що знаходиться над посудинами. Якщо концентрація золів різна, а розмір частинок однаковий, то інтенсивність світлорозсіювання буде неоднакова; в окулярі будуть видні два по-різному освітлених півкола – одне темніше, інше світліше.

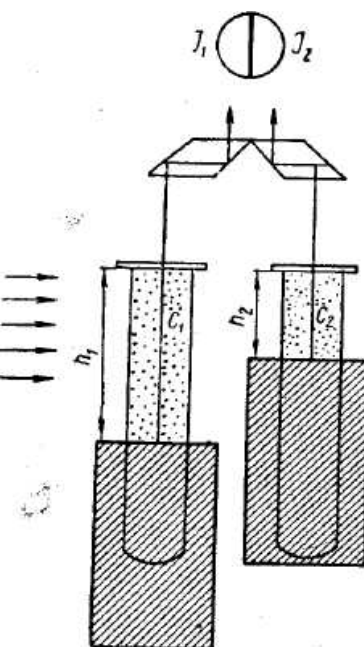


Рис. 4.2. Схема нефелометра

Інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна числу частинок в одиниці об'єму, тобто концентрації золю. Тому освітленість півкіл буде однаковою лише в тому випадку, якщо пучки променів, які падають у досліджуваний і стандартний золь, будуть розсіяні однакоvim числом частинок. Тоді для золю з меншою концентрацією висота освітленого стовпа h_1 повинна бути більшою, ніж для золю з більшою концентрацією (h_2). Висота освітлених стовпів регулюється заслінками, переміщуваними за допомогою кремальєр. Якщо освітленість обох половин поля зору однакова ($I_1 = I_2$), то відношення висот освітлених стовпів обернено пропорційне концентрації золів:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_2}{c_1} \quad (4.6)$$

Знаючи концентрацію c_1 стандартного золю, можна знайти невідому концентрацію досліджуваного колоїду:

$$c_2 = c_1 \times \frac{h_1}{h_2} \quad (4.7)$$

Якщо треба визначити невідомий розмір колоїдних частинок у досліджуваному золі, то за умови рівності концентрацій стандартного і досліджуваного золю знаходять невідомий об'єм частинки (V_2) досліджуваного золю із співвідношення:

$$(4.8)$$

де V_1 – об'єм частинки в стандартному золі.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 38 – 42.
2. Добычин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., 1986. – С. 388 – 397.
3. Каданер Л.И. Физична і колоїдна хімія – К., 1983. – С. 236 – 243.
4. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 37 – 45.
5. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М., 1975. – С. 320 – 324.

Лекція 5. Електричні властивості колоїдно - дисперсних систем

План

1. Електрокінетичні явища
2. Подвійний електричний шар та електроповерхневі явища
3. Електрокінетичний потенціал
4. Будова колоїдних часточок

1. Електрокінетичні явища

Електрокінетичні явища були відкриті професором Московського університету Ф.Ф. Рейссом у 1808 році під час дослідження електролізу води. Рейсс поставив два експерименти. У одному з них він використовував U-

подібну трубку, перегороджену в нижній частині діафрагмою із кварцевого піску і заповнену водою. При накладенні електричного поля він виявив переміщення рідини в коліно трубки з негативно зарядженим електродом, що відбувалося до тих пір, поки не встановилася певна різниця рівнів рідини (рівновага з гідростатичним тиском). Оскільки без наявності діафрагми руху рідини не відбувалося, то він зробив висновок про зарядження рідини при контакті з частинками кварцу. Явище переміщення рідини у пористих тілах під дією електричного поля одержало назву електроосмосу.

У іншому експерименті Ф.Ф. Рейсс занурював у шар глини дві скляні трубки, заповнював їх водою і після накладення електричного поля спостерігав переміщення частинок глини в рідині у напрямі позитивно зарядженого електрода. Явище переміщення частинок дисперсної фази в електричному полі одержало назву електрофорезу. Таким чином, було виявлено, що частинки мають заряд, протилежний по знаку зарядові рідини.

Перші кількісні дослідження електроосмосу були виконані Відеманном (1852). Він встановив, що об'ємна швидкість v електроосмосу пропорційна силі струму I при інших фіксованих параметрах, а відношення v/I не залежить від площі перетину і товщини діафрагми.

У 1859 році Квінке виявив явище, зворотне електроперебігу рідини через пористе тіло під дією перепаду тиску потенціалів. Виникнення різниці потенціалів Квінке спостерігав у воді і водних розчинів через різноманітні пористі матеріали (пісок, графіт і ін.). Це явище одержало назву потенціалу течії (потенціалу протікання). Пізніше було встановлено, що потенціал течії пропорційний розміру діафрагми, кількості фільтрованої рідини, але, як і при електроосмосі, пропорційний об'ємній швидкості фільтрації.

Кількісне дослідження ефекту, зворотного електрофорезу, вперше було виконано Дорном у 1878 році. Він вимірював виникаючу різницю потенціалів при седиментації частинок суспензії кварцу у відцентровому полі. Явище виникнення різниці потенціалів при осадженні дисперсної фази одержало назву потенціалу седиментації або потенціалу осідання (ефект Дорна).

Таким чином, за причинно-наслідковими ознаками електрокінетичні явища в дисперсних системах ділять на дві групи. До першої групи відносять явища, при яких відносний рух фаз обумовлений електричною різницею потенціалів; це електроосмос і електрофорез. Другої групи електрокінетичних явищ належать потенціал течії і потенціал седиментації, при яких відносний рух фаз викликає виникнення

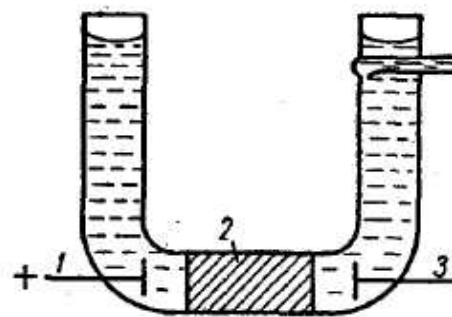


Рис. 5.1. Прилад для спостереження електроосмосу. 1, 3 – електроди; 2 – пористе тіло, що діє як діафрагма.

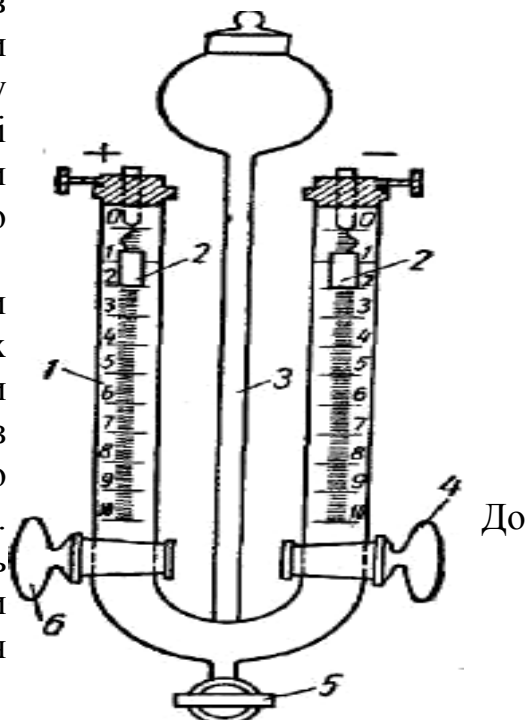


Рис. 5.2. Прилад для спостереження електрофорезу.

електричної різниці потенціалів.

Найбільше практичне застосування одержали електрофорез і електроосмос.

Для спостереження електрофорезу застосовують прилад, який являє собою U-подібну скляну градуйовану трубку 1 з двома кранами 4 і 6 (рис. 5.2). Знизу ця трубка з'єднана краном 5 з трубкою 3, яка переходить у лійку. Прилад заповнюється через лійку колоїдним розчином при відкритих кранах, після чого всі крани закручують і надлишок колоїдного розчину зливають. Потім в обидва коліна наливають прозорий незабарвлений електроліт, електропровідність якого дорівнює електропровідності колоїдного розчину. Після цього відкривають крани 4 і 6 і повільно відкривають кран 5. При цьому колоїдний розчин підніметься вище від кранів, а розчин електроліту підніматиметься доти, поки в нього не зануряться електроди 2. Тоді кран 5 закривають. Якщо золь забарвлений, то між ним і електролітом встановлюється чітка межа, яка переміщується під впливом постійного електричного поля. В одному коліні ця межа піднімається, у другому – опускається. Спостерігаючи швидкість переміщення забарвленої межі, можна зробити кількісні розрахунки.

Якщо золь незабарвлений, то межу поділу між колоїдним розчином і розчином електроліту можна спостерігати за опалесценцією при бічному освітленні.

Поряд з електрофорезом відоме явище електроосмосу. Якщо в нижню зону U-подібної трубки помістити пористе тіло або пучок великої кількості скляних капілярів (рис. 5.1), заповнити трубку дуже розбавленим розчином електроліту і пропускати постійний струм, то спостерігається переміщення рідини з одного коліна в друге. Це відбувається завдяки вибірковій адсорбції іонів певного заряду, наприклад негативних, розчиненою поверхнею твердого пористого тіла. У порах цього тіла залишається рідина з великим надлишком йонів протилежного знака заряду, які в основному і переносять струм під дією прикладеної різниці потенціалів. Разом з цими йонами переноситься велика кількість зв'язаних з ними молекул води, які входять до складу гідратної оболонки.

Електрофорез і електроосмос належать до класу електрокінетичних явищ, безпосередньо пов'язаних з виникненням електрокінетичного потенціалу.

2. Подвійний електричний шар та електроповерхневі явища

Існування подвійного електричного шару йонів і стрибка потенціалів на межі поділу двох фаз відіграє важливу, а іноді вирішальну роль не тільки у процесах адсорбції йонів та йонного обміну, але й у багатьох інших явищах, важливих для теорії і практики. До них належать електродні процеси, електрокапілярні та електрокінетичні явища, процеси масо- та енергообміну в капілярно-пористих тілах, поляризаційні явища, які відбуваються при цьому та явища, пов'язані з електростатичною взаємодією колоїдних часточок, що значною мірою визначає стійкість дисперсної системи. Усі ці феномени, пов'язані за допомогою подвійного електричного шару, називаються електроповерхневими явищами. Цим терміном означають усі наслідки, які

мають причиною існування подвійного електричного шару на поверхні поділу фаз.

Виникнення подвійного електричного шару на міжфазних поверхнях, як і адсорбція, є результатом взаємодії дотичних фаз завдяки надлишковій поверхневій енергії. Прагнення гетерогенної системи до зменшення поверхневої енергії викликає певне орієнтування полярних молекул, йонів і електронів у поверхневому шарі, внаслідок чого дотичні фази набувають зарядів протилежного знаку, але рівної величини. У результаті на поверхні виникає подвійний електричний шар, що обумовлює різні електроповерхневі явища.

Розрізняють три можливі механізми утворення подвійного електричного шару. Згідно одному з них подвійний електричний шар утворюється в результаті переходу йонів або електронів з однієї фази в іншу (поверхнева іонізація). Наприклад, з поверхні металу в газову фазу переходять електрони, створюючи електронну хмару з боку газової фази. Кількісною характеристикою такого переходу може служити робота виходу електрона. Інтенсивність електронного потоку збільшується з підвищенням температури (термоелектронна емісія). У результаті поверхня металу набуває позитивного заряду, а газова фаза – негативного. Виниклий електричний потенціал на межі поділу фаз перешкоджає подальшому переходу електронів – настає рівновага, при якій позитивний заряд поверхні металу компенсується негативним зарядом, створеним електронами в газовій фазі, тобто формується подвійний електричний шар.

Подвійний електричний шар утворюється, наприклад, на міжфазній поверхні між водою і малорозчинним йодидом срібла. При розчиненні йодиду срібла у воду переважно переходять катіони срібла, оскільки вони сильніше за гідратуються, ніж йодид-іони. У результаті поверхня йодиду срібла матиме деякий надлишок негативних іонів йоду (потенціалвизначаючх іонів), який нейтралізується надлишком позитивних іонів срібла в прилеглому водному шарі (протийонів). Якщо ж у воду додати добре розчинний нітрат срібла, збільшується електрохімічний потенціал іонів срібла. Внаслідок цього з поверхні йодиду срібла у воду переходитимуть переважно йодид-іони і поверхня солі заряджатиметься позитивно (надлишок катіонів срібла), а йодид-іони виступатимуть як протийони. Іноді такий процес переходу іонів одного знаку з однієї фази в іншу розглядають як автоадсорбцію (адсорбція однойменних іонів). Для визначення заряду поверхні використовують правило Фаянса – Панета, згідно якого структуру кристалічної решітки можуть добудувати тільки ті іони, які входять в її склад.

Згідно другого механізму утворення подвійного електричного шару відбувається в результаті адсорбції. Подвійний електричний шар може утворитися при вибірковій адсорбції в міжфазному шарі іонів електролітів, що не входять до складу речовин, створюючих фази, тобто в результаті адсорбції домішок. Наприклад, додавання в систему метал – вода розчину хлориду натрію приводить до вибіркової адсорбції хлорид-аніонів на поверхні металу. З'являється надлишковий негативний заряд на поверхні металу і надлишковий

позитивний заряд (іони натрію) в навколишньому шарі розчину, тобто на міжфазній поверхні утворюється подвійний електричний шар.

Якщо речовини, що становлять фази системи, не здатні обмінюватися зарядами, то подвійний електричний шар може утворитися завдяки орієнтуванню полярних молекул зв'язаних фаз в результаті їх взаємодії. У цьому полягає третій механізм утворення подвійного електричного шару. За

таким же механізмом утворюється подвійний електричний шар у результаті адсорбції недиссоціюючих полярних молекул, що знаходяться в розчині. Подвійний електричний шар можуть утворити і неполярні молекули і атоми, але які можуть поляризуватися орієнтовано в силовому полі поверхні розділу. Якщо у формуванні подвійного електричного шару не беруть участі електроліти, для визначення знаку заряду на поверхні можна скористатися правилом Кьона. Згідно цього правила із двох дотичних фаз позитивно заряджається та, яка має велику діелектричну проникність. Саме тому багато речовин, що знаходяться у контакті з водою, яка має велику діелектричну проникність, заряджаються негативно.

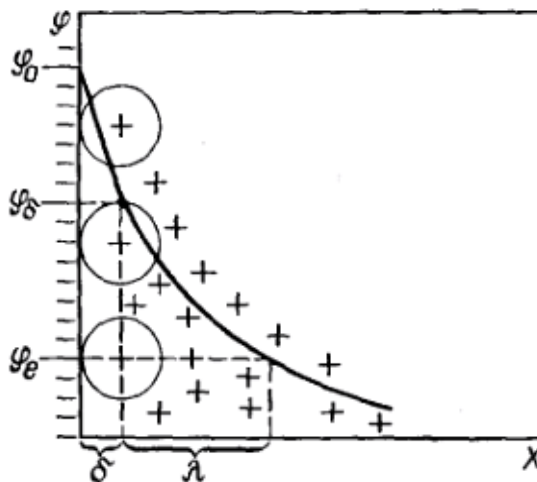


Рис. 5.3. Подвійний електричний шар і зміна в ньому потенціалу

Першу кількісну теорію подвійного електричного шару розробив Гельмгольц у 1879 році. У той час про існування йонів у розчинах не знали і Гельмгольц розглядав подвійний електричний шар як плоский конденсатор, зовнішня обкладка якого розташована у рідині паралельно поверхні на відстані молекулярного порядку від неї. Потенціал шару знижується у межах його товщини лінійно до нуля згідно з теорією плоского конденсатора.

Модель йонного подвійного шару, запропонована незалежно Гуї (1910) і Чемпеном (1913) – класична теорія подвійного електричного шару Гуї – Чемпена – ґрунтується на ідеї рухливості йонів зовнішньої обкладки (протийонів). Електростатичне (кулонівське) притягання їх до поверхні (до внутрішньої обкладки) і відштовхування коіонів – йонів, заряджених однойменно з поверхнею, – врівноважується тепловим рухом йонів (дифузією). Рівноважний розподіл (порядок – безладдя), що встановлюється, утворює поблизу поверхні розчину „хмару” електричних зарядів, густина яких зменшується, аналогічно до розподілу густини газів у атмосфері або седиментаційної рівноваги. Шар розчину із зміненими концентраціями йонів поблизу поверхні називається дифузним. Цей термін показує, що причина просторової розмитості шару – дифузія. Залежно від умов його товщина змінюється від нанометрів до сотень мікрометрів.

Сучасна теорія будови подвійного електричного шару ґрунтується на уявленнях Штерна. Теорія специфічної адсорбції об'єднує дві попередні. Згідно сучасної теорії шар протийонів складається з двох частин (рис.5.3.) Одна частина примикає безпосередньо до міжфазної поверхні і утворює адсорбційний шар (шар Гельмгольца) товщиною δ , яка рівна радіусу гідратованих йонів його складників. Друга половина протийонів знаходиться у дифузній частині – дифузний шар (шар Гуі) з потенціалом φ_e , товщина якої λ може бути значною і залежить від властивостей і складу системи. Потенціал у дифузній частині подвійного електричного шару не може залежати лінійно від відстані, так як йони у ній розподілені нерівномірно. Відповідно до сучасних уявлень потенціал у шарі Гельмгольца при збільшенні відстані від шару потенціалвизначаючих йонів знижується до потенціалу дифузного шару лінійно, а потім по експоненті. Теорія Штерна враховує також специфічну (некулонівську, хімічну) складову адсорбції йонів на поверхні поділу фаз, яка суттєво може впливати на зміну потенціалу.

3. Електрокінетичний потенціал

Протікання електрокінетичних явищ у дисперсних системах можливо за наявності на межі поділу фаз подвійного електричного шару, що має дифузну будову. При відносному переміщенні фаз незалежно від причин, які його викликали, відбувається розрив подвійного електричного шару по площині ковзання. Наприклад, розрив подвійного шару може відбутися внаслідок седиментації або броунівського руху частинок дисперсної фази. Площина ковзання звичайно проходить по дифузному шару, і частина його іонів залишається в дисперсійному середовищі. У результаті дисперсійне середовище і дисперсна фаза виявляються протилежно зарядженими. Потенціал, що виникає на площині ковзання при відриві частини дифузного шару, називається електрокінетичним потенціалом або ξ - (дзета) потенціалом. Дзета-потенціал, відображаючи властивості подвійного електричного шару, характеризує природу фаз і міжфазної взаємодії. Оскільки площина ковзання може знаходитися на різній відстані від міжфазної поверхні, а ця відстань залежить від швидкості руху фаз, в'язкості середовища, природи фаз і інших чинників, то відповідно від всіх цих чинників залежить і значення електрокінетичного потенціалу.

Таким чином, електрокінетичний потенціал – це різниця потенціалів між поверхнею твердого тіла і шаром рідини, нерухомо зв'язаної з твердим тілом, з одного боку, і рідиною, що переміщується щодо твердого тіла (чи навпаки, коли тверде тіло переміщається щодо рідини), або стрибок потенціалу на межі адсорбційної і дифузної частин подвійного шару при русі рідини відносно твердої поверхні.

Електрокінетичний потенціал відрізняється від падіння потенціалу Ψ_l у дифузійному шарі. Це пояснюється тим, що межа ковзання, як правило, не збігається з межею між шаром Гельмгольца і шаром Гуі, а знаходиться на деякій відстані від цієї межі (у бік рідини). Таким чином, величина електрокінетичного потенціалу залежить не тільки від характеру падіння

потенціалу в подвійному і дифузійному шарах, але і від характеру руху рідини поблизу твердої поверхні, що у свою чергу пов'язано із в'язкістю рідини.

Величина і щільність заряду твердої поверхні більша сумарного заряду твердої поверхні і зв'язаної з нею нерухомо рідини, у якій міститься деякий надлишок протийонів. Чим більше концентрація протийонів у цьому нерухомому шарі рідини, що називається адсорбційним, тим менше сумарний заряд твердої частки (разом з нерухомим шаром рідини) і тим менше електрокінетичний потенціал.

Схема падіння потенціалу приведена на рисунку 5.4. Лінія A_1B_1 показує межу між шаром Гельмгольца і шаром Гуї (дифузійним шаром). Лінія A_2B_2 показує межу ковзання. Величина ε – термодинамічний потенціал, величина; $\varepsilon - \psi_1$ падіння потенціалу в шарі Гельмгольца, ψ_1 – падіння потенціалу в дифузійному шарі і, нарешті, ζ – електрокінетичний потенціал.

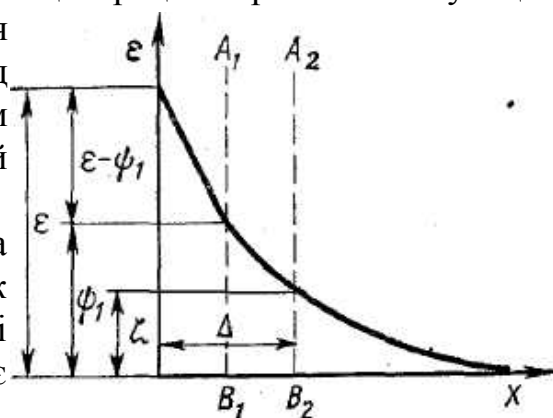


Рис.5.4. Схема падіння потенціалу в щільному шарі та дифузійному шарі і межі ковзання, пов'язані з виникненням електрокінетичного потенціалу

Колоїдні частинки безупинно переміщуються. Разом з ними рухається і шар рідини, нерухомо зв'язаний з частинкою. У цьому шарі рідини є певний надлишок протийонів. Сумарний заряд цієї системи, що рухається, від якого безпосередньо залежить сила відштовхування, складається з алгебраїчної суми заряду твердої колоїдної частинки, що називається ядром, і заряду протийонів, які розміщені в нерухомому (щодо ядра) адсорбційному шарі рідини. Щільність сумарного заряду, власне кажучи, і визначає величину електрокінетичного потенціалу, що є усередненою величиною. Таким чином, величина електрокінетичного потенціалу визначає силу відштовхування між колоїдними частинками.

Величина ζ - потенціалу істотно залежить від концентрації йонів у розчині. Чим більша концентрація йонів, тим більша кількість протийонів накопичується в шарі Гельмгольца і тим менше їх виявляється в дифузійному шарі. На розподіл протийонів у подвійному і дифузійному шарах впливає валентність (точніше, заряд) протийонів. Чим більше заряд протийонів, тим сильніше вони притягаються до зарядженої поверхні твердого тіла, тим тонше дифузійний шар і відповідно менше величина дзета-потенціалу. Істотними також є поляризованість і гідратація протийонів. Чим більше поляризованість протийонів, тим більшими стають додаткові сили притягання до зарядженої поверхні, тим тоншим стає шар Гельмгольца. Оскільки радіуси аніонів, як правило, значно перевищують радіуси катіонів, то це полегшує їхню деформацію і здатність поляризуватися. Якщо розташувати близькі за своєю природою йони галогенів за зростанням їх радіуса (від F^- до I^-), то в тому ж порядку зростуть здатності цих йонів знижувати товщину шару Гельмгольца і відповідно зменшувати дзета-потенціал.

Гідратна оболонка знижує силу взаємодії між поверхнею твердого тіла і протийонами. Чим міцніша гідратна оболонка, тим товщим є дифузійний шар і більшим дзета-потенціал. Унаслідок цього, наприклад, у ряді катіонів першої групи йони літію, які мають найменший радіус і тому найбільше гідратовані, значно менше знижують дзета-потенціал, ніж йони Na^+ і K^+ . Найбільший вплив на дзета-потенціал справляють йони Cs^+ , оскільки мають найбільший радіус і тому найменш міцно зв'язані з гідратною оболонкою.

Достатня стійкість колоїдного розчину забезпечується при величині електрокінетичного потенціалу $\xi = 0,07$ В. При $\xi < 0,03$ В у деякої частки колоїдних частинок сили відштовхування виявляються недостатніми, щоб протистояти агрегації, і тому відбувається злиття частинок, їх укрупнення чи коагуляція, що неминуче закінчується седиментацією.

Електрокінетичний потенціал, безумовно, сильно залежить від природи поверхні контактуючих фаз. У цьому відношенні можна виділити два крайні положення: активні й інертні поверхні. Активну поверхню мають поліелектроліти – полімери, що містять йоногенні групи, ступінь дисоціації яких і визначає заряд поверхні. До речовин, що мають поверхні з іоногенними групами, можна віднести і багато неорганічних оксидів (оксиди кремнію, алюмінію, заліза і ін.). На таких поверхнях ξ -потенціал може досягати високих значень (100 мВ і більше). Інертні поверхні (графіт, масла, тощо) позбавлені іоногенних груп, заряд на них виникає в результаті специфічної адсорбції йонів.

Специфічна адсорбція може викликати і зменшення ξ -потенціалу, якщо адсорбуються протийони, оскільки вони мають заряд, протилежний заряду поверхні. Така адсорбція може привести до перезарядки поверхні, тобто до такого положення, коли потенціал дифузного шару і ξ -потенціал матимуть знаки, протилежні знаку міжфазного потенціалу.

Значно впливає на ξ -потенціал рН середовища, оскільки йони H^+ і OH^- володіють високою адсорбційною здатністю. Особливо велика роль рН середовища у тих випадках, коли у контакті з водним розчином знаходиться амфотерна речовина і при зміні кислотності середовища можлива перезарядка фаз.

Визначувані за допомогою електрокінетичних явищ знак і значення ξ -потенціалу широко використовуються для характеристики електричних властивостей поверхонь при розгляді адсорбції, адгезії, агрегативної стійкості дисперсних систем, структуроутворення в матеріалах та інших важливих процесів. При цьому потенціал дифузної частини подвійного електричного шару звичайно приймають приблизно рівним ξ -потенціалу.

Величину електрокінетичного потенціалу можна обчислити за формулою, яка зв'язує швидкість переміщення межі “колоїдний розчин – безбарвний розчин електроліту” (електрофоретична швидкість) з електричними параметрами системи. Електрофоретична швидкість (тобто швидкість спрямованого переносу частинок) *u* прямо пропорційна величині прикладеної напруги *E* від зовнішнього джерела постійного струму, величині дзета-потенціалу та обернено пропорційна в'язкості розчину η і відстані між

платиновими електродами, виміряній уздовж траєкторії руху іонів і колоїдних частинок l :

$$(5.1)$$

Звідси величина електрокінетичного потенціалу дорівнює:

$$\zeta = \frac{4\pi \times u \times \eta \times l}{E \times D} = \frac{4\pi \times u \times \eta}{H \times D} \quad (5.2)$$

де D – діелектрична проникність розчину, $H = \frac{E}{l}$ – напруженість поля (падіння потенціалу в розчині, віднесене до одиниці довжини шляху колоїдних частинок і йонів).

Розрахунок дзета-потенціалу при електроосмосі дещо видозмінюється, тому що траєкторія руху рідини і відповідно лінійна швидкість її та напруженість поля H не можуть бути безпосередньо визначені внаслідок складності структури капілярно-пористих тіл. Невизначеним є число пор, їхня довжина, перетин, який до того ж змінюється протягом довжини пори. Тому при виведенні розрахункового рівняння використовують експериментальні величини, які легко визначити: струм I , що проходить через прилад, та об'ємну швидкість рідини Q , тобто об'єм рідини, що переноситься за одиницю часу. Очевидно,

$$Q = S \times u \quad (5.3),$$

де S – ефективний перетин пор, u – середня лінійна електроосмотична швидкість. Напруженість поля

$$H = \frac{E}{l} \quad (5.4),$$

де E – напруга від зовнішнього джерела струму, l – ефективна довжина пор. За законом Ома

$$I = \frac{E}{R},$$

де R – електричний опір пористого шару, що розділяє рідини,

$$R = \frac{l}{x \times S} \quad (5.5),$$

де x — питома електропровідність рідини. Очевидно, що

$$x = \frac{I \times R}{l} \quad (5.6)$$

Експерименти показали, що підстановка величини електроосмотичної швидкості $u_{e.o.}$ у (5.2) замість електрофоретичної швидкості $u_{e.f.}$ приводить до однакових результатів, тобто $u_{e.f.} = u_{e.o.}$ Таким чином,

$$\zeta = \frac{4\pi \times u \times \eta \times Q \times x \times l}{E \times D \times S} = \frac{4\pi \times u \times \eta \times Q \times x}{D \times I} \quad (5.7)$$

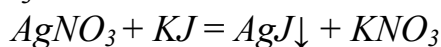
4. Будова колоїдних часточок

Утворення подвійного електричного шару за рахунок адсорбції на твердій поверхні йонів з оточуючого розчину можна прослідкувати на чисельних прикладах одержання колоїдних розчинів хімічними методами конденсації.

Часточки золів важкорозчинних речовин, наприклад, $BaSO_4$, $AgCl$, AgJ , $CaCO_3$ та інші містять в кристалічній ґратці атоми (йони), які володіють силами залишкових валентностей. Дія цих сил викликає вибіркове приєднання йонів з розчину. Так, кристал AgJ буде адсорбувати йони, які утворюють з атомами йодиду срібла міцні, важкорозчинні або ізоморфні сполуки. Такими адсорбованими йонами можуть бути, наприклад, J , Cl^- , Br^- , CNS^- , Ag^+ та інші – залежно від того, який з них виявиться у надлишку в розчині.

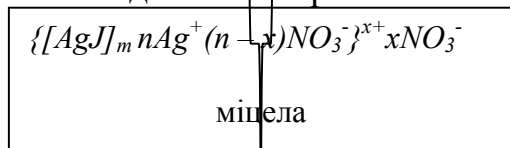
Вибіркова адсорбція йонів відбувається згідно правил Пескова – Фаянса: 1) на будь-якій твердій поверхні переважно будуть адсорбуватися йони, які мають спільне з даною поверхнею атомне угруповання; 2) даний йон буде адсорбуватися твердою поверхнею, якщо заряд поверхні протилежний за знаком заряду йона і якщо утворена поверхнева сполука важкорозчинна.

Розглянемо реакцію обміну між $AgNO_3$ і KJ в сильно розбавлених розчинах при надлишку $AgNO_3$:



Тверда частина – ядро колоїдної часточки – утворена кристалами йодиду срібла $(AgJ)_m$. Поверхня ядра адсорбує переважно йони Ag^+ , які вже входять до складу кристалу ядра, утворюючи адсорбційний шар. Припустимо, що кількість йонів Ag^+ , адсорбованих ядром, дорівнює n . Частина протийонів NO_3^- ($n - x$) знаходиться в адсорбційному шарі, які разом з ядром складають гранулу. До зарядженої гранули притягуються протийони NO_3^- , формуючи подвійний електричний шар. Решта протийонів (x) знаходяться за поверхнею ковзання у вільному об'ємі розчину і утворюють дифузний шар. Ядро разом з адсорбційним і дифузним шаром називається міцелою.

У колоїдній хімії прийнята така форма запису будови міцели:



Умовні позначення:

m – кількість молекул в ядрі частинки (ядро зображене у квадратних дужках);

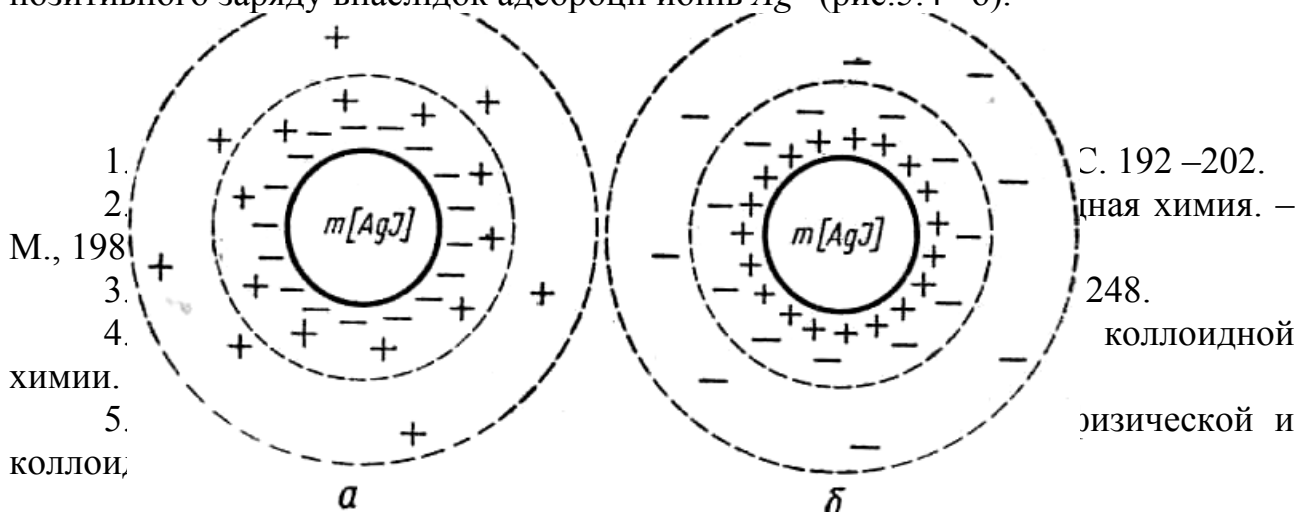
n – кількість йонів, які міцно адсорбовані на поверхні ядра. Вони називаються потенціал-визначаючими йонами;

x – кількість протийонів, які утворюють зовнішній, дифузний шар;

$(n - x)$ – частина протийонів, які входять до адсорбційного шару і до складу гранули (вона зображена у фігурних дужках).

Таким чином, міцела в цілому електронейтральна. А гранула має заряд, який залежить від того, яка з реагуючих речовин взята з надлишком. Якщо у надлишку буде KJ , на ядрі будуть адсорбуватися йони J , і гранула набуде

негативного заряду (рис. 5.4 – а). Якщо в надлишку $AgNO_3$ – гранула набуде позитивного заряду внаслідок адсорбції йонів Ag^+ (рис.5.4 –б).



Лекція 6. Стійкість дисперсних систем

Рис.5.5. Схема будови міцели AgJ

2. Коагуляція гідрофобних колоїдів. Правило значності
3. Кінетика швидкої коагуляції. Теорія Смолуховського
4. Вплив електролітів на коагуляцію
5. Захист колоїдів розчинами ВМС
6. Швидкість коагуляції

1. Основні положення

Під стійкістю дисперсної системи розуміють незмінність у часі її основних параметрів: дисперсності, рівноважного розподілу часточок дисперсної фази в середовищі і взаємодії між частинками. У даному визначенні мається на увазі стійкість у відношенні до укрупнення або агрегації частинок дисперсної фази та до їх осадження. Усі ці процеси характерні для вільнодисперсних систем, хоча укрупнення частинок за певних умов можливе і в зв'язанодисперсних системах.

Колоїдні системи на відміну від молекулярних розчинів внаслідок наявності поверхні поділу часточок дисперсної фази з дисперсним середовищем гетерогенні, більшою частиною термодинамічно нерівноважні і агрегативно нестійкі. Саме тому проблема стійкості колоїдних систем є центральною у колоїдній хімії, а коагуляція є найбільш важливим механізмом переходу до більш стійкого стану для всіх типових колоїдних систем. Таким чином, проблема стійкості – це проблема “життя і смерті” дисперсної системи.

Слід вказати перш за все на різке розходження щодо стійкості між двома основними класами: ліофільними і ліофобними колоїдами.

Ліофільні системи – молекулярні колоїди, а також ліофільні суспензії (наприклад, глини, мила) – диспергуються самочинно, утворюючи термодинамічно стійкі колоїдні розчини; вільна енергія системи в цьому процесі зменшується:

$$\Delta G < 0 \quad (6.1)$$

Використання цієї умови як критерію ліофільності дозволяє провести цілком чітку кількісну межу між двома класами дисперсних систем.

Збільшення ентропії в процесі диспергування звичайно сприяє зменшенню F , оскільки система приходить до більш ймовірного ($S = k \times \ln \omega$) рівномірного розподілу дисперсної фази в середовищі (ентропія змішування $\Delta S > 0$).

Баланс внутрішньої енергії ΔU у цьому процесі складається з витрати енергії на розрив молекулярних зв'язків з утворенням нової поверхні (роботи когезії) і виграшу – у результаті міжфазної сольватаційної взаємодії. Це можна представити як різницю W_c і W_a .

Для ліофільних систем, якщо $\Delta U > 0$ (а тим більше, якщо $\Delta U < 0$), але $T\Delta S > \Delta U$, критерій (6.1) виконується. Такі системи повинні бути віднесені до ліофільних, навіть якщо взаємодія із середовищем мала ($\Delta U > 0$) і диспергування йде, в основному, за рахунок тенденції розсіювання, спрямованої до рівномірного розподілу речовини дисперсної фази в об'ємі.

Посилення взаємодії дисперсної фази із середовищем (ліофільності) сприяє самочинному диспергуванню. Тут можна відзначити спільність процесів диспергування і розчинення, оскільки розчинення, наприклад кристалів, визначається співвідношенням енергії сольватації W_a і енергії руйнування ґратки W_c з урахуванням ентропії змішування. Цією ж умовою характеризується необмежене розтікання плівок, що представляє собою не що інше, як двовимірне розчинення.

Таким чином, системи, що самочинно диспергуються, визначаються як ліофільні.

Ліофобні колоїди, навпаки, характеризуються енергією зв'язку усередині дисперсної фази (W_c), значно більшою, ніж енергія міжфазної взаємодії (W_a), і ця різниця не компенсується ентропійним фактором. Для них:

$$>0 \quad (6.2)$$

Диспергування в цьому випадку відбувається або за рахунок зовнішньої роботи, або за рахунок інших процесів, що протікають у системі спонтанно (наприклад, хімічних). Дисперсії, що утворюються, термодинамічно нестійкі і характеризуються високими значеннями σ на міжфазній межі, що відповідає малому значенню W_a .

Таким чином, системи, які не диспергуються самочинно ($\Delta F > 0$), визначаються як ліофобні колоїди, хоча і для них завжди характерна та чи інша ступінь міжфазної взаємодії (ліофілізації).

Розглянемо стійкість ліофобних (у тому числі ліофілізованих) колоїдів.

Поняття ліо- (гідро-)фільність, ліо- (гідро-)фобність у силу історичних причин неоднозначні в застосуванні до різних явищ. Так, у відношенні змочування ліофільними є поверхні поділу, для яких крайовий кут $\theta < 90^\circ$; для флотації ліофільність визначається більш жорсткою умовою: $\theta = 0$. У той же час у явищах стійкості ліофільність виражається критерієм (6.1), що, на відміну від попередніх, визначається не тільки властивостями рідини і взаємодією її з твердою фазою, але і роботою когезії твердої фази (міцністю ґратки).

Так, поверхня кварцу добре змочується водою, але кристал гірського кристалю самочинно не диспергується ні у воді, ні у водних розчинах. Ліофобних систем подібного типу (оксидів, нерозчинних солей) надзвичайно багато. Оскільки цей великий клас не одержав загальної назви, доцільно називати *ліофілізованими* ліофобні дисперсні системи з ліофільною поверхнею поділу фаз. Вона може бути ліофільною як за своєю природою (наприклад, оксид, який взаємодіє з водою за допомогою водневих зв'язків), так і в результаті модифікації поверхні (наприклад, шляхом адсорбції дифільних чи полімерних молекул).

Незважаючи на термодинамічну нестійкість ($\Delta F > 0$), багато ліофобних колоїдних систем виявляються стійкими кінетично, не змінюючись помітно протягом тривалого часу (іноді десятиліттями). Очевидно, що ці системи існують у метастабільному стані, тобто потенційний бар'єр, що перешкоджає агрегації часточок, досить високий.

Для з'ясування причин відносної стійкості подібних систем варто визначити насамперед, про який вид стійкості йде мова. Поняття про різні види стійкості – седиментаційну (кінетичну) і агрегативну – були введені М.П. Песковим і доповнені поняттям фазової стійкості (Б.В. Дерягін). За пропозицією М.П. Пескова (1920) седиментаційною або кінетичною стійкістю слід називати стійкість до осадження дисперсної фази, яка характеризує здатність дисперсної системи зберігати рівномірний розподіл частинок дисперсної фази в об'ємі дисперсійного середовища, тобто її стійкість до розділення фаз. Іншими словами, седиментаційна (кінетична) стійкість – це стійкість дисперсної фази до осідання під дією сили тяжіння. Порушення її і, як наслідок, руйнування системи (розділення фаз) може бути викликано:

- седиментацією частинок, характерною для грубодисперсних систем, що приводить до осідання (чи спливання) дисперсної фази. Високодисперсні системи кінетично стійкі; для них характерне встановлення дифузійно-седиментаційної рівноваги;
- ізотермічною перегонкою дрібних частинок речовини дисперсної фази в більш великі з наступною седиментацією (ізотермічна перегонка полягає в перенесенні речовини від дрібних частинок до крупних, оскільки хімічний потенціал останніх менший (ефект Кельвіна), у результаті дрібні частинки поступово розчиняються (випаровуються), а крупні – ростуть);
- втратою агрегативної стійкості в результаті об'єднання частинок, що приводить до коагуляції дисперсної фази.

Таке об'єднання частинок силами молекулярного притягання може привести до утворення суцільної структурованої системи, яка володіє фазовою стійкістю.

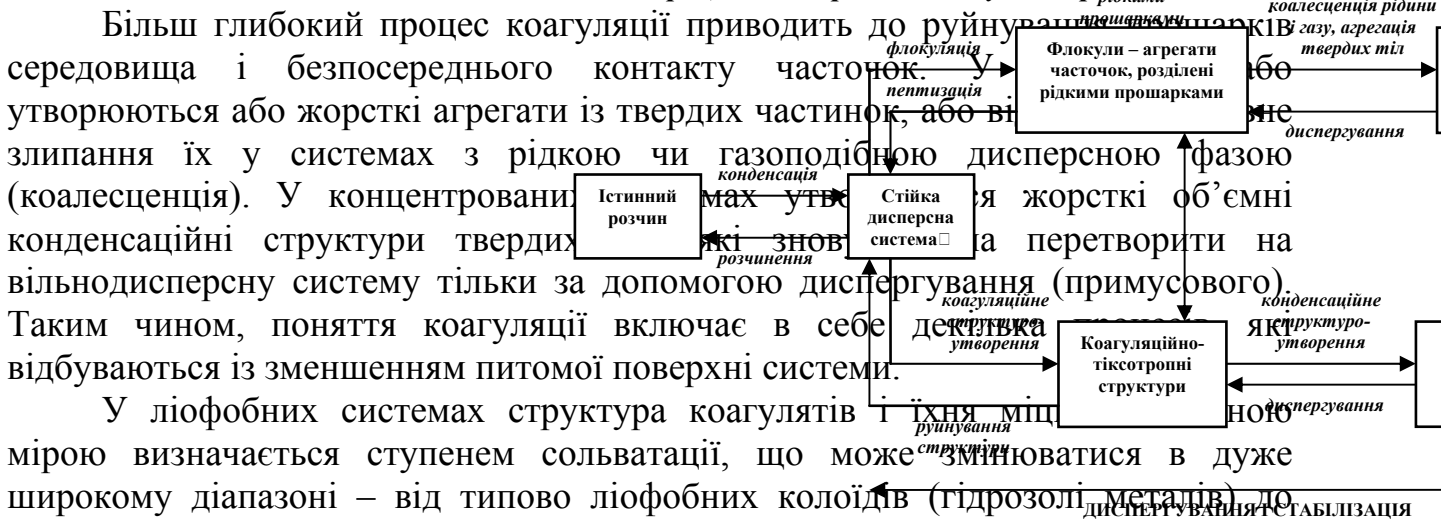
Коагуляція – це процес злипання частинок та утворення більш великих агрегатів із утратою седиментаційної і фазової стійкості і наступним розділом фаз – руйнуванням дисперсної системи.

Таким чином, агрегативна стійкість може бути визначена як здатність системи до збереження дисперсності й індивідуальності частинок дисперсної

фази. Коагуляти, які виникають в результаті втрати агрегативної стійкості, являють собою осаді (чи спливаючі утворення) різної структури – щільні, сирнисті, пластівчасті, волокнисті, кристалоподібні.

Основні процеси, які можуть відбуватися у дисперсних системах, показані на схемі 6.1. Стійка вільнодисперсна система, в якій дисперсна фаза рівномірно розподілена по всьому об'єму, може утворюватися в результаті конденсації з істинного розчину. Втрата агрегативної стійкості приводить до коагуляції, перший етап якої – зближення часточок дисперсної фази і взаємної їх фіксації на невеликих відстанях одна від одної. Між часточками залишаються прошарки середовища, в результаті утворюються або флокули (флокуляція – утворення агрегатів із декількох частинок, розділених прошарками середовища), або коагуляційні структури, які відрізняються рухливістю часточок відносно одна одної під дією порівняно невеликих навантажень (місця контактів розділені прошарками середовища). Зворотний процес утворення стійкої вільно дисперсної системи з осаду або гелю (структурованої дисперсної системи) називається пептизацією.

Схема 6.1. Процеси, які протікають у дисперсних системах



Більш глибокий процес коагуляції приводить до руйнування жорстких об'ємних агрегатів із твердих частинок, або до злипання їх у системах з рідкою чи газоподібною дисперсною фазою (коалесценція). У концентрованих коагуляційних структурах твердих тіл, які знову перетворити на вільнодисперсну систему тільки за допомогою диспергування (примусового). Таким чином, поняття коагуляції включає в себе диспергування (примусового) та коагуляційне утворення.

У ліофобних системах структура коагулятів і їхня міцність визначається ступенем сольватації, що може змінюватися в дуже широкому діапазоні – від типово ліофобних колоїдів (гідрозолі, металів) до систем, сильно ліофілізованих, особливо в результаті адсорбції ПАР чи ВМС. У подібних агрегатах, незважаючи на зміну рухливості, частинки ще зберігаються певний час (так званий “час життя”), після чого можуть зростатися (у випадку твердої дисперсної фази) чи зливатися (у випадку рідкої) самочинно зі зменшенням поверхні розділу фаз. Злиття крапельок називається коалесценцією.

Довговічність багатьох ліофобних систем свідчить про те, що поряд із вандерваальсовими силами притягання між частинками в системі існують і сили відштовхування чи ефекти, які екранують притягання.

Численні експериментальні дані показують, що в таких кінетично стійких типово гідрофобних системах, як правило, спостерігається помітний електрофорез. Припинення його в силу тих чи інших причин викликає негайну коагуляцію. Звідси виникає уявлення про електричну природу сил відштовхування в типово гідрофобних системах, тим більше, що збільшення концентрації сильного електроліту (що зменшує Ψ_1 і ζ -потенціали) завжди приводить до коагуляції.

У сильно ліофілізованих і ліофільних системах явного зв'язку між ζ -потенціалом і стійкістю немає; коагуляція викликається десольватуєчими агентами і дисперсні системи виявляються тим більше стійкими, чим сильніше розвинуті сольватні оболонки.

Розрізняють наступні термодинамічні і кінетичні фактори стійкості дисперсних систем.

1. Електростатичний фактор полягає у зменшенні міжфазового натягу внаслідок виникнення подвійного електричного шару на поверхні часточок. Поява електричного потенціалу на між фазній поверхні зумовлюється поверхневою електролітичною дисоціацією або адсорбцією електролітів.
2. Адсорбційно-сольватний фактор полягає у зменшенні міжфазового натягу при взаємодії частинок дисперсної фази з середовищем (завдяки адсорбції і сольватації).
3. Ентропійний фактор, як і два перші, належить до термодинамічних. Він доповнює перші два фактора і діє в системах, в яких часточки або їх поверхневі шари беруть участь у тепловому русі. Сутність його полягає у прагненні дисперсної фази до рівномірного розподілу по об'єму системи (як і розподіл розчиненої речовини в істинних розчинах).
4. Структурно-механічний фактор є кінетичним. Його дія зумовлена тим, що на поверхні часточок є плівки, які володіють пружністю і механічною міцністю, руйнування яких вимагає затрати енергії і часу.
5. Гідродинамічний фактор зменшує швидкість коагуляції завдяки зміні в'язкості середовища і густини дисперсної фази і дисперсійного середовища.
6. Змішані фактори найбільш характерні для реальних систем. Зазвичай агрегативна стійкість забезпечується декількома факторами одночасно. Особливо висока стійкість спостерігається при сукупній дії термодинамічних і кінетичних факторів.

Слід зазначити, що кожному фактору стійкості відповідає специфічний метод його нейтралізації. Наприклад, дія електростатичного фактора значно знижується при введенні у систему електролітів, які викликають стиснення подвійного електричного шару. Сольватація при адсорбційно-сольватному факторі може бути усунута ліофобізацією часточок дисперсної фази за допомогою адсорбції відповідних речовин. Дію структурно-механічного фактора можна зменшити за допомогою речовин, які розріджують і розчиняють пружні структуровані шари на поверхні часточок.

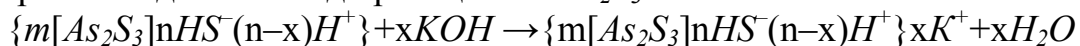
2. Коагуляція гідрофобних колоїдів. Правило значності

У ранніх дослідженнях коагуляції переважали чисто хімічні уявлення. Вважалось, що на поверхні колоїдних часточок йдуть обмінні хімічні реакції й утворюються йоногенні комплекси. Передбачалося, що колоїди, реагуючи з кислотами і лугами, утворюють новий комплекс, який дисоціює у більшому ступені, ніж колишній.

Розглянемо застосування методу кондуктометричного титрування для дослідження коагуляції на прикладі золю As_2S_3 . На рис. 6.1 по осі абсцис

відкладена концентрація C електролітів, по осі ординат – питома електропровідність χ .

Крива 1 відноситься до реакції між As_2S_3 і KOH :



Поступове додавання лугу до золю спочатку знижує електропровідність до точки a (утворюються недисоційовані молекули води), потім при надлишку KOH χ росте.

Крива 2 зображує обмінну адсорбцію. Тут електропровідність увесь час росте, тому що йони водню дифузійного шару обмінюються з йонами електроліту-коагулятора.

Повне заміщення йонів H^+ , наприклад, йонами Ba^{2+} , і коагуляція колоїду відповідає точці a перегину кривої. Подальший підйом кривої пояснюється витісненням більш рухливих йонів водню.

Із дослідних даних з осадження колоїдів електролітами виникла адсорбційна теорія коагуляції Г Фрейндріха. Сутність її полягає в тому, що при коагуляції золів йони-коагулятори адсорбуються частками осаду в залежності від концентрації розчину C , відповідно до рівняння адсорбції:

$$\frac{\chi}{m} = K C^{\frac{1}{n}} \quad (6.3)$$

Багатовалентні йони, що виявляють високу адсорбційну здатність, коагулюють золь у менших концентраціях, ніж одновалентні, оскільки останні в меншому ступені знижують заряд колоїдної частинки.

Застосовуючи електроліти-коагулятори, які мають у молекулі мічений атом (радіоактивний ізотоп) фосфору ($Na_2HP^*O_4$) і сірки ($K_2S^*O_4$), можна одержати переконливий доказ існуючого зв'язку між адсорбцією йонів і коагуляцією. У скоагульованому цими солями ретельно промитому і просушеному осаді виявляється радіоактивність. Вона – наслідок адсорбції йонів з випромінюючим ізотопом.

Сучасна електрична теорія коагуляції заснована на обліку змін подвійного електричного шару колоїдної частинки. Вивчаючи коагуляцію, вводять поняття про критичний потенціал, вище якого система порівняно стійка, нижче – золь втрачає стабільність і швидко коагулює. Наприклад, критичний потенціал золю As_2S_3 дорівнює 26 мв, емульсії олії – 30 мв.

Гарді перший установив, що коагулююча здатність електроліту визначається валентністю одного з йонів. Коагулюючий іон повинен мати заряд, протилежний заряду частинки. Чим вище його валентність, тим менша концентрація електроліту відповідає порогові коагуляції. Шульце прийняв за одиницю порівняння коагулюючої сили електролітів деяку стандартну

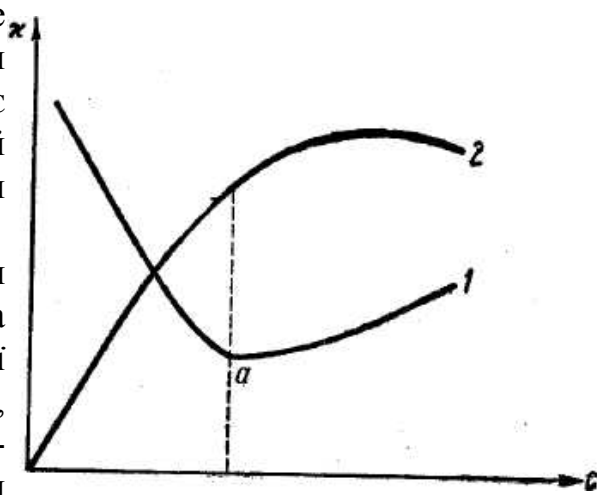


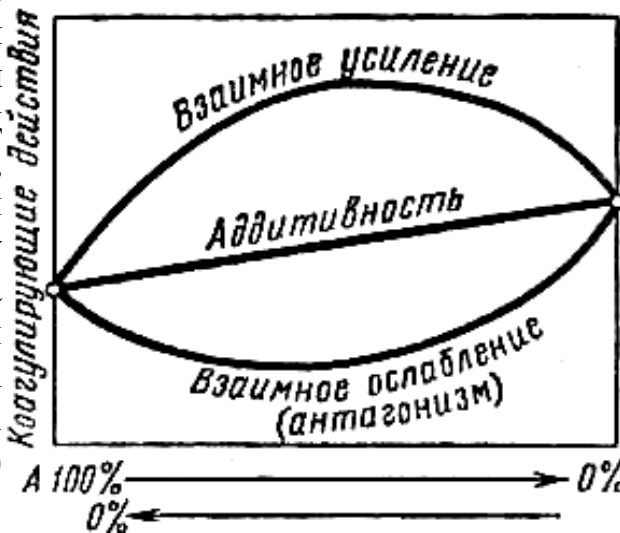
Рис. 6.1. Залежність між електропровідністю золів і концентрацією електроліту

величину, обернену молярній концентрації розчину KJ , необхідну для повної коагуляції певної кількості золю As_2S_3 . Надалі були встановлені порівняльні співвідношення коагулюючої дії йонів у залежності від їх валентності.

Зазначені закономірності одержали назву правила Шульце – Гарді. Сьогодні це правило може бути сформульоване так: *коагулюючу дію здійснює протийон, і коагулююча здатність збільшується пропорційно деякому високому ступеню його заряду.*

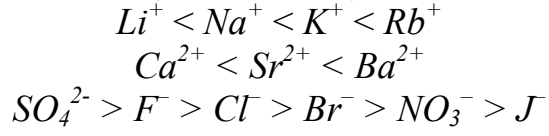
У результаті перевірки й уточнень правила Шульце – Гарді нагромадився великий експериментальний матеріал, з якого можна зробити наступний висновок. Значення порогів коагуляції, виражені в мілімолях електроліту на літр, дають значні коливання: для одновалентних йонів – між 25 і 150, для двовалентних – між 0,5 і 2 і для тривалентних – у межах 0,01 - 0,1. Незважаючи на великі розбіжності в значеннях, існує загальна закономірність: з підвищенням валентності йона зменшується концентрація доданого коагулюючого електроліту, а співвідношення порогів коагуляції для одно-, двох- і тривалентних йонів відповідає співвідношенню чисел – сотень, десятків і одиниць.

З правила Шульце – Гарді є виключення в тих випадках, коли відбувається специфічна адсорбція йонів, пептизація осаду (перехід коагелю в колоїдний розчин) чи, нарешті, хімічна взаємодія з йонами подвійного електричного шару міцели, наприклад, з'являється кілька значень порогів коагуляції і зон стійкості. Йони водню і деяких важких металів, багато органічних катіонів (алкалоїди, барвники) виявляють коагулюючу дію, несумісну з їх валентністю.



Коагулююча сила йонів з однаковою валентністю може бути виражена рядами, у яких вони розташовані за зменшенням чи зростанням їх коагулюючої здатності. Ці ряди збігаються з так званими ліотропними рядами, у яких йони розташовуються також за зміною їх адсорбційної активності.

Наводимо ряди йонів за ступенем коагулюючої дії (ліотропні ряди).



Таким чином, чим більш ліофобні йони, тим більшою коагулюючою дією вони володіють. Цей факт можна пояснити збільшенням специфічної адсорбції йонів цих рядів. Слід також враховувати внесок у коагулюючу дію протийонів, що перебувають у дифузійній частині подвійного електричного шару. Чим гідрофільніший протийон, тим більшу взаємодію частинок з середовищем він

забезпечує і тим більш стійка система. Ще більший вплив на стійкість (або коагуляцію) чинять органічні йони, які, володіючи великою поверхневою активністю, можуть нейтралізувати заряд в адсорбційному шарі.

Коагулююча дія сумішей електролітів часто буває неадитивною. Іноді для початку коагуляції суміші електролітів необхідно більше, ніж одного з них. Таке явище називають антагоністичною дією електролітів. Так, наприклад, адитивність спостерігається для електролітів хлориду калію і хлориду натрію, що практично означає наступне: якщо поріг коагуляції для даного золю при коагуляторі хлориду калію рівний C_1 , а при хлориді натрію рівний C_2 і якщо першого взято $1/3 C_1$, то другого буде потрібно $2/3 C_2$. Якщо ж суміш електролітів діє ефективніше за один електроліт, то виявляється синергетична дія електролітів. Можна привести наступні приклади антагоністичної дії іонів: хлоридів натрію і кальцію при коагуляції позитивних золів гідроксиду заліза(III).У, що антагоністична дія іонів-коагуляторів спостерігається, коли вони мають різну зарядність. Сутність антагоністичної дії, мабуть, у тому, що один з електролітів, будучи доданим в недостатній для коагуляції кількості, викликає не зниження, а підвищення дзета-потенціалу і цим робить золь стабільнішим. У інших випадках має місце явище, коли що коагулююча дія йонів взаємно посилюється. Тут ніби один йон-коагулятор підвищує чутливість (сенсibiliзує) дисперсної фази до коагулюючої дії іншого йона. Це явище називають взаємним посиленням або синергізмом. Прикладом цього випадку можуть служити солі Li і Cs, які використовують для коагуляції золю золота. Усі три вказані випадки коагуляції сумішшю електролітів схематично зображені на рисунку 6.2.

Дуже сильний вплив на стійкість і коагуляцію дисперсних систем виявляють електроліти, які вступають у хімічну взаємодію з протийонами міцел або стабілізуючим електролітом.

У процесі розвитку колоїдної хімії виникло чимало теорій, що намагалися зв'язати стійкість гідрофобних золів, зокрема коагулюючу дію електролітів, із тими або іншими параметрами системи.

Так, хімічна теорія Дюкло висувала як причину коагуляції хімічні реакції на межі поділу фаз, що приводять до «нейтралізації» поверхневого заряду.

Адсорбційна теорія Фрейндліха пояснювала зниження заряду процесом адсорбції йонів. Відповідно до електростатичної теорії Мюллера, збільшення концентрації приводить (при постійному заряді) до зниження ξ -потенціалу і, отже, стійкості системи. Теорія Рабіновича розглядала спільну дію іонного обміну і зниження ξ -потенціалу. У теорії Оствальда коагуляція розглядалася як «витіснення» дисперсної фази міжйонними силами тяжіння, що діють у дисперсійному середовищі (стиснення динамічної іонної ґратки). У цьому уявленні параметром, що визначає коагуляцію, є коефіцієнт активності електроліта f .

Кожна з цих теорій пояснювала ряд фактів, але виявлялася безсилою перед безліччю інших, оскільки ці теорії були значною мірою односторонніми, пов'язуючи складний процес коагуляції з яким-небудь одним параметром системи.

Кількісною мірою процесу коагуляції слід вибрати швидкість коагуляції: v , яка являє собою зміну числа частинок у часі.

3. Кінетика швидкої коагуляції. Теорія Смолуховського

Дослідження залежності швидкості коагуляції від концентрації електроліту C показують, що якщо C мала, то $v = 0$. Далі, у вузькому інтервалі концентрацій, спостерігається швидкий ріст v до деякого значення, що не змінюється з подальшим збільшенням C . Відповідно до цього можна виділити три чітко розмежованих зони: стійкості, повільної коагуляції (з порогом $C_{к.п}$) і швидкої коагуляції (з порогом $C_{к.ш}$).

Оскільки з ростом C знижується висота енергетичного бар'єра U , можна пояснити закономірність, яка спостерігається, у такий спосіб: макроскопічний процес дифузії складається з випадкових блукань окремих частинок, що володіють невизначеною енергією, статистично близькою до kT . Для деяких частинок (найбільш "гарячих") випадкові зближення внаслідок перекривання полів приведуть до сполучення, якщо їх кінетична енергія виявиться більшою, ніж висота бар'єра, яка знижується в міру росту концентрації. Імовірність ефективних актів збільшується з ростом C і при $C > C_{к.ш}$ бар'єр знижується настільки, що всі частинки його переборюють; імовірність ефективних взаємодій стає рівною одиниці і з подальшим ростом C більше не змінюється. Число зіткнень у цій області залежить тільки від концентрації часток ν та їх швидкості.

Таким чином, область швидкої коагуляції визначається як область, у якій усі зіткнення ефективні. Обчислення v для цієї області істотно спрощується, оскільки зводиться до підрахунку числа зіткнень. Однак і тут виникає чимало труднощів, тому що доводиться враховувати зіткнення не тільки первинних частинок, але і більш складних (двійників, трійників, тощо), які утворюються в процесі коагуляції. Ця задача була блискуче вирішена Смолуховським (1916), який запропонував кількісне трактування кінетики швидкої коагуляції на основі розгляду броунівського руху (дифузії) частинок.

Розглянемо основні результати теорії Смолуховського.

Швидкість коагуляції є функцією часткової концентрації частинок ν та інтенсивності броунівського руху, що характеризується коефіцієнтом дифузії D . Розгляд потоку дифузії часточок у монодисперсній системі в напрямку до однієї частинки з радіусом a (обраної в якості центральної) на основі рівняння Фіка приводить до виразу для швидкості зменшення числа частинок

$$v = -\frac{d\nu}{dt} = K\nu^2 \quad (6.4),$$

де $R = 2a$.

Рівняння (6.4) показує, що процес коагуляції протікає як бімолекулярна реакція

$$v = -\frac{d\nu}{dt} = K\nu^2 \quad (6.5),$$

де $K = 8\pi \times R \times D$.

Інтегрування (6.5) із граничною умовою $v = v_0$ при $t = 0$ і введенням параметра $\mathfrak{T} = \frac{1}{k \times v_0}$ дає формулу зменшення числа частинок у часі:

$$v = \frac{v_0}{\left(1 + \frac{t}{\mathfrak{T}}\right)} \quad (6.6),$$

з якої випливає, що \mathfrak{T} – час, за який початкове число частинок зменшується вдвічі (при $t = \mathfrak{T}$ $v = \frac{v_0}{2}$). Ця величина називається періодом коагуляції і є згідно (6.4) і (6.5) функцією D і R . Оскільки ці величини взаємозв'язані рівнянням Ейнштейна, підставляючи D , знаходимо:

$$(6.7)$$

З цього виразу видно, що період коагуляції \mathfrak{T} залежить тільки від вихідної концентрації часток v_0 , в'язкості середовища η і температури T .

Теорія Смолуховського неодноразово піддавалася експериментальній перевірці шляхом підрахунку числа часточок в одиниці об'єму за допомогою ультрамікроскопічних методів (наприклад, за допомогою потокового ультрамікроскопа з побудовою кривих $v - t$, або методом світлорозсіювання з використанням формули Релея).

Для наближеної оцінки v і c_k часто використовують час, що пройшов від початку впливу коагулюючого агента до помітного помутніння розчину, а також відношення оптичної щільності (чи світлорозсіювання) золю в заданий стандартний момент часу (наприклад, 1 год. чи 24 год. від початку) до початкової оптичної щільності. Цей метод звичайно називають турбідиметричним (від лат. turbido – мутний) чи нефелометричним.

Експериментальне підтвердження теорії швидкої коагуляції, отримане в численних дослідженнях, є в той же час прекрасним доказом правильності основних уявлень теорії дифузії і броунівського руху.

Повільна коагуляція може бути пояснена неповною ефективністю зіткнень внаслідок існування енергетичного бар'єра. Просте введення частки ефективних зіткнень α в формули теорії швидкої коагуляції, зроблене Смолуховським, не привело до згоди теорії з дослідом. Більш досконала теорія повільної коагуляції розвинута Фуксом. Вона враховує взаємодію частинок шляхом введення у кінетичне рівняння члена, що характеризує енергетичний бар'єр. Вона враховує взаємодію частинок шляхом введення у кінетичне рівняння члена, що характеризує енергетичний бар'єр. Фізичний зміст цього члена полягає в тому, що потік, що проходить через енергетичний бар'єр, визначається крутизною бар'єру або „ями” і зменшується (у першому випадку) або збільшується у W разів порівняно з потоком у відсутності поля. W – фактор стійкості, що показує, в скільки разів зменшується швидкість процесу в порівнянні з швидкою коагуляцією.

Сучасна теорія стійкості, розвинена Дерягіним (1937) спільно з Ландау, одержала загальне визнання. У цій теорії електричні сили представлені не

одним, а двома незалежними параметрами. Дещо пізніше теоретична розробка, що майже аналогічна і приводить до тих же результатів, була здійснена незалежним шляхом Фервеем і Овербеком. Тому сучасна теорія стійкості носить ім'я вказаних учених і відома в літературі як теорія ДЛФО.

У класичному варіанті теорія розглядає процес коагуляції як результат сумісної дії вандерваальсових сил притягання і електростатичних сил відштовхування між частинками. Залежно від балансу цих сил у тонкому прошарку рідини між тілами, що зближуються, виникає або позитивний розклинюючий тиск, що перешкоджає їх сполученню, або негативний, що приводить до потоншення прошарку і утворення контакту між частинками.

4. Вплив електролітів на коагуляцію

Коагуляція колоїдів відбувається під впливом ряду факторів, що зменшують електрокінетичний потенціал і тим самим сприяють злипанню частинок. До числа факторів, які знижують стійкість колоїдів, відносяться: введення в розчин електролітів, підвищення температури, введення колоїдів, що мають протилежний заряд, глибокий діаліз. Найбільш діючим і вивченим фактором є введення електролітів. Численні дослідження показали, що практично всі електроліти викликають коагуляцію; це було відзначено ще в роботах Грема, Борщова – дослідників, які сприяли становленню колоїдної хімії.

Пізніше було встановлено, що коагулюючу дію справляють тільки йони, що несуть заряд, однойменний із зарядом протийонів. Для початку коагуляції необхідно, щоб концентрація введеного в розчин електроліту перевищувала деяку критичну величину, яка одержала назву порога коагуляції. Експерименти показали, що поріг коагуляції для кожного колоїдного розчину може бути визначений досить чітко. Перехід від стійкого до нестійкого стану при додаванні електроліту відбувається у вузькому діапазоні концентрацій. Експериментально поріг коагуляції визначається за помутнінням розчину, у деяких випадках за зміною забарвлення, яке істотно залежить у ряді випадків від розміру часточок.

Розрізняють періоди прихованої коагуляції і коагуляції явної. Спочатку відбувається укрупнення частинок, невидиме неозброєним оком (прихована коагуляція), потім розмір часточок досягає межі видимості, після чого прихована коагуляція переходить у явну. Коагулююча сила електроліту істотно залежить від величини заряду йонів, які несуть заряд, однойменний із протийонами. Чим більше їхній заряд, тим при меншій їхній концентрації починається коагуляція. Відмінність їх у впливі на коагуляцію надзвичайно велика. Для однозарядних йонів поріг коагуляції в залежності від природи золю чи ступеня його дисперсності і концентрації складає 25 – 100 ммоль/л, для двозарядних йонів 0,5 – 2,0 ммоль/л і для тризарядних – 0,01 – 0,1 ммоль/л. Ця закономірність одержала назву правила Шульце – Гарді. Поріг коагуляції не залежить від природи йонів, що викликають коагуляцію, за винятком випадків, коли ці йони специфічно адсорбуються на поверхні колоїдної частинки. Величина заряду йонів, які несуть заряд, однойменний із зарядом ядра, на поріг

коагуляції практично не впливає. Аніони справляють більшу коагулюючу дію, ніж катіони.

Дерягін та Ландау вивели рівняння, яке дозволяє обчислювати величину порога коагуляції β :

$$\beta = \frac{C}{A} \left(\frac{e}{z} \right)^2 \left(\frac{D}{k} \right) \quad (6.8)$$

де C і A – константи, e – заряд електрона, z – заряд йонів-коагуляторів (протийонів), D – діелектрична проникність, k – константа Больцмана. Розрахунок, виконаний за цією формулою, показав, що відношення порога коагуляції для дво- і тризарядних йонів до однозарядного повинно скласти 0,016 і 0,0013 відповідно. Обчислені величини узгоджуються з експериментальними даними, хоча спостерігаються в ряді випадків і значні відхилення.

Визначальну роль у коагуляції колоїдів грає зменшення товщини дифузійного шару. Чим більша концентрація електроліту в колоїдному розчині, тим більше протийонів накопичується в адсорбційному шарі, тим тоншим стає дифузійний шар і відповідно меншим стає електрокінетичний потенціал. Йони, що несуть більший заряд, притягаються сильніше до ядра колоїдної частинки і тому витісняють протийони, які несуть менший заряд, з адсорбційного шару. Така заміна різко збільшує падіння потенціалу в цьому шарі (шар Гельмгольца), що спричиняє різке зменшення товщини дифузійного шару. Розрахунки показують, що одночасно зі зменшенням товщини дифузійного шару зростає глибина далекого мінімуму, це збільшує ймовірність далекої коагуляції. Коагуляція, характер якої описаний вище, одержала назву концентраційної коагуляції.

Поряд з концентраційною коагуляцією розрізняють також нейтралізаційну коагуляцію електролітами. Сутність її полягає в тім, що додавання електроліту знижує величину електричного заряду частинки (ядро). Зменшення заряду може бути зв'язане з хімічною взаємодією протийонів з йонами, адсорбованими на поверхні ядра, у результаті якого утворюються малодисоційовані сполуки. У цьому випадку також повинне виявлятися розходження у впливі одно-, дво- і тризарядних протийонів, тому що, чим більший заряд несе протийон, тим у більшому ступені він буде знижувати заряд ядра.

Істотну роль у нейтралізаційній коагуляції грає специфічна адсорбція. Якщо протийони адсорбуються на поверхні ядра, то це зменшує його заряд і відповідно величину термодинамічного потенціалу – ε_0 . У результаті знижується захисна здатність колоїдів, зникає потенційний бар'єр, що перешкоджає зближенню колоїдних часточок. У цьому випадку, як і при концентраційній коагуляції, вплив багатозарядних йонів значно більший, ніж однозарядних. Так, якщо колоїдні частинки мають негативний заряд і адсорбційна здатність введених у розчин катіонів незалежно від величини заряду однакова, то для однакового ефекту нейтралізації молярна поверхнева концентрація однозарядних катіонів повинна бути в два рази більшою, ніж

двозарядного, і в три рази більшою, ніж тризарядного. Для того, щоб концентрація однозарядних йонів на поверхні була в два і три рази більшою, їхня концентрація в розчині повинна бути значно більшою, ніж концентрація двозарядних і тризарядних катіонів. Якщо йони, що мають заряд, однойменний із зарядом ядра, адсорбуються поверхнею ядра, то заряд ядра збільшиться, зменшиться коагулююча дія протилежно заряджених йонів, зросте поріг коагуляції.

Коагулююча дія суміші електролітів виявляється по різному в залежності від природи йонів-коагуляторів. Якщо електроліти близькі за своїми властивостями, то коагулююча дія їх додається, у цьому випадку говорять про адитивність йонів. У деяких випадках коагулююча дія електроліту із протийонами, що несуть великий заряд, послаблюється при введенні другого електроліту з малим зарядом протийонів. Це явище, що одержало назву “антагонізм йонів”, не завжди знаходить пояснення. У деяких випадках зменшення коагулюючої дії може бути викликано хімічною взаємодією між йонами, у результаті якої утворюються комплекси, що не володіють коагулюючою дією. У деяких випадках при змішуванні електролітів спостерігається помітне зниження їхньої активності (коефіцієнт активності стає значно меншим одиниці), що позначається на коагулюючій дії. При перерахунку на активності (замість концентрацій) антагонізм не виявляється. Нарешті, у деяких випадках виявляється синергізм йонів при змішуванні електролітів, тобто коагулююча сила електроліту зростає в більшому ступені, ніж за правилом адитивності.

Варто відмітити, що прямий зв'язок між величиною дзета-потенціалу і коагуляцією спостерігається в багатьох випадках. Так, існує симбатність у зміні дзета-потенціалу і стійкості колоїдів. Однак величина дзета-потенціалу не завжди визначає стійкість колоїдного розчину. Іноді коагуляція починається при незначному зменшенні дзета-потенціалу і навіть при деякому його збільшенні. Відомо багато випадків, коли при значному зменшенні дзета-потенціалу (навіть до $\zeta = 0$) коагуляція не відбувається.

Йони, адсорбовані на поверхні ядра колоїдної частинки, гідратуються; при цьому молекули води орієнтуються щодо зарядженої поверхні. Але ця орієнтація легко порушується під дією протийонів електроліту, які викликають коагуляцію.

Якщо поверхня колоїдних частинок гідрофільна, то навіть при зменшенні дзета-потенціалу нижче критичного значення коагуляція не відбувається. Так, наприклад, золі $Al(OH)_3$ чи H_2SiO_3 завдяки значній гідрофільності не коагулюють навіть при зменшенні дзета-потенціалу майже до нуля. Орієнтовані сольватні (в окремому випадку гідратні) шари завдяки силам молекулярного зчеплення з ядром перешкоджають агрегації частинок. Для зближення їх необхідно виконати певну роботу, щоб перебороти опір сольватного шару. Цей опір зберігається на відстанях до 10^{-9} м, після чого сили притягання, що зростають зі зменшенням відстані, уже переважають над силами зчеплення сольватного шару.

5. Захист колоїдів розчинами ВМС

Введення високомолекулярних сполук у розчин стабілізує колоїди, захищаючи їх від коагуляції. У результаті адсорбції ВМС поверхня ліофобної частинки стає ліофільною. Саме на цьому заснована захисна дія ВМС.

Стабілізацію ліофобних дисперсних систем за допомогою ліофільних колоїдів називають захисною дією стабілізаторів – колоїдним захистом.

Кількісна оцінка захисної дії ВМС уперше була запропонована Зігмонді. Він запропонував оцінювати захисну дію числом міліграмів сухої речовини ВМС, які необхідні для того, щоб запобігти коагуляції 10 мл 0,006%-ного золю золота (зміна забарвлення від червоного до синього) при додаванні 1 мл 10%-ного розчину $NaCl$. Це число одержало назву „золотого числа”. Воно представляє величину, обернену величині захисної дії. У залежності від природи ВМС „золоте число” може змінюватися в дуже широких межах від 0,005 до 25 і більше. Так, для декстрину золоте число дорівнює 20 мг, його захисна дія дуже незначна. Для желатини і для казеїнату натрію золоте число дорівнює 0,01 мг. Іноді замість золю золота за стандарт вибирають золі срібла („срібне число”), конго рубінового („рубінове число”).

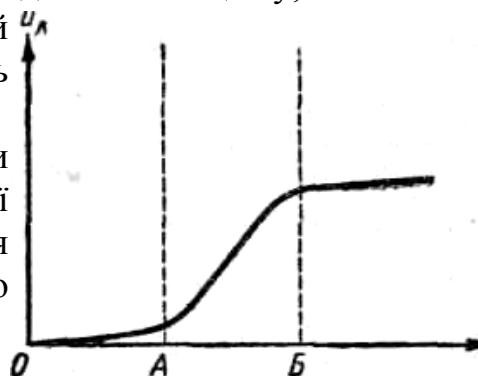
Адсорбуючи ВМС, ядро ліофобного колоїду здобуває властивість оборотності. Це явище, зокрема, використовують у фармацевтичній промисловості. Вводячи желатину, утворюють термодинамічно стійкі оборотні колоїдні розчини срібла, золота, ртуті. Це дозволяє після випаровування води одержати сухий залишок, наприклад, срібла, яке потім після додавання води самочинно диспергується, утворюючи колоїдний розчин. Частинки желатини, що зберігаються на поверхні кристаликів срібла, надають властивості гідрофільності. Сухе “розчинне” срібло легко транспортується, відпадає необхідність транспортувати колоїдний розчин, у якому вода складає більше 99%.

Стабілізація колоїдів розчинами ВМС може бути пов’язана і з взаємним відштовхуванням гнучких макромолекул, частково зв’язаних з частинками золю.

6. Швидкість коагуляції

Коагуляція колоїдів у більшості випадків починається тоді, коли електрокінетичний потенціал знизиться до деякої критичної величини. Однак виміряна величина електрокінетичного потенціалу є усередненою. Тому при деякій середній величині дзета-потенціалу, при якій починається коагуляція, певна кількість часточок ще має досить високе значення дзета-потенціалу, що перешкоджає коагуляції. Чим менша величина дзета-потенціалу, тим менша частка частинок має дзета-потенціал, який перешкоджає коагуляції, тим більша кількість зіткнень часточок, що завершується агрегацією.

Якщо до колоїдного розчину додавати електроліт, то при його певній концентрації (поріг коагуляції) почнеться коагуляція колоїдних частинок. Чим більше до колоїдного



розчину додано електроліту, тим більша швидкість коагуляції. При деякій концентрації електроліту величина дзета-потенціалу падає до нуля. При цьому всі зіткнення частинок приводять до коагуляції, швидкість коагуляції досягає максимуму. Подальше збільшення концентрації електроліту вже не буде впливати на швидкість коагуляції. Тобто, розрізняють швидку коагуляцію, при якій кожне зіткнення приводить до агрегації часточок і її швидкість не залежить від концентрації електроліту; і повільну коагуляцію, швидкість якої залежить від концентрації коагулянту чого електроліту. Ця залежність показана на рисунку 6.3, де виділені три області і дві характерні точки – А і Б. На осі ординат відкладена швидкість коагуляції u , на осі абсцис – концентрація електроліта c . Область, обмежена лінією ОА (на осі концентрації) відповідає стійкості колоїда; тут швидкість коагуляції практично дорівнює нулю ($u = 0$). Між точками А і Б розташована область повільної коагуляції, де швидкість процесу поступово зростає зі збільшенням концентрації електроліта до деякого граничного значення. Точка А відповідає порогу коагуляції, тобто найменшій концентрації, при якій починається коагуляція. ζ – потенціал у цій точці має критичне значення. Точка Б показує концентрацію, після якої подальше збільшення концентрації електроліта не впливає на швидкість коагуляції, оскільки ζ -потенціал часточок стає рівним нулю. Справа від точки Б знаходиться область швидкої коагуляції, де швидкість коагуляції не залежить від концентрації електроліта.

Таким чином, умовно коагуляцію в колоїдних розчинах, у яких дзета-потенціал більше нуля, називають повільною коагуляцією. Коагуляцію називають швидкою при $\zeta = 0$. Смолуховський розвинув теорію швидкої коагуляції ($\zeta = 0$). При зіткненні первинні частинки укрупнюються, утворюються частинки великих розмірів – вторинні, далі утворюються третинні частинки і т.д. Загальна кількість часточок зменшується. За Смолуховським, загальна кількість часток n через визначений час τ дорівнює:

$$(6.9)$$

де n_0 – початкова кількість частинок (первинних), D – коефіцієнт дифузії, r – відстань (радіус сфери), на яку повинні підійти частинки одна до одної, щоб почалася їхня агрегація. Формула (6.9) справедлива для монодисперсної системи для сферичних частинок.

Допускаючи, що добуток коефіцієнта дифузії на радіус сфери притягання – постійна величина ($D \times r = const$), можна записати: , де α – константа. Звідси випливає:

$$(6.10)$$

У зв'язку з тим, що величину D важко, а величину r неможливо безпосередньо визначити експериментально, Смолуховський увів величину $\tau_{1/2}$ – час, протягом якого кількість частинок n_0 зменшиться в 2 рази, тобто стане рівним $n_0/2$. Відповідно (6.10) прийме вигляд:

(6.11)

Чи

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{\alpha \times n_0} \quad (6.12)$$

Формула (6.12) дозволяє легко знайти величину α експериментально (визначаючи зміни числа часточок). Величина α визначає швидкість коагуляції; а знаючи коефіцієнт дифузії D , можна обчислити і величину r .

Для розрахунку повільної коагуляції Смолуховський допустив, що розходження між швидкою і повільною коагуляцією лише в тому, що в першому випадку всі зіткнення приводять до агрегації, а в другому – тільки частина зіткнень β . При цьому рівняння (6.9) приймає вигляд:

$$n = \frac{n_0}{1 + 4\pi \times \beta \times r \times D \times n_0 \times \tau} \quad (6.13)$$

Теорія повільної коагуляції ліофобних колоїдів одержала розвиток завдяки роботам Фукса, який розрахував величину β – коефіцієнта, що показує, у скільки разів зменшиться швидкість повільної коагуляції в порівнянні зі швидкою. Наявність залишкового заряду створює енергетичний бар'єр тим більший, чим більша величина дзета-потенціалу.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 228 – 258.
2. Добычин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., 1986. – С. 415– 426.
3. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія – К., 1983. – С. 232 – 236, 248 – 256.
4. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 111 – 130.
5. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М., 1975. – С. 337 – 355.

Лекція 7. Поверхневі явища

План

1. Поверхнева енергія
2. Змочування
3. Флотація
4. Капілярний тиск

1. Поверхнева енергія

Для плоского поверхневого шару величина поверхневого натягу σ не залежить від положення поверхні поділу. Це твердження доводиться в роботі Гіббса. Визначення σ як питомої роботи утворення поверхні чи питомої надлишкової вільної поверхневої енергії було дано більше ста років тому. Однак ця величина була введена у фізику значно раніше (ще до появи поняття енергії) як поверхневий натяг, тобто сила, що стягає гіпотетичну плівку (аналогічну еластичній плівці) на поверхні рідини і протидіє її розтягуванню.

Єдність енергетичного і силового підходів може бути продемонстрована за допомогою простої моделі, на якій проводиться уявний експеримент. Якщо занурити рамку у водний розчин мила і потім витягнути її з розчину, на ній утвориться двостороння плівка, що стягає рухливу частину рамки довжиною l . Зрівноваживши цю стягуючу тангенціальну силу F вантажем P , який перевершує F на нескінченно малу величину, розтягнемо плівку ізотермічно й зворотно на dh . Витрата роботи дорівнює добутку сили P на шлях dh , тобто $dW = Pdh$.

$$\sigma = \frac{P}{2l} \quad (7.1)$$

Розмірності в обох визначеннях повинні збігатися. Дійсно: $\text{Дж/м}^2 = \text{Н} \times \text{м} / \text{м} \times \text{м} = \text{Н/м}$; $\text{ерг/см}^2 = \text{дін} \times \text{см} / \text{см} \times \text{см} = \text{дін/см}$. Таким чином, σ може бути представлена як стягуюча сила, спрямована тангенціально і віднесена до одиниці довжини контуру.

Обидва визначення цілком еквівалентні, оскільки роботу збільшення поверхневого шару в тангенціальній площині завжди можна формально представити як роботу проти сили, що діє в цій площині. Тому для поверхневого шару дійсні рівняння механічної рівноваги пружної плівки, відомі з механіки, і σ може бути виражена строго через дві компоненти (тангенціальну і нормальну) тензора тиску. Варто помітити, що ніяких “особливих” сил, відмінних від міжмолекулярних, у поверхневому шарі немає.

Через відсутність “особливих сил”, аналогію поверхневого шару з еластичною плівкою, яку іноді проводять, не можна приймати буквально, тим більше, що при розтяганні такої плівки сила зростає пропорційно деформації (за законом Гука), тоді як для однорідної межі рідина – газ $\sigma = \text{const}$, незалежно від s . Тим паче, силове трактування σ , засноване на строгих законах механіки, є настільки ж правомірним, як і енергетичне.

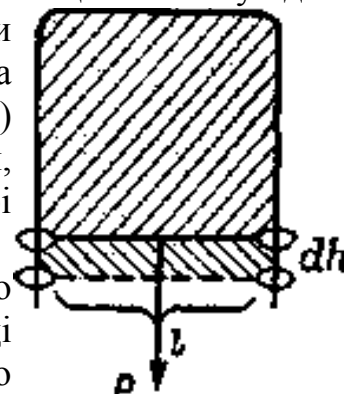


Рис. 7.1. Рамка Дюпре

Розглянемо більш детально величину σ на межі чистої неасоційованої рідини з повітрям чи власною парою. Зі збільшенням температури значення σ зменшується. Пояснюється це тим, що міжмолекулярні сили падають зі збільшенням середньої відстані між молекулами і надлишок ентропії в поверхневому шарі ($S_s = -dF/dT$) виявляється істотно позитивним. Відповідно, ізотермічний оборотний процес утворення поверхні повинний іти з поглинанням теплоти; для підтримки $T = \text{const}$ необхідне підведення її ззовні.

Таким чином, повна енергія утворення поверхневого шару U_s більша енергії Гельмгольца F_s . Співвідношення між ними визначається рівнянням Гіббса – Гельмгольца, що може бути записане для питомих величин у такому вигляді:

$$(7.2)$$

де E – повна поверхнева енергія на 1 см^2 шару (для однорідної поверхні при $V = \text{const}$).

Експериментальні дані вимірювання σ при різних T показують, що σ далекий від критичної точки $T_{кр.}$, зменшується лінійно з ростом T . Біля $T_{кр.}$ розходження у властивостях співіснуючих об'ємних фаз усе більше нівелюється ($d\sigma/dT \rightarrow 0$), поверхневий шар зникає і $\sigma = 0$ при $T = T_{кр.}$. Отже, у лінійній області:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \text{const} \quad (7.3)$$

$$\frac{d^2\sigma}{dT^2} = 0 \quad (7.4)$$

Диференціювання рівняння (7.2) по T з урахуванням (7.4) дає:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{d\sigma}{dT} - \frac{d\sigma}{dT} - T \times \left(\frac{d^2\sigma}{dT^2} \right); \quad \frac{dE}{dT} = 0, [E \neq E(T)] \quad (7.5)$$

Таким чином, величина E є температурним інваріантом. Завдяки цій властивості питома поверхнева енергія – одна з найважливіших характеристик міжмолекулярних сил у чистих рідинах. Для води (при 20°C) $\sigma = 72,75 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ чи $72,75 \text{ ерг/см}^2$; $E = 118,0 \text{ ерг/см}^2$ (від 4 до 100°C).

Величина σ (яка вимірюється безпосередньо і використовується звичайно частіше, ніж E) – також найважливіша молекулярна константа (при $T = \text{const}$), що характеризує полярність рідини. У вченні про поверхневі явища терміном полярність позначають інтенсивність поля молекулярних сил. Ця характеристика міжмолекулярного зчеплення зв'язана, в основному, з такими параметрами рідини, як дипольний момент μ , поляризуємість α і діелектрична проникність ϵ .

Зіставлення значень α для різних речовин показує, що полярність росте зі збільшенням значень σ і ϵ , але простого зв'язку між ними немає:

Речовина	$\sigma \times 10^3, \text{ Н/м}$ (20°C)
Гексан	18,4
Етиловий спирт	22,8
Ацетон	23,7
Оцтова кислота	27,8
Бензол	28,9
Анілін	42,9
Гліцерин	63,4
Вода	72,75
Ртуть	471,6

Відхилення, які спостерігаються, показують, що поряд з електростатичною існують й інші компоненти молекулярних сил, що виявляються, зокрема, для молекул з подвійними зв'язками (C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$).

Відзначимо, що ртуть не є електрично полярною (дипольною) рідиною, однак інтенсивність силового поля для *Hg* дуже велика.

Значення σ для межі рідини з повітрям і з власною парою далеко від $T_{кр}$ практично збігаються. Інтенсивністю силового поля в газовій фазі можна знехтувати (при $T < T_{кр}$).

Для межі двох рідин, які не змішуються, силове поле другої фази завжди необхідно враховувати. Дія силових полів звичайно є адитивною і значення σ для границі двох рідин, що називається міжфазним натягом, визначається різницею їх інтенсивностей. Існування адитивності дії молекулярних сил виражається правилом Антонова, відповідно до якого міжфазний натяг дорівнює різниці поверхневих натягів цих рідин (на межі з повітрям) в умовах взаємного насичення. Застосовуючи індекси агрегатного стану, можна записати це правило в такий спосіб:

$$\sigma_{12} = \sigma_{1g} - \sigma_{2g} \quad (7.6)$$

Наприклад, для межі вода – бензол σ_{rg}^1 відноситься до насиченого розчину бензолу у воді, σ_{rg}^2 – до насиченого розчину води в бензолі.

Зі зменшенням різниці полярностей взаємна розчинність рідин частіше збільшується, властивості співіснуючих фаз, і, отже, значення σ_{rg}^1 і σ_{rg}^2 стають більш близькими і σ_{pp} зменшується – у межі до нуля зі зникненням міжфазної границі. Останнє настає при досягненні необмеженої розчинності.

На межі твердого тіла з рідиною чи газом також існує надлишкова вільна поверхнева енергія σ_{tr} (σ_{tg}). Тракткування цієї величини як міжфазного натягу утруднене внаслідок необоротності процесів утворення нової поверхні; порівняння з еластичною плівкою є в цьому випадку ще менш наочним. Значення σ_{tg} і σ_{tr} для більшості твердих тіл перевищують значення σ_{rg} і σ_{pp} , оскільки інтенсивність силового поля у твердих тілах більше, ніж у рідких. В даний час не існує строгих методів експериментального визначення σ_{tg} і σ_{tr} через труднощі виміру роботи зворотної зміни σ на цих границях. Однак непрямі методи і теоретичні розрахунки показують, що значення σ_{tg} для твердих тіл мають звичайно порядок сотень і навіть тисяч ерг/см² при кімнатній температурі.

Розглянемо далі трифазні системи, наприклад, краплю рідини на твердій поверхні чи пористе тіло, частково заповнене рідиною. У таких системах співіснують три об'ємні фази, розділені й у той же час зв'язані трьома поверхневими шарами, кожний з яких характеризується власним, незалежним від інших значенням σ (чи E). Їхнє співвідношення визначає умови співіснування об'ємних фаз, зокрема умови

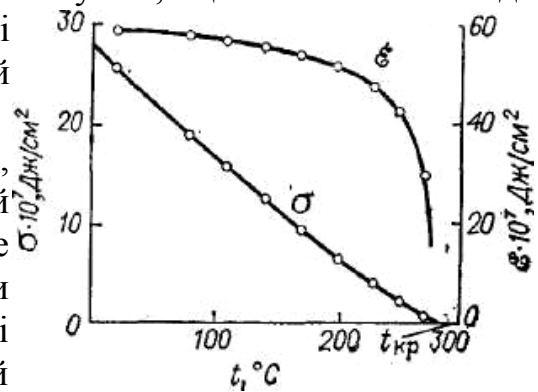


Рис. 7.2. Залежність поверхневого натягу та повної поверхневої енергії від температури.

механічної рівноваги. Від цих величин залежить і поведіння рідини на поверхні твердого тіла – чи буде вона розтікатися чи, навпаки, збиратися в краплі.

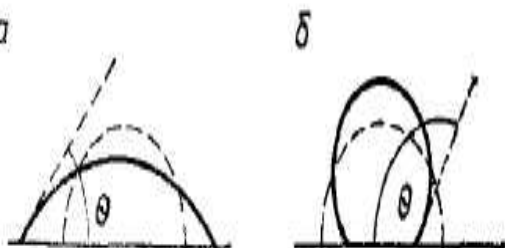
2. Змочування

Дослідимо два різних варіанти поведінки рідкої краплі на твердій поверхні (рис. 7.2). Нехай у початковий момент крапля має форму півсфери. Умова самочинного розтікання краплі визначається нерівністю $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТР}$, при якій заміна поверхні з більшою вільною енергією на поверхню з меншою вільною енергією в процесі розтікання приведе до зменшення запасу енергії в системі. Оскільки, однак, у цьому процесі збільшується вільна енергія поверхневого шару на границі РГ, якісний розгляд дозволяє передбачити можливість зупинки процесу при значеннях $(\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТР})$, порівнянних з $\sigma_{РГ}$ (рис. 7.3 – а), чи необмеженого розтікання при $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТР} > \sigma_{РГ}$.

У другому варіанті, при $\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТР}$, очевидно, що зменшення вільної поверхневої енергії системи $s\Delta\sigma$ приводить до самочинного зменшення площі контакту в процесі стягування краплі (рис. 7.3 – б).

У першому випадку відбувається змочування, а в другому – незмочування твердого тіла рідиною.

Мірою змочування є кут θ , який визначають як кут між твердою поверхнею та дотиком трьох фаз. Оскільки $\theta < 90^\circ$, а при незмочуванні $\theta > 90^\circ$.



Таким чином, змочування, що характеризується величиною θ , залежить

Рис. 7.3. Розтікання краплі на твердій поверхні: а — змочування ($\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТР}$);

б — незмочування ($\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТР}$). Штрихові лінії показують положення краплі в початковий момент.

поверхні ТГ складає $ldh\sigma_{ТГ}$. У той же час енергія системи зменшується за рахунок зменшення поверхонь ТР і РГ на величину:

$$l \times dh \times \sigma_{ТР} + lBC \times \sigma_{РГ} = l \times dh \times \sigma_{ТР} + l \times dh \cos \theta \times \sigma_{РГ}$$

У стані рівноваги $dF = 0$ і, прирівнюючи ці вирази, знаходимо:

$$(7.7)$$

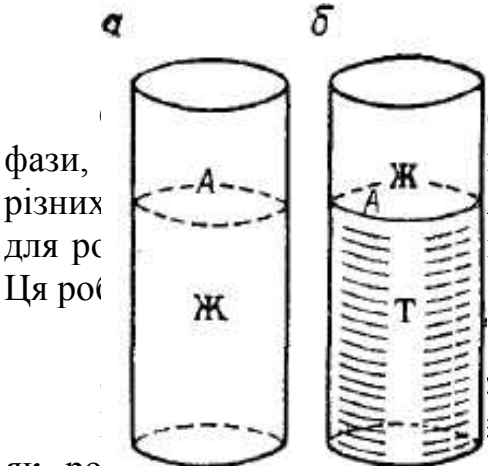
Рівняння (7.7), що визначає умови змочування, – математичний вираз закону Юнга. Аналіз його підтверджує наслідок, отриманий на основі якісних уявлень:

$$\begin{aligned} \sigma_{ТГ} > \sigma_{ТР}; & \quad \cos \theta > 0; & \quad \theta < 90^\circ & \quad \text{(змочування)} & \quad (7.8) \\ \sigma_{ТГ} < \sigma_{ТР}; & \quad \cos \theta < 0; & \quad \theta > 90^\circ & \quad \text{(незмочування)} \\ \sigma_{ТГ} = \sigma_{ТР}; & \quad \cos \theta = 0; & \quad \theta = 90^\circ & \end{aligned}$$

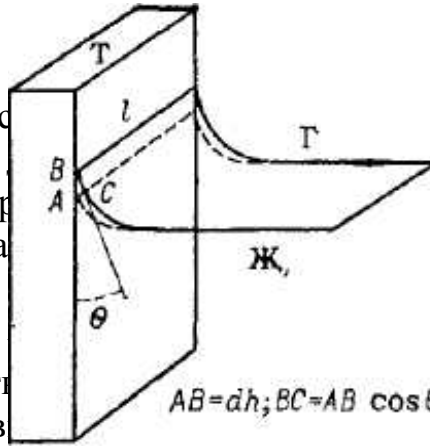
При вивченні явищ змочування практична мета складається часто в умінні передбачати значення θ для реальної системи на підставі даних про

хімічну природу і структуру об'ємних фаз.

Оскільки, однак, величини σ_{TG} і σ_{TR} , що входять у рівняння (7.7), звичайно невідомі, доцільно розглянути молекулярні сили та їх роботу, що визначає значення всіх σ_{ij} і, отже, θ .



– ті с
ия) –
цього р
ної фа
 $W_c =$
орюють
акож в



лами усередині
о знаходяться в
ть як необхідну
площі розриву.

як робота розриву міжфазного поверхневого шару. Затрачається вона на утворення вільної поверхні. Діяння вільної енергії

Рис. 7.4. Схеми, які ілюструють поняття адгезії і когезії

Рис. 7.5. Схема до виведення формули Юнга для крайового кута

$$(7.10)$$

Аналіз (7.10) показує, що міжфазний натяг σ_{TR} тим менший, чим більша міжфазна взаємодія W_a на цій межі поділу. Фізичний зміст цього твердження полягає в тім, що вільна енергія зменшується за рахунок роботи сил взаємодії.

З рівнянь (7.7) і (7.10) випливає рівняння Дюпре

$$(7.11)$$

використовуючи яке можна обчислити W_a за експериментально вимірними значеннями σ_{TG} і $\cos \theta$. Воно показує, що чим більше адгезія, тим більше $\cos \theta$, тобто змочування. Таким чином, сили міжфазної взаємодії (адгезійні сили) прагнуть розтягти краплю, у той час як сили когезії стягають краплю до півсфери, перешкоджаючи розтіканню, оскільки з ростом знаменника рівняння (7.7), пропорційного W_c , зменшується абсолютне значення $\cos \theta$.

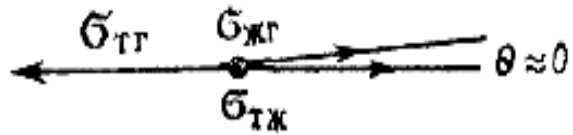


Рис. 7.6. Необмежене розтікання

Рівняння (7.11) дозволяє виразити умову змочування – $\cos \theta > 0$ у термінах роботи. З урахуванням рівняння (7.9) знаходимо:

$$W_a > 0,5 W_c \quad (7.12)$$

Для випадку повного незмочування ($\theta = 180^\circ$, $\cos \theta = -1$) рівняння (7.11) дає: $W_a = 0$. Цей результат не має фізичного змісту, оскільки важко уявити собі повну відсутність взаємодії між двома дотичними фазами. Дійсно, ми не знаємо випадків, коли обмірювані крайові кути перевищували б 150° .

При $W_a = W_c$ розтікання стає необмеженим, оскільки $\theta = 0$, згідно (7.11) і $\sigma_{TG} > \sigma_{TR} + \sigma_{TG}$ (рис. 7.6).

Різницю $W_a - W_c$ називають коефіцієнтом розтікання. Слід зазначити, що

випадок $W_a > W_c$ суперечить рівнянню (7.11), відповідно до якого $W_a \leq W_c$. Дійсно, це рівняння, як і закон Юнга, обмежене умовою рівноваги, тоді як необмежене розтікання є станом нерівноважним, до якого рівняння (7.7) і (7.11) незастосовні.

Рівняння (7.9) – (7.11) дозволяють оцінити шукане значення θ на підставі значень параметрів W_a і W_c , які можна завжди зв'язати, хоча б якісно, із природою фаз, з їхньою полярністю.

Так, вода добре змочує скло, алюмосилікати, іонні кристали й інші поверхні, що несуть іони чи утворюють їх у процесі гідратації. У цих випадках іон-дипольна взаємодія (W_a) більша диполь-дипольної (W_c). У той же час вода не змочує парафін і інші неполярні речовини, оскільки значення W_c для води, сильно полярної рідини, дуже значне. Гептан, етиловий спирт, бензол і інші рідини з малими значеннями $\sigma_{\text{рГ}}$ і W_c змочують практично будь-яку тверду поверхню. Навпаки, ртуть ($\sigma_{\text{рГ}} \approx 470 \cdot 10^3$ Н/м), як правило, не змочує тверді поверхні, за винятком деяких металів.

3. Флотація

В основі флотації лежить процес вибіркового змочування. Основні види флотації – пінна, масляна і плівкова.

Флотація винятково важлива в гірничодобувній промисловості, оскільки дозволяє економно відокремлювати подрібнену руду від порожньої породи. В даний час у світі переробляється флотаційним методом 10^9 тонн руди на рік.

Найбільше поширення одержала пінна флотація, яку проводять у такий спосіб. Подрібнену породу, яка містить рудні включення, перемішують з водою до одержання густої суспензії (пульпи), через яку безупинно знизу нагору пропускають потік пухирців повітря. Додавання спеціальних піноутворювачів створює умови для утворення в пульпі пінні з дуже великою сумарною площею поділу вода – повітря. Часточки руди, яка містить чисті метали чи їхні сульфідні (речовини нейоногенної природи), змочуються водою гірше, ніж частинки порожньої породи (кварц, алюмосилікати). Тому частинки руди «прилипають» до пухирців пінні, спливають разом з ними і збираються в спеціальному відстійнику.

Рис. 7.7. Схема переходу твердого тіла з газоподібного середовища в рідке

У процесі масляної флотації замість пінні використовують емульсію, і частинки руди спливають із крапельками олії. При плівковій флотації подрібнені частинки висипаються на поверхню води, яка безупинно рухається. Частинки, які змочуються добре, тонуть, тоді як ті, що змочуються погано залишаються на поверхні поділу вода – повітря, і далі знімаються з поверхні, що рухається, за допомогою спеціального пристрою.

Таким чином, усі види флотації не різняться принципово між собою і ґрунтуються на розходженнях у значеннях θ для частинок різної хімічної природи.

Раніше вважали, що умова флотації полягає у відсутності змочування ($\theta > 90^\circ$), характерному для гідрофобних поверхонь. Дійсно, якщо на поверхню води ми помістимо обережно сталеву голку, то голка плаває, незважаючи на те, що $d_m > d_p$.

Однак сучасна теорія флотації показує, що флотація може бути досягнута не тільки при $\theta > 90^\circ$, але і при будь-яких значеннях $\theta \neq 0$, що значно розширює можливості технічного застосування цього процесу. Доведемо це положення на прикладі плівкової флотації.

Розглянемо проходження частинки у формі шайби з площами основи і бічної поверхні 1 см^2 крізь границю поділу вода – повітря (РГ), що рухається зліва направо через положення I-IV (рис. 7.7). Виключимо в цьому попередньому розгляді силу тяжіння. Тоді можливість самочинного переходу з кожного положення в наступне визначається умовою зменшення F_s , наприклад, перехід з I у II відбудеться в тому випадку, якщо зменшення енергії в результаті зникнення поверхонь ТГ і РГ буде більшим, ніж збільшення її, пов'язану з утворенням нової межі РТ. Таким чином, можливі переходи I → II і II → III, якщо виконуються умови (7.13) і (7.14).

$$(7.13)$$

$$(7.14)$$

$$III \rightarrow IV \quad \sigma_{TG} \geq \sigma_{TP} + \sigma_{PG} \quad (7.15)$$

Зіставлення нерівностей (7.13) і (7.15) показує, що умови кожного наступного переходу стають усе більш жорсткими, включаючи в себе попередні, оскільки всі значення σ є істотно позитивними. Виконання (7.15) означає, що умови (7.13) і (7.14) також виконані.

Віднімаючи σ_{TP} від обох частин нерівностей і замінюючи $\sigma_{TG} - \sigma_{TP}$ на $\sigma_{PG} \cos \theta$ за (7.7), можна виразити умови переходів величинами крайового кута:

$$; \quad \text{будь-які } \theta \quad (7.16)$$

$$; \quad \theta \leq 90^\circ \quad (7.17)$$

$$; \quad \theta = 0^\circ \quad (7.18)$$

Ми бачимо, що перехід I → II відбувається завжди; II → III – тільки при змочуванні; III → IV – тільки при необмеженому розтіканні. Незмочування зупинить частинку в положенні II. Загальна ж умова флотації (закріплення частинки на поверхні в положеннях II чи III) визначається заборонаю переходу III → IV, а саме, умовою:

$$\sigma_{TG} < (\sigma_{TP} + \sigma_{PG}); \quad (\sigma_{TG} - \sigma_{TP}) < \sigma_{PG}; \quad \cos \theta < \sigma_{PG}; \quad \theta > 0^\circ \quad (7.19)$$

Таким чином, флотація протікає при будь-яких позитивних значеннях θ . Однак у практичних умовах флотуюча сила, що утримує частинку і дорівнює

$$f = \sigma_{TP} + \sigma_{PG} - \sigma_{TG} = \sigma_{PG}(1 - \cos \theta) > 0$$

повинна бути більше сили тяжіння, тобто ваги частки mg . Ця умова може бути виконана завжди за рахунок зменшення розмірів частинок, оскільки сила тяжіння зменшується пропорційно кубу, а флотаційна – лінійному розміру. Отже, теорія флотації дозволяє обчислити необхідну для флотації ступінь подрібнення, якщо з досліду відомі σ_{PG} та $(1 - \cos \theta)$.

Колоїдна хімія відкриває можливості для вирішення практичної задачі – збільшення різниці $(1 - \cos \theta)$ шляхом підвищення гідрофобності. Це досягається за допомогою модифікації поверхні частинок. Додавання до пульпи спеціальних речовин – колекторів (збирачів) приводить до зміни властивостей поверхні, внаслідок адсорбції цих речовин. Поряд з колекторами і піноутворювачами додають активатори і депресори – реагенти, що варіюють дію колекторів. Усі речовини, що застосовуються в процесі флотації, називаються флотореагентами.

Для свинцевих і мідних руд як колектори широко використовують ксантогенати $R-O-C-S^-K^+$, які утворюють на поверхні частинок гідрофобну плівку; $Pb(OH)_2 + 2ROCS_2^- \rightarrow Pb[ROCS_2]_2 + 2OH^-$. Активатором цього процесу є кисень (розчинений у воді), що окислює молекули колектора.

Процес флотації складний і не завжди легко керований: так, цинкові руди флотуються ксантогенатами погано; тому руду попередньо обробляють розчином активатора – сульфату міді, що утворює тонкий обложений шар міді на поверхні частинок цинкової руди.

Для гарної флотації важливо, щоб крайовий кут був досить великий; акт прилипання пухирця до частинки вимагає спочатку сплюснення верхньої частини спливаючого пухирця з подальшим розривом тонкої водяної плівки між ним і частинкою; перша стадія вимагає витрати роботи в процесі адгезійної взаємодії, яка внаслідок цієї витрати здійснюється далеко не завжди навіть при досить великих крайових кутах. Практика показує, що в багатьох випадках флотація оптимальна при невеликих концентраціях колектора; справа в тім, що ріст концентрації, збільшуючи крайовий кут (гідрофобність), може в той же час стабілізувати трифазну границю тверде тіло – рідина – повітря й утрудняти прорив плівки.

Флотаційні процеси широко використовують і для переробки багатьох нерудних мінералів. Так, для відділення бариту і кальциту від оксидів використовують як колектор олеїнову кислоту; вона утворює нерозчинні солі з лужноземельними металами, що покривають частинки поверхневою плівкою, гідрофобною за рахунок неполярних вуглеводневих радикалів.

Флотаційний поділ здобуває останнім часом усе більший розмах і широту. Так, у сполученні з методами конденсаційного одержання дисперсних систем його використовують для колоїдно-хімічного вилучення молекулярних і йонних компонентів з розчинів. У технологію міцно вступила молекулярна та йонна флотації. Наприклад, додавання розчинних солей жирних кислот (мил) до розчинів, що містять йони лужноземельних чи важких металів (Ba, Ca, Cu, Zn, тощо), приводить до утворення нерозчинних миль, що з'єднуються в колоїдні частинки, які потім легко флотуються. Цей метод перспективний для вилучення слідів дорогоцінних металів з води океану.

4.Капілярний тиск

При змочуванні виникає викривлення поверхні, що змінює властивості поверхневого шару. Існування надлишку вільної енергії у викривленої поверхні приводить до так званих капілярних явищ – дуже своєрідних і важливих.

Своєрідність їх полягає, наприклад, у тім, що тиски у двох об'ємних фазах, розділених викривленою поверхнею, виявляються різними в стані рівноваги. Ці явища суттєві для дисперсних систем, що характеризуються великою кривизною ($1/R$). Знайдемо вираження для тисків в об'ємних фазах при наявності викривленого поверхневого шару. Проведемо спочатку, для з'ясування фізичного змісту, якісний розгляд на прикладі мильного пухирця.

Якщо в процесі видування пухирця відкрити кінець трубочки, то пухирець, який знаходиться на іншому кінці, почне зменшуватися в розмірах і втягнеться в трубку. Оскільки в цьому зворотному процесі повітря усередині пухирця з'єднується з атмосферою, то для підтримки рівноважного стану тиск зсередини повинний бути більшим за зовнішній. Якщо в цьому досліді з'єднати трубку з манометром, то на ньому встановлюється деяка різниця рівнів, що реєструє надлишковий тиск (ΔP) в об'ємній фазі газу з увігнутої сторони поверхні пухирця.

Для знаходження кількісної залежності між ΔP и $1/R$ використовуємо загальний термодинамічний вираз для енергії Гельмгольца.

Розглянемо дві об'ємні фази α і β , розділені сферичною поверхнею, що знаходяться в стані рівноваги при $T = \text{const}$, наприклад, пухирець газу (α) у рідкому середовищі (β) чи краплю рідини (α) у фазі пари (β). У стані рівноваги можливі варіації поверхні δS і об'єму δV пухирця без переносу речовини з однієї фази в другу, тобто $dn_i = 0$. Нехай V збільшиться на d , а S – на ds . У цих умовах маємо:

$$dF = p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \sigma ds \quad (7.20)$$

У стані рівноваги при сталості загального об'єму системи, всіх n_i і T , $dF = 0$ (над системою не виконується робота і система роботу не виконує).

З рівняння (7.20), з урахуванням $dV^\alpha = -d^\beta$, знаходимо:

$$(7.21)$$

У такий спосіб: $p^\alpha > p^\beta$.

З огляду на те, що $V^\alpha = \frac{4}{3}\pi R^3$ і $s = 4\pi R^2$, де R – радіус кривизни, одержуємо:

$$\frac{ds}{dV^\alpha} = \frac{2}{R} \quad (7.22)$$

Підстановка співвідношення (7.22) у (7.21) дає рівняння Лапласа – Юнга:

$$(7.23)$$

Для еліпсоїда обертання з головними радіусами кривизни R_1 і R_2 закон записується так:

$$(7.23a)$$

Різницю називають капілярним тиском.

Розглянемо більш докладно фізичний зміст і наслідки закону Лапласа – Юнга, який є основою теорії капілярних явищ. Рівняння (7.23) показує, що різниця тисків у об'ємних фазах зростає зі збільшенням σ і зменшенням R . Величина R – це радіус кривизни поверхні натягу.

Оцінімо порядок величини капілярного тиску. Для крапельки води у фазі пари при $r=10^{-7}$ м, $\Delta P = 73 \times 2 \times 10^5$ дін/см² $\approx 1,5$ МПа.

Таким чином, тиск усередині краплі, рівноважної з парою, виявляється на 1,5 МПа (15 атм.) вищим, ніж у фазі пари. При $r = 10^{-8}$ м $\Delta P \approx 15$ МПа. Можна уявити цей надлишковий тиск як результат дії деякої сили поверхневої «плівки», що стягає фазу, розташовану з увігнутої сторони поверхні розриву, тобто краплю. Оскільки дія дорівнює протидії, ця стягуюча сила викликає підвищення тиску у фазі краплі.

Необхідно пам'ятати, що незалежно від агрегатного стану фаз, у стані рівноваги тиск з увігнутої сторони поверхні завжди більший, ніж з опуклої.

Рівняння (7.23) дає основу для експериментального виміру $\sigma_{\text{Г}}$ методом найбільшого тиску пухирців та іншими методами.

Один з найважливіших наслідків існування капілярного тиску – підняття (опускання) рідини в капілярі.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 51 –62.
2. Добычин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., 1986. – С. 188 – 206.
3. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія – К., 1983. – С. 129 – 135.
4. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 63 – 66.
5. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобоев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М., 1975. – С. 231 – 240.

Лекція 8. Розчини високомолекулярних сполук (ВМС)

План

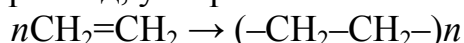
1. Загальна характеристика і властивості ВМС
2. Загальна характеристика розчинів ВМС
3. Набухання і розчинення ВМС
4. Термодинамічні властивості розчинів ВМС
5. В'язкість розчинів ВМС
6. Розчини полімерних електролітів. Ізоелектрична точка

1. Загальна характеристика і властивості ВМС

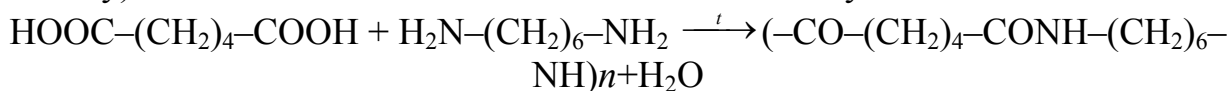
Вивчення властивостей розчинів високомолекулярних сполук відіграло величезну роль у розвитку колоїдної хімії. Перші дослідження дифузії, осмосу, оптичних властивостей колоїдів були проведені з розчинами желатини, агару, целюлози, тобто з розчинами ВМС. При цьому з'ясувалося, що розчини ВМС більш стійкі в порівнянні з золями. Протягом тривалого часу це пояснювалося високою спорідненістю розчинених речовин до розчинника (дисперсійного середовища) і пов'язаною з цим високою сольватацією. Це знайшло

відображення в історично сформованій назві таких розчинів – ліофільні золі чи оборотні колоїди на відміну від ліофобних золів – звичайних (необоротних) колоїдних систем. Пізніше була знайдена справжня причина термодинамічної стійкості „ліофільних золів” – відсутність поверхні поділу фаз і поверхневої енергії – їх гомогенність. Було показано також, що, хоча властивості розчинів високомолекулярних сполук значною мірою визначаються їхньою спорідненістю до розчинника, частка розчинника, що увійшов у сольватні оболонки, не дуже велика. Тому правильним варто вважати термін „розчини ВМС” чи „молекулярні колоїди”, а не „ліофільні золі”.

До високомолекулярних сполук (ВМС) відносять природні і синтетичні речовини з відносною молярною масою не менше 10 – 15 тисяч. Молярна маса природних ВМС може досягати 500 – 700 тисяч, а в окремих випадках декількох мільйонів. Високомолекулярні сполуки, які складаються з великої кількості однакових ланок, що повторюються, називають полімерами. В якості вихідних речовин для одержання полімерів використовують ненасичені або поліфункціональні низькомолекулярні сполуки – мономери. Методи синтезу полімерів ґрунтуються на реакціях полімеризації і поліконденсації. Полімеризацією називається реакція сполучення молекул мономера, в результаті якої утворюються макромолекули, які не відрізняються за складом від вихідного мономера. Наприклад, утворення поліетилену з етену:



Поліконденсацією називається реакція утворення полімера, коли сполучення мономерів супроводжується виділенням деяких простих низькомолекулярних сполук (води, аміаку). Наприклад, утворення поліаміду (нейлону) з адипінової кислоти і гексамеетилендіаміну:



Процес утворення полімерів із двох чи більше мономерів різного складу називається співполімеризацією. Число ланок, які повторюються у молекулі полімера, називають ступенем полімеризації (n).

За будовою макромолекулярного ланцюга полімери поділяють на лінійні, розгалужені і зшиті. Якщо молекули мономера біфункціональні, то утворюються лінійні полімери, оскільки під час росту макромолекули біфункціональність залишається постійною. Довжина лінійних макромолекул перевищує їхній поперечний розмір на кілька порядків. Якщо функціональність реагуючих молекул мономерів більше двох, то в процесі полімеризації функціональність ростучої молекули збільшується і утворюється полімер з просторовою структурою (зшиті полімери, наприклад вулканізований каучук, „зшитий” дисульфідними містками). За певних умов утворюються розгалужені полімери (з бічними відгалуженнями від основного ланцюга), які мають проміжні властивості між лінійними і зшитими полімерами.

Лінійні полімери володіють високоеластичними властивостями, добре розчиняються. Їх застосування ґрунтується на здатності утворювати волокна і, відповідно, нитки. Полімери з просторовою сітчастою структурою, яка формується в результаті поперечного зв’язування лінійних ланцюгів (зшивка)

менш еластичні, мають більшу твердість. Такий полімер повністю втрачає розчинність і здатен лише набухати із збільшенням об'єму.

Макромолекули в полімері чи його розчині мають різні конформації. Граничними є витягнутий ланцюг і глобулярна макромолекула (згорнута в клубок) з густиною, близькою до густини полімера. Найбільш вірогідний стан макромолекули відповідає формі статистичного клубка з безперервно змінюючимися розмірами і конформацією. При взаємодії макромолекул утворюються асоціати (надмолекулярні структури) різних розмірів і форми.

Так як молярна маса ВМС велика, вони можуть знаходитися тільки в конденсованому стані. У залежності від гнучкості макромолекул розрізняються три аморфних стани: в'язкотекучий, еластичний і склоподібний (крихкий). Атоми і групи атомів у макромолекулах знаходяться в стані обертально-коливального руху щодо кожного зв'язку С–С. У залежності від інтенсивності цього руху макромолекула може поводитися або як тверда, або як ідеально гнучка нитка. Одна й та ж речовина може бути пластичною і крихкою у залежності від температури. Велику роль відіграє і хімічний склад. Самі гнучкі макромолекули неполярні і складаються з вуглеводневих ланцюжків. Поява полярних груп (–COOH, –OH, –Cl, –NH₂) робить макромолекули більш твердими, а полімери більш крихкими. Речовини, що мають просторову структуру, нееластичні, крихкі та звичайно нерозчинні.

Полімери, які в основному ланцюгу або бічних відгалуженнях мають полярні групи, називають поліелектролітами. Їх поділяють на полікислоти, поліоснови і поліамфоліти.

За походженням високомолекулярні сполуки поділяють на природні і синтетичні. Найважливіші природні полімери – білки (білки шкіри, м'язів, сухожилів, нервів, крові, желатина, казеїн, яєчний альбумін, шерсть, шовк) і полісахариди (крохмаль, целюлоза). Синтетичні полімери поділяють на карболанцюгові і гетероланцюгові. До карболанцюгових полімерів регулярної будови належать поліпропілен, полівінілхлорид. Чим більша регулярність будови, тим більшою мірою проявляється здатність полімера до кристалізації і вища міцність волокон. Із збільшенням ступеня розгалуженості і порушенням регулярності будови збільшуються еластичні властивості полімерів (полібутен). Найбільш відомі гетероланцюгові полімери – поліефіри, поліаміди, поліуретани, полікарбонати, зокрема капрон, лавсан, найлон.

Особливу групу складають кремнійорганічні (основний ланцюг складають атоми кремнію і кисню:–Si–O–Si–O–) та інші елементорганічні полімери, в основному ланцюгу яких можуть міститися атоми бору, алюмінію, титану, олова, зв'язані з кремнієм через кисень.

Неорганічні полімери мають неорганічні основні ланцюги і не містять органічних бічних радикалів. На відміну від органічних полімерів, неорганічні ВМС не мають довгих ланцюгів, отже для них не характерний еластичний стан. Типовими представниками неорганічних гетероланцюгових полімерів є оксиди кремнію, алюмінію, титану, олова, бору, змішані оксиди типу алюмосилікатів.

2. Загальна характеристика розчинів ВМС

Фізико-хімічні властивості розчинів високомолекулярних сполук визначаються розмірами і формою макромолекул у розчині, інтенсивністю взаємодії макромолекул між собою і спорідненістю даної сполуки до розчинника. За цією ознакою розчинники можуть бути розділені на так звані „гарні” (висока спорідненість) і „погані” (низька спорідненість). У „гарних” розчинниках полімери здатні утворювати справжні розчини. У таких розчинниках високомолекулярні сполуки знаходяться не у вигляді міцел чи пачок, а у виді окремих макромолекул. Справжні розчини ВМС підкоряються правилу фаз Гіббса. Зокрема, це означає, що при обмеженій розчинності концентрація насиченого розчину залежить тільки від температури і не залежить від шляху утворення розчину (при нагріванні чи при охолодженні).

Подібність розчинів ВМС до колоїдних розчинів зумовлена гігантськими розмірами макромолекул, маса яких порівняна з масою міцел колоїдів. Ті властивості розчинів, що визначаються розмірами частинок, близькі у цих систем. Як і колоїдні розчини, розчини ВМС відрізняються повільною дифузією, низьким осмотичним тиском π , схожою з колоїдними розчинами інтенсивністю броунівського руху. Макромолекули в розчині не здатні проходити через напівпроникні мембрани, затримуються ультрафільтрами. За оптичними властивостями розчини високомолекулярних сполук також близькі до колоїдних. Вони мають підвищену мутність, у них спостерігається, хоча і менш чітко, ефект Тіндалля. Менша інтенсивність дифракційного розсіювання світла у розчинах ВМС зумовлена близькістю показників заломлення дисперсійного середовища (розчинника) і дисперсної фази (розчиненого полімеру).

Однак розчини ВМС мають ряд специфічних особливостей. На відміну від колоїдних систем, розчини високомолекулярних речовин утворюються самочинно при контакті полімеру з розчинником шляхом набухання, що переходить у розчинення. Самочинний процес розчинення супроводжується зменшенням енергії Гельмгольца в системі ($\Delta F < 0$), тоді як диспергування речовини до колоїдного стану вимагає значних витрат енергії ($\Delta F > 0$). Колоїдні розчини, що володіють надлишковою поверхневою енергією, термічно нестійкі, не можуть бути отримані і не можуть існувати без присутності стабілізатора, та навіть за його наявності здатні старіти. Розчини ж високомолекулярних сполук при незмінності зовнішніх умов можуть існувати необмежено довго без стабілізуючих добавок і є термодинамічно стійкими. Унаслідок цього процеси, що відбуваються у них зі зміною температури, тиску і концентрації, оборотні. Оборотність властивостей і підпорядкування розчинів ВМС правилу фаз також підтверджують їхню термодинамічну стійкість. Однак слід зазначити, що рівновага в розчинах ВМС устанавлюється надзвичайно повільно (іноді через тижні, місяці і більше).

Високомолекулярні сполуки, як і низькомолекулярні речовини, в залежності від умов можуть утворювати не тільки справжні, але і колоїдні розчини (наприклад, латекси – це колоїдні розчини каучуків у водному середовищі). Нерідко розчини ВМС виявляють властивості колоїдів лише частково. Гнучкі макромолекули здатні при тепловому русі змінювати форму в

розчині. Такі різні форми макромолекул, що переходять одна в одну, називають конформаціями. У „гарних” розчинниках макромолекули звичайно витягнуті і гнучкі, у „поганих” – більш тверді, виявляють тенденцію до згортання. Розчини, у яких макромолекули згорнуті в клубок, більшою мірою виявляють властивості колоїдних, тому що макромолекули, згорнуті в клубок, можна розглядати як зародки нової фази, оскільки зовнішні і внутрішні частини клубка знаходяться в різних умовах. Як зародки нової фази можна розглядати асоціати молекул, тенденція до утворення яких спостерігається в розчинах середніх концентрацій. Такі розчини високомолекулярних сполук наближаються за властивостями до колоїдних, і розгляд їх у курсі колоїдної хімії стає ще більш доречним.

3. Набухання і розчинення ВМС

Розчинення високомолекулярних сполук являє собою дуже своєрідний процес, що відрізняється від розчинення низькомолекулярних речовин. При розчиненні низькомолекулярних речовин відбувається взаємне змішування розчинника і розчиненої речовини, близьких за розмірами молекул і швидкістю дифузії. При розчиненні високомолекулярних сполук звичайно спочатку відбувається набухання, тобто проникнення невеликих і рухливих молекул розчинника в полімер. Молекули розчинника розсовують макромолекули, послаблюючи зв'язки між ними і полегшують тим самим перехід їх у розчин.

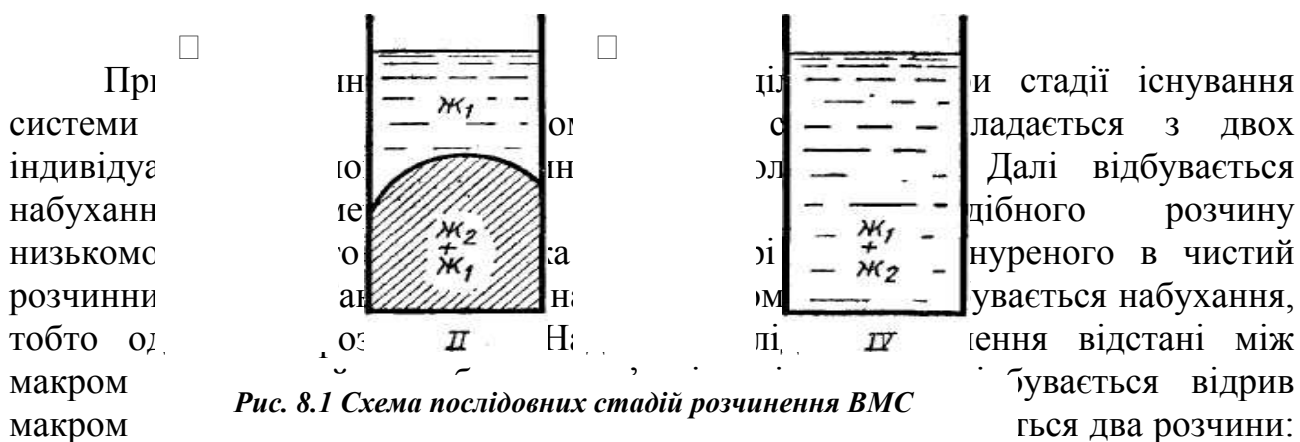


Рис. 8.1 Схема послідовних стадій розчинення ВМС

рідкий – полімера в розчиннику – $Ж_1/Ж_2$ і студнеподібний – розчинника в полімері – $Ж_2/Ж_1$ (III). Процес набухання може припинитися на стадіях II і III. У цьому випадку говорять про обмежене набухання. На рис. 8.1 (IV) спостерігається рівномірний розподіл молекул високомолекулярної речовини по всьому об'єму низькомолекулярного розчинника з утворенням справжнього розчину. У цьому випадку говорять про необмежене набухання.

Якщо при набуханні об'єм речовини збільшується, то загальний об'єм системи (речовина і розчинник) зменшується. Зменшення об'єму системи при набуханні речовини у розчиннику називається контракцією. Контракція пояснюється взаємодією (сольватацією) речовини з розчинником, при якій відбувається ущільнення системи. На початковому етапі набухання молекули води, проникаючи у ВМС, утворюють первинні гідратні шари. Цю гідратну воду часто називають „зв'язаною” водою на відміну від „вільної”, яка

поглинається після формування первинних гідратних шарів.

Здатність полімерів до набухання в різних розчинниках вимірюється ступенем набухання α . Величина α – це відношення маси поглиненої низькомолекулярної рідини до маси вихідного полімеру:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (8.1)$$

де m_0 і m – маса полімера до і після набухання.

Часто про набухання судять не за приростом маси, а за збільшенням об'єму зразка. На рисунку 8.2 зображені типові кінетичні криві для процесів обмеженого (1 і 2) і необмеженого (3) набухання. Крива 2 відповідає випадку часткового розчинення полімера. Нерідко таке обмежене набухання при нагріванні переходить у необмежене (наприклад, желатина у воді набухає обмежено до 30°C і необмежено при більш високих температурах).

Ступінь і швидкість набухання залежать від спорідненості полімера до даного розчинника і від форми та будови його макромолекул. Неполлярні полімери, мають гнучкі макромолекули, необмежено розчиняються у неполярних рідинах (наприклад, каучук у

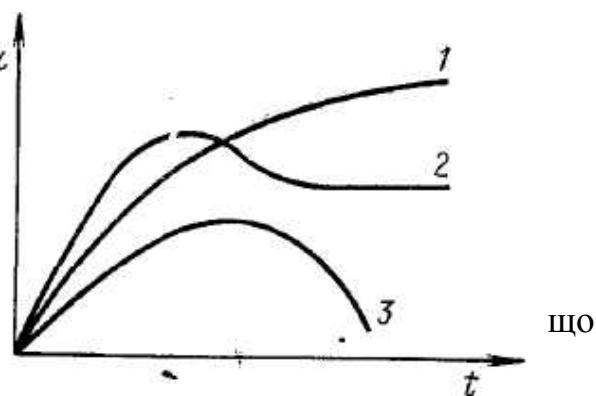


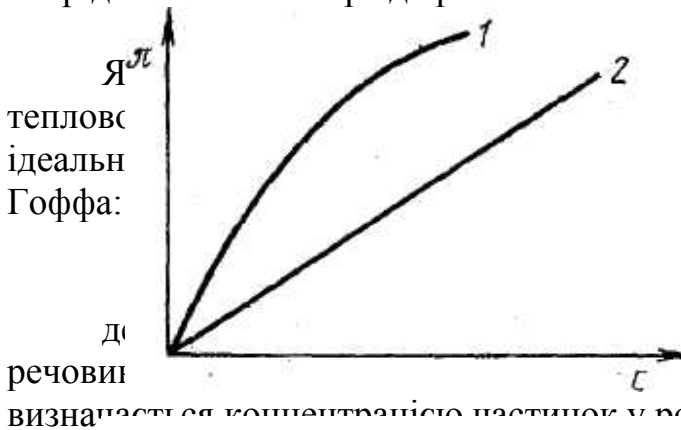
Рис. 8.2. Типові кінетичні криві набухання

вуглеводнях). При наявності поперечних зв'язків полімери набухають обмежено (гума – вулканізований каучук – у тих же вуглеводнях). Якщо поперечних зв'язків багато (ебоніт, каучук з дуже розгалуженою просторовою сіткою), набухання взагалі не відбувається. Сильно полярні полімери з твердими ланцюгами (целюлоза) з неполярними рідинами взагалі не взаємодіють, а в полярних тільки обмежено набухають. Сполуки, макромолекули яких мають глобулярну будову, розчиняються без набухання. Якщо набухлий полімер помістити в об'єм, обмежений твердими стінками, то цей полімер спричиняє на стінки значний тиск, який називається тиском набухання. Величина тиску набухання виявляється максимальною на початкових стадіях процесу і може досягати десятків мегапаскалів.

Термодинамічно самочинне розчинення високомолекулярних сполук супроводжується зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$). Ентальпія змішування ΔH відбиває енергетичні зміни при взаємодії молекул полімера і розчинника, ентропія змішування ΔS – зміни у взаємному розташуванні макромолекул та їх конформацій. При розчиненні полімерів із гнучкими ланцюгами виділення теплоти звичайно невелике ($\Delta H \leq 0$), але при розчиненні істотно зростає ентропія системи ($\Delta S > 0$). При розчиненні полімерів із твердими, звичайно полярними, ланцюгами число можливих конформацій у розчині різко зменшується і величини ентропії змішування дуже невеликі. Одночасно для цих полімерів зростає виділення теплоти.

4. Термодинамічні властивості розчинів ВМС

Властивості розчинів високомолекулярних сполук тісно пов'язані з будовою, розмірами і гнучкістю макромолекул у розчині, а також з енергією їх взаємодії з розчинником. Останній фактор особливо важливий, оскільки спорідненість полімера до розчинника визначає форму молекулярних клубків.



теми, частинки яких піддаються осмотичний тиск. Осмотичний тиск ечовин підкоряється рівнянню Вант-

8.2)

ція, C – концентрація розчиненої і є колігативною властивістю, тобто

визначається концентрацією частинок у розчині

Рис. 8.3. Залежність осмотичного тиску від концентрації розчинів: 1 – розчини ВМС, 2 – розчини низькомолекулярних речовин

абсолют при однаковій масовій концентрації число частинок в одиниці об'єму розчину полімеру на порядки менше числа молекул у розчинах низькомолекулярних сполук.

лизується мізерно малими сої відносної молярної маси

Однак навіть у порівняно розведених розчинах ВМС обчислений осмотичний тиск (крива 1 на рисунку 8.3) виявляється більшим, ніж розрахований за рівнянням Вант-Гоффа (крива 2 на тім же рисунку). Відхилення це виявляється більш помітним у „гарних” розчинниках, коли велика гнучкість макромолекул у розчині. Пояснюється це тим, що для довгих гнучких макромолекул характерна так звана сегментарна форма молекулярно-кінетичного руху. Окремі частини макромолекули (сегменти), розташовані порівняно далеко один від одного, виявляються незалежними у своєму тепловому русі. Тому макромолекула поводить у розчині як кілька молекул меншого розміру чи кілька окремих кінетичних елементів. Чим більш гнучкою й асиметричною є макромолекула в розчині, тим більше осмотичний тиск відрізняється від обчисленого за рівнянням (8.2) і тим сильніше він зростає зі збільшенням концентрації. Для опису залежності осмотичного тиску від концентрації полімерів було запропоноване рівняння:

$$(8.3)$$

де β – коефіцієнт, що враховує форму (гнучкість) макромолекул у розчині й енергію взаємодії полімера з розчинником. Чим більше число сегментів (тобто чим більша гнучкість макромолекули), тим вище поправочний коефіцієнт β . Для речовин, молекули яких мають форму, близьку до сферичної (гемоглобін у воді), $\beta = 0$. У „гарному” розчиннику β завжди більше, тому що макромолекули в ньому розгорнуті. Рівняння (8.3) у координатах

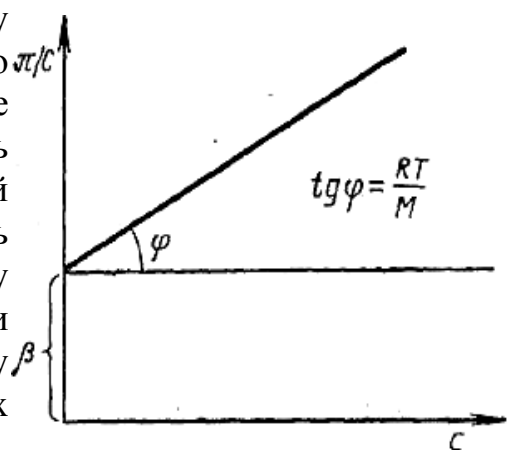


Рис. 8.4. Визначення відносної молекулярної маси полімера

$P_{осм.}(\pi)/C$, C є рівняння прямої. Це дає можливість експериментального визначення відносної молярної маси полімера (рис. 8.4): відрізок, що відтинається цією прямою на осі ординат, дорівнює β , а тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює коефіцієнту $\frac{RT}{M}$. Визначення молярної маси полімерів за осмотичним тиском розчинів – один з розповсюджених методів їх дослідження.

Розчини ВМС, як справжні розчини, що підкоряються правилу фаз, виявляють зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином у порівнянні з чистим розчинником, для них характерні негативні відхилення від закону Рауля. Таким чином, вивчаючи термодинамічні характеристики розчинів полімерів, можна судити про їхню будову і властивості.

5. В'язкість розчинів ВМС

Багато досліджень розмірів і форми молекул ВМС були виконані методом вимірювання в'язкості розчинів. Для характеристик зв'язку між в'язкістю системи η і в'язкістю дисперсійного середовища η_0 використовуються величини:

відносна в'язкість

$$\eta_{від.} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (8.4)$$

питома в'язкість

$$[\eta] \quad (8.5)$$

приведена в'язкість, тобто питома в'язкість, віднесена до одиниці концентрації C

$$\eta_{пр.} = \frac{\eta_{num.}}{C} \quad (8.6)$$

Приведена в'язкість, екстрапольована до нескінченного розведення, тобто розрахована для умов, що виключають взаємодію частинок дисперсної фази між собою, зветься характеристичною в'язкістю дисперсної системи:

$$[\eta]_{0} \quad (8.7)$$

Тільки дуже розведені розчини ВМС поведуться як ідеально в'язкі рідини – їхня в'язкість підкоряється законам Ньютона і Пуазейля, тобто не залежить від швидкості течії. У більш концентрованих розчинах полімерів спостерігається ряд аномалій – мінливість в'язкості при зміні швидкості течії, непропорційне зростання її з підвищенням концентрації. Аномалії в'язкості дисперсних систем пов'язані з несиметричною формою частинок дисперсної фази. У розчинах ВМС різко асиметрична форма макромолекул погіршується їхньою підвищеною гнучкістю і зв'язаною з нею сегментарною формою теплового руху. Якщо форма макромолекул у розчині близька до сферичної, аномалії в'язкості значно менші. Таким чином, в'язкість розчинів полімерів у „гарному” розчиннику, як правило, набагато більша, ніж у „поганому”, і аномалії їхньої в'язкості виявляються при істотно менших концентраціях. У

гарному розчиннику, де висока сольватованість полімера, значна частина об'єму розчинника виявляється включеною у сольватні оболонки макромолекул. Тому макромолекули розчинника втрачають рухливість, що також приводить до підвищення в'язкості.

Вивчення в'язкості розведених розчинів полімерів може дати непряму інформацію про молярну масу полімерів. У рівнянні Ейнштейна, що описує залежність в'язкості від концентрації, виявилось, що для розчинів ВМС коефіцієнт k цього рівняння залежить від ступеня полімеризації ВМС. В'язкість розчинів ВМС одного полімер-гомологічного ряду з різною відносною молярною масою в тому самому розчиннику різна, тобто питома в'язкість збільшується з ростом M .

За Е. Штаудінгером, ця залежність має вигляд:

$$(8.8)$$

де c – молярно-масова концентрація розчину, виражена у молях мономера ланцюга на 1 л розчину, k – константа, характерна для даного гомологічного ряду, що залежить від взаємодії молекул ВМС із розчинником. Більш детальне вивчення показало, що це рівняння справедливе лише у вузькому інтервалі молярних мас і для порівняно коротких чи більш довгих, але досить твердих макромолекул. При збільшенні довжини макромолекули, її гнучкості й асиметрії ця залежність η_{num} від M порушується. Для урахування всіх цих факторів була запропонована узагальнена форма рівняння Штаудінгера:

$$[\eta] = k^{\alpha} \quad (8.9)$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість розчину, k – величина, що враховує згортання макромолекул (гнучкість ланцюга) і має значення від 0,5 для розчинів у „поганому” розчиннику, коли форма макромолекул близька до сферичної, до ≈ 1 для твердих макромолекул, що мають паличкоподібну форму.

6. Розчини полімерних електролітів. Ізоелектрична точка

Серед високомолекулярних сполук важливе значення мають білки. Вони відіграють основну роль у всіх життєвих процесах, а продукти їх переробки – у техніці та виробництві. Білки є полімерними електролітами, тому що їх молекули містять йоногенні групи. Тому розчини білків мають цілий ряд особливостей у порівнянні з розчинами інших полімерів. До складу молекул білків входять різноманітні α -амінокислоти, у загальному вигляді формула їх будови може бути записана так: $\text{NH}_2\text{-R-COOH}$. У водному розчині макромолекула представляє амфотерний йон $^+\text{NH}_3\text{-R-COO}^-$. Якщо кількість дисоційованих аміно- і карбоксильних груп однакова, то молекула білка в цілому електронейтральна. Такий стан білка називають ізоелектричним станом, а відповідне йому значення рН розчину – ізоелектричною точкою (ІЕТ). Найчастіше білки – більш сильні кислоти, ніж основи, і для них ІЕТ лежить при $\text{pH} < 7$. При різних рН змінюється форма макромолекул у розчині. В ІЕТ макромолекули згорнуті в клубок унаслідок взаємного притягання різнойменних зарядів. У кислому і лужному середовищах у макромолекулі переважають заряди тільки одного знака, і внаслідок їхнього взаємного

відштовхування молекули розпрямляються й існують у розчині у вигляді довгих гнучких ланцюжків. Тому практично усі властивості розчинів білків проходять через екстримальні значення в ізоелектричному стані: осмотичний тиск і в'язкість мінімальні в ІЕТ і сильно зростають у кислому і лужному середовищах унаслідок зростання асиметрії молекул, мінімальна також здатність речовини до набухання, оптична щільність розчину в ІЕТ максимальна. Вивчення цих властивостей використовується для визначення ізоелектричної точки білків.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 294 –316.
2. Добычин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., 1986. – С. 435 – 443.
7. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія – К., 1983. – С. 256 – 262.
8. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 192 – 216.
9. Бalezин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М., 1975. – С. 355 – 363.

Лекція 9. Міцелярні системи

План

1. Міцелоутворення
2. Міцели ПАР у водних розчинах
3. Міцелоутворення в неводних середовищах
4. Сучасні аспекти використання міцел

1. Міцелоутворення

Дифільність молекул поверхнево-активних речовин (ПАР), тобто наявність у них полярної (гідрофільної) і неполярної (гідрофобної) частин – характерна риса їхньої будови, що надає цим молекулам особливих властивостей. Дифільність була вдало охарактеризована Гартлі (одним із перших дослідників міцелярних розчинів), як „роздвоєння особистості”. Саме дифільністю молекул ПАР зумовлена їхня тенденція збиратися на межі поділу фаз, занурюючи гідрофільну частину у воду й ізолюючи від води гідрофобну. Ця тенденція визначає їхню поверхневу активність, тобто здатність адсорбуватися на межі поділу вода – повітря (рис. 9.1, а) чи вода – олія (рис. 9.1, б), змочувати поверхню гідрофобних тіл (рис. 9.1, г), утворювати структури типу мильних плівок (9.1, в) чи ліпідних мембран (рис. 9.1, д).

Зі збільшенням асиметрії молекул (ростом довжини гідрофобного ланцюга) їх поверхнева активність зростає (правило Траубе), і, відповідно, підсилюється їхня особлива поведінка у розчині, відмінна від простих солей. Найбільш помітно це виявляється для таких довголанцюгових ПАР (з числом атомів Карбону в ланцюзі $n_c = 10 - 20$), для яких характерний оптимальний баланс гідрофільних і гідрофобних властивостей. Ці речовини, що мають велике практичне застосування (у якості, наприклад, флотореагентів, стабілізаторів, миючих засобів), володіють у розчинах особливими

властивостями, які являють значний інтерес.

При малих концентраціях ці ПАР утворюють справжні розчини, диспергуючись до окремих молекул (чи йонів). Однак з ростом концентрації подвійність властивостей молекул таких дифільних речовин приводить до самоасоціації їх у розчині, результатом чого є утворення так званих міцел. Термін „міцела” у цьому сенсі був уперше введений Мак-Беном (1913 р.). Відповідно до сучасних уявлень, міцелами називають агрегати з довголанцюгових дифільних молекул чи йонів ПАР, що утворюються самочинно в їхніх розчинах при певній концентрації, яка залежить від природи полярної групи й особливо від довжини ланцюга молекули. Міцели характеризують числом агрегації (числом молекул у міцелі) і міцелярною масою (сумою молекулярних мас молекул, що утворюють міцелу). Утворення міцел відбувається при кооперативному зв'язуванні між собою мономерів при концентраціях, які перевищують досить вузьку область, названу критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ). ККМ – це концентрація ПАР, при якій у її розчині виникає велике число міцел, що знаходяться в термодинамічній рівновазі з молекулами (йонами), і різко змінюється ряд властивостей розчинів.

Цей різкий перехід в області ККМ для систем із гнучкими ланцюгами обумовлений кооперативністю процесу самоасоціації, що робить агрегати, які містять багато мономерів, значно більш стійкими, ніж дрібні частинки. ККМ – одна з найбільш легко визначуваних на досліді і корисних кількісних характеристик розчинів ПАР з гнучкими ланцюгами.

Методи визначення ККМ засновані на різкій зміні фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР в області ККМ.

Термодинамічною рушійною силою міцелоутворення є гідрофобні взаємодії: вуглецева частина дифільної молекули виштовхується із водного середовища, щоб уникнути, наскільки можливо, контакту ланцюга з водою. У результаті утворюються міцели, внутрішня частина яких, так зване ядро, складається з рідкого вуглеводню (об'єднаних щільно упакованих вуглеводневих ланцюгів), а зовнішня, звернена до водного розчину – з полярних груп.

Міцелоутворення – самочинний процес, тобто зміна потенціалу Гіббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Однак основний внесок у величину ΔG вносить не зміна ентальпії, незначна за величиною, а зміна ентропії $T\Delta S$. Дійсно, видалення з води в міцели вуглеводневих „ланцюгів” дифільних молекул розвпорядковує структуру води, у результаті чого ентропія системи збільшується ($\Delta S > 0$).

F
л
п
д

□

їх здатності до
ілу олія – вода; в –
лярних поверхнях;

рост
ком

такий спосіб. Із
тенденцію виходу
верхневий шар на

межі поділу ПАР з іншою фазою, зменшуючи тим самим вільну енергію системи.

Незабаром, однак, поверхневий шар стає насиченим. Тоді, з подальшим ростом c , система виводить гідрофобні ланцюги з води в рідку „псевдофазу” – у міцелу, відокремлюючи її від води гідрофільною оболонкою полярних груп. Це своєрідне явище, яке часто називають „самоадсорбцією”, приводить до виграшу енергії 1,08 кТ (≈ 2600 Дж) на кожен CH_2 -групу, що близька до роботи адсорбції на межі вода – повітря, рівної ≈ 3000 Дж.

Таким чином, вище ККМ істинний розчин ПАР переходить в ультрамікрогетерогенну колоїдну систему (золь). При цьому з ростом $c > \text{ККМ}$ концентрація мономера (c_m) залишається практично постійною $\sigma \approx \text{const}$ при збільшенні числа міцел у розчині. Процес міцелоутворення оборотний: розведення розчину до $c < \text{ККМ}$ переводить розчин із колоїдного в істинний.

Глибока спільність міцелоутворення з такими „орієнтаційними” явищами, як утворення плівок на поверхні води і вільних плівок (піни), молекулярна адсорбція з розчинів, емульгування, полягає в тому, що тенденція до зменшення термодинамічного потенціалу приводить до певної орієнтації, що зменшує різницю полярностей. Утворення міцел зменшує значення G завдяки об'єднанню олеофільних груп у неполярну „краплю” олії, яка покрита оболонкою з гідрофільних груп, подібно захищеній емульсії чи глобулі поліелектроліту.

Чим довший ланцюг, тим більшим виявиться виграш енергії (за рахунок виведення радикалів із води і когезії їх у міцелі) і тим менша концентрація ПАР необхідна для утворення міцел. Таким чином, ККМ зменшується з ростом довжини ланцюга (n_c). Цей якісний висновок буде розглянуто далі в кількісній формі.

При обчисленні енергетичного балансу для йоногенних ПАР, названих колоїдними електролітами, потрібно враховувати також витрату електричної роботи зарядження ($zF\psi$) у процесі створення заряду міцели (зближення однойменно заряджених іонів на її поверхні). Очевидно, що для нейоногенних ПАР при однаковому n_c ККМ повинна бути нижчою, оскільки витрата електричної роботи для них значно знижена. Це і підтверджується на досліді.

Таким чином, при ККМ і вище у розчині існує термодинамічна рівновага між молекулами (йонами) ПАР і міцелами, певною мірою аналогічна утворенню нової конденсованої фази. Числа агрегації міцел (обумовлені числом молекул у міцелі) не настільки великі (30 – 100 для більшості міцел), щоб розглядати міцели як фази, але достатні для того, щоб вважати сукупність міцел „псевдофазою”. Тому в сучасній термодинамічній інтерпретації властивостей цих систем з успіхом використовують гомогенне трактування (рівновага молекули \rightleftharpoons асоціат, обумовлена константами рівноваги, через які виражаються такі важливі параметри системи, як ККМ, розмір міцел і їх розподіл за розмірами), і гетерогенну, засновану на фазовій рівновазі, обумовленій рівністю значень μ_i у двох співіснуючих фазах.

Значення ККМ лежать для більшості йоногенних ПАР в області 0,1 – 20 ммоль/л, змінюючись у залежності від довжини ланцюга, концентрації

протийонів, добавок індиферентних електролітів та інших факторів. Сучасна теорія міцелоутворення (гетерогенний підхід) дозволяє установити закономірності зміни ККМ у залежності від зазначених параметрів.

2. Міцели ПАР у водних розчинах

Розглянемо будову міцел на прикладі іонної міцели. Згідно сучасним уявленням, іонна міцела – це компактне, в першому наближенні сферичне утворення, що складається з рідкого вуглеводневого ядра, покритого шаром полярних (йоногенних) груп. Уявлення про сферичні міцели вперше були введені Гартлі.

Проте, рідкий стан вуглеводневих ланцюгів відрізняється від стану об'ємної рідкої фази, характерного, наприклад, для краплі емульсії. Завки орієнтації полярних груп, вся міцела знаходиться в рідкокристалічному стані, подібному конденсованим плівкам. До структурної впорядкованості вуглеводневої фази приводить і капілярний тиск (що виникає із-за кривизни поверхні міцел), що досягає для дрібних сферичних міцел сотень атмосфер. У результаті діаметр ядра міцели менше довжини двох повністю витягнутих ланцюжків.

Шар полярних (йоногенних) груп (разом з контактуючою з кожною з них СН₂-групою) виступає над поверхнею ядра на 0,2 – 0,5 нм і розташований у водній фазі. У результаті говорять про «шорсткість» міцел. Шорсткість призводить до того, що протийони, що потрапили в зазори між сусідніми зарядженими групами міцели, зв'язуються з ними міцніше, ніж решта іонів дифузного шару.

Таким чином, внутрішня обкладка подвійного електричного шару іонної міцели утворена йоногенними групами ПАР, зовнішня – «зв'язаними» і вільними, дифузно розташованими протийонами. Це скріплення, що цілком пояснює зменшення λ , можна розглядати як неповну дисоціацію або утворення іонних пар, або як шар Штерна.

В результаті ефективний заряд йона в міцелі рівний α , де K_g — коефіцієнт скріплення, близький за смыслом до коефіцієнту активності і рівний звичайно 0,2 - 0,6.

Наявність ПЕШ на поверхні іонних міцел обумовлює їх електрофоретичну рухливість і електропровідність розчину.

Сферичні міцели утворюються в розчині при концентраціях, близьких до ККМ. При збільшенні концентрації ПАР міцелярний розчин проходить ряд рівноважних станів, що характеризуються певним числом агрегації, розміром і формою міцел.

Так, збільшення концентрації ПАР приводить до появи складніших, циліндрових і пластинчастих міцел (міцел МакБена) і суцільної гелевидної структури системи в процесі послідовного переходу через декілька псевдофаз, званих мезоморфними фазами і відмінними за своєю структурою.

Дослідження, проведені з використанням методів рентгеноструктурного аналізу і електронної мікроскопії, дозволяють висловити наступні уявлення про структури мезофорних фаз.

Із збільшенням концентрації ПАР зростає число сферичних міцел в ізотропному молекулярно-міцелярному розчині. Далі, сферичні міцели об'єднуються у паличкоподібні, схожі на стовпчики з монет. В'язкість системи різко зростає. Ці витягнуті міцели організовуються далі в двовимірну-гексагональну суцільну структуру у всьому об'ємі розчину, утворюючи «середню» мезоморфну фазу. Із подальшим зростанням концентрації система переходить в пластинчасту або ламелярну мезоморфну фазу. Суцільна структура у цій фазі утворена паралельною упаковкою протяжних гнучких бімолекулярних шарів з прошарками води, що стоншуються у міру збільшення вмісту ПАР. Припускається, що ця структура подібна структурі тонких плівок.

Дійсно, залежності енергії активації електропровідності мають абсолютно однаковий хід для структурованої об'ємної фази колоїдного електроліту і вільних тонких (чорних) плівок. У обох випадках фазовий перехід супроводжується різким збільшенням E_a , пов'язаним із зникненням «вільного» розчину.

Розглянуті мезоморфні фази є високов'язкими оптично анізотропними системами, їх часто називають рідкими кристалами. Дослідження їх властивостей має велике практичне і наукове (біологічні структури) значення.

3. Міцелоутворення в неводних середовищах

У порівнянні з водними розчинами ліофобні взаємодії ПАР у неводних середовищах виражені значно слабше. У неполярних органічних розчинниках з низькою діелектричною проникністю ϵ полярні групи дифільних молекул стають ліофобними, у результаті формуються асоціати, в яких ядро утворене полярними групами, а вуглеводневі ланцюги молекул знаходяться у неводному середовищі. Такі агрегати називають „зворотними міцелами”.

Унаслідок низького значення ϵ неполярних розчинників йоногенні ПАР у них практично не дисоціюють. За утворення полярного ядра відповідальні сили диполь-дипольної взаємодії між йонними парами, а також можливі водневі зв'язки. Наявність слідів води, що зв'язує полярні групи, також сприяє міцелоутворенню в неводних середовищах.

Теорія агрегації і моделі в неводних середовищах будуються за аналогією з водним розчином і ґрунтуються на уявленні про рівновагу мономер – міцела і величину ККМ. Однак аналіз експериментальних результатів показує, що процес асоціації молекул ПАР у неполярних середовищах має ряд особливостей, що відрізняє його від асоціації у водному середовищі. Це – присутність агрегатів при низькій концентрації ПАР у розчині ($10^{-6} - 10^{-7}$ М) і безперервність процесу агрегації (стабільність агрегатів з малим числом мономерних одиниць). Тому існування єдиної концентрації, при якій утворюються міцели, ставиться під сумнів, що позбавляє сенсу визначення ККМ у таких системах.

4. Сучасні аспекти використання міцел

У теперішній час поверхнево активні речовини мають величезне значення у всіх галузях народного господарства. Їх застосування ґрунтується на різних

унікальних властивостях цих сполук.

Властивістю міцелярних розчинів, яка безпосередньо впливає із будови міцел ПАР, є співлюблізація, тобто впровадження мало- чи практично нерозчинних у даному розчиннику речовин у міцели, що приводить до різкого збільшення розчинності цих речовин у міцелярних розчинах. Наприклад, бензол, гептан, гас, мінеральні олії і деякі інші речовини „псевдорозчиняються” у водних розчинах ПАР при $c > \text{ККМ}$. На введенні маслорозчинних барвників усередину міцел заснований один із методів визначення ККМ довголанцюгових ПАР (метод співлюблізації барвника). При цьому, у залежності від природи співлюблізата (речовини, яка впроваджується в міцелу) можливе його включення або усередину міцели в масляну фазу (гідрофобний співлюблізат), або в поверхневий шар міцели (дифільний співлюблізат, що орієнтує свій вуглеводневий ланцюг у масляну фазу). Явище співлюблізації підтвердило уявлення про рідку природу вуглеводневого ядра міцели ПАР у водному розчині. Відповідно, неводні міцелярні розчини можуть зв'язувати значну кількість води.

У результаті співлюблізації неполярних сполук міцелами вуглеводневі ланцюги ядра розсовуються, що приводить до збільшення розміру міцел. Процес співлюблізації протікає самочинно, зворотно і визначається заданням температури і концентрації ПАР.

Таким чином, співлюблізація є однією з найважливіших властивостей міцелярних розчинів, яка визначає їхнє широке застосування в народному господарстві й у побуті. Це – емульсійна полімеризація, виготовлення харчових продуктів, одержання фармацевтичних препаратів у промисловості, один із факторів миючої дії ПАР.

Інша важлива властивість ПАР, що зумовлює їх широке практичне застосування, ґрунтується на здатності адсорбуватися на межі поділу фаз. При вивченні адсорбції ПАР з розчинів дуже важливо враховувати динамічний характер адсорбції. На відміну від звичайних молекул і йонів, адсорбційна рівновага на межах поділу досягається повільно навіть для найбільш рухливої межі розчин ПАР – повітря. Це пов'язано, очевидно, з існуванням енергетичного бар'єра адсорбції поблизу поверхні поділу. Прецизійні вимірювання σ на поверхні розчинів ПАР у залежності від часу показали: якщо для концентрацій ПАР, більших ніж ККМ, час установаження рівноваги порівняно невеликий, то в розведених розчинах він складає 40 – 50 хвилин. Таким чином, величина ККМ є важливим критерієм кінетики адсорбції колоїдних електролітів на межі поділу.

Особливо важливою не тільки в теоретичному, але й у практичному значенні є адсорбція ПАР на межі тверде тіло – розчин. Вона описується фундаментальним рівнянням Гіббса, однак складність визначення величин $\frac{d\sigma}{da}$, які входять у рівняння, для межі Т/Р утруднює практичне використання рівняння. Тому процес сорбції звичайно описують за допомогою інших адсорбційних ізотерм.

На цьому явищі засноване застосування ПАР як стабілізаторів і

коагулянтів дисперсних систем. Додавання ПАР при концентраціях, що відповідають ІЕТ, викликає коагуляцію дисперсної системи, у той час як застосування ПАР з $c \approx \text{ККМ}$ стабілізує систему.

Слід зазначити, що в тонкопористих сорбентах адсорбція другого шару ПАР (тобто утворення поверхневої міцели) часто неможлива в силу стеричних (чи інших) перешкод, і тоді заповнюється тільки перший шар.

Усе більш широке застосування міцел в якості модельних систем пов'язане з їхньою термодинамічною стійкістю, простотою структури, а також подібністю поверхні поділу міцела – розчин з поверхнею моношарів, мембран і адсорбційних шарів. Можна розглядати міцелу як моношар, замкнений на себе. Тому міцелярні системи особливо корисні при постановці і вирішенні багатьох проблем, які стосуються структури мікрооточення в системах із розвинутою поверхнею поділу. Основна перевага міцелярних розчинів – відносна легкість застосування різних експериментальних методик, що використовуються при вивченні розчинів, але важко застосовуються до реальних поверхонь і мембран.

Міцелоутворення має і біологічне значення. Біологічні мембрани – складні бішари з гідрофобним ядром і гідрофільним оточенням. Дійсно, біологічна активність і специфічність багатьох біохімічних процесів вимагає відповідної структурної організації. Агрегація забезпечує один із рівнів організації молекул, причому ця агрегація оборотна.

Останнім часом усе більшого значення набуває міцелярний каталіз, тобто проведення синтезу в розчині ПАР вище ККМ. Виявилось, що правильний вибір ПАР може забезпечити збільшення швидкості реакції від п'яти до тисячі разів у порівнянні з реакціями без міцел. Кінетична теорія і механізми міцелярних ефектів у хімічних реакціях були розроблені в працях багатьох учених.

В основі каталізу міцелами лежать принципи, справедливі при каталізі будь-якими іншими каталізаторами:

- реагент повинен концентруватися на каталітичних центрах;
- каталізатор повинен утворювати проміжну сполуку з реагентом;
- зв'язок продуктів реакції з каталітичним центром має бути слабшим, ніж із реагентом.

Одне з найбільш важливих сучасних застосувань міцелярних систем – використання їх для підвищення нафтовфіддачі свердловин. Процес витягу нафти зі свердловини складається з трьох стадій:

- витяг за рахунок тиску природних газів, що виштовхують її зі свердловини;
- вторинний витяг шляхом закачування води після падіння тиску газів;
- витяг частини нафти, що залишилася, як результат заливання міцелярних розчинів; останні дозволяють зменшити натяг на межі нафта – міцелярний розчин до $10^{-3} - 10^{-4}$ дін/см, в'язкість – у 10^4 разів, а також змінити заряд на межі полілу і крайовий кут так, щоб паливо, що залишається, було іммобілізоване і приєдналося до загальної маси рідини. Дві перші стадії дають $\approx 30\%$ -вий вихід усієї наявної в резервуарі нафти. Іншою системою, яка використовується в якості промивної рідини для

збільшення нафтовіддачі, є мікроемульсії, які більш правильно слід називати міцелярними емульсіями. Ці цікаві системи утворюються зі звичайних емульсій типу М/В чи В/М, стабілізованих ПАР, (наприклад, милами) при додаванні спиртів із середньою довжиною ланцюга (типу $C_5 - C_8$). При певній концентрації спирту відбувається самочинний перехід від мутної макроемульсії до прозорої міцелярної емульсії.

Одне з основних застосувань ПАР – використання їх в якості миючих засобів, які називають детергентами. Миюча дія – це здатність розчинів миючих речовин видаляти прилипли до поверхні частинки забруднень і переводити їх у зважений стан. Звичайні забруднення – це масляні продукти з часточками пилу, кіптяви, тщо.

Зміна вільної енергії Гіббса при відриві частинки бруду від поверхні рівна:

для самочинного процесу повинна бути негативною ($\Delta G \leq 0$); звідси можна вивести умову миючої дії:

У такий спосіб основною функцією детергенту є максимальне зменшення σ_{MB} і σ_{TB} при мінімальній зміні σ_{TM} , що і досягається при використанні дифільних речовин, які добре адсорбуються як на поверхні поділу MB, так і ТВ. Типові детергенти – мила, пральні порошки. При цьому варто враховувати, що саме по собі зменшення σ на межі вода – повітря (яке виявляється, наприклад, в утворенні піни) ще не є вказівкою того, що дана ПАР – гарний детергент. Як правило, гарні детергенти – це аніонні ПАР з довжиною ланцюга $n_c = 10 - 18$, тобто колоїдні електроліти, де поверхнево-активні аніони R^- представлені залишком карбонових кислот (звичайні мила) чи алкілсульфатами й алкілсульфонатами (пральні порошки).

Нейногенні ПАР типу $RCO(OCH_2CH_2)_mCH_2CH_2OH$, що містять у своїй структурі етоксігрупи з масою від декількох одиниць до 100, конкурують з аніонними ПАР.

Довгий час вважалося, що саме процес міцелоутворення і співлюблізації забруднень міцелами відповідальний за миючу здатність детергенту. Однак миюча здатність зростає зі збільшенням концентрації детергенту аж до ККМ, після чого практично не змінюється; це означає, що миюча дія визначається концентрацією мономерів ПАР. Ефективність детергентів визначається не тільки здатністю відривати частинки жиру від поверхні тканини (за рахунок зміни σ), але й їхньою здатністю утримувати ці частинки у зваженому стані, запобігаючи повторному осадженню. Таким чином, важливо враховувати і дефлокулюючу здатність детергентів, тобто здатність стабілізувати дисперсну систему, яка утворюється при видаленні бруду („захисна дія” детергентів).

Широке застосування детергентів у техніці й побуті і скидання відпрацьованих вод у водойми створило останніми роками небезпеку нагромадження піни в ставках і ріках. Тому сьогодні проводиться контроль піноутворюючої здатності детергентів та їх здатності до біорозкладу. Виявилося, що звичайні мила (солі карбонових кислот) і алкілсульфати з

нерозгалуженим ланцюгом розкладаються досить легко і, таким чином, не являють реальної небезпеки для навколишнього середовища, на відміну від арилсульфатів і сполук з розгалуженим ланцюгом, що можуть накопичуватися в навколишньому середовищі. Катіонні ПАР, широко застосовувані для зміни змочувальної здатності поверхні (як правило, солі амінів і четвертинних амонієвих основ), мають бактерицидну дію.

Подвійність природи ПАР (дифільність і, як наслідок, співіснування молекул і міцел) є основою тієї своєрідності властивостей, що визначає істотну, а іноді вирішальну роль цих речовин у багатьох розглянутих колоїдно-хімічних явищах.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 317 –330.
2. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 150 – 158.

Лекція 10. Гелі (драглі)

План

1. Класифікація гелів
2. Методи одержання гелів
3. Набухання
4. Синерезис
5. Дифузія в гелях
6. Хімічні реакції в гелях

1. Класифікація гелів.

Більшість розчинів високомолекулярних сполук, наприклад, агар-агар та желатина, а також деякі колоїдні розчини (гідроксид заліза III) здатні за певних умов повністю переходити в особливий твердий стан без видимого розділення на фази. Цей процес називається студнювання або желатинування, а продукт носить назву студня або геля.

Студнями, або гелями, називають такі дисперсні системи, в яких часточки дисперсної фази не рухаються вільно, як у розчині, а зв'язані між собою, а дисперсійне середовище заповнює проміжки між зв'язаними міцелами. Гелі – це золі, які повністю чи частково втратили свою агрегативну стійкість, але зберегли кінетичну стійкість. До гелів належать каучук, целулоїд, клей, желатина, текстильні волокна, багато тканин рослинного і тваринного походження, більшість продуктів харчової промисловості (тісто, хліб, мармелад), а також деякі мінерали (агат, опал). Збіднені рідиною або зовсім сухі студнеподібні речовини називають ксерогелями.

Існують гелі, які містять мало сухої речовини (1 – 2%, іноді менше). Наприклад, кисіль, холодець. Такі багаті рідиною гелі називають ліогелями.

Особливу групу гелів утворюють студнеподібні осади, що утворюються під час коагуляції золів (гідроксиду заліза(III), кремнієвої кислоти), а також пластівці високомолекулярних сполук при висолюванні розчинів. Такі осади,

що містять велику кількість дисперсійного середовища, не цілком однорідні (кінетична стійкість порушена), називаються коагелями.

Грубодисперсні суспензії також можуть утворювати системи, близькі до гелів, їх називають псевдогелями. Не слід плутати з гелями і псевдогелями пасти, які являють собою суспензії, що втратили текучість внаслідок високої концентрації.

Не всі колоїдні розчини здатні переходити в гелі. Наприклад, золі золота, хлориду та йодиду срібла, сульфиду миш'яку не дають гелів. Взагалі утворення гелів у колоїдних розчинів менш поширене, ніж у розчинів високомолекулярних сполук. Це пояснюється в першу чергу тим, що в'язкість останніх розчинів висока і зростає з підвищенням концентрації швидше, ніж у золів. Тому розчини високомолекулярних сполук порівняно із золями легше утворюють гелі.

Залежно від будови міцел, характеру і міцності зв'язків розрізняють еластичні і нееластичні гелі.

Нееластичні гелі всмоктують будь-яку рідину, що їх змочує, і при цьому їх об'єм майже не змінюється. Такі гелі, втративши певну кількість води, різко змінюють свої фізичні властивості і стають крихкими.

Еластичні гелі поглинають не всі рідини, які їх змочують, а тільки деякі. Найчастіше цими рідинами є ті, в яких речовина гелю може існувати також у вигляді рідкого розчину та рідини, схожі з ними за своїм хімічним складом. Еластичні гелі здатні відновлювати свою форму після вимушеної деформації. Прикладом еластичних гелів можна вважати желатинові гелі, каучук. Приклад нееластичних гелів – кремнієва кислота. Поглинання рідини еластичним гелем супроводжується великим збільшенням об'єму. Це явище носить назву набухання. Набухання гелів часто приводить до посилення дисперсності його твердої фази, аж до утворення розчинів. Так, гуміарабік у воді, каучук у бензолі спочатку набухають, а потім переходять в розчин. Нерідко процес обмежується одним набуханням і утворення розчину не відбувається (наприклад, набухання целюлози у воді, вулканізованого каучуку в органічних рідинах). Студні першого роду називаються необмежено набухаючими.

Нарешті, всі гелі можна розділити на дві групи: 1) необоротні гелі. Якщо такі гелі висушити і потім знову помістити у розчинник, вони не набухають в ньому; 2) оборотні студні, які не втрачають здатності до набухання після висушування. Прикладом гелів першої групи можуть служити гідроксиди металів або важкорозчинні солі, а другої – желатина, агар-агар, тваринний клей.

Треба відзначити, що така класифікація гелів є умовною, оскільки властивості гелів мінливі і залежать від способу приготування і різних інших умов. Гель кремнієвої кислоти, одержаний із достатньо добре віддіалізованого розчинного скла, тремтить, як найніжніше желе, і при падінні підстрибує як м'яч, а з іншого боку, каучук при низьких температурах робиться настільки крихким, що може бути розтертий у порошок.

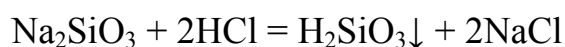
Желатина і агар-агар набухають лише у воді або у водному розчині гліцерину і не набухають у рідких органічних речовинах. Каучук набухає в сірководнеці, бензолі і його похідних, але не набухає у воді. Желатина і агар-

агар у холодній воді є обмежено набухаючими студнями, а при підвищенні температури стають необмежено набухаючими.

Гелі можуть бути природного і штучного походження, органічні і неорганічні. До природних органічних гелів належать різноманітні білкові речовини, крохмаль, агар-агар, целюлоза, каучук, тканини організму, шкіра, протоплазма живої клітини. Гелі кремнієвої кислоти в природних умовах утворюють всілякі мінерали, до яких належать агати, кальцидон, опал. До штучних гелів належать синтетичний каучук, ефіри целюлози (нітроцелюлоза, ацетилцелюлоза).

2. Методи одержання гелів

Гелі можуть бути одержані різноманітними шляхами. Так, наприклад, гель кремнієвої кислоти одержують дією неорганічних кислот на силікат натрію:



Гелі утворюються внаслідок процесів полімеризації, хімічної конденсації. Прикладом є добування синтетичного каучуку, багатьох пластмас. Утворення гелів можливе і з кристалів неорганічних солей (наприклад, хлоридів металів) при взаємодії їх із безводним рідким амоніаком. Відзначимо також, що гелі утворюються іноді в результаті бактеріологічних і ферментативних процесів (кисле молоко, кефір).

Способи одержання гелів поділяються на дві основні групи: а) желатинування розчинів; б) набухання сухих речовин (ксерогелів) у відповідних рідких середовищах.

Процес переходу розчину в гель називається застиганням або желатинуванням. Желатинування – це своєрідна коагуляція, коли одночасно з дисперсною фазою випадає в осад і дисперсійне середовище. Желатинування відбувається у тому випадку, коли частинки золю міцно пов'язані з дисперсійним середовищем. Тому такі типові колоїдні розчини, як золі благородних металів, не здатні до утворення гелів, а обробка розчинів високомолекулярних сполук сильно дегідратуючими засобами позбавляє їх здатності желатинуватися.

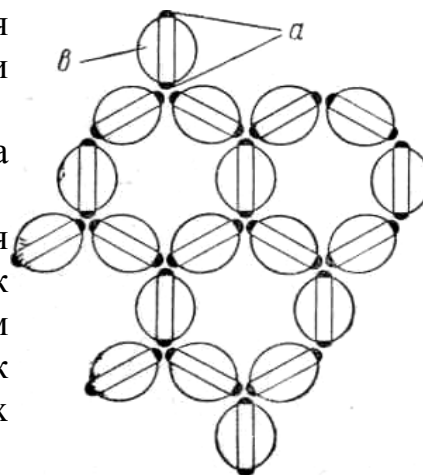
Процес желатинування можна уявити собі таким чином. Окремі подовжені міцели, стикаючись між собою в процесі кінетичного руху, з'єднуються гідрофобними ділянками (рис. 10.1). У результаті утворюється рихла сітка (каркас), яка охоплює весь об'єм розчину. Дисперсійне середовище складається, найімовірніше, з молекулярно-дисперсного розчину дуже низької концентрації, що і приводить систему до втрати рухливості. Втрата розчином текучості (не виливається з перекинутої посудини) служить зовнішньою ознакою моменту утворення гелю.

Зв'язки між частинками дисперсної фази можуть також утворюватися за рахунок взаємодії полярних та іонізованих груп макромолекул.

Сполучення міцел у сітку може бути настільки неміцним, що достатньо струшування, щоб відбулося руйнування структури гелю і утворився розчин, який при стоянні знову може застигнути.

Таку операцію можна повторити кілька разів. Це явище називається тіксотропією.

Таким чином, істинне застигання зумовлюється не злиттям сольватних оболонок колоїдних частинок (ліосфер), а утворенням досить міцної внутрішньої структури за рахунок взаємодії незахищених розчинником ліофобних ділянок міцел.



Н.П. Песков від дійсного застигання відрізняє процес загустівання. Особливістю останнього є злиття сольватних шарів (ліосфер) навколишніх міцел у безперервну сольватну оболонку, спільну для всіх міцел. При желатинуванні спостерігається характерна зміна в'язкості системи. В'язкість зростає у міру застигання, досягаючи в кінцевому результаті значних величин.

В'язкість, викликана утворенням у колоїдній системі внутрішніх структур, що відрізняються від в'язкості нормальних рідин, одержала назву структурної в'язкості.

Структурна в'язкість характеризується тим, що вона не залишається постійною під час зміни тиску, при якому протікає рідина; вона різко змінюється при підвищеному тиску. Це пояснюється порушенням структури при певному тиску для кожної структурованої системи.

На желатинування впливають наступні фактори: концентрація, температура, тривалість процесу, електроліти, неоднорідність поверхні дисперсних частинок відносно її сольватованості, форма частинок. Застигання можливе лише при такій концентрації частинок, яка достатня для виникнення структури. Дуже розбавлені золі і розчини або застуднівають у вигляді окремих пластівців, або зовсім не застуднівають. Для деяких речовин ця величина концентрації дуже незначна. Так, розчин желатини утворює гелі за кімнатної температури при концентрації 1%, тоді як для агар-агару достатня концентрація 0,2%. Температура сильно впливає на застигання. Із зниженням температури зменшується енергія теплового руху частинок, тому пониження температури сприяє застиганню.

Процес застигання не здійснюється миттєво при досягненні розчином певної температури, це вимагає більш-менш тривалого часу, необхідного для перегрупування складових частин у в'язкій системі. Це поступове застигання носить назву дозрівання. Воно триває і після того, як вже утворився гель, та виражається в набутті ним великої механічної міцності.

Електроліти, що вводяться у систему, діють по-різному на желатинування, залежно від їх концентрації і хімічної природи. Аніони за

желатинізуючою дією можуть бути розташовані в ряд: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{J}^- > \text{CNS}^-$.

Сульфат-йони, які знаходяться на початку цього ряду, сприяють застиганню, тоді як йони роданіду, що перебувають у кінці ряду, не впливають на швидкість застигання або навіть виявляють гальмуючу дію.

Катіони мало відрізняються один від одного за своєю желатинізуючою дією.

Дія електролітів на розчині високомолекулярних сполук носить складний характер. Часто вона викликає утворення зв'язків між молекулами полімера, що приводить до зниження розчинності сполук.

При застиганні білків велике значення має величина рН середовища. Швидкість застигання збільшується при наближенні рН розчину до ізоелектричної точки, відповідної однакової кількості протилежних зарядів в молекулі.

Таким чином, фактори, які сприяють частковій дегідратації ліофільних частинок, у більшості випадків сприяють застиганню. Неодмінною умовою застигання є наявність у колоїдних частинках одночасно і полярних (захищених розчинником), і неполярних (незахищених) ділянок.

Дія неелектролітів на желатинування високомолекулярних сполук дуже специфічна. Неелектроліти, що зменшують розчинність, звичайно сприяють желатинуванню.

Форма частинок відіграє велику роль у процесах застигання. Особливо добре желатинуються золі і розчини, утворені стрічкоподібними, ниткоподібними часточками. Наприклад, оксид ванадію(V) V_2O_5 утворює ниткоподібні колоїдні частинки. Із вказаної речовини одержують гелі, що містять 99,95% води і 0,05% V_2O_5 .

Желатинування відіграє велику роль у технології штучного волокна, деяких вибухових речовин, кондитерській справі.

3. Набухання

Однією із властивостей високомолекулярних сполук є набухання. Набухання пов'язане із поглинанням твердою ВМС низькомолекулярної рідини чи пари. При цьому спостерігається збільшення об'єму полімеру та його маси.

Розрізняють обмежене і необмежене набухання. Обмежене набухання супроводжується збільшенням об'єму, а необмежене – переходом гелю в золь.

Набухання пов'язане з розчиненням низькополімерної рідини у високомолекулярній речовині. Розчинення низькомолекулярних рідин являє собою змішування одних молекул з іншими. Так, якщо в пробірку з водою зверху налити спирт, то молекули води вільно проникають у спирт, а молекули спирту – у воду, доки повністю молекули цих рідин не перемішаються між собою. Інша картина спостерігається при зануренні високомолекулярної речовини в розчинник. Гнучкі молекули ВМС переплутані між собою так, що їх ланки не підходять одна до одної впритул, між окремими ланками залишається вільний простір. У цей простір проникають молекули низькомолекулярної рідини, заповнюючи його.

Коли заповнюється вільний простір між частинками ВМС, маленькі молекули починають розсовувати ланки ланцюгів ВМС, внаслідок чого відстань між ними збільшується. Ланцюги ВМС відсовуються один від одного, порожнечі, що утворилися при цьому, заповнюються все новими молекулами рідини, внаслідок чого об'єм збільшується і високомолекулярна сполука набухає. Проникнення молекул низькомолекулярних рідин у середовище високомолекулярних сполук пов'язане із цим рухом ланок, а потім ланцюгів полімерів і називається процесом набухання. Якщо підходити з цієї точки зору, то процес набухання можна назвати одностороннім змішуванням.

Маленькі молекули розчинника внаслідок своєї рухливості швидко проникають в середовище великих молекул і, таким чином, розчиняються в ньому, тоді як великі молекули полімеру, що володіють меншою рухливістю, не встигають за цей час розчинитися в низькомолекулярному розчиннику.

Відповідно, говорячи про набухання, можна сказати, що полімер, що набухає, являє собою розчин низькомолекулярного компонента у високомолекулярній речовині. Проте таке уявлення дещо спрощене. Для того, щоб низькомолекулярний розчинник розчинився у високомолекулярному, необхідно, щоб він володів певною спорідненістю до молекул полімера. Так, наприклад, природний каучук набухає в бензині і бензолі, але не набухає в такому низькомолекулярному розчиннику, як вода. У той же час желатина добре набухає у воді, а не набухає в бензолі.

Отже, набухання є специфічною взаємодією розчинника і розчинюваної речовини, воно зв'язане не тільки із структурою набухаючого гелю, але і з хімічною природою обох компонентів.

Набухання супроводжується збільшенням об'єма гелю. Однак об'єм набряклого гелю менший, ніж сума об'єму сухого гелю і об'єму поглиненого розчинника до набухання, тобто при набуханні відбувається деяке скорочення об'єму. Це явище носить назву контракції.

У набряклому гелі виникає внутрішній тиск надзвичайно великої сили.

При набуханні колоїдних речовин виділяється тепло. Так, наприклад, при набуханні повітряно-сухого картопляного крохмалю у воді температура підвищується на 10°C на 1 г речовини.

Підраховано, що на 1 г желатини при набуханні її у воді виділяється близько 25 Дж тепла, на 1 г а крохмалю – близько 34 Дж, а на 1 г гуміарабіку – 38 Дж.

Вода в набрякаючих колоїдах знаходиться в особливому стані. Ось чому вода в гелі замерзає при температурі, набагато нижчій за 0°C. Цією властивістю води в гелі пояснюється здатність деяких організмів переносити температуру рідкого повітря (-180°C і нижче).

Для порівняння здатності до набухання окремих речовин введено поняття про ступінь або число набухання. Ступенем набухання називається кількість рідини в грамах, поглинена 1 г сухого гелю. Ця величина визначається двома методами: ваговим і об'ємним. При ваговому методі зважують сухий і набряклий гель і за різницею визначають ступінь набухання:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (10.1)$$

де α – ступінь набухання; m_0 – маса гелю до набухання; m – після набухання.

При об'ємному методі застосовують два способи. Величину набухання першим способом встановлюють за приростом об'єму гелю V_2 , рівному різниці об'ємів набряклого V_{2z} і сухого V_{1z} гелів:

$$\alpha = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \quad (10.2)$$

Іншим способом вимірюють об'єм рідини V_{1p} до занурення в неї сухого гелю і об'єм рідини V_{2p} в кінці досліду після видалення з неї гелю.

Про величину набухання судять за різницею початкового і кінцевого об'єму рідини:

$$\alpha = \frac{V_{2p} - V_{1p}}{V_{1p}} \quad (10.3)$$

де V_p – об'єм рідини, поглиненої набрякшим гелем.

Набрякаючі колоїдні речовини, збільшуючись в об'ємі, чинять тиск на навколишнє середовище, він одержав назву тиску набухання. Цією властивістю колоїдів користуються часто для розширення отворів, наприклад, вивідних каналів залоз, фістул, заповнюючи їх речовинами, що володіють властивістю набухання.

Тиск набухання досягає іноді значних розмірів. Так, наприклад, набрякаючий горох, яким заповнений череп тварини, розриває його на окремі складові частини. Оскільки набухання йде повільно, то розрив кісток черепа відбувається по швах. Цим методом користуються для отримання кісткових препаратів черепа. Цікаво відзначити, що тиск набухання значно більший осмотичного тиску. Наприклад, деякі рослини, що виростають на солончакових ґрунтах із високим тиском, проявляють здатність до набухання.

Ці факти вказують на те, що процес набухання не зводиться до розчинення низькомолекулярної речовини у високомолекулярній, а є більш складним процесом.

Визначення величини тиску набухання проводиться в спеціальних приладах. На рисунку 122 показана схема приладу Е. Позняка (1912), який складається з циліндра 1 з бічною трубкою 2, сполученою з манометром 3. Нижня частина циліндра має пористе дно 4, на яке кладеться пластинка речовини, що вивчається. Весь простір в циліндрі і в трубці 2 заповнюється ртуттю і прилад занурюється в посудину 5 із рідиною. Рідина з посудини проникає через пористе дно, досягає пластинки, і відбувається набухання, тиск якого визначають манометром.

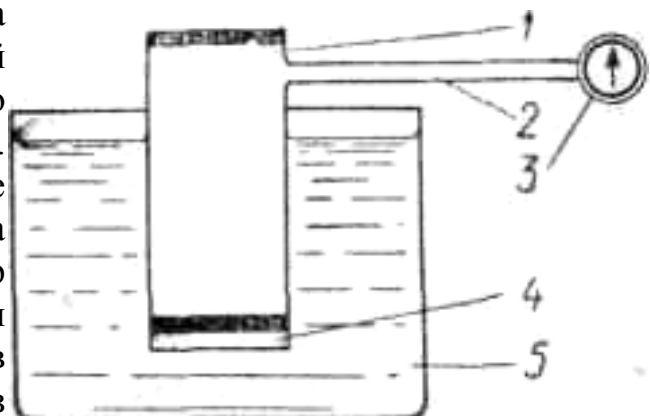
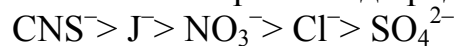


Рис. 10.2. Схема приладу для визначення тиску набухання: 1 – циліндр; 2 – бічна трубка; 3 – манометр; 4 – пористе дно; 5 – посудина з розчинником

На величину набухання впливає ступінь дисперсності, температура, присутність електролітів, рН середовища, тиск і природа розчинених речовин.

Швидкість набухання буде менша, якщо гель являє собою компакту масу, і значно більша, якщо та ж наважка розділена на тонкі пластинки. При підвищенні температури гелю послаблюються зв'язки між ланцюгами і набухання різко зростає. Об'єм гелю желатини при підвищенні температури на 10°C зростає приблизно в два рази. При набуханні високомолекулярних речовин має велике значення присутність електролітів у воді. На набухання білків дуже сильний вплив справляють кислоти і луги. Підвищення заряду і гідратації зменшує міцність між частинками білків, сприяючи набуханню. Тому в ізоелектричній точці спостерігається мінімум набухання. При зсуві рН в обидві сторони від ізоелектричної точки набухання збільшується, проходить через максимум і знов знижується внаслідок великої концентрації йонів H^+ і OH^- . Мінімум набухання желатини виявляється при значенні рН, приблизно рівному 4,6; а максимум набухання при значенні рН, приблизно рівному 3,2.

На набухання чинять також вплив і нейтральні солі, причому, як показали дослідження, найбільший вплив справляють аніони, дія катіонів являється порівняно незначною. Аніони за дією на процес набухання можуть бути розташовані в ряд, який виявляється зворотним до ряду для желатинування:



Такий ряд називається зворотним ліотропним рядом. На початку ряду розташовані йони, які сприяють набуханню, а в кінці – йони, що гальмують набухання.

Явище набухання має велике біологічне значення. Відомо, що лише після набухання зерна відбувається проростання і розвиток рослини. Молодий організм, що росте, містить у великій кількості воду, має великий ступінь набухання колоїдів, унаслідок чого всі процеси обміну здійснюються особливо енергійно. У період інтенсивного зростання, посиленого ділення клітин на початку утробного життя немовляти ступінь набухання колоїдів настільки великий, що вода складає 95% маси плоду. Вміст води у новонародженого складає вже 70 – 75%, у дорослого – 60%. Поступове старіння супроводжується зменшенням здатності до набухання, і в живому організмі до старості сповільнюються процеси обміну, помічається буквально висихання організму, зменшення його об'єму: зморшки являються характерними ознаками старості, наслідком втрати колоїдами здатності до набухання.

Здатністю гелів до набухання користуються в техніці, на різноманітних виробництвах, так, при виробництві консервів, до складу яких входять крупи і бобові (квасоля, горох, чечевиця і ін.), а також при хлібопеченні, де основну роль грає набухання колоїдів борошна.

4. Синерезис

Застигання системи, яке відбувається самочинно, не завжди є кінцевою стадією її змін. Гель, що містить більшу або меншу кількість рідини, з часом починає поступово змінювати свої властивості, це називається старінням системи. Старіння характерне взагалі для всіх колоїдних систем. Завдяки явищу старіння у деяких випадках колоїдна система зазнає ряд подальших перетворень, зокрема відбувається розділення її на дві фази: рідину і гель. Це

явище одержало назву синерезиса або відмокання. Рідина, що відокремилася від гелю, не є чистим розчинником, а є розбавленим розчином. Так, сироватка, що утворилася при відділенні кислого молока, містить солі і невеликі кількості колоїдів.

Синерезис можна спостерігати як у колоїдів, так і у гелів високомолекулярних сполук: гелі крохмалю, агар-агару, желатини, мила, кислого молока, каучуку, віскози, гелів деяких барвників і т.д. Перші стадії черствіння хліба пов'язані з явищем синерезису.

Явище синерезису спостерігається при виготовленні вибухових речовин. Наприклад, кордит при синерезисі виділяє нітрогліцерин. Утворення патологічних пухлин, а також секреції залоз розглядаються як прояв синерезису.

У гелів високомолекулярних сполук процес синерезису обернений. Іноді достатньо одного нагрівання для того, щоб систему, що зазнала синерезису, повернути в колишній стан. На практиці цим користуються, наприклад, для освіження зачерствілого хліба.

Синерезис протікає або самочинно, або під впливом електролітів і речовин, що знижують розчинність високомолекулярних сполук. Так, наприклад, гелі желатини синергують при додаванні до них ефіру; гелі бензопурпурину і гераніну синергують при додаванні хлориду натрію. Самочинний синерезис викликається недостатньою стійкістю гелю або фізико-хімічними перетвореннями, що приводять до зниження стійкості.

Синерезис виникає внаслідок зміни взаємного положення частинок дисперсної фази гелю. Якщо при цьому частинки зближуються, то вільний простір між ними зменшується і дисперсійне середовище частково видавлюється. Звідси зрозуміло, чому електроліти-коагулятори, що збільшують сили притягання між частинками, сприяють синерезису, чому у багатьох гелів дисперсійне середовище може віджиматися тиском.

Збільшення концентрації гелю в одних випадках сприяє синерезису, що спостерігається у кремнієвої кислоти, каучуку та інколи у віскози. У інших випадках збільшення концентрації послаблює процес, що помічено для крохмалю

На синерезис чинить великий вплив температура і значення рН. Підвищення температури прискорює синерезис. Так, наприклад, для гераніну при 25°C він закінчується через 5 днів, а при 6°C – через 24 дні, тобто з падінням температури спостерігається зменшення швидкості синерезису.

Зміна рН, що наближає систему до ізоелектричної точки, як правило, сприяє синерезису, зокрема для білків.

5. Дифузія в гелях

Гелі являються середовищем, в якому, як і в рідинах, протікають різні фізичні і хімічні процеси.

До фізичних процесів відносяться дифузія, електропровідність та інші, а до хімічних – реакції між речовинами, що містяться в розчиннику і в гелі.

У разі хімічних реакцій слід розрізняти реакції, що протікають без утворення нерозчинних продуктів і з їх утворенням.

Дифузія в гелях залежить від концентрації гелю, структури його, природи і концентрації дифундууючої речовини.

У низькоконцентрованих гелях швидкість дифузії речовин із малою молекулярною масою не відрізняється від швидкості в рідинах. Наприклад, дифузія розчину хлориду натрію в гелі желатини або агар-агару в межах концентрації їх до 2% протікає з тією ж швидкістю, що і у воді. При концентраціях вище 2% для желатини і вище 10% для агар-агару помітно вже деяке пониження швидкості дифузії.

Більш концентровані гелі уповільнюють швидкість дифузії внаслідок утворення більш менш міцної структури, особливо це позначається при дифузії крупних молекул. Так, високомолекулярні розчини, зокрема різного роду барвники, дифундують значно повільніше, ніж розчини речовин із звичайними розмірами молекул.

Проте дифузія сповільнюється і в разі низькомолекулярних розчинів таких електролітів, як сульфати, де іони SO_4^{2-} володіють великою гідратацією.

Неелектроліти, такі, як цукор, гліцерин, спирт, зменшують дифузійну проникність гідростуднів желатини, агар-агару, тоді як сечовина збільшує.

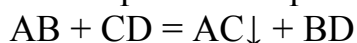
Отже, дифузія в гелі залежить від концентрації і природи структуроутворюючої речовини гелів, від природи і будови дифундууючої речовини.

Гелі, що містять електроліти, володіють електропровідністю. Електропровідність, як відомо, зв'язана із швидкістю пересування іонів. У разі значної концентрації гелю електропровідність зменшується, оскільки структура гелю впливає на швидкість руху йонів.

6. Хімічні реакції в гелях

Хімічні реакції в гелях не відрізняються від реакцій у розчинах. Проте внаслідок відсутності конвекційних потоків реакції в гелях протікають без перемішування. Тому в разі утворення в результаті хімічної реакції нерозчинної сполуки кристалізація йде більш повільно і спокійно; кристали в цих умовах можна одержати великих розмірів.

Дифузія якої-небудь речовини АВ з розчину в гель, що містить речовину С, здатну реагувати з утворенням нерозчинної речовини



приводить до утворення осаду у вигляді системи слідуєчих один за одним шарів або зон.

Наприклад, нітрат свинцю, дифундує в гель 1-процентного агар-агару, що містить 0,01 моль йодиду калію, сприяє осадженню йодиду свинцю у вигляді шарів. Шари осаду виділяються на відстанях, що збільшуються. Ці ж дифузійні системи з плоскою поверхнею дають осад у вигляді концентричної системи кілець. Частіше утворюються складніші форми розподілу осаду: у вигляді всякого роду потовщень, розривів, розвилок, симетрично розташованих строго по радіусах. Відомі системи, в яких зони осаду виділяються на

відстанях, що зменшуються. Іноді осади формуються в спіралеподібні лінії. Наприклад, подвійна спіраль утворюється при дифузії з 8,4-процентного розчину срібла, нанесеного у вигляді краплі в центр плоского шару гелю 4-процентної желатини, що містить 0,1% біхромат калію. Ці явища періодичного виділення осаду часто називають кільцями Лізеганга, на ім'я ученого, що поклав початок їх систематичного вивчення (1896). Хоча загальноновизнаної теорії утворення кілець Лізеганга немає, та деякі з вищезгаданих теорій привели до відкриття нових властивостей дифузійних систем.

У 1897 році Вільгельм Оствальд запропонував пояснення утворення періодичних нашарувань як результату періодичного перенасичення. Нерозчинна речовина залишається якийсь час у ненасиченому стані. Під впливом дифузії вона переміщається до тих пір, поки не досягне рівня перенасичення. Тоді відбувається утворення шару осаду. Процес знову повторюється.

Надалі вдається довести здатність багатьох солей утворювати пересичений стан. Так, йодид свинцю утворює з водою 0,04-процентні насичені розчини, а в 1-процентному розчині агар-агару його вміст у тих же умовах підвищується до 0,2%.

Поряд із теорією перенасичення розробляється хвилева теорія періодичних нашарувань, згідно якої розподіл осаду в дифузійних системах зовні фіксується як розповсюдження хвиль. Дійсно, багато препаратів показують дивовижну схожість розподілу шарів із хвилями на поверхні води.

Розглядаючи сукупність шарів осаду як системи хвиль, вдається передбачати багато їхніх властивостей, у тому числі різноманітні форми шарів осаду. Утворення осадів підкоряється принципу Гюйгенса. Якщо виготовити препарат у чашці Петрі, де шар 1-процентного агар-агару, що містить 0,01 міліграма йодиду калію, розділений екраном з отвором, рівним відстані між двома шарами осаду і нанести краплю насиченого нітрату свинцю на шар желатини по одну сторону екрану, то шари після проходження через отвір екрану дають нову систему напівкіл із центром в отворі екрану у цілковитій згоді з принципом Гюйгенса. Ці шари, звичайно, тільки формою нагадують хвилі. Природа їх поки неясна.

Вивчення дифузійних систем із періодичним розподілом речовини має на меті пояснення ряду аналогічних явищ природи.

Періодичні структури зустрічаються в гірських породах і мінералах земної кори. Добре вивчене утворення шаруватих малюнків в агатах. Гарячі розчини з надр землі приносять розчини силікатів. Ці сполуки в пустотах гірських порід перетворюються на гелі.

Дифузія розчинів сполук заліза(III) у гель кремнієвої кислоти приводить до утворення шарів зеленого або чорного кольору і заліза(II) – бурого і червоного кольорів. Ще частіше зустрічаються періодичні структури в рослинних і тваринних організмах. Наприклад, у ниркових каменях добре помітна шарувата структура. У легенях хворих на туберкульоз утворюється так зване сирне кубло, збіднене кальцієм і оточене щільною сполучнотканинною сумкою. У центрі утворення є добре помітна періодична структура.

Якщо ці структури аналогічні дифузійним утворенням, то результати вивчення дифузійних систем допоможуть знайти способи видалення подібного роду утворень з організму. Роботами учених встановлено, що дифузія цитратів у судини, що містять гелі із слідами фосфатів кальцію, руйнує їх. Відповідно до цього в аналогічних умовах руйнуються і ниркові камені. Ці роботи прокладають шлях новим засобам лікування в медицині.

Література

1. Добычин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., 1986. – С. 431 – 432.
2. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія – К., 1983. – С. 263 – 269.
3. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 216 – 234.
4. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М., 1975. – С. 363 – 378.

Лекція 11. Суспензії та емульсії

План

1. Суспензії та емульсії, їх визначення, класифікація
2. Методи одержання
3. Властивості суспензій та емульсій
4. Кінетична та агрегативна стійкість
5. Способи руйнування суспензій та емульсій

1. Суспензії та емульсії, їх визначення, класифікація

Емульсії – дисперсні системи, в яких і дисперсна фаза, і дисперсійне середовище перебувають у рідкому стані. Розмір частинок коливається в межах від таких, які можна розглянути навіть неозброєним оком до частинок колоїдного ступеня дисперсності: $10^{-4} - 10^{-6}$ м; їх можна спостерігати в полі звичайного оптичного мікроскопа.

За звичай одна із фаз емульсії – вода. Другою фазою може бути будь-яка органічна рідина, що не змішується з водою – масло, бензол, керосин, тощо. Цю другу рідину прийнято називати маслом (позначають літерою М, а воду – В). Крім води та масла емульсія містить ще й третій компонент, що надає їй стійкості; називають його емульгатором (стабілізатором емульсії).

Вода і масло утворюють емульсії двох типів:

- перший із них включає воду як дисперсне середовище, а масло як дисперсну фазу, подрібнену у воді у вигляді дрібних крапельок. Такі емульсії називаються емульсіями першого типу (прямими), або емульсіями масла у воді (М/В);
- другий тип включає воду як дисперсну фазу, а масло як дисперсійне середовище – це емульсії води в маслі (В/М), або емульсії другого типу (зворотні).

У залежності від кількості дисперсної фази розрізняють емульсії:

- розведені – містять не більше 0,1% дисперсної фази;
- концентровані – вміст дисперсної фази не більше 74%; у частинок

зберігається форма сфери, але вони наближаються одна до одної;

- висококонцентровані – вміст дисперсної фази більше 74%; крапельки дисперсної фази в цих емульсіях настільки наближені, що деформують одна одну, набуваючи форму багатогранників (так звану сотоподібну форму), розподілених тонкими плівками дисперсного середовища.

Суспензії являють собою грубодисперсні системи з твердою дисперсною фазою і рідким дисперсійним середовищем. Розміри частинок від 10^{-4} до 10^{-6} м. Суспензії з розмірами 10^{-4} м називаються зависями.

У залежності від концентрації дисперсної фази розрізняють суспензії:

- розведені (об'ємний вміст твердої дисперсної фази $\varphi < 0,2$);
- концентровані ($\varphi > 0,2$);
- висококонцентровані, або пасти.

У залежності від дисперсності твердої фази суспензії поділяють на:

- грубі (діаметр частинок більше 100 мкм);
- тонкі (від 100 до 0,5 мкм);
- муті (від 0,5 мкм до 100 нм).

Іноді в цю класифікацію включаються золі (колоїдні розчини з розміром частинок менше 100 нм), хоча за рядом специфічних властивостей вони являють собою якісно відмінний вид дисперсних систем.

2. Методи одержання суспензій та емульсій

Методи одержання суспензій та емульсій поділяються на дисперсійні та конденсаційні.

Дисперсійні методи засновані на подрібненні більш крупних частинок на дрібніші.

Метод безперервного струшування використовують для одержання емульсій та суспензій у малих кількостях. Взнявши дві речовини, поміщають їх у посудину і струшують. Брігс встановив, що струшування з постійними інтервалами більш ефективно, ніж безперервне. При ручному струшуванні отримують розміри часточок 50 - 100 мкм.

Для більш енергійного перемішування використовують перемішувачі, гомогенізатори, різні млини.

Перемішувачі. Принцип дії: звичайне весло обертають у великій циліндричній посудині, приводячи рідину в рух, частинки рідини набувають колового руху по горизонталі, лише деякі частинки – по вертикалі. Для рівномірного розподілу частинок по всьому об'єму посудини необхідна бокова вертикальна течія, тому поблизу стінок посудини встановлюють вертикальні перегородки, у результаті чого отримують горизонтальний і вертикальний рух – інтенсивне перемішування.

Гомогенізатори – прилади, в яких диспергування рідини досягається пропусканням її через малі отвори під тиском. У тискових гомогенізаторах рідина продавлюється через отвори під тиском $3,5 \times 10^7$ Па. Різні моделі гомогенізаторів відрізняються конструкцією отворів і способом регулювання їх діаметра. У гомогенізаторах рідина під високим тиском продавлюється через кільцеподібну порожнину між непорушним отвором і рухомим конічним

стержнем. Так, при подачі стержня в середину кільцевого отвору, площа його перетину зменшується. І конічний стержень, і отвори виготовлені із загартованої нержавіючої сталі (міцних матеріалів), щоб не було ерозії під дією високошвидкісних течій.

Колоїдний млин. Їх існує декілька типів. У млинах першого типу пропускають речовини між ротором, що обертається, і нерухомим корпусом млина. Внаслідок великої швидкості обертання (доходить на поверхні ротора до 150 м/с) і малого зазору між корпусом і ротором (частки мм) утворюються значні дотичні зусилля і внаслідок високої швидкості зсуву краплі витягуються і приймають ниткоподібну форму, а досягнувши певної довжини – розриваються. Млини другого типу мають диск, що обертається, на периферії якого встановлені металеві стержні, декілька пар металевих стержнів встановлено і на корпусі млина. Стержні, прикріплені на диску, проходять між стержнями, установленими на корпусі, з великою швидкістю (до 20 м/с), розриваючи частинки на дрібніші. Також для добування емульсій та суспензій використовують кульові, вібраційні млини, струйні методи, ультразвук.

Конденсаційні методи. Для перенасиченої пари бідь-якої рідини характерне осадження крапель у центрах конденсації, які можуть бути в системі. Такі центри бувають природні (наприклад, частинки пилу) і штучні (спеціально введені частинки).

При відсутності сторонніх частинок центри конденсації можуть утворюватися самочинно (при відносно високому перенасиченні) шляхом об'єднання молекул у малі краплі. Перенасичений пар конденсується в цих центрах, внаслідок чого краплі збільшуються в розмірах.

У конденсаційному методі використовують прилад Зумнера. Пара однієї рідини інжектуються під поверхню другої, що утворює зовнішню фазу (дисперсійне середовище). У таких умовах пара стає перенасиченою і конденсується у вигляді крапель розмірами порядку 1 мкм. Ці краплі стабілізуються в рідині, що містить відповідний емульгатор. Рідину, яка повинна бути диспергована, нагрівають в окремому посуді. Для контролю нагрівання температуру і тиск пари підтримують постійними при певних значеннях. На розмір капель, що утворюються, впливає тиск пари, що інжектуються, діаметр впускного сопла і емульгатор. Щоб створити незмінні умови, на протязі всього періоду нагрівання під соплом тримають яку-небудь рідину, що виконує допоміжну роль. Коли температура і тиск досягають потрібних значень, посуд, що містить допоміжну рідину, швидко замінюють посудом з тією рідиною, яка повинна бути дисперсійним середовищем в одержаній емульсії. Рідину витримують при постійній температурі, а також постійно перемішують, щоб забезпечити рівномірність розподілу центрів краплеутворення. Так добувають емульсії. Суспензії добувають заміною розчинника.

3. Властивості суспензій та емульсій

Молекулярно-кінетичні властивості суспензій та емульсій слабо проявляються. Відсутній взагалі броунівський рух (хаотичний і безперервний

рух частинок дисперсної фази під дією ударів молекул дисперсійного середовища, яке знаходиться в стані інтенсивного молекулярно-теплого руху), а значить відсутня дифузія (вирівнювання концентрацій частинок по всьому об'єму суспензії та емульсії під дією броунівського руху); осмотичний тиск практично не проявляється, бо часткова концентрація (число часточок в одиниці об'єму) в них мала. Проте сильно виражена седиментація, це призводить систему до упорядкованого стану (частинки розміщуються у відповідності з розмірами – великі знизу, менші – зверху і т.д.); седиментаційна рівновага, як правило, дуже мала внаслідок великих розмірів частинок.

Швидкість осадження частинок визначається рівнянням Стокса:

$$(11.1)$$

Оптичні властивості визначаються відношенням лінійних розмірів частинок r і довжини хвилі падаючого світла λ , для суспензій і емульсій ($u \geq \lambda$), можна спостерігати розсіювання світлових променів, у результаті чого ці системи завжди мутні. Це зумовлено безпосереднім відбиванням і заломленням світлових променів від частинок за законами геометричної оптики на межі частинок і середовища. Внаслідок неправильності частинок і хаотичного розподілу таке відбивання відбувається в усіх напрямках.

Електричні властивості – явища електрофорезу, електроосмосу.

Специфічні властивості емульсій – це обернення фаз емульсій (обертання емульсії) – явище, при якому дисперсійна фаза вихідної емульсії стає дисперсійним середовищем новоутвореної емульсії. Це відбувається під впливом емульгаторів (більшість з них сприяє стійкості одного типу емульсії). Тому емульгатор, що добре стабілізує емульсію одного типу, може не забезпечувати стабілізацію емульсії іншого типу (наприклад заміна натрієвого чи калієвого мила двох- чи трьохвалентного металу (Ca, Mg) призводить до стабілізації емульсії типу В/М. Якщо в людському організмі відбувається обернення емульсій, то порушується нормальна життєдіяльність організму.

Емульгатори (стабілізатори емульсій) – це розчинні ПАР та ВМС або нерозчинні порошкоподібні речовини, додавання яких до емульсій робить їх стійкими. За своєю природою вони поділяються на гідрофільні та гідрофобні. Природа емульгатора визначає не лише стійкість, але й тип емульсії. Згідно з правилом Банкрофта дисперсійним середовищем в емульсії буде та рідина, з якою емульгатор має спорідненість. Це означає, що гідрофільні емульгатори, які краще розчиняються у воді, ніж у неполярних рідинах, сприяють утворенню емульсії типу М/В. Гідрофобні емульгатори, які не розчиняються у воді і мають спорідненість з маслом, стабілізують емульсію типу В/М. Якщо твердий емульгатор краще змочується водою, то він стабілізує емульсію М/В, якщо ж твердий емульгатор краще змочується маслом, то утворюється емульсія В/М. Пара, адсорбуючись на поверхні поділу, орієнтується так, що полярні групи молекул поверхні до полярного розчинника (до води), а аполярні – до аполярної рідини/масла). Внаслідок такої орієнтації на поверхні краплин утворюються двовимірні кристалоподібні структури, що надають міцність і пружність плівкам.

Механізм стабілізації емульсії чітко видно на прикладі стабілізації твердих порошоків. Крупики гідрофільного порошку при перемішуванні з сумішшю двох рідин потрапляють у суміжний шар і, оскільки змочуються водою, містяться практично у воді. Крупики гідрофобних порошоків змочуються маслом і втягуються в масляний шар. Гідрофільні порошки, концентруючись на міжфазовій поверхні, захищають кульки від коалесценції. Водночас від коалесценції кульок в емульсії не захищають. При зіткненні двох кульок їх поверхні безпосередньо дотикаються одна до одної, відбувається коалесценція. З тих самих міркувань гідрофобні крупинки стабілізують лише емульсії В/М.

4. Кінетична та агрегативна стійкість

Стійкість суспензій та емульсій характеризується з позицій молекулярно-кінетичної та агрегативної стійкості.

У грубодисперсних системах під дією сили тяжіння відбувається переміщення більш густої фази вниз, менш густої вгору. Здатність їх протистояти такому механічному розшаруванню називається кінетичною стійкістю.

Кінетична стійкість емульсій характеризується формулою Лапласа:

$$\dots$$

Із формули видно, чим більша різниця густини дисперсійного середовища ($\rho - \rho_0$), тим менша кінетична стійкість системи. Якщо ж $\rho = \rho_0$, $\Delta h \rightarrow \infty$, концентрація не змінюється по висоті. У цьому випадку система абсолютно кінетично стійка. Якщо $\rho < \rho_0$, $(\rho - \rho_0) < 0$ – від’ємна величина, Δh – від’ємна величина, то концентрація часточок збільшується по висоті, тобто часточки спливатимуть, а не осідатимуть у дисперсійному середовищі.

Внаслідок низького ступеня дисперсності суспензії та емульсії – кінетично нестійкі системи.

Перемішуючись відносно дисперсійного середовища, частинки дисперсійної фази зустрічаються одна з одною і можуть при цьому об’єднуватися в частинки більшого розміру. Таке об’єднання як правило, вигідне, так як призводить до зменшення надлишкової поверхневої енергії Гіббса. Злипання частинок називають коагуляцією. Цей процес сприяє розшаруванню дисперсної системи, так як збільшення частинок дисперсної фази приводить до зменшення кінетичної стійкості. Здатність системи протистояти з’єднанню частинок дисперсної фази називають агрегативною стійкістю дисперсної системи. Емульсії більшою чи меншою мірою володіють агрегативною нестійкістю. Прагнення системи до самочинного зменшення поверхні поділу здійснюється шляхом злиття кульок дисперсної фази. Це злиття – коалесценція. Для стабілізації емульсії необхідні такі умови: зв’язок краплинок дисперсійної фази з рідиною дисперсійного середовища повинен бути міцним і краплини дисперсної фази повинні бути захищені від можливого

злиття у великі краплі. Перша умова вимагає, щоб емульгатор своїми частинками одночасно зв'язував обидві рідини в місці їх поверхні поділу. Друга умова – стійка оболонка з частинок емульгатора перешкоджає зближенню частинок дисперсної фази на відстань, на якій вони починають зливатися і в результаті чого вона розшаровується. Механічна міцність плівок емульгатора буває такою великою, що емульсія за властивостями наближається до твердої речовини.

Суспензії седиментаційно нестійкі, їх частинки осаджуються під дією сили тяжіння. Проте седиментаційно нестійка суспензія може бути як агрегативно стійкою (частинки її можуть осідати кожна окремо, не коагулюючи), так і агрегативно нестійкою (частинки її, осідаючи, зчіплюються під дією молекулярних сил і утворюють агрегати, осідання проходить дуже швидко). Агрегативної стійкості суспензії набувають тоді, коли їх частинки покриті сольватними оболонками, тобто оболонками, які складаються з молекул дисперсійного середовища. Такі оболонки перешкоджають злипанню частинок.

Агрегативно стійкими є суспензії полярних порошків у полярних рідинах і неполярних – у неполярних рідинах.

Агрегативно стійкі зазвичай суспензії гідрофільних порошків (наприклад, CaCO_3 , BaSO_4) у воді і суспензії гідрофобних порошків у маслі (сажа у бензолі). Якщо ж змочування недостатнє, то сольватна оболонка не утворюється і відбувається коагуляція.

Суспензії полярних мінеральних порошків у воді стійкі не лише через молекулярну сольватацію як наслідок доброго змочування гідрофільної поверхні водою. Справа в тім, що мінеральні частинки у воді у більшості випадків йоногенні, тобто здатні відривати йони розчинника і набувати електричного заряду. Тому навколо частинок мінеральних суспензій у воді утворюється подвійний електричний шар йонів і агрегативна стійкість таких суспензій, як правило, досить висока.

Суспензії полярних мінеральних порошків у неполярних рідких вуглеводнях агрегативно нестійкі, частинки в них коагулюють, утворюючи пластівці, внаслідок чого суспензія осідає дуже швидко. Так поведуть себе, наприклад, суспензії оксиду заліза, оксиду алюмінію в бензолі. Проте ці суспензії можна зробити агрегативно стійкими, якщо до бензолу додати яку-небудь ПАР, наприклад, олеїнову кислоту.

4. Способи руйнування емульсій та суспензій

Щоб зруйнувати емульсію, необхідно усунути або хоча б достатньо ослабити дію факторів, що забезпечують стабілізацію. Способи руйнування емульсій:

- для руйнування розведеної емульсії, нестабілізованої емульгатором, достатньо ввести невелику кількість електролітів, для зниження електролітичного потенціалу, який призводить до коалісценції. Так, щоб зруйнувати емульсію масла в конденсаті парових машин, вводять $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. У залежності від того, який буде заряд краплин масла,

позитивний чи негативний, в якості протийонів будуть виступати полівалентні йони Al^{3+} , SO_4^{2-} ;

- щоб зруйнувати стабілізовану емульсію вводять деемульгатор – ПАР, яка витісняє з поверхні поділу емульгатор. Деемульгатор не має чітко виражених полярної і аполярної груп і емульсію не стабілізує;
- механічний вплив (центрифугування, збовтування);
- термічне руйнування – підвищення температури сприяє злиттю краплинок і розшаруванню емульсії;
- випаровування однієї з рідин емульсії. Так, видаляють воду з мінеральних мастил, жирів, олій і взагалі з рідин, які мають малу летючість при температурі кипіння у воді;
- фільтрування через фільтри, яких не змочує рідина дисперсної фази і які змочує рідина дисперсійного середовища. При цьому рідина дисперсійної фази залишається на фільтрі;
- хімічне руйнування – руйнування емульгатора проведенням хімічної реакції з відповідним реагентом. Наприклад, якщо до емульсії додати кислоту, в якій емульгатором є мило, мило вступає в реакцію з кислотою. Утворена при цьому полярна кислота може втратити властивості емульгатора;
- зміною рН середовища можна усувати порошковаті емульгатори, які при цьому розчиняються. Наприклад, якщо діяти HCl на емульгатор $CaCO_3$, в емульсії M/V утворюється $CaCl_2$, який розчиняється у воді і перестає бути емульгатором.

Способи руйнування суспензій.

Фізичні методи:

- фільтрування;
- флокуляція. Метод полягає в обережному збовтуванні води із застосуванням спеціальних речовин, які швидко осаджуються;
- відстоювання – при цьому відбувається два процеси: флотація – спливання легких сполук; седиментація – осадження важчих за воду домішок. Речовини, що спливали, вилучають за допомогою спеціальних пристроїв.

Фізико-хімічні методи. Грубодисперсні часточки добре осідають без стороннього втручання. Але щоб цей спосіб був вигідним і швидким, треба збільшити розміри часточок до таких, щоб швидкість їх осідання була значною. Коагуляцію викликають підвищенням температури, дією електролітів, полімерних сполук, інших часточок з протилежним знаком електрохімічного потенціалу. Так, питна вода, до чистоти і прозорості якої ми звикли, надходить до нас з річок. Вода у річці в основному мутна, містить домішки, від яких слід її очистити. Для цього додають до води електроліти – коагулятори. Маленькі частинки збільшуються, швидко осідають і після відстоювання вода стає прозорою.

Перспективним є метод зворотного осмосу. Якщо взяти посудину, розділити напівпроникною перегородкою, крізь яку не можуть проходити молекули розчиненої речовини, по один її бік налити розчин, по інший – чисту

воду. Якщо прикласти тиск з боку розчину, розчинник перекачуватиметься в бік чистої води. Щоб здійснити цей процес, потрібна особлива перегородка – мембрана, виготовлена з ацетатцелюлози. Плівки з цієї речовини мають отвори розміром 10-30 нм; крізь них проходять молекули води, на відміну від йонів електроліту.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 278 – 285.
2. Добычин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., 1986. – С. 448 – 452, 455 – 456.
3. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія – К., 1983. – С. 271 – 280.
4. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 134 – 143.
5. Базезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М., 1975. – С. 378 – 383.

Лекція 12. Піни

План

1. Загальна характеристика та одержання пін
2. Практичне значення пін

1. Загальна характеристика та одержання пін

Піни – це дисперсні системи, в яких дисперсною фазою є газоподібна речовина, а дисперсійним середовищем – рідина або тверде тіло. Якщо дисперсійним середовищем є рідина, утворюється рідка піна, тверде тіло – тверда піна.

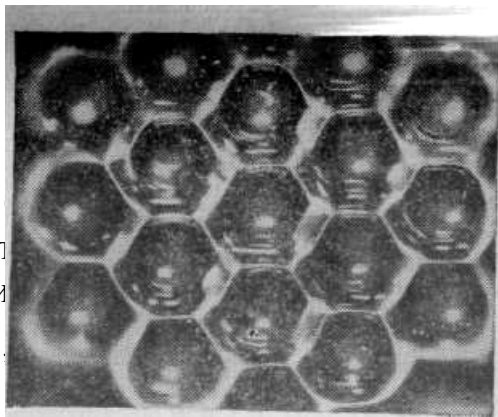
У пінах об'єм дисперсної фази перевищує об'єм, доступний для вільної щільної упаковки сферичних частинок (74 %). Умові мінімуму площі поверхні і поверхневої енергії при гранично обмеженому об'ємі відповідає монодисперсна поліедрична структура, подібна бджолиним стільникам, де частинки розділені тонкими плоско паралельними прошарками дисперсійного середовища (рис. 12.1). Стійкість таких прошарків завтовшки близько десятків нанометрів обумовлена подвійним рядом орієнтованих шарів емульгатора, між якими поміщене дисперсійне середовище (рис. 12.2).

Орієнтоване розташування молекул ПАР і пов'язаних з ними сольватних оболонок надає твердоподібних властивостей системі прошарків, які створюють каркас квазікристала, що несе комірки, заповнені газом.

Дисперсні системи типу Г/Р – піни – ліофобні. Об'єм газоподібної дисперсної фази (звичайно повітря) V_g значно перевищує об'єм V_p дисперсійного середовища.

Для добування пін застосовують як дисперсійні (струшування, інтенсивне перемішування, продавлювання газу в рідину через пористі фільтри), так і конденсаційні методи (виділення нової фази газу при кипінні або перенасиченні); прикладом останнього може служити реакція, вживана при виготовленні пінобетону:





характ
довжи
до об

пін
го]
іні

ійкість, що
і половину
об'єму піни

творювача, $r \sim V_p$. Для „вологих” пін,

що складаються із сферичних бульбашок газу, розділених товстими прошар іні і товстими стінками поліедр *Рис. 12.1. Піноподібна система гексагональної симетрії* азом *Рис. 12.2. Схема будови піни*

Дослідження властивостей пін проводяться, в основному, на вільних плівках, що являються адекватними моделями плівкової структури пін. Сучасна класифікація вільних плівок виділяє два основні типи – товсті плівки, усередині яких є шар рідини, яка володіє властивостями об'ємної рідкої фази, і тонкі, утворені лише поверхневими шарами. Дисперсійним середовищем у тонких плівках є сукупність молекул ПАР, продуктів їх дисоціації і пов'язаних з ними сольватних оболонок, до яких входить вся рідина, що міститься в системі.

Плівки звичайно стоншуються самочинно, як це можна спостерігати на прикладі мильного пузиря, що безперервно змінює кольори інтерференції, характерні для товстих плівок. При подальшому потоншенні плівка втрачає здатність до інтерференції, оскільки товщина її стає малою у порівнянні з довжинами хвиль видимої частини спектру. Такі плівки, майже невидимі, називають „чорними”: товщина їх – від 4 до 10 нм. При подальшому потоншенні плівка розривається. У певних умовах можуть бути одержані стійкі товсті або тонкі плівки з незмінною в часі рівноважною товщиною. Дослідження причин і умов стійкості дуже важливе в практичному відношенні, оскільки основний інтерес представляють стійкі піни і плівки.

Існування стійких пін здається дивним зважаючи на велику рухливість молекул в обох фазах, що складають піну.

Так, природна полідисперсність комірок, заповнених повітрям, приводить до підвищення тиску усередині малих комірок, а отже, до дифузії повітря через плівки з малих комірок у великі. Цей процес, аналогічний ізотермічній перегонці, повинен мати наслідком збільшення неоднорідності, зменшення дисперсності, і, зрештою – руйнування піни. Разом з цим, знижений тиск, що виникає внаслідок утворення кривизни в „кутах” – місцях сполучення плівок піни, повинен відсмоктувати рідину з середини плівки, викликаючи самочинне потоншення плівок.

Виникає питання – які ж механізми можуть протидіяти розглянутим процесам самочинного потоншення і забезпечити існування стійкої і рівноважної системи плівок? Слід передусім відзначити, що єдиної теорії

стійкості пін не існує і навряд чи можливо цю проблему, як і проблему стійкості золів, звести до пошуків однієї причини. Поза сумнівом, існує декілька чинників стійкості плівок динамічного і статичного характеру.

Очевидно, що чиста вода не може утворити стійкої плівки.

Стабілізація плівки глюкозидами (сапонін), танідами, барвниками і особливо високомолекулярними сполуками (наприклад, білковими речовинами) веде до утворення високов'язких і міцних просторових структур у поверхневому шарі, що сильно уповільнюють потоншення і розрив плівки. Стабілізатори цього типу називаються, за пропозицією Ребіндера, сильними піноутворювачами.

Застосування у якості стабілізаторів речовин, що полімеризуються, приводить до повного затвердіння піни: у такий спосіб одержують пінопласти, пінобетони, пінорезини. Затверділі піни широко використовують як будівельні матеріали, що володіють високими міцнісними (відсутність тріщин), тепло- і звукоізоляційними властивостями.

Багато ПАР, наприклад, синтетичне мило (солі алкілсірчанних кислот, алкіламонієвих основ), можуть в певних умовах забезпечувати стійкість вільних плівок.

Термодинамічну основу стійкості у цих системах складає передбачена Гіббсом властивість рівноважної пружності товстих плівок. За Гіббсом, при швидкому розтягуванні плівки відбувається збіднення розтягнутої ділянки молекулами ПАР, і отже, збільшення σ . У результаті розтягнута ділянка прагне стиснутися, відсмоктуючи рідину з периферії і відновлюючи первинну товщину. Модуль рівноважної пружності G визначається виразом

$$\frac{G - 2d\sigma}{d \ln s}, \text{ для двовимірної моделі } G = \frac{d\tau}{d\gamma}, \text{ в якому } d\tau = 2d\sigma \text{ і } d\gamma = \frac{ds}{s}.$$

Теорію Гіббса довго не вдавалося перевірити на досліді внаслідок методичних труднощів, але вони були подолані. Порівнянням експериментальних і теоретичних значень G встановлено, що рівноважна пружність товстих плівок визначається ефектом Гіббса.

Разом із статичним (рівноважним) велику роль відіграє і динамічний чинник стійкості. При швидкому розтягуванні або стисненні плівки рівновага між поверхневим шаром і об'ємною фазою встигає встановлюватися не по всій товщі плівки, а лише на деяку глибину, градієнт концентрації ПАР виявляється крутішим і, згідно теорії, пружність плівки повинна стати більшою. Це підвищення пружності в динамічних умовах, на відміну від рівноважного ефекту Гіббса, одержало назву ефекту Марангоні.

В області тонких плівок існує інший фактор стійкості, пов'язаний з розклинюючим тиском, що виникає при перекритті дифузних шарів двох сторін плівки. Збільшення Π при потонненні плівки приводить до рівноважного стану, в якому електростатичне відштовхування компенсує сили тяжіння і капілярне відсмоктування. Установлено, що закономірності потоншення плівок залежно від концентрації електроліту кількісно узгоджуються з теорією стійкості Дерягіна. Отриманню стійких плівок сприяє збільшення концентрації ПАР (зростання ψ_1 і γ) та зменшення концентрації індиферентного електроліту.

2. Практичне значення пін

Піни мають велике практичне значення, зокрема, при пінній флотації. Вона відрізняється від масляної флотації значно більшою швидкістю і меншими витратами мінерального масла.

При масляній флотації тонко подрібнену руду інтенсивно перемішують у воді з невеликою кількістю емульгатора – флотореагента. Часточки пустої породи (силікати, карбонати) – гідрофільні, вони змочуються водою і тонуть. Цінні породи, наприклад, сульфіди металів, адсорбують флотореагент, який надає їм гідрофобних властивостей. Внаслідок цього гідрофобні часточки цінної породи спливають і відокремлюються від пустої породи.

При пінній флотації подрібнену руду перемішують з водою в присутності піноутворювачів, які стабілізують піну. У воду додають флотореагенти, які адсорбуються на поверхні часточок цінної породи, збільшуючи їх гідрофобність. Гідрофобні часточки прилипають до газових бульбашок, збираючись у суміжному шарі води і флотореагента (масла), який оточує бульбашку повітря. Бульбашки повітря, ніби понтони, з великою швидкістю піднімають угору часточки цінної породи. Піноутворювачі стабілізують шар мінералізованої піни, яку відокремлюють за допомогою спеціальних скребоків. Щоб запобігти винесенню пустої породи піною до концентрату, у воду додають реагенти, які збільшують їх гідрофільність.

Протипожежні піни ефективно застосовують у боротьбі з пожежами, особливо нафтовими. Дія різних миючих речовин пов'язана з утворенням піни. Переважна кількість забруднень адсорбується високо розвинутою міжфазовою поверхнею піни. Саме це використовується при очищенні дифузійного соку на цукрових заводах, облагороджуванні тканини способом миття з піноутворювачем. Піноутворення використовується в харчовій промисловості (креми, збиті вершки).

Проте утворення пін шкідливо позначається на ряді процесів. Так, утворення пін у барабанах парових котлів паровозів призводить до зниження коефіцієнта корисної дії і корозійного руйнування важливих частин парових машин. Утворення пін в апаратах хімічних заводів завдає шкоди: іноді велика кількість агресивної рідини „вибігає” з апарата. Це призводить до значних втрат цінних матеріалів, а іноді і до руйнування фундаментів та комунікацій агресивною рідиною.

Щоб запобігти утворенню піни, застосовують спеціальні піногасники, які руйнують її. Піногасники або вступають в реакцію зі стабілізаторами та руйнують їх, або витискують стабілізатори з поверхні поділу і цим дуже зменшують стійкість пін.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 285 –289.
2. Добычин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., 1986. – С. 452 – 455.
3. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія – К., 1983. – С. 275 – 277.

4. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 143 – 144
5. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М., 1975. – С.

Лекція 13. Аерозолі

План

- 1. Значення аерозолів**
- 2. Класифікація аерозолів**
- 3. Способи утворення аерозолів**
- 4. Властивості аерозолів**
 - 4.1. Молекулярно–кінетичні властивості**
 - 4.2. Електричні властивості**
 - 4.3. Оптичні властивості**
- 5. Коагуляція аерозолів**

1. Значення аерозолів

Важко назвати сторону людського життя, яка б не залежала від дисперсних систем, зокрема аерозолів. Аерозолі оточують нас усюди: у природі, техніці, побуті. За обсягом, який вони займають, аерозолі належать до найрозповсюдженіших колоїдних систем.

Людина занурена в аерозоль, дихає ним і своєю діяльністю безперервно створює аерозольні частинки. Таким чином, аерозоль – це звичне для людини середовище існування. Прикладів як природних аерозолів, так і антропогенних можна привести дуже багато: хмари, тумани, пил над дорогою, хмари вулканічних вивержень, дим пожеж і заводських труб, аерозолі, які використовують для штучного дощування і боротьби з шкідниками у сільському господарстві, грибовидна хмара ядерного вибуху і, навіть, саме чисте повітря, яким ми дихаємо. Аерозолі відіграють важливу роль в аеронавтиці і космонавтиці, оскільки властивостями аерозолів володіють частинки космічного пилу, середовищем для яких є глибокий вакуум.

Аерозолі мають дуже велике біологічне значення. Перенесення на великі віддалі пилку, спор і насіння рослин, спор бактерій та самих бактерій, вірусів часто здійснюється через утворені ними аерозолі. При цьому аерозолі, що переміщуються відповідно до своєї природи, можуть викликати різні процеси: опилення рослин, бродіння, гниття тощо, а також зумовлювати ряд захворювань людей, тварин і рослин.

Від успішного розвитку вчення про аерозолі залежить вирішення багатьох проблем, навіть і таких, які визначають можливість подальшого існування людини на Землі, а можливо і самого життя на нашій планеті.

Таким чином, аерозолі мають всеосяжне значення.

Сам термін „аерозоль” зобов’язаний своїм походженням війні. На початку ХХ століття німецькі військові хіміки знайшли способи утворення отруйних хмар, для яких англійський хімік Доннан запропонував по аналогії з уже існуючим поняттям „гідрозолі” термін „аерозолі”.

Аерозоль – дисперсна система, яка складається із газоподібного дисперсійного середовища і твердої або рідкої дисперсної фази, іншими словами, це зависть твердих або рідких частинок у газі.

Якщо речовина дисперсної фази перебуває у рідкому агрегатному стані, аерозолі називають туманами, в твердому – димами. Аерозолі з твердою дисперсною фазою, розміри частинок яких більші, ніж у димах, називають пилом.

Форма частинок аерозолів залежить від агрегатного стану речовин дисперсної фази. У туманах рідкі часточки мають кулясту форму; у димах і в пилу тверді часточки – це кристали, їхні уламки, аморфні утворення різної форми.

Важливою характеристикою аерозолів є розмір частинок, що їх утворюють – дисперсність. Кількісною характеристикою дисперсності (ступеня подрібненості) D є величина, обернена розміру часточки a (m^{-1}) $D=1:a$.

Наприклад, для часточок 1 нм $D=1:10^{-9}$ м. Чим менші розміри часточок, тим більша дисперсність і питома поверхня системи, а отже, і її поверхнева енергія.

Розмір частинок аерозолів лежить у межах $10^{-8} - 10^{-4}$ м. Нижче подані деякі приклади аерозолів із зазначенням розмірів часточок дисперсної фази:

Аерозолі	Розмір (м)
Дрібні віруси	1×10^{-8}
Спори мохів і папоротей	$5 \times 10^{-5} - 10 \times 10^{-5}$
Космічні пилинки	2×10^{-7}
Мікрометеорити	не більше 8×10^{-6}
Хмари	$8 \times 10^{-6} - 50 \times 10^{-6}$
Туман/H ₂ O/	5×10^{-7}
Дощ	$5 \times 10^{-4} - 60 \times 10^{-4}$
Паморозь	$5 \times 10^{-5} - 50 \times 10^{-5}$
Сніжинки	$1,5 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-3}$

У частинок аерозолів немає подвійного електричного шару, але за певних умов вони набувають електричного заряду. Заряд частинок аерозолів може з'явитися в результаті тертя при їх розпиленні або внаслідок адсорбції на поверхні частинок йонів газів, що утворюються під дією космічних, радіоактивних і УФ–променів. На відміну від звичайних колоїдних розчинів, де заряд частинок обумовлений адсорбцією йонів електроліту і визначається рівновагою між частинкою і оточуючим середовищем, у аерозолів заряд частинки в більшості випадковий. У загальному спостерігається закономірність між дисперсністю і величиною заряду: заряд частинки аерозолу тим більший, чим більші її розміри.

2. Класифікація аерозолів

Єдиної загальноприйнятої класифікації аерозолів не існує.

Аерозолі класифікують за агрегатним станом фаз, за розмірами частинок, за методами утворення, за рухливістю. Це зумовлює великі труднощі створення

єдиної класифікації, яка б урахувала всі або хоча б більшість властивостей аерозолів. У залежності від агрегатного стану завислих частинок аерозолі поділяють на системи з рідкою (тумани) і твердою (пил, дим) дисперсною фазою.

Розрізняють аерозолі, що утворюються в земній атмосфері в результаті протікання різних природних процесів і одержувані в результаті виробничої діяльності людини. Перші називають природними, другі – технічними. Технічні аерозолі утворюються в процесі добування і переробки руд, вугілля, подрібнення матеріалів, виробництва цементу, згоряння палива і інше. У природі аерозолі утворюються при звалах, у водоспадах, при вивітрюванні і ерозії ґрунтів, при появі хмар і туманів, при вулканічних виверженнях.

У залежності від характеру розподілу частинок за розмірами розрізняють аерозолі моно– і полідисперсні. Перші містять частинки приблизно однакових розмірів, у інших розміри частинок значно відрізняються.

Загальноприйнятої класифікації аерозолів за ступенем дисперсності немає. Звичайно, розрізняють високодисперсні і грубодисперсні системи. В одних випадках до перших відносять утворення з частинками розміром менше 10^{-7} , у других – до 1 мкм, у третіх – від 0,5 до 5 мкм. Прикладом високодисперсних систем може служити тютюновий дим, частинки якого мають розмір до 0,3 мкм. Цементний або вугільний пил, природний туман (розмір часточок 0,5 мкм) належать до грубодисперсних аерозолів.

Залежно від способу утворення, аерозолі, як і інші дисперсні системи, можна поділити на дві групи – дисперсійні і конденсаційні.

Прикладами дисперсійних аерозолів можуть бути: розпорошені в повітрі ґрунти, борошно, вугілля, цемент, фарби, метали, оксиди металів, вода, нафта та інші. Конденсаційні аерозолі – це ті, які в результаті конденсації пари речовин утворили рідку або тверду дисперсну фазу. Туман, хмара, аерозолі речовин, утворених у результаті хімічних реакцій між газоподібними і пароподібними речовинами (наприклад, $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$), спалюванні речовин, оксиди яких є центрами конденсації (наприклад, $4\text{P} + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$), тощо – приклади конденсаційних аерозолів.

У запропонованій Н.А.Фуксом (1955) класифікації всі аерозолі було поділено на три групи:

- 1) тумани – конденсаційні і дисперсійні аерозолі, що містять рідку дисперсну фазу незалежно від ступеня дисперсності;
- 2) пили – дисперсні аерозолі з твердою дисперсною фазою, також незалежно від ступеня дисперсності;
- 3) дими – конденсаційні аерозолі, що містять тверді або тверді разом з рідкими частинки в дисперсній фазі.

У практиці часто доводиться зустрічати аерозолі, які не можна віднести до якоїсь однієї з розглянутих груп. Наприклад, повітря промислових центрів може містити аерозолі трьох груп: сажу, продукти сухої перегонки палива, попіл. Такі аерозолі запропоновано називати „смоги”. Дисперсною фазою можуть бути бактерії, пилок, спори рослин і бактерій, віруси. Такі аерозолі називаються біоаерозолями. Небезпечними для людини можуть стати

радіоаерозолі, які утворюються під час ядерних вибухів і містять в дисперсній фазі радіоактивні речовини.

3.Способи утворення аерозолів

Аерозольні часточки утворюються в результаті диспергування, коли масивні часточки твердої фази подрібнюють до відповідного ступеня дисперсності, і конденсації, яка полягає в тому, що процес кристалізації певної речовини з розчину або газової фази проводять так, щоб утворювалися лише малі кристали колоїдного ступеня дисперсності.

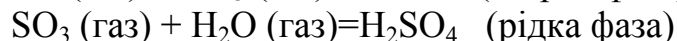
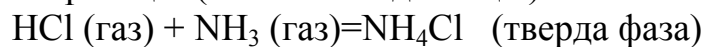
Найбільш уживаними дисперсійними способами є:

1. Розбризування в електричному полі. За цим способом аерозолі одержують розпиленням речовини, наприклад, із пульверизатора, з'єднаного з одним із полюсів джерела електричної напруги. Одержані аерозолі достатньо стійкі. У наш час випускаються промислові апарати для одержання таким способом аерозолів лікарських речовин.
2. Розпилення розчину стиснутим повітрям. Цей спосіб один із найбільш старих. Для його здійснення використовуються пульверизатори різних конструкцій.
3. Розбризування за допомогою ультразвуку. Цей метод дозволяє одержати аерозолі з високою концентрацією дисперсної фази, його використовують для генерування у воді аерозолів водних розчинів антибіотиків.
4. Розбризування рідин ультрацентрифугою. Таким способом можна одержати аерозолі різних водних розчинів в значних об'ємах.

Дисперсійними методами досягти досить високої дисперсності звичайно не вдається. Системи з розмірами частинок приблизно $10^{-8} - 10^{-9}$ м отримують конденсаційними методами, що не потребують затрати зовнішньої роботи. Шляхом конденсації, в залежності від умов, можна одержати системи любої дисперсності, з частинками будь-якого розміру.

Конденсаційні методи поділяються на методи фізичної конденсації, коли тверда фаза утворюється внаслідок конденсації, або коли тверда чи рідка фаза утворюється в результаті хімічних реакцій.

Важливим фізичним методом одержання дисперсних систем є конденсація із парів, прикладом якої є утворення туману. При зміні параметрів системи, зокрема при зниженні температури, тиск пари може стати вищим рівноважного тиску над рідиною (або над твердим тілом) і в газовій фазі виникає нова рідка (тверда) фаза. У результаті система стає гетерогенною – починає утворюватись туман (дим). Таким шляхом одержують, наприклад, маскуючі аерозолі, що утворюються при охолодженні парів оксиду фосфору(V), оксиду цинку та інших речовин. Прикладами утворення аерозолів у результаті хімічних реакцій (хімічна конденсація) є:



Утворення частинок у газі може відбуватися шляхом приєднання молекул до вже існуючої пилінки або йону. Тоді конденсація називається гетерогенною, а пилінки або йони стають при цьому ядрами або центрами конденсації. Але

якщо частинка зароджується із пари шляхом об'єднання однакових молекул, то говорять про спонтанну або гомогенну конденсацію. Процес зародження частинки з пари називають нуклеацією (від латинського слова „nucleus” – ядро).

Дуже часто аерозолі утворюються при одночасному протіканні і диспергування, і конденсації. Наприклад, промені потужного лазера, падаючи на метал, частково випаровують його і пари конденсуються, крім того, відбувається розпилення розплавленого металу. Під час вибуху атомної бомби потужний потік енергії випаровує і конструкційні матеріали бомби, що супроводжується наступною конденсацією, але ударна хвиля змулює також ґрунтовий пил.

Аерозолі, що утворюються в таких умовах, складаються ніби з двох фракцій – більш тонкої (конденсаційної) і більш грубої (дисперсійної).

Функція розподілу частинок таких аерозолів за розмірами виражається кривою з двома максимумами, тобто є бімодальною.

4. Властивості аерозолів

Властивості аерозолів визначаються не тільки станом і властивостями дисперсної фази (самих частинок) і дисперсійного середовища, але і взаємодією між ними. Дисперсійне середовище характеризується природою газу, його тиском, температурою, наявністю в середовищі градієнтів температури, тиску, швидкості протікання, турбулентності. Аерозольні частинки характеризуються хімічною природою, розміром, формою, будовою. Саме сполучення цих факторів уже визначає нескінченну різноманітність властивостей аерозолів.

Особливістю аерозолів у порівнянні з іншими дисперсними системами є те, що для них дія різних фізичних законів значно більшою мірою залежить від розміру частинок. Властивості аерозолу в цілому, поведінка всієї системи, що містить частинки різних розмірів, визначається як середнім розміром крапель і пилинок, так і всім діапазоном зміни їх діаметрів, а також частками частинок, які мають певні розміри.

Для аерозолів характерні молекулярно–кінетичні, електричні, оптичні властивості і коагуляція.

Крім того, при дуже малому розмірі аерозольних частинок сама речовина частинок набуває особливих фізичних та хімічних властивостей, і це може бути використаним для цілого ряду технічних застосувань.

4.1. Молекулярно–кінетичні властивості

Особливості молекулярно–кінетичних властивостей аерозолів зумовлені насамперед малою в'язкістю дисперсійного середовища, великою різницею густин речовин фази і середовища, надзвичайно низькою концентрацією часточок. Як правило, остання для аерозолів не перевищує $10^{15} - 10^{19}$ на m^3 . Із-за малої в'язкості повітря частинки аерозолів під дією сили тяжіння осідають швидше, ніж такі ж краплі емульсії або частинки суспензії. Осадження аерозолів відбувається швидше ще й тому, що густина дисперсійного середовища – газу менша, ніж у рідині, а сила яка діє на частинки і визиває їх

падіння, пропорційна різниці густин дисперсної фази і дисперсійного середовища, яка для аерозолів достатньо велика.

Якщо палити в кімнаті, то навіть при зовсім спокійному повітрі можна спостерігати, як хмарка диму над цигаркою почне розсіюватися і запах буде чути по всьому приміщенню. Це відбувається головним чином в результаті безладного руху повітря. Відому роль тут відіграє і дифузія, що стає можливою в результаті броунівського руху частинок аерозолу.

За законом Ейнштейна при броунівському русі середнє значення квадрата зміщення частинки Δx за проміжок часу τ вздовж осі x , або іншої осі пропорційно величині цього проміжку часу: $\Delta x^2 = 2D \times \tau$, де D – коефіцієнт дифузії частинки.

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (13.1)$$

де k – константа Больцмана, T – абсолютна температура, η –в'язкість газу, d – діаметр частинок аерозолу.

Підставляючи значення D у вираз для Δx , одержимо формулу:

$$\Delta x^2 = \frac{2kT}{3\pi\eta d} \quad (13.2)$$

Отже, чим менший розмір частинки, тим інтенсивніше вона буде переміщуватися. Швидкість дифузії обернено пропорційна в'язкості середовища. Тому розсіювання частинок аерозолу іде значно швидше, ніж дифузія частинок такого розміру в рідині, оскільки в'язкість газу набагато менша в'язкості будь-якої рідини. У грубодисперсних аерозолях дифузія і броунівський рух виявляються дуже слабо, їх седиментаційна стійкість унаслідок низьких в'язкості і густини газового середовища мала. У дуже високодисперсних аерозолях броунівський рух інтенсивніший і лише мала ймовірність зіткнень між часточками, які перебувають на великих відстанях одна від одної, зумовлює значну агрегативну стійкість таких систем.

Подібно газовим молекулам, аерозольні частинки володіють енергією власного теплового руху, рівного $3/2kT$, де k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура.

Використовуючи вираз, що зв'язує кінетичну енергію із швидкістю руху u і масою частинки m можна знайти:

$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (13.3)$$

Хоча частинки рухаються набагато повільніше газових молекул, для високодисперсних систем енергія власного руху може обумовити помітну швидкість зміщення, і це суттєво для процесів коагуляції і фільтрації дрібних частинок. Частинки безперервно змінюються. Якщо через темну камеру, що містить аерозоль, пропустити тонкий промінь світла, а перпендикулярно до променя розмістити мікроскоп, то спостерігачу, що дивиться в мікроскоп, частинки здаватимуться яскравими зірочками, які здійснюють хаотичний рух у просторі. Цей рух називається броунівським на честь англійського ботаніка Р. Броуна, що вперше детально описав його в 1827 році.

Прилад, в якому частинки освітлюються збоку на фоні темного поля, називається ультрамікроскопом. У цьому приладі помітні не самі частинки, а ореоли розсіяння світла на них.

Теорія броунівського руху колоїдних частинок була розроблена А. Ейнштейном і М. Смолуховським (1906 рік). Основне рівняння цієї теорії, виведене ними, має такий вигляд:

$$\left| \right. \quad (13.4)$$

де Δx – величина середнього зміщення частинки; Δt – проміжок часу між двома відліками; r – радіус частинки; η – в'язкість газу; N_a – число Авогадро.

Для аерозолів характерні специфічні процеси, пов'язані з їх кінетичними властивостями: термофорез, фотофорез, термопреципітація. Явище термофорезу полягає в русі частинок аерозолу в напрямку зниження температури. Це пояснюється тим, що на більш нагріту сторону частинки молекули газу налітають з більшою швидкістю, ніж на менш нагріту. Фотофорез полягає в пересуванні частинок при односторонньому їх освітленні. Цікаво, що в залежності від здатності речовини частинки поглинати випромінювання і від тиску газу, вона може рухатися, як в напрямку світлового променя, так і назустріч йому, тобто фотофорез може бути як позитивним, так і негативним. Ця обставина має дуже важливе значення для поведінки аерозолів у стратосфері. У нижній стратосфері, де тиск повітря високий, фотофорез має негативний знак, і частинки рухаються до Сонця. Але по мірі їх піднімання і падіння тиску знак фотофорезу змінюється. У результаті в певних шарах стратосфери формуються стійкі аерозольні шари. Це сприяє накопиченню аерозолів в атмосфері, підсилює їхній вплив на прозорість стратосфери, а в кінцевому підсумку на клімат. Термопреципітація – це осадження частинок аерозолу на холодних поверхнях. Це відбувається тому, що при взаємодії з такими поверхнями частинки втрачають кінетичну енергію. Прикладами термопреципітації є осадження пилу на стінах і стелі поблизу радіаторів, ламп, труб, печей, осадження сажі в трубах. Переміщення космічних частинок у світовому просторі, що розглядається в космічних гіпотезах в якості однієї з можливих причин утворення планет, тісно пов'язане з термофорезом.

4.2. Електричні властивості

Явища, пов'язані з електричними властивостями, мають дуже велике практичне значення. Так, рух і осадження частинок аерозолів є причиною грозових явищ. Умови утворення зародків рідкої фази дуже важливі для метеорології, всіх технологічних процесах, пов'язаних із концентрацією парів. Електричні заряди аерозольних частинок сприяють осадженню частинок, що використовується в техніці, наприклад, при фарбуванні предметів складної форми розпиленою фарбою і при уловлюванні аерозолів електрофільтрами. Наявність зарядів в аерозолях може привести до потужних розрядів, вибухів і пожеж.

Відомо, що атмосферне повітря містить йони, які виникають під дією космічних променів, фону природної радіоактивності. Вважається, що йон – це атом, або молекула, від якого відірваний один або декілька електронів, або навпаки приєднані зайві електрони. Але такі частинки існують тільки у вакуумі. У повітрі до йонів приєднуються декілька молекул азоту, кисню або води, або сам йон захоплюється атмосферою аерозольною частинкою. Отже, в атмосфері йони є зарядженими аерозольними частинками.

Вплив іонізуючих випромінювань на аерозоль може бути використаним для зарядження аерозольних частинок. Але іонізуючі випромінювання породжують однакову кількість позитивних і негативних йонів, тому аерозоль утворюється біполярно зарядженим, частинки несуть і позитивні, і негативні заряди. Це можна використати для прискорення коагуляції аерозолів. Але, коли потрібно одержати частинки з однаковим зарядом (уніполярно заряджені), використовують інші прийоми. Можна пропустити аерозоль через зону коронного розряду. Якщо на такий дріт подати досить високу напругу, то в зоні високої електричної напруженості розпочинається генерація йонів певного знаку, які можуть бути захоплені аерозолями. Високовольтне електричне поле можна подати на обладнання, що розпилює рідину, тоді будуть одержані заряджені крапельки. На йонах може конденсуватися пара, і якщо цей процес проводити в зоні коронного розряду, то утворюватимуться заряджені аерозолі. Для одержання заряджених аерозолів не обов'язково використовувати штучні засоби іонізації. Багато процесів утворення аерозолів зв'язані з розподілом електричних зарядів. Наприклад, при одержанні аерозолів розпиленням порошків відбувається тертя частинок одна об одну й об стінки апаратури. При цьому спостерігається трибоелектричне зарядження, механізм якого аналогічний електризації гребінця при розчісуванні волосся.

Розпилення рідин також супроводжується одержанням заряджених частинок, рідини завжди містять електроліти, причому залежно від природи рідини і електроліту на поверхні сорбуються йони того чи іншого знаку. Утворення частинок при розпилюванні рідин полягає в обриві ділянок поверхневої плівки, а отже, в розділенні присутнього в рідині електричного заряду. Утворення заряджених аерозолів при розпиленні рідин називається балоелектричним ефектом. Він пов'язаний із розривом подвійного електричного шару і нерівномірним розподілом зарядів на дочірніх крапельках. Крупні і дрібні краплі при розриві набувають зарядів різних знаків. Електризація аерозолів у процесі одержання надає їм стійкості, так як взаємне відштовхування запобігає коагуляції. Уніполярно заряджені аерозолі застосовуються в медицині, сільському господарстві, промисловості.

4.3. Оптичні властивості

Результати досліджень оптичних властивостей аерозолів мають велике значення для вивчення їхньої структури, визначення розмірів і форми часточок, а також концентрації.

Для аерозолів характерне світлорозсіювання. Часточки дисперсної фази розсіюють промені видимого світла, що падають на них. Так, якщо за

допомогою лінзи направити пучок світлового променя на прозорий колоїдний розчин, то він стає видимим у цьому розчині, якщо розглядати його збоку на темному фоні. Детально це явище досліджували М. Фарадей (1857) і його учень Д. Тіндаль. За іменем цих учених конус, що світиться в рідині, називають конусом Фарадея–Тіндаля, а саме явище – ефектом Фарадея–Тіндаля.

Подібне явище спостерігається при проходженні тонкого пучка світлового променя в темному приміщенні (наприклад, у кінотеатрі) або променя прожектора на темному фоні нічного неба. У такому тонкому пучку ми розрізняємо окремі пилинки, що світяться. Якби в повітрі не було пилу, то шлях променя взагалі не був би видний. Чисте повітря оптично пусте.

Інтенсивність світлорозсіювання залежить не тільки від розмірів світлової хвилі і розмірів колоїдних частинок, але і від ряду інших факторів. Взаємозв'язок цих факторів виражається в загальному вигляді формулою, запропонованою англійським фізиком Д. Релеєм:

$$I = K \frac{nV^2}{\lambda^4} \quad (13.5)$$

де I – інтенсивність розсіяного світла; K – константа, що залежить від інтенсивності падаючого світла і від різниці показників заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища; n – число частинок в одиниці об'єму; V – об'єм частинки дисперсної фази; λ – довжина хвилі падаючого світла.

Із цієї формули видно, що інтенсивність світлорозсіювання за інших рівних умов прямо пропорційна квадрату об'єму частинок. Явищем світлорозсіювання Релей пояснював голубий колір неба. Червоний колір Сонця і неба при сході і заході пояснюється розсіюванням світла пилом і дрібними частинками води. Кількість аерозольних частинок у нижніх шарах атмосфери набагато більша, ніж у верхніх. Тому, коли Сонце наближається до горизонту і шлях променів відносно наземних спостерігачів стає дуже нахиленим, а потім горизонтальним, сонячні промені доходять до спостерігача через запилені нижні шари атмосфери. У цих шарах атмосфери випромінювання дуже послаблюється, але червона складова сонячного спектру послаблюється менш за все. Інша справа, коли сонце стоїть високо. У вертикальному стовпі атмосферного повітря сумарна кількість аерозолію невелика, і сонячне випромінювання послаблюється не настільки, щоб його колір виглядав спотвореним. Але розсіюється все-таки переважно короткохвильова голуба складова, що обумовлює голубий колір неба.

Присутність в атмосфері аерозольних частинок обумовлює цілий ряд оптичних явищ – веселку, псевдосонця (гало), глорії – вінця біля об'єктів, що світяться.

Явища, пов'язані з оптичними властивостями, мають дуже велике практичне значення. Так, знання оптики аерозолів важливе для таких галузей техніки, як супутникове зондування атмосфери і фотографування земної кори, поверхні для астрономії (тому що зірки фотографуються через атмосферу), для створення оптичних і інфрачервоних систем розвідування і наведення керованих снарядів, для створення засобів аерозольного маскування військових цілей. Оскільки червоні промені розсіюються найменше в тумані, червоне

світло вибране як аварійне. Взагалі, для доброї проникності повітря (аерозолі) використовують червоний колір – сигнальний колір небезпеки, заборони.

Світлорозсіювання аерозолями і іншими колоїдними системами широко використовується в колоїдній хімії. Воно лежить в основі двох оптичних методів дослідження колоїдів – нефелометрії і ультрамікроскопії.

Найпростішими оптичними приладами для дослідження аерозолів є нефелометри. Ними вимірюється ступінь розсіювання паралельного потоку променів світла. Якщо потік світла перетинається аерозолем із однієї і тієї ж речовини, однієї і тієї ж дисперсності, то інтенсивність розсіювання світла в нефелометрії буде прямо пропорційна концентрації аерозолі. Це зручно для контролю вмісту аерозолі в технологічних потоках.

Визначити розмір частинок можна, вимірюючи кутовий розподіл інтенсивності розсіювання світла певної довжини хвилі. Якщо відомий коефіцієнт заломлення речовини, то результат вимірювання можна порівняти з модельними розрахунками і підібрати параметри розподілу за розмірами, що забезпечать найкраще збігання розрахунків і експериментів.

У 1903 році Р. Жигмонді і Г. Зідентопф запропонували оптичний метод вивчення колоїдів – ультрамікроскопію. Цей метод можна порівняти із спостереженням за рухом окремих пилинок, що потрапили в сонячний промінь у темному приміщенні.

Для вивчення аерозолів Б.В. Дерягін і ГЛ. Власенко запропонували потоковий ультрамікроскоп. Повітря, що містить аерозольні частинки, проходить через камеру з постійною об'ємною швидкістю. Оскільки розсіювання світла частинкою залежить від її розмірів, то за допомогою оптичного клину можна підібрати таку освітленість, при якій частинки до певного розміру не будуть спостерігатися. Отже, можна оцінювати розподіл частинок за розмірами.

5. Коагуляція аерозолів

Аерозолі – нестійкі дисперсні системи, в яких інтенсивний броунівський рух викликає зменшення концентрації частинок. У багатьох випадках швидкість їх природної коагуляції недостатня, а розподіл частинок у просторі небажаний. Це в першу чергу стосується газових викидів промислового виробництва. Для очищення газів збільшують число зіткнень частинок, застосовуючи звукові коливання частотою 1–10 кГц. Іноді швидкість коагуляції підвищують, вводячи в систему інший аерозоль з більшими частинками. Великі частинки служать ядрами конденсації, на яких скупчуються дрібні частинки аерозолі, що коагулює.

Коагуляція аерозолів призводить до утворення в більшості випадків великих агрегатів, які швидко осаджуються в газовому середовищі. Механізмів коагуляції декілька. Перш за все потрібно згадати броунівську коагуляцію. Здійснюючи тепловий рух, частинки можуть зіткнутися і злитися або злипнутися. Маленькі частинки рухаються швидше, здавалось би, для них імовірність зіткнень більша, але у них менший перетин зіткнення, що пропорційний квадрату суми радіусів. Тому у більших частинок ймовірність

зіткнення не менша. Для різних монодисперсних систем швидкість броунівської коагуляції мало залежить від розміру частинок, але вона чутлива до різниці розмірів частинок у системі, оскільки ймовірність зіткнення малої частинки в системі з великою набагато більша ймовірності зіткнення двох однакових частинок. Тому полідисперсні аерозолі коагулюють швидше, ніж монодисперсні.

У турбулентному середовищі (турбулентність – завихрений рух) частинки перекидаються з одних вихрів у інші. Це також приводить до зіткнень, турбулентна коагуляція протікає швидше броунівської.

Якщо на аерозоль накласти поле звукових коливань, то дрібні частинки будуть коливатися разом із газом, а більші відставати від руху газу внаслідок інерції. Це обумовить рух більших частинок відносно дрібних і теж приведе до коагуляції, яка називається акустичною.

При седиментації крупні частинки наздоганяють і захоплюють дрібні. Цей процес називається кінематичною або гравітаційною коагуляцією.

Усі види коагуляції різко прискорюються при наявності на частинках різнойменних електричних зарядів, у той час як однойменні заряди перешкоджають коагуляції. Сильне електричне поле може прискорювати коагуляцію і незаряджених частинок: під дією поля частинки поляризуються, а дипольна взаємодія збільшує перетин зіткнення частинок.

Коагуляція аерозолів – дуже важливий процес. Завдяки турбулентній і гравітаційній коагуляції відбуваються випадання дощу. Акустична і електрична коагуляція використовується для укрупнення частинок з метою полегшення їх уловлювання.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 289 –294.
2. Добычин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., 1986. – С. 456 – 458.
3. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія – К., 1983. – С. 277 – 280.
4. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1961. – С. 144 – 149.

Лекція 14. Колоїдно-хімічні основи охорони природного середовища

План

1. **Спонтанне і примусове руйнування дисперсій**
2. **Механічні методи руйнування дисперсій**
3. **Застосування ортокінетичної гетерокоагуляції для розділення дисперсій**
4. **Застосування коагулянтів і флокулянтів**
5. **Зворотний осмос і динамічні мембрани**

1.Спонтанне і примусове руйнування дисперсій

Загальна характеристика методів очищення води від дисперсних забруднень впливає, природно, з основних положень стійкості дисперсних систем. Тут особливо важливими виявляються поняття седиментаційної і

агрегативної стійкості.

Порушення седиментаційної стійкості характерне для грубодисперсних систем. У стічних водах поряд з високодисперсними забрудненнями містяться фракції частинок розміром більше 5 – 10 мкм. Седиментаційна стійкість цих фракцій незначна, це й використовують у випадку застосування деяких з механічних методів. Застосування ж їх до високодисперсних фракцій, які характеризуються високою седиментаційною стійкістю, виявляється неефективним.

В основі деяких методів очищення від високодисперсних фракцій забруднень лежить явище втрати агрегативної стійкості в результаті об'єднання частинок під впливом коагулянтів, які спеціально вводяться, або флокулянтів. Коагуляція чи флокуляція приводять до втрати системою седиментаційної стійкості та утворення коагулятів. Оскільки коагуляти накопичуються у водоочисних пристроях, великого значення набувають їхні структурно-механічні властивості як основний фактор, який виявляється при тривалій експлуатації установок.

Хоча в результаті коагуляції чи флокуляції седиментаційна стійкість утвореної агрегованої системи виявляється набагато нижчою, усе-таки вона залишається достатньо високою. В осад агрегати звичайно переводять механічними методами.

При всій корисності і спільності понять седиментаційної і агрегативної стійкості, вони не дозволяють охопити єдиним чином усі методи розділу фаз суспензій.

Ці помітні труднощі виявляються при спробі знайти місце групі методів, що використовують фільтрувальні перегородки. Система може характеризуватися високою седиментаційною і агрегативною стійкістю і тим не менш можливий розділ дисперсної фази і дисперсійного середовища. У результаті фільтрування дисперсійне середовище виявляється по одну сторону перегородки, а дисперсна фаза формує осад по іншу сторону перегородки, якщо тільки розмір частинок не малий у порівнянні з порами перегородки.

Колоїдний розчин – пориста перегородка – гідродинамічний потік – система більш складна, ніж системи, з якими звичайно мають справу в колоїдно-хімічному експерименті (наприклад, колоїдний розчин у пробірці). Тим часом, поняття агрегативної і седиментаційної стійкості формувалися стосовно до систем більш простих, ніж ті, що використовуються в технології водоочищення. Тому і виявляється, що для деяких методів розділення суспензій поняття агрегативної і седиментаційної стійкості недостатні. Це, однак, означає, що в зв'язку з проблемою водоочищення зазнає змін сам предмет колоїдної хімії, об'єкт її дослідження розширюється. Тут дуже наочно виявляється зворотний зв'язок, що часто виникає між технологією і фундаментальною наукою.

Із позиції колоїдної хімії методи роділення суспензій доцільно розділити на два класи: методи, у яких ступінь агрегативної стійкості дисперсій виявляється незначно, і методи, у яких агрегативна стійкість має першорядне значення.

За такої класифікації методи застосування фільтрувальної перегородки поєднуються з методами, що використовують седиментаційну нестійкість дисперсій. Будемо іменувати цю групу методів механічними. Якщо агрегативна і седиментаційна стійкості системи не високі, можна застосовувати не тільки механічні методи, але і методи, що ефективно використовують низький рівень стійкості дисперсії, причому без уведення додаткових реагентів. Найважливіші з таких методів – мікрофлотація і деякі різновиди фільтрування (швидкі фільтри, контактні освітлювачі). Ці ж методи стають ефективними й у відношенні систем, що характеризуються високою стійкістю, якщо їх застосовувати при додатковій обробці дисперсії коагулянтами. Тут, однак найбільш специфічне застосування коагулянтів, тому що наступне відділення агрегатів від дисперсійного середовища може здійснюватися різними методами: механічними, флотацією і фільтруванням.

Таким чином, на основі найбільш загальних уявлень про стійкість можна виділити механічні методи і методи, що ґрунтуються на неповній агрегативній чи седиментаційній стійкості дисперсій. Останні при низькому рівні стійкості застосовуються без уведення реагентів, при високій стійкості – із уведенням реагентів.

2. Механічні методи руйнування дисперсій

Використання відстоювання, що часто застосовується в лабораторній практиці, технічно прийнятно для очищення великих кількостей води лише після попереднього агрегування (крім випадку великих частинок).

Дисперсну систему, у якій процес розділення фаз під впливом гравітаційного поля протікає занадто повільно, можна зруйнувати під впливом відцентрового поля, це забезпечує прискорення, які значно перевищують g . Ясно, що для застосування відцентрового поля виявляється істотною та ж кількісна характеристика частинки, що і при відстоюванні – гідравлічна крупність частинки, а саме швидкість її седиментації.

Найпростіший відцентровий апарат – це циклон (рис. 14.1). Він складається зі співвісних верхньої циліндричної і нижньої конічної частин. Забруднену рідину вводять тангенціально в циліндричну частину циклона, що породжує обертальний рух рідини і концентрування зважених частинок під дією відцентрової сили поблизу стінок циклона.

Це дозволяє значно знизити концентрацію частинок поблизу осі симетрії циклона. Отриману освітлену рідину відводять через патрубок, співосно закріплений на кришці циклона. Частинки, що накопичуються в пристінному шарі, сповзають до вершини конуса, де знаходиться розвантажувальний отвір, крізь який вони віддаляються разом з невеликою кількістю рідини. Гідравлічна крупність частинок, затримуваних циклоном, убуває зі зменшенням його радіуса і ростом частоти обертання, зменшенням напору в апараті, тому що при цьому збільшується відцентрова сила. При зменшенні діаметра циклона від 250 до 15 мм і рості напору від 1 до 10 кг/см² гідравлічна крупність затримуваних частинок зменшується від ≈ 1 до $\approx 0,1$ мм/с. Ясно, що гідроциклони не придатні

Вихід жид-

для очищення від субмікронних часточок і навіть більш великих, якщо їхня густина близька до густини води, що є характерним для мікроорганізмів.

Значно різноманітніші можливості методів, що використовують фільтрувальні перегородки (мембрани). Чим менше розмір отворів у перегородці, тим менше і розмір частинок, не здатних пройти через неї, так що в даний час цими методами відокремлюють від рідини не тільки мікроорганізми, частинки колоїдного ступеня дисперсності, але і макромолекули. Мембранний процес, застосовуваний для очищення від зважених чи великих колоїдних часток, називають мікрофільтрацією. При обробці розчинів макромолекулярних речовин звичайно використовується термін ультрафільтрація.

У залежності від дисперсності застосовуються ті чи інші різновиди фільтрувальних перегородок. Для мікрофільтрації великих кількостей природної води на водопроводах при очищенні переважно від планктону і мікроорганізмів служать металеві сітки; у випадку очищення від субмікронних часток і макромолекул застосовують полімерні мембрани з різним середнім розміром пор.

Широко відомі мембрани „Міліпор”; в останні роки одержують поширення ядерні мембрани, виготовлені за допомогою опромінення тонких полімерних плівок зарядженими частинками із наступним травленням треків цих часточок хімічними реагентами. Вирішальна умова застосування мікрофільтрації для очищення великих кількостей води – можливість видалення осаду чи запобігання його утворенню; цей аспект проблеми носить не тільки гідродинамічний, але і колоїдно-хімічний характер.

Для забезпечення видалення осаду із сіткових фільтрів останні кріпляться на обертових барабанах. У процесі обертання кожна ділянка сітки періодично сполучається із сектором, у якому видалення осаду досягається при визначеному режимі промивання водою. У методі ультрафільтрації формування осаду запобігається за допомогою інтенсивного тангенціального плину рідини, що зносить частинки, які накопичуються в тонкому шарі перед фільтром.

Запобігання формування осаду, очевидно, є більш радикальним вирішенням задачі забезпечення стаціонарної роботи фільтра, ніж його періодичне видалення. Як впливає з теорії коагуляції, для закріплення частинки на поверхні необхідний певний час, що може не забезпечуватися при інтенсивному тангенціальному плинні. Тим часом, повне видалення осаду, що відклався, провести важко; ще суцужніше видалити осад з порового простору фільтра, куди проникають частинки досить малого розміру, які звичайно містяться в реальних полідисперсних системах. Таким чином, і для механічних методів очищення виявляються істотними колоїдно-хімічні властивості, що визначають міцність прилипання часточок до фільтра, його засмічення.

3. Застосування ортокінетичної гетерокоагуляції для розділу дисперсій

Мікрофлотація і фільтрування

Дисперсна система, стійка у відношенні коагуляції, може бути малостійкою у відношенні гетерокоагуляції. У випадку ліофобних колоїдів це впливає з теорії гетерокоагуляції Дерягіна, відповідно до якої взаємодія частинок визначається меншим із значень поверхневих потенціалів частинок. Отже, який би не був високий потенціал частинок дисперсії, вони будуть прилипати до поверхні, якщо остання слабо заряджена. Ця нестійкість дисперсії стосовно адагуляції (процес, аналогічний коагуляції, у випадку взаємодії частинки з поверхнею подовженого тіла) не привертає уваги в традиційному колоїдно-хімічному експерименті (де частинки можуть прилипати до внутрішньої поверхні утримуючої дисперсію судини), оскільки він завершується після формування першого моношару частинок. Формування другого шару практично неможливе, якщо система стійка у відношенні міжчасткових взаємодій, тобто агрегативно стійка. Однак прилипання можна необмежено підсилити, якщо забезпечити контакт частинок з досить великою поверхнею, навіть при моно шаровій їх локалізації.

У технології водоочищення цього досягають або флотацією, або фільтруванням. При флотації принципово можливий перенос усіх частинок дисперсної фази на поверхню спливаючих пухирців, якщо забезпечуються, по-перше, гетерокоагуляція, по-друге, транспорт частинок на поверхні, і, по-третє, досить велика витрата газу і досить розвинута поверхня розділу вода – повітря.

У процесі фільтрування ці умови виконуються приплині розведеної дисперсії по порах зернистої мембрани при досить великій ($\approx 1\text{ м}$) її товщині і досить малому розмірі зерен ($\approx 1\text{ мм}$).

За даної об'ємної частки дисперсної фази поверхня, необхідна для витягу частинок з дисперсійного середовища, пропорційна росту s_0 дисперсії і виявляється непомірно великою для субмікронних частинок. Тому застосування для них флотації і фільтрування без допоміжної агрегації частинок не є технологічним. А для частинок мікронного розміру броунівська дифузія недостатньо інтенсивна. Переносу частинок мікронного розміру на поверхню гранул чи фільтра пухирців повітря домагаються за рахунок плинності рідини, і в основі безреагентного застосування флотації і фільтрування лежить ортокінетична гетерокоагуляція, що відбувається при зближенні частинок унаслідок розходження швидкостей руху.

Якщо дисперсія характеризується високою агрегативною стійкістю, наприклад, за рахунок наявності захисних адсорбційно-сольватних шарів, стійкість у відношенні коагуляції спричиняє і стійкість у відношенні гетерокоагуляції. Так, дисперсії ліофільних чи захищених колоїдів важко флотуються і не фільтруються.

Мікрофлотація як ортокінетична гетерокоагуляція

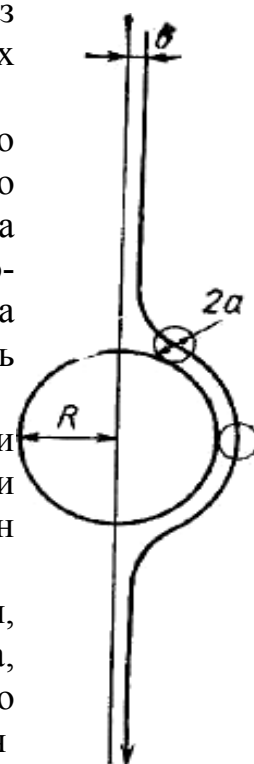


Рис. 14.2. Схема обтікання пухирця спадяючим потоком рідини

Основними у механізмі флотації як методу збагачення корисних копалин, є закономірності процесу змочування, зокрема – значення крайового кута. Механізм флотації при водоочищенні якісно інший – для нього істотні закономірності, встановлені у теорії ДЛФО. Її застосування до флотації привело до виникнення нового розділу в теорії стійкості – теорії ортокінетичної гетерокоагуляції, важливої для описання багатьох технологічних процесів, особливо процесів водоочищення.

У збагаченні звичайно флотують великі, важкі частки, закріплення яких на пухирці можливе лише при формуванні крайового кута. Цей механізм може діяти і при флотаційному водоочищенні поряд з іншим механізмом, що реалізується лише при малому розмірі частинок. Саме за цією ознакою флотаційне водоочищення радикально відрізняється від збагачення, тому що великі частинки самочинно віддаляються, седиментуючи, і очищати воду необхідно тільки від малих частинок. Частки ж розміром менше 10 мкм можуть закріплюватися в поверхні пухирця за рахунок далекої взаємодії (молекулярних вандерваальсових сил притягання) і локалізуватися в області другого мінімуму. Чим вища концентрація електроліта, чим тонший дифузійний шар, тим ближчий другий мінімум до поверхні пухирця і глибший, а агрегат пухирець – частка – міцніший.

Якщо ж концентрація солей у забрудненій воді низька і заряди пухирця і частинки збігаються за знаком, можна забезпечити їхнє електростатичне притягання введенням таких катіонних ПАР, які у різному ступені адсорбуються на поверхні пухирця і частинки. Експериментальні дослідження ефективності флотації в залежності від рН чи концентрації катіонних ПАР (проведені різними дослідниками) підтвердили наявність гострого максимуму флотуємості в інтервалі концентрацій, при яких заряди пухирців і частинок протилежні.

Подібна взаємна коагуляція можлива навіть при наявності у частинок адсорбційно-сольватного бар'єра, якщо при зближенні часточок він виявляється між другим мінімумом і поверхнею пухирця. Для товстих адсорбційно-гідратних шарів ця умова не виконується; власне кажучи при цьому зникає другий мінімум або його глибина стає малою, тому що сили відштовхування неелектростатичної природи компенсують сили притягання при досить великій товщині міжфазної плівки, що розділяє частинку і пухирець.

Під час відсутності або при малій довжині адсорбційно-сольватних шарів можлива безреагентна флотація малих часточок (і, відповідно, водоочищення), якщо солоність води значна чи заряди пухирця і частинок протилежні; при низькій концентрації електроліта вона також можлива при використанні катіоноактивних ПАР в оптимальній концентрації.

Підбір флотореагентів по тому ж принципу, що і при флотації великих часток, необхідний і при флотації малих частинок, якщо довжина їх адсорбційно-сольватних шарів настільки велика, що глибина другого мінімуму мала.

Для керування флотацією малих частинок і оптимізації флотаційного водоочищення важливо враховувати, що цей процес багатостадійний. Зокрема,

в елементарному акті флотації поряд із процесом закріплення частинки на пухирці важливу роль грає стадія зближення частинки і пухирця. Воно здійснюється за рахунок різниці швидкості спливання пухирця і швидкості седиментації частинки.

Неправильно думати, що всі частинки з вертикального циліндра, основа якого збігається з екваторіальним перетином пухирця, осаджуються на його поверхні. Потік рідини обтікає поверхню пухирця, який спливає, лінії струму рідини викривляються, малі часточки рухаються практично безінерційно уздовж лінії струму рідини, огинаючи поверхню пухирця, зближаючися на ній найбільшою мірою в екваторіальній площині, а потім віддаляються. Виділимо лінію струму, відстань якої до поверхні пухирця в екваторіальній площині дорівнює радіусу частинки. Ця лінія струму і траєкторія безінерційної частинки, яка співпадає з нею, називається граничною; для частинки, що переміщається по граничній траєкторії, представляється можливим її зіткнення з поверхнею пухирця в екваторіальній площині; для більш віддалених ліній струму зіткнення неможливе.

У першому наближенні вважають, що на поверхню пухирця осаджуються частинки з трубки струму, обмеженою граничною траєкторією, тобто з циліндра радіуса b (рис. 14.2). Відношення площі перетину цього циліндра до екваторіальної площі пухирця показує, у скільки разів за рахунок далекої гідродинамічної взаємодії (ДГВ) сповільнюється швидкість флотації. Цю величину називають ефективністю зіткнень (чи перетином захоплення):

$$E = \frac{b^2}{R^2} \quad (14.1)$$

Зближення частинки з пухирцем утруднюється на малих відстанях, при яких товщина міжфазової плівки менше радіуса частинки. Зближення на цьому етапі означає потоншення міжфазної плівки. Останнє сполучене із подоланням в'язкого опору, що необмежено зростає зі потоншенням плівки. Цей гідродинамічний ефект – ближня гідродинамічна взаємодія (БГВ) – приводить до зниження швидкості флотаційного водоочищення в декілька разів.

Розрахунок ефективності зіткнень E , для великих пухирців, гідродинамічне поле яких потенціальне (E_p) і пухирців меншого розміру, до яких застосовний в'язкий режим плинну (E_v), приводить до формул, які істотно відрізняються:

$$E_p = 3 \frac{a}{R} \quad (14.2)$$

$$E_v = \frac{3}{2} \left(\frac{a}{R} \right)^2 \quad (14.3)$$

Справедливість цих формул підтверджена експериментально. Відповідно до них кінетика флотації малих частинок ($a \approx 1$ мкм) сповільнюється в тисячі разів, якщо використовувати великі пухирці. Чим крупніше пухирець, тим імовірніше руйнування агрегату пухирець – частинка. Захоплена пухирцем частинка потоком рідини зноситься до „корми” його, де радіальна швидкість рідини спрямована по зовнішній нормалі до поверхні пухирця. Цей радіальний

плин породжує силу відриву гідродинамічної природи, пропорційну швидкості спливання пухирця. Швидкість пухирця пропорційна квадрату його радіуса і при зменшенні її, наприклад, у десять разів, убуває в сто разів. Тому гетерокоагуляція в далекому мінімумі (і, відповідно, безреагентна флотація) може виявитися неможливою при розмірі пухирців у декілька сот мікронів (пухирці такого розміру використовують при флотаційному збагаченні руд), а при розмірі пухирця в десятки мікронів сила відриву мала і не виявляє себе.

Отже, для запобігання відриву частинок від пухирця і для інтенсифікації їхнього осадження на його поверхню важливий перехід до малих пухирців. Флотація малих частинок малими пухирями одержала назву мікрофлотації.

У процесах мікрофлотації не використовують традиційні флотаційні машини механічного і пневматичного типу, а перейшли до електрофлотації, для якої характерний малий розмір пухирців. Усе ширше застосовуються катіонні ПАВ. Нарешті, роль спінювачів при мікрофлотації ще відповідальніша, тому що для збереження малого розміру пухирців важливо запобігати їхній коалісценції.

Ефективність зіткнення для субмікронних частинок дуже мала навіть при розмірі пухирців у десятки мікронів. Їхня мікрофлотація протікає з помітною швидкістю тільки після попереднього агрегування суспензії.

Фільтрування як контактна коагуляція

Щодо фільтрування було введено термін контактна коагуляція. Надалі це поняття було конкретизоване на основі теорії Дерягіна. Фільтрування неагрегованих дисперсій забезпечує ефект водоочищення на основі двостадійного механізму, подібного розглянутому стосовно мікрофлотації. Однак і транспортна стадія, і стадія прилипання у випадку фільтрування мають свої особливості. Відношення швидкості фільтрування до розміру гранул у випадку фільтрування на так званих швидких фільтрах майже на один-два порядки менше, ніж у випадку спливаючого пухирця. Це приводить до зниження ролі ДГВ. При фільтруванні осадження в більшому ступені здійснюється за рахунок седиментації, якщо тільки різниця густини частинки і середовища не мала. Так як градієнти швидкості при фільтруванні на один-два порядки менше, ніж при флотації, різко знижується гідродинамічний відрив частинки. Це означає, що коагуляція при фільтруванні може протікати при малій глибині далекої потенційної ями. Важливим наслідком є те, що при фільтруванні можливе і багат шарове покриття поверхні гранул частинками, якщо тільки глибина далекої потенційної ями не занадто мала. Безреагентне фільтрування виявляється технологічним стосовно до дисперсій, для яких виявляється можливим багат шарове прилипання, що забезпечує високу брудосмність фільтра.

Ці уявлення приводять до висновку, що має загальне значення для теорії стійкості. Кількісні критерії стійкості щодо коагуляції в об'ємі дисперсії і контактної коагуляції можуть різко відрізнитися; остання може виявитися ефективною при вкрай повільно протікаючій коагуляції в об'ємі. Можна вказати на два фактори, що інтенсифікують контактну коагуляцію. По-перше, глибина далекої потенційної ями стосовно до контактної коагуляції може бути в 2 – 3 рази більшою, ніж при коагуляції в об'ємі. Частинка на поверхні осаду

контактує з 2 – 4 частинками, так що енергія парної взаємодії їх повинна бути помножена на 2 – 4. У розглянутому випадку малої глибини потенційної ями коагуляція в об'ємі протікає оборотно, тобто поряд з актами коагуляції протікають акти розпаду. По-друге, можливий ріст осаду під час відсутності росту агрегату в об'ємі, оскільки число актів зіткнень частинок із потоку з часткою на поверхні осаду на багато порядків вище, ніж в об'ємі.

Напрошується паралель у механізмах дії швидких фільтрів і тонкошарових відстійників. В обох випадках частинки седиментують з потоку й утворюють осади. Але в тонкошарових відстійниках ці осади текучі, і відбувається безупинне розвантаження, а у швидких фільтрах товщина осідання поступово росте, що приводить до формування так званого фільтроцикла. Вважається, що у тонкошарових відстійниках осаджують агрегати, що виникли за рахунок попереднього коагулювання, і при фільтруванні осад утворюється з відносно стійкої дисперсії. Відомо, що седиментаційні обсяги стійких суспензій можуть бути на порядок меншими, ніж у випадку агрегованих суспензій. Так як число контактів в одиниці об'єму осаду з агрегованою дисперсією набагато менше, гранична напруга зсуву також нижча, що сприяє переходу осаду в текучий стан.

4. Застосування коагулянтів і флокулянтів

Природні води, що підлягають очищенню для питного водопостачання, містять дисперсні частинки мікронного і субмікронного розміру (переважно 0,1 – 10 мкм), електрокінетичний потенціал яких складає звичайно десятки мілівольтів, а також органічні і макромолекулярні домішки біологічного походження. Останніми десятиліттями у зв'язку з бурхливим розвитком промисловості і застосуванням добрив та інсектицидів у сільському господарстві рівень забруднень води, що надходить на очисні спорудження, різко зростає.

Домішки, що знаходяться в дисперсному стані, зумовлюють мутність води. Кольоровість води – її забарвлення – обумовлене наявністю гумінових сполук, таніну, солей заліза, забарвлених відходів виробництва. Органічні забруднення води адсорбуються на дисперсних частинках і при цьому проявляють себе як захисні колоїди. Труднощі водоочищення зумовлені необхідністю одночасного видалення органічних забруднень і дисперсних частинок, стійкість яких зумовлена як електростатичним фактором, так і захисною дією. Одночасно пред'являються досить жорсткі вимоги до швидкості процесу, тому що час перебування кожної порції води в очисних спорудженнях складає десятки хвилин. Порівняємо цей час із часом, який характеризує кінетику коагуляції Z ; розрахунок за Смолуховським, при $r \approx 1$ мкм і $c_d \approx 100$ мг/л, дає $Z \approx 10^3$ с. Слід при цьому врахувати, що для формування великих агрегатів, швидкість седиментації яких досить велика, потрібен час, що значно перевищує Z .

Різноманітність складу забруднень води і його мінливість в широких межах у різних джерелах води утруднює теоретичне обґрунтування підбору коагулянтів для водоочищення, тому практика коагуляції заснована переважно на емпіричних дослідженнях.

Коагулювання забруднень води викликається додаванням до неї мінеральних солей із здатними до гідролізу катіонами чи анодним розчиненням металів. Найчастіше використовують солі Al чи Fe (зокрема, сульфат алюмінію і хлорид заліза(III)).

Освітлення води коагулянтами, здатними до гідролізу, раніше пов'язували з нейтралізацією, як правило, негативно заряджених частинок природних вод катіонами Al^{3+} і Fe^{3+} . Такий підхід уявляється природним і з позицій сучасної теорії, тому що багатовалентні йони інтенсивно адсорбуються, здатні навіть перезарядити частинку і відповідно до правила Шульце – Гарді їх критичні концентрації значно нижчі, ніж для одно- і двохвалентних йонів. Однак його спрощеність зрозуміла, якщо врахувати, що віддаляються також і органічні забруднення, а стабільність дисперсних забруднень зумовлена не тільки зарядом, а й захисними адсорбційними шарами.

Своєрідність коагулювання багатовалентними йонами пов'язана з процесом гідролізу. По-перше, у результаті конденсації простих продуктів гідролізу виникають поліядерні гідроксидні сполуки, які володіють набагато більш сильною коагулюючою здатністю, ніж катіони Al^{3+} , Fe^{3+} . По-друге, для катіонів Al^{3+} і Fe^{3+} характерне утворення сполук не тільки з йонами гідроксилу, але й із йонізованими групами гідрофільних органічних речовин: фосфатними, сульфатними, карбоксильними, тощо. По-третє, передбачається, що з ростом рН середовища від 4 до 7 збільшується ступінь полімеризації гідросокомплексів, тому поліядерні форми сполук алюмінію можна розглядати як проміжну ланку між простими йонами і поліелектролітами. Звідси випливає, що негативно заряджені органічні домішки можуть зв'язуватися з продуктами гідролізу багатовалентних йонів, і в цьому сутність механізму зниження кольоровості. Крім того, деякі дослідники допускають існування флокуляції, викликані полімерними комплексами (поліелектролітами), на зразок флокуляції високомолекулярними сполуками. По-четверте, при рН = 5 – 7,5 переважають нерозчинні продукти гідролізу, перш за все золь $Al(OH)_3$, а вміст розчинних форм малий. Дослідження гідроксиду алюмінію показали, що спочатку утворюються аморфні кульки розміром до 0,2 мкм, перехід яких у кристалічну форму протікає вкрай повільно; але можливий подальший ріст частинок, що при рН = 4 – 8 мають в основному розмір 2 мкм; при рН = 8,5 – 9,3 переважають частинки з розміром 0,01 – 0,05 мкм. Золі гідроксидів алюмінію і заліза надалі перетворюються на мікропластівці. У гелях $Fe(OH)_3$ первинні частинки мають розмір 10 – 30 мкм.

Позитивно заряджені мікропластівці гідроксидів Al і Fe поєднуються з негативно зарядженими забрудненнями води. Наступне формування з мікропластівців великих, швидко седиментуючих пластівців і приводить до водоочищення. Якщо врахувати, що частинки гідроксиду заряджені позитивно, а частинки забруднень – негативно, то підсумовування електростатичного негативного компонента розклинюючого тиску з молекулярною складовою приводить до значно більшої глибини ями, ніж у випадку однойменно заряджених забруднень. Таким чином, механізм, якому звичайно приписують найбільше значення у водоочищенні, фактично повинен описуватися на основі

теорії ДЛФО як гетерокоагуляція.

Особливості структуроутворення золів гідроксидів *Al* і *Fe*, що виявляються у формуванні великих пластівців, сприяють і досить швидкій коагуляції. Поглинання частинок забруднень великими пластівцями протікає значно швидше, ніж без останніх. Цьому сприяє режим перемішування, що приводить до так званої градієнтної коагуляції, швидкість якої пропорційна кубу розмірів пластівців і градієнту швидкості течії.

Маломіцні пластівці руйнуються гідродинамічним потоком. Чим більший градієнт швидкості, тим менший можливий розмір пластівців і вища їхня міцність. Отже, вибір режиму перемішування води у відстійниках дозволяє регулювати розмір, міцність і швидкість седиментації пластівців.

Відцентрове поле не застосовують у сполученні з коагулюванням, тому що при характерних для цих методів високих градієнтах швидкості агрегати руйнуються. Для відділення пластівців застосовують процеси, що протікають при малих швидкостях потоку у відстійниках, тонкошарових відстійниках; використовують освітлення у зваженому шарі осадів, а також повільні і швидкі фільтри.

У тонкошарових відстійниках агрегована суспензія рухається в тонкому шарі між похилими пластинами. Осад, що формується на похилих пластинах, безупинно видаляється, сповзаючи під дією сили тяжіння. При фільтруванні через зернисте завантаження седиментація агрегованих забруднень і їх наступне прилипання протікає повніше, однак осад, що формується на зернах, не захоплюється потоком рідини, як у тонкошарових відстійниках. Переваги фільтрування полягають у тому, що процес виділення суспензії протікає швидко, вимагає менших доз коагулянту, можливий при малій мутності суспензії. Ці переваги зв'язані з тим, що досить тільки дестабілізувати частинки забруднень, тому що значна поверхня для контактної коагуляції забезпечена самим завантаженням (порошковою мембраною).

При дуже малих швидкостях фільтрування забруднення встигають осісти при проходженні малого шляху в глиб фільтра (≈ 1 см). Так як при цьому і гідравлічний напор невеликий, він виявляється недостатнім для руйнування осаду, що цілком перекриває пори фільтра в його початковому тонкому шарі. Надалі вода протікає через цей шар, а частинки затримуються на ньому, так що осад росте в напрямку, зустрічному потоку.

Фактично після перекриття пор осадом у режимі повільного фільтрування реалізується такий же режим очищення, що і при мікрофільтрації. Це і явилось причиною віднесення повільного фільтрування до механічних методів очищення.

Режим очищення якісно змінюється зі збільшенням швидкості потоку. При цьому потік руйнує осад до повного перекриття ним перетину пор. У цьому режимі забруднення поширюються на велику (≈ 1 м) відстань у глиб фільтра, осаджуючись на різних відстанях від входу, що забезпечує велику брудоемність фільтра. Супроводжується це ростом фільтроциклу при одночасному значному рості об'ємної швидкості. Фільтри, що працюють у цьому режимі, називають швидкими.

У процесі водоочищення поступово розширюється застосування флокулянтів.

Флокуляція, як правило, процес необоротний; тут неможливо шляхом зменшення вмісту в розчині реагента, як у випадку електролітної коагуляції, домогтися пептизації (деагрегації) осаду. Завдяки цим особливостям, й також високій ефективності (часто добавка флокулянта в кількості менше 0,01% від маси твердої фази викликає істотне зниження стійкості) і відносній дешевині, флокулянти широко використовують для прискорення седиментації, концентрування і зневоднювання промислових суспензій (наприклад, при одержанні алюмінію з бокситів, концентруванні мідних свинцевих, нікелевих руд після флотації), очищення природних і стічних вод від дисперсних домішок, поліпшення фільтраційних характеристик осаду, структури ґрунтів і їхніх механічних властивостей (при будівництві аеродромів, зміцненні стін свердловин і ін.).

Флокуляція часто дуже ефективна при додаванні до дисперсій сумішей поліелектроліту й електроліту, що містить багатозарядні йони, здатні утворювати хімічні сполуки з функціональними групами ВМС – у цьому випадку можливе утворення складних агрегатів, наприклад, типу „частинка – макройон – багатозарядний іон – макройон – частинка”.

Вагомим доводом на користь „місткового” механізму флокуляції служать спостереження, згідно яким максимальна флокуляція золю *AgJ* добавками полівінілового спирту і золів *Au* і *AgJ* добавками поліетиленоксидів настає, якщо колоїдний розчин з покритими полімером частинками дорівнює за об’ємом вихідному золю. Інакше кажучи, стійкість мінімальна при рівному числі полімеромістячих і „голих” частинок, тому що в цьому випадку забезпечується умова $\theta \approx 0,5$.

При додаванні до колоїдного розчину поліелектролітів, заряд яких протилежний заряду частинок, варто враховувати й інший можливий механізм порушення стійкості – зниження ψ_1 -потенціалу частинок (аналогічно нейтралізаційній коагуляції багатозарядними протийонами).

У реальних процесах флокуляції поліелектролітами, імовірно, можливі обидва механізми; у випадку високомолекулярних слабозаряджених полімерів переважає „місткове” зв’язування, тоді як для сильно заряджених поліелектролітів із не дуже високою масою велику роль відіграє електричний фактор дестабілізації. Про це свідчать результати ультрамікроскопічних досліджень кінетики флокуляції золів *AgJ*, *FeO(OH)* і латексу полістиролу протилежно зарядженими поліелектролітами.

При очищенні природних вод високомолекулярні флокулянти використовуються звичайно разом з коагулянтами. Призначення флокулянтів складається в зшиванні „мікропластівців”, що виникли в результаті введення коагулянтів. При цьому вони поєднуються у великі агрегати, седиментація яких протікає значно швидше. Існує оптимальна доза флокулянта, яка залежить від концентрації дисперсних забруднень. Для аніонних флокулянтів ця доза складає 0,1 – 2 % від маси твердої фази. Вона може бути значно зменшена при введенні флокулянта перед фільтрами. Санітарно-гігієнічна надійність роботи

водоочисних споруджень різко зростає при використанні флокулянтів.

5. Зворотний осмос і динамічні мембрани

Зворотний осмос розглядається як найбільш перспективний метод опріснення внаслідок найбільш низької вартості.

Опріснення зворотним осмосом досягається за допомогою фільтрації солоної води через тонкопористу мембрану під тиском у десятки атмосфер. Після проходження через мембрану концентрація йонів c' виявляється нижче початкової c_0 . Кількісно ефективність зворотного осмосу характеризують коефіцієнтом селективності:

$$(14.4)$$

Зворотний осмос можна розглядати як процес, зворотний „прямому” осмосу. З термодинаміки необоротних процесів випливає певний зв'язок між прямим і зворотним процесами: в прямому осмосі потік рідини спрямований назустріч фільтруванню. Іншими словами, в умовах зворотного осмосу виникає прямий осмос, перепад осмотичних тисків, що віднімається від заданого перепаду гідростатичних тисків. Чим вища концентрація підлягаючого опрісненню розчину, тим вищий перепад осмотичних тисків і тим більший гідродинамічний тиск, необхідний для реалізації опріснення.

При дуже малому діаметрі пор (порядку одиниць нм) ацетилцелюлозної мембрани селективність може бути високою ($\approx 99\%$), але великий і гідродинамічний опір. Зі збільшенням діаметра пор падає селективність, але росте проникність по воді. При малому діаметрі пор „відповідальними” за селективність можуть бути багато різних процесів, унаслідок чого кількісна теорія селективності ацетатцелюлозних мембран відсутня.

При більшому діаметрі пор (порядку десятків нм), очевидно, діє головним чином електрохімічний механізм, обумовлений наявністю ДЕС на внутрішній поверхні мембрани. Нехай стінки пор заряджені негативно і рідина, що заповнює пори, майже не містить негативних іонів, тому що йони, однойменно заряджені зі стінкою, – койони – виштовхуються з пори. Для спрощення спочатку будемо вважати, що вода у порах містить тільки позитивні йони.

Здавалося б, вода, що виходить із пор мембрани, повинна захоплювати з собою і катіони, які містяться в „поровій” воді, чого не відбувається, тому що в цьому випадку фільтрат містив би тільки катіони. Відповідно до законів електростатики, досить великі об'єми речовини (у даному випадку, води, що опрісняється) повинні бути електронейтральними, тобто містити приблизно однакову кількість позитивних і негативних зарядів. Розходження в їхніх концентраціях усього лише на мільйонні частки означало б наявність величезного надлишкового заряду, що розвиває колосальні сили електростатичного відштовхування.

У дійсності деякий витік койонов через мембрану неминучий, тому що в поровому розчині, поряд з катіонами, міститься незначна частка аніонів. Саме ця відносно мала кількість аніонів разом з рівною кількістю катіонів і визначає проходження солі через мембрану, залишкову солоність фільтруємої води.

Отже, в якості дуже грубої оцінки можна прирівняти концентрацію солі у фільтраті c' до середньої концентрації аніонів при негативному заряді мембрани (катионів при позитивному) у порах c'' . Тоді для коефіцієнта селективності, відповідно до формули (14.4), одержуємо

$$R_{\max} = (c_0 - c'')/c_0 \times 100\% \quad (14.5)$$

Концентрація йонів може бути відносно малою лише за умови перекриття пори дифузною атмосферою протиіонів, тобто за умови

$$\delta'a \ll 1 \quad (14.6)$$

де a – середній радіус пор; δ' – зворотна товщина дифузійного шару.

Крім цього, необхідно, щоб потенціал щільного шару був не малий: $\psi_1 > 1$, що при досить високих в умовах промислового опріснення концентраціях іонів можливо лише при високій щільності зарядів мембрани.

Розглянутий електрохімічний механізм селективності експериментально підтверджений тим, що при зміні заряду виявлялася мінімум селективності в ізоелектричній точці. З підвищенням солоності койони входять у великій кількості в пору і селективність відповідно падає, тому що товщина дифузійного шару протиіонів зменщується з ростом c_0 і центральна частина пори заповнюється майже в однаковій мірі протийонами і койонами.

Тим часом, анізотропні ацетатцелюлозні мембрани дозволяють досягти високої селективності навіть при концентраціях солі, що наближаються до однонормальної, коли дифузійний шар дуже тонкий і умова (14.6), очевидно, не виконується. З цієї та ряду інших причин багато дослідників, визнаючи роль електрохімічного механізму при концентраціях 0,01М і менших, зв'язують опріснюючу дію при великих концентраціях солі з іншими механізмами, найчастіше з ефектом нерозчиняючого об'єму, відкритим Думанським. Під впливом гідрофільної поверхні структура води в шарі деякої товщини змінюється, так що змінюються і її властивості, зокрема, різко знижується розчинююча здатність. Тому, якщо пори гідрофільної мембрани досить вузькі, концентрація солі в них може бути значно меншою, ніж у підлягаючій опрісненню солоній воді. Іншими словами, при фільтрації лише мала частка розчиненої речовини, зокрема йонів, здатна ввійти в пори мембрани.

У випадку проведення зворотного осмосу необхідно видаляти тим чи іншим способом розсіл, що накопичується перед мембраною, інакше виникає концентраційна поляризація, яка приводить, унаслідок конвекції і дифузії солі, до зниження R у межі до нуля. Розсіл використовують на практиці для одержання мінеральних солей.

Дослідження механізму зворотного осмосу проводиться широким фронтом, і хоча спрямоване на оптимізацію технології мембранного опріснення, розвиток цього наукового напрямку має фундаментальне значення для колоїдної науки. Так як електрохімічні і гідрофільні властивості мембран дуже яскраво виявляються в зворотному осмосі, саме на шляху дослідження механізму зворотного осмосу можна чекати істотного прогресу у відношенні проблем електрохімії ДЕС і гідрофільності, що є центральними в колоїдній науці.

Широке застосування полімерних мембран для опріснення стічних вод

стримується їхньою низькою водонепроникністю, нестійкістю в лужних і кислих середовищах, недостатньою механічною міцністю, поступовою і необоротною втратою йонної селективності у процесі експлуатації. Оскільки мембранне опріснення визначається колоїдно-хімічними властивостями, доцільно розробляти методи одержання мембран, утворених з дисперсних частинок (динамічні мембрани). Для цього досить формувати осади із сильнозаряджених малих колоїдних частинок так, щоб розмір пор при досить щільному упакуванні не перевищував кілька одиниць нанометра. Осад (колоїдна мембрана) формується при фільтрації рідини, що містить подібні часточки, через пористу підкладку. Якщо розмір пор досить малий, осад формується тільки на зовнішній поверхні підкладки. Однак тонкопориста мембрана, як показують численні експерименти, виникає (але значно повільніше) і при діаметрі пор порядку мікрона, що майже сторазово перевищує розмір часток, за рахунок багат шарового прилипання часток на стінки пори.

Для запобігання необмеженого росту товщини мембрани у цьому випадку створюється (як при фільтруванні) тангенціальний плин рідини. При певному співвідношенні швидкостей плин крізь підкладку й уздовж її встановлюється необхідна стаціонарна товщина мембрани, що досягається за рахунок рівності числа частинок, які надходять в осад з потоку, спрямованого крізь мембрану й віднесеного в тангенціальному напрямку. Це означає, що осад повинний бути текучим, принаймні, його зовнішня частина, тому що частина осаду, прилягаюча до підкладки, знаходиться під великим тиском, ущільнена і можливо для неї характерна значна гранична напруга зрушення.

Якщо припинити подачу часточок у фільтровану рідину, подібна мембрана, що є динамічним утворенням, зруйнується. Динамічна природа мембрани визначає її корисні технологічні властивості. Склад мембрани безупинно обновляється, унаслідок чого вона зберігає свої корисні властивості в екстримальних умовах. Експлуатація установок зворотного осмосу на основі полімерних мембран вимагає дорогого попереднього очищення, тому що на поверхні мембран формується осад, що знижує і селективність, і проникність. Динамічні мембрани дозволяють відмовитися від попереднього очищення. Нарешті, досвід експлуатації динамічних мембран (наприклад, на стоках підприємств целюлозно-паперової промисловості) показав, що можна відмовитися від уведення часточок мембраноутворюючого компонента. Динамічна мембрана формується з колоїдних чи полімерних частинок, що містяться в стоках, і при цьому забезпечує необхідний ступінь опріснення. На основі динамічних мембран одночасно з вирішуються дві задачі – досягається очищення від дисперсних (чи полімерних) частинок і опріснення, одночасно протікають два процеси – ультрафільтрація і зворотний осмос.

Література

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., 1984. – С. 331 – 351.

ЕНТАЛЬПІЯ (ΔH , кДж/моль)



гермохімічні рівня

$aA_{(g)} + bB_{(g)} = dD_{(g)} + Q_{(ext)}$; $\Delta H < 0$

$aA_{(g)} + bB_{(g)} = dD_{(g)} - Q_{(ext)}$; $\Delta H > 0$

$p = 1,03 \cdot 10^5 \text{ Па}$
 $T = 298 \text{ К}$

$A_{(g)} + B_{(g)} = AB_{(g)} \pm Q; \pm H$

прості $\Delta H = 0$ іммель

$\Delta_r H^0 = \sum \nu_i \Delta_f H^0_{T(\text{продукт})} - \sum \nu_j \Delta_f H^0_{T(\text{реагентів})}$



H, G, S
термодинамічні
функції

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Якщо

$\Delta G > 0$

$\Delta G = 0$

, то реакція

\rightleftharpoons

$\Delta H > 0, \Delta H = T\Delta S$
 $\Delta S < 0$

$\Delta G^0 = \sum \nu_i \Delta_f G^0_{T(\text{продукт})} - \sum \nu_j \Delta_f G^0_{T(\text{реагентів})}$

самочинно

Збільшення хаосу ($\Delta S > 0$)

$A \rightarrow A \rightarrow A$! А проста $\Delta S \neq 0$

$2 AB_{(г)} \rightarrow 2 A_{(г)} + B_{(г)}$; $\Delta S > 0$

2 моль 3 моль

$\Delta_r S^0 = \sum \nu_2 S^0_{\text{продукт}} - \sum \nu_1 S^0_{\text{реагентів}}$

ЕНТРОПІЯ (ΔS , Дж/моль К)

ПРАВИЛА З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

Загальні положення

1. Усі співробітники і студенти несуть відповідальність за невиконання правил техніки безпеки і виробничої санітарії при виконанні хімічних робіт.
2. До роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які ознайомлені з правилами техніки безпеки
3. При виконанні всіх робіт треба бути максимально обережними, пам'ятати, що необережність, неухважність, недостатнє знання властивостей речовин і правил роботи з приладами може бути причиною нещасного випадку. При використанні речовин, фізіологічні властивості яких не відомі, поводитися з ними треба так, як з високотоксичними речовинами.
4. Не зберігати ніяких речовин у посуді без етикеток чи надписів.
5. Пити, приймати їжу в хімічній лабораторії категорично заборонено! Нюхати будь-які речовини в лабораторії слід обережно, не нахиляючись над посудом і не вдихати на повні груди, а направляючи до себе пари чи газу рукою. Сильні отрути взагалі нюхати не можна.
6. Виносити з лабораторії реактиви, передавати їх стороннім особам категорично заборонено.
7. Більшість органічних речовин є леткими і горючими. Пари їх вибухонебезпечні. Тому нагрівання таких речовин треба проводити особливо обережно.
8. Усі працюючі в лабораторії повинні мати халати для захисту верхнього одягу від пошкоджень хімічними речовинами.
9. У лабораторії повинні бути протипожежні засоби: вогнегасник, ящик з піском, протипожежна ковдра.
10. Студенту забороняється працювати в лабораторії одному, а також при відсутності викладача чи лаборанта.

Вимоги безпеки перед початком роботи

1. Приміщення, в якому проводяться хімічні роботи (лабораторія, кабінет) повинно мати добре діючу витяжну шафу.
2. Хімічні лабораторії і кабінети повинні мати постійний приток свіжого повітря, що досягається шляхом природної вентиляції (відкриті вікна, квартирки).
3. Робочі місця повинні бути добре освітлені як природним, так і штучним освітленням.
4. До робочих місць підведені газові пальники, які повинні мати загальний запірний кран. Перевірка стану газових пальників і кранів повинна проводитись систематично.
5. Робочі столи повинні бути покриті вогнетривким і антикорозійним матеріалом.
6. На робочому місці повинні знаходитись лише реактиви і посуд, необхідні для роботи. Не загромождайте столи сторонніми речами.
7. Не залишайте запалених пальників і ввімкнених ламп, нагрівальних приладів, виходячи з лабораторії навіть ненадовго.

Вимоги безпеки під час виконання роботи

1. При виконанні хімічних дослідів суворо дотримуйтесь вимог методики, яка описана в практикумі.
2. Виконувати можна лише ті досліди і спроби, які передбачені планом заняття.
3. Беручи речовину для досліду, треба уважно читати етикетку, а при найменшому сумніві наводити довідку або проводити перевірку.
4. Пробірку, в якій нагрівається рідина, слід тримати отвором вбік, а не до себе чи до сусіда. Рідина внаслідок перегрівання нерідко викидається з пробірки. Для попередження цього треба прогрівати весь вміст пробірки.
5. Будь який прилад перед дослідом повинен бути ретельно оглянутий і перевірений. Неприпустимо проведення дослідів, під час яких виділяється газ, або відбувається нагрівання в герметично закритому посуді.
6. Не нагрівати плоскодонних колб та іншого плоскодонного посуду на відкритому вогні, необхідно підкладати азбестові сітки або просто лист азбесту.
7. При виконанні особливо небезпечних дослідів користуйтеся засобами індивідуального захисту (гумові рукавички, окуляри, тощо).
8. Подрібнення їдких лугів, натронного вапна, йоду, солей двохромової кислоти, солей аніліну та інших речовин, що дають отруйний газ або пил, а також усі маніпуляції з отруйними газами і парами проробляти у витяжній шафі (або одягати протигаз).
9. При змішуванні речовин, що супроводжується виділенням тепла, користуватися тонкостінним або фарфоровим посудом, так як товстостінний хімічний посуд при нагріванні може тріснути.
10. Не запалювати водень та інші горючі гази без попередньої їх перевірки на чистоту в пробірці.
11. Слідкувати, щоб у лабораторії не було витікання газу. При виявленні запаху газу:
 - а) потушити всі пальники;
 - б) не включати і не виключати електричний струм;
 - в) закрити двері;
 - г) відкрити вікна чи квартирки;
 - д) перевірити, чи відкритий де-небудь газовий пальник, чи немає отвору в гумовій трубці чи газопроводі, зупинити витікання газу;
 - е) провітрити приміщення до повного зникнення запаху газу.
12. Користуючись газовим пальником слідкувати, щоб полум'я не проскакувало всередину пальника. Якщо таке трапилось, треба закрити кран і дати пальнику повністю охолонути, лише після цього знову запалити його.
13. При всіх дослідах, які можуть супроводжуватися вибухом, розбризуванням чи розкиданням речовини, працювати особливо уважно, дотримуючись всіх мір безпеки:
 - а) одягати захисні окуляри;
 - б) в особливо небезпечних випадках демонструвати дослід за товстим склом.

14. При роботі з натрієм та калієм:

- а) одягати захисні окуляри;
- б) різати на сухому папері;
- в) остерігатися води, тримати пінцетом чи щипцями (у випадку необхідності можна брати сухими руками, змоченими гасом);
- г) повністю зрізати кірку і уважно видаляти всі включення, що не мають металевого блиску;
- д) обрізки одразу зібрати в банку з гасом.

15. При роботі з масляними і парафіновими банями оберігатися води. Невелика кількість води при нагріванні під шаром масла перегрівається, і відбувається вибух.

16. Треба бути надзвичайно обережними при роботі з горючими речовинами і рідинами, які легко займаються (сірковуглець, етери, бензин, вуглеводні, тощо):

- а) не тримати на столі великої кількості (не більше 200 мл) горючих рідин;
- б) не розливати горючі рідини;
- в) не тримати їх біля вогню;
- г) не виливати в раковину;
- д) не гріти на відкритому вогні і у відкритому посуді, а тільки на водяній бані, користуючись зворотним холодильником.

Вимоги безпеки після закінчення роботи

1. Погасити газовий пальник, спочатку закрутивши гвинт на пальнику, а потім перекривши кран на робочому столі.
2. Відключити електроприлади, що використовувалися під час роботи.
3. Привести до порядку робоче місце: вимити посуд (пробірки, колби, стакани, чашки, тощо), перекрыти воду, витерти стіл.
4. Перевіривши, чи закриті всі банки з реактивами, поставити їх на місце.

Вимоги безпеки в екстремальних ситуаціях

1. У лабораторії повинні знаходитись медичні засоби на випадок опіків, порізів. При деяких дослідах повинна бути заздалегідь приготовлена протиотрута. Якщо будь-який реактив потрапить на шкіру, то перш за все, потрібно змити реактив водою, а вже потім використовувати нейтралізуючі речовини. Особливо важливо швидко промити очі, якщо до них потрапив будь-який реактив. Можна промити очі під краном, а ще краще із звичайної промивалки з приєднаним наконечником.
2. Для нейтралізації кислот і лугів, що потрапили на тіло чи одяг, слід використовувати розчини соди, амоніаку, оцтової кислоти, борної кислоти.
3. У всіх випадках поранення – глибокого порізу, отруєння, серйозних опіків, тощо необхідно терміново звернутися до лікаря, але насамперед треба допомогти потерпілому, використовуючи всі засоби індивідуальної першої допомоги.
4. При отруєнні газами треба швидко і щільно зачинити дверці витяжної шафи, в якій проводився дослід, припинити дослід, перекрыти крани газових пальників, відкрити вікна і двері. Потерпілого швидко винести на повітря,

розстебнути одяг, зняти пояс, облили груди, голову і обличчя холодною водою, піднести до носа потерпілого хустину чи вату, змочену нашатирним спиртом. Коли потерпілий опритомніє, дати йому міцного чаю. При неглибокому отруєнні хлором чи бромом необхідно дати понюхати суміш етилового спирту з нашатирним спиртом.

5. При отруєнні лугами (каустичною содою, нашатирним спиртом, поташем і т.д.) дати випити молока або соку лимона. Не давати блювотних засобів.
6. При отруєнні кислотами потерпілому давати пити воду з льодом, тертою крейдою, золою, 1% розчином питної соди, борошно з водою. Не давати блювотних засобів і не промивати шлунок.
7. При отруєнні скипидаром і вуглеводнями потерпілому слід промити шлунок, викликати блювоту, дати понюхати нашатирний спирт, винести його на свіже повітря. У разі необхідності зробити штучне дихання.
8. У випадку пожежі використовувати протипожежні засоби, які є в лабораторії.
9. У випадку, коли спалахне горюча рідина (при розтріскуванні посуду) спокійно, без паніки:
 - а) потушити пальник;
 - б) відставити посуд з вогненебезпечними речовинами;
 - в) прикрити полум'я рушником;
 - г) якщо не потухне, то засипати його піском;
 - д) якщо не потухне, то використати вогнегасник;
 - е) якщо не потухне – викликати пожежну службу.
10. Якщо загориться одяг:
 - а) не бігти;
 - б) тушити полум'я, обгорнувши тіло ковдрою, пальто і т.п.
11. Фосфор та лужні метали, які загорілися, тушити піском.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

ТЕМА: ОДЕРЖАННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

Колоїдні розчини можуть бути одержані двома протилежними методами: а) роздробленням, або диспергуванням крупних часточок на дрібні; б) шляхом агрегації молекул або йонів в крупніші часточки.

Методи отримання колоїдів, засновані на роздробленні, одержали назву методів диспергування. Методи, пов'язані з агрегацією молекул або йонів в крупніші частинки називаються конденсаційними.

Важлива умова для одержання стійкої колоїдної системи – це присутність речовин, які, адсорбуючись на поверхні колоїдних часточок, створювали б достатньо інтенсивну взаємодію між поверхнею частинок і навколишнім середовищем. Речовини, що зумовлюють стійкість колоїдних розчинів, називаються стабілізаторами.

Одержання колоїдних розчинів (золів) шляхом диспергування здійснюється механічним подрібненням твердої речовини в ступці або за допомогою колоїдного млина у присутності стабілізатора, а також пептизацією. Пептизацією називається процес отримання золів із драглив або рихлих осадів при дії на них деяких речовин, здатних добре адсорбуватися на поверхні колоїдних часточок і таким чином надавати їм здатності переходу в золь. При пептизації відбувається не зміна ступеня дисперсності часточок, які утворювали гель або осад, а лише їх роз'єднання.

Пептизація поділяється на безпосередню і посередню залежно від того, що адсорбується на поверхні частинок перед їх розділенням: додана речовина (стабілізатор), або продукт його взаємодії з речовиною частинок.

Прикладом посередньої пептизації, коли йони, що адсорбуються на поверхні частинок, утворюються при хімічній реакції, що передуює власне пептизації, може служити отримання золю $Fe(OH)_3$ при дії розбавленої соляної кислоти на драглистий осад $Fe(OH)_3$. При цьому частина розташованих на поверхні молекул $Fe(OH)_3$ взаємодіє з HCl і утворює молекули $FeOCl$, які пептизують осад.

До методів конденсації відносяться наступні способи отримання колоїдних систем:

а) власне конденсація молекул речовини, яка випаровується, що з'єднуються в дрібні часточки;

б) така зміна середовища, при якій речовина з розчинної стає нерозчинною або малорозчинною (заміна розчинника);

в) хімічні реакції в розчині, що супроводжуються утворенням важкорозчинних речовин.

Проте у всіх цих випадках колоїдні системи утворюються лише тоді, коли дисперсна фаза володіє нікчемно малою розчинністю в дисперсійному середовищі. При недотриманні цієї умови можливе утворення молекулярних розчинів. Крім того, необхідно, щоб між часточками і середовищем існувала взаємодія, перешкоджаюча зв'язуванню часточок одна з одною.

ОДЕРЖАННЯ ЛЮФОБНИХ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОД КОНДЕНСАЦІЇ

ДОСЛІД 1. ОДЕРЖАННЯ ГІДРОЗОЛІВ СІРКИ ТА КАНІФОЛІ

Сірка і каніфоль при розчиненні в етиловому спирті утворюють істинні розчини. У воді сірка і каніфоль практично нерозчинні, тому додавання води до їх спиртових розчинів призводить до конденсації молекул в більш великі агрегати.

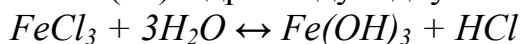
Реактиви та обладнання. Мірний циліндр на 100 мл; дві плоскодонні колби на 100 мл з пробками; 2-процентний розчин каніфолі в етиловому спирті; насичений розчин сірки в етиловому спирті; дистильована вода.

Хід роботи

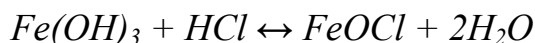
Насичений розчин сірки в абсолютному спирті вливають краплями при перемішуванні в дистильовану воду. Одержують молочно-білий опалесцюючий золь. 5–10 мл 2-процентного спиртового розчину каніфолі додають краплями при енергійному перемішуванні до 100 мл дистильованої води. Утворюється досить стійкий молочно-білий золь.

ДОСЛІД 2. ОДЕРЖАННЯ ЗОЛЮ $Fe(OH)_3$ ШЛЯХОМ ГІДРОЛІЗУ

Реакція одержання заліза (III) гідроксиду відбувається за схемою:

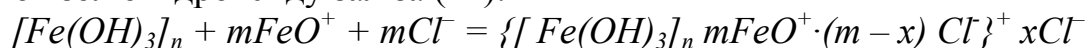


Поверхневі молекули агрегату $Fe(OH)_3$ вступають в хімічну взаємодію з HCl :



Молекули $FeOCl$ піддаються дисоціації, утворюючи йони $FeO^+ + Cl^-$.

Керуючись правилом С.М. Ліпатова, можна схематично зобразити будову частинок золю гідроксиду заліза (III):



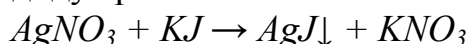
Реактиви та обладнання. Триніжок; азбестова сітка; газовий пальник; конічна колба на 150 мл; крапельна піпетка; 2-процентний розчин $FeCl_3$; дистильована вода.

Хід роботи

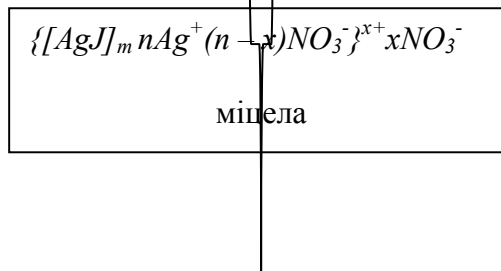
100 мл дистильованої води нагрівають до кипіння. Потім до киплячої води додають краплями 5 – 10 мл 2-процентного розчину хлориду заліза (III). Одержують колоїдний розчин гідроксиду заліза (III) інтенсивного червоно-коричневого кольору.

ДОСЛІД 3. ОДЕРЖАННЯ ЗОЛЮ ЙОДИДУ СРІБЛА (реакція подвійного обміну)

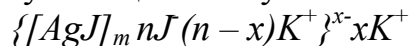
Реакція утворення йодиду срібла:



Заряд колоїду визначається тими йонами, які на початку досліді були в надлишку. При надлишку $AgNO_3$ ядро частинки, що складається з великої кількості AgI , адсорбує йони Ag^+ :



При надлишку KJ формула міцели набуває вигляду:



Реактиви та обладнання. Шість конічних колб на 100 мл; дві піпетки на 20 мл; дві бюретки на 25 мл з поділками в 0,1 мл; розчини: 0,05н KJ; 0,05н AgNO₃.

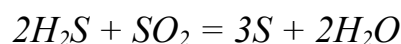
Хід роботи

У три конічні колби наливають піпеткою по 20 мл 0,05н розчину калій йодиду і потім, повільно, при сильному перемішуванні, додають із бюретки: в першу колбу – 16 мл, другу колбу – 18 мл і третю колбу – 20 мл 0,05н розчину AgNO₃.

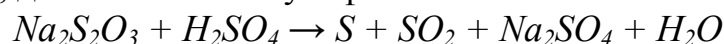
Повторюють попередній дослід з тією різницею, що на початку в колби відміряють по 20 мл розчину AgNO₃, а потім додають розчин калій йодиду, також – 16, 18 і 20 мл.

ДОСЛІД 4. ОДЕРЖАННЯ ГІДРОЗОЛЮ СІРКИ МЕТОДОМ ОКИСЛЕННЯ

При окисленні сірководню киснем повітря або сірчистим ангідридом сірка випадає в колоїдному стані:



Найкраще в практичному відношенні одержувати золь сірки із розчину тіосульфату натрію, діючи на нього сульфатною кислотою:



Реактиви та обладнання. Три стакани на 300 мл; крапельна воронка; водяна баня; газовий пальник; термометр; скляна вата; лід; концентрована H₂SO₄ (ρ = 1,84); насичений розчин чистого NaCl; кристалічний тіосульфат натрію Na₂S₂O₃·5H₂O.

Хід роботи

50 г кристалічного тіосульфату натрію розчиняють в 30 мл води. У стакан на 300 мл додають 38 мл концентрованої сульфатної кислоти. Стакан занурюють у мілко подрібнений лід, ретельно перемішують кислоту повільно додаючи при цьому до неї із крапельної воронки розчин тіосульфату натрію (**працювати під витяжною шафою!**). У результаті реакції утворюється густа маса блідо-жовтого кольору. До неї додають 100 мл води і нагрівають на киплячій водяній бані, зрідка помішуючи, протягом 30 – 60 хв.

Після охолодження одержаний молочно-білий золь сірки відфільтровують через скловату. Золь сірки містить велику кількість електролітів, головним

чином сульфатної кислоти і сульфату натрію. Для видалення останніх золь відразу ж піддають повній коагуляції (осадженню) шляхом додавання до нього невеликої кількості насиченого розчину чистого натрію хлориду.

Одержаний осад після повного відстоювання відокремлюють від 156ад осадової рідини, віджимають між листами фільтрувального паперу і пептизують у дистильованій воді. Частину золю, що не розчинилася, відділяють зливанням в інший стакан. Одержаний таким шляхом колоїдний розчин сірки володіє високим ступенем дисперсності.

МЕТОД ДИСПЕРГУВАННЯ

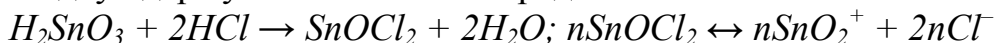
ДОСЛІД 5. ОДЕРЖАННЯ ЗОЛЮ ОЛОВ'ЯНОЇ КИСЛОТИ І АЛЮМІНІЙ ГІДРОКСИДУ ШЛЯХОМ ПЕПТИЗАЦІЇ ЛУГОМ АБО КИСЛОТОЮ

У водних розчинах хлорид олова гідролізується:

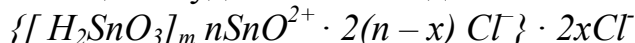


Осад H_2SnO_3 під впливом лугів або кислот (пептизаторів) здатен перетворюватися на колоїдний розчин. При додаванні NaOH до H_2SnO_3 утворюється станат натрію, останній в розчині дисоціює, утворюючи негативно заряджений іон SnO_3^- , який, адсорбуючись, надає агрегату (H_2SnO_3) негативний заряд – утворюються міцели, і осад перетворюється на золь.

Пептизація олов'яної кислоти може відбуватися і під дією кислот. В даному випадку одержують позитивно заряджений золь:



Загальна формула міцели буде мати вигляд:



Реактиви та обладнання. Два стакани на 300 мл; триніжок; азбестова сітка; шість пробірок у штативі; дві крапельні воронки для розчинів натрій гідроксиду і станум тетрахлориду; скляна паличка; газовий пальник; розчини: 1н SnCl_4 ; 1н NaOH ; 0,1н HCl ; 0,1н AgNO_3 ; 1-процентний AlCl_3 ; водний розчин амоніаку.

Хід роботи

Одержання золю олов'яної кислоти. До 200 мл киплячої води додають краплями розчин SnCl_4 , утворюється осад. Його промивають декантацією гарячою дистильованою водою до зникнення реакції на йони Cl^- , яку перевіряють дією розчину нітрату срібла. До промитого осаду додають декілька крапель NaOH або HCl , розбавляють водою і ретельно перемішують; утворюється золь олов'яної кислоти.

Одержання золю алюміній гідроксиду. Для одержання золю алюміній гідроксиду до 1-процентного розчину AlCl_3 додають розчин NH_4OH . Одержаний осад промивають дистильованою водою спочатку декантацією, а потім на фільтрі. В кінці промивання, коли осад стане дуже в'язким і фільтрування уповільнюється, його переносять у великий чистий стакан, додають туди 400 – 500 мл дистильованої води і нагрівають до кипіння. Час від часу додають в киплячу рідину по декілька крапель 0,1н розчину хлороводневої кислоти. Через декілька годин (2 – 3) весь осад пептизується і перетворюється на колоїдний розчин.

ОДЕРЖАННЯ ГІДРОФІЛЬНИХ ЗОЛІВ ТА ДЕЯКІ ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Ліофільні золі одержують шляхом розчинення високомолекулярних речовин у відповідних розчинниках: білків у воді, каучуку в бензолі, целюлози в ефірі і т.д. З цих речовин найбільше біологічне значення мають водорозчинні (гідрофільні) золі білків, крохмалю, глікогену та інші.

Ліофільні золі, являючись розчинами високомолекулярних сполук, володіють значно більшою стійкістю в порівнянні з ліофобними золями. Через це їх можна добувати в порівняно високих концентраціях і, отже, вони володіють великою в'язкістю і осмотичним тиском.

Підвищення концентрації ліофільних розчинів приводить до їх переходу в гелі. Останні володіють властивістю оборотності.

ДОСЛІД 6. ОДЕРЖАННЯ ЗОЛІВ КРОХМАЛЮ, ЖЕЛАТИНИ, ЯЄЧНОГО АЛЬБУМІНУ, КАЗЕЇНУ

Реактиви та обладнання. Ступка з товкачем; фарфорова чашка; піщана баня; технічні терези; мірні колби на 100 і 150 мл; два стакани на 100 мл; бюретка на 50 мл; крохмаль; харчовий желатин (листочки), казеїн у порошку; куряче яйце або альбумін у порошку, 0,1н розчин CH_3COONa ; золь берлінської блакиті – $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$; насичений розчин $Al_2(SO_4)_3$.

Хід роботи

Золь крохмалю. 0,5 г крохмалю ретельно розтирають у фарфоровій ступці, переносять у фарфорову чашку і перемішують з 10 мл дистильованої води, після чого додають ще 90 мл води. Потім при постійному перемішуванні доводять отриману суміш крохмалю у воді до кипіння. Після декількох скипань утворюється 0,5-процентний опалесціючий золь крохмалю.

Золь желатини. 0,5 г розрізаних на шматочки листів желатини вносять у стакан на 200 мл, заливають 50 мл дистильованої води і залишають на 6 – 8 год. для набухання. Після набухання додають у стакан ще 50 мл води і нагрівають на водяній бані при температурі 40–50°C до повного розчинення набряклої желатини. До отриманого золю желатини додають декілька крапель формальдегіду (для консервації).

Золь яєчного альбуміну. У мірну колбу на 100 мл вносять 10 г заздалегідь розтертого в ступці яєчного альбуміну (порошку) або білок курячого яйця. Заливають білок 40 – 50 мл холодної дистильованої води і збовтують до повного розчинення. Потім доливають в колбу води до мітки. Утворюється золь білка.

Золь казеїну. У мірну колбу на 50 мл наливають 5 мл 0,1н. розчину ацетату натрію, 10 мл води і додають 0,2 г порошку казеїну. Потім нагрівають до 40 – 50°C, весь час перемішуючи, і доводять казеїн до розчинення. Охолоджують розчин, доливають у колбу дистильованої води до мітки. Одержують злегка опалесціючий розчин казеїну.

ДОСЛІД 7. СТІЙКІСТЬ ГІДРОФІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ДО НАГРІВАННЯ ТА ЕЛЕКТРОЛІТІВ

У чотири пробірки наливають по 5 мл розчинів гідрофільних золів, одержаних у попередньому досліді. Нагрівають вміст пробірок до кипіння. Відмічають, який з досліджуваних золів є стійким до нагрівання.

В одну пробірку наливають 5 мл золю берлінської блакиті. В чотири інші пробірки наливають по 5 мл гідрофільних золів: крохмалю, желатини, яєчного альбуміну та казеїну. До вмісту кожної з п'яти пробірок по краплям з бюретки додають насичений розчин сульфату амонію до коагуляції колоїдного розчину. Відмічають кількість електроліту, необхідну для коагуляції кожного золю. Результати заносять у таблицю:

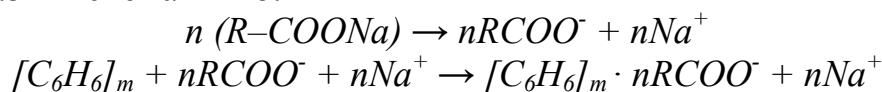
Золь	Стійкість до нагрівання	Кількість мл $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, що викликають коагуляцію золю
Берлінська блакить		
Желатина		
Крохмаль		
Яєчний альбумін		
Казеїн		

ОДЕРЖАННЯ ЕМУЛЬСІЙ ДОСЛІД 8. ОДЕРЖАННЯ ЕМУЛЬСІЙ БЕНЗОЛУ У ВОДІ ТА СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ У ВОДІ

При перемішуванні бензолу з водою утворюється емульсія, яка швидко розшаровується. Для надання стійкості емульсії струшування необхідно проводити у присутності емульгатора, в даному випадку – мила. Стабілізуюча дія мила при утворенні емульсії обумовлюється будовою адсорбційних шарів на межі двох фаз. Молекули електрично полярних сполук (яким є мило) розташовуються в прикордонному шарі в суворо певному порядку. Електрично полярна (несуча заряд) частина молекули завжди обернена до води. Молекули мила мають ясно виражений полярний характер, їх будову можна зобразити формулою $R\text{-COONa}$, в якій R – вуглеводневий радикал. Полярність молекулам мила додає група -COONa , яка має здатність до електролітичної дисоціації: утворюються іони RCOO^- і Na^+ .

При перемішуванні бензолу з водою молекули мила адсорбуються на поверхні крапель і орієнтуються групами -COONa до води.

Від групи -COONa відокремлюється іон Na^+ , і крапля стає зарядженою, що і обумовлює стабільність емульсії. Будову частинки емульсії бензолу у воді можна зобразити схематично:



Аналогічною схемою можна пояснити утворення стійкої емульсії олії у воді за присутності бури.

Реактиви і обладнання. Колба на 100 мл; мірний циліндр з притертою пробкою на 100 мл; градуйована піпетка на 5 мл; C_6H_6 ; соняшникова олія; 2-процентний спиртовий розчин мила; кристалічна бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Хід роботи

Одержання емульсії бензолу у воді. В циліндр з пробкою наливають близько 50 мл води і додають 10 мл бензолу. Енергійно перемішують. Дають постояти. Емульсія не утворюється – швидко настає розшарування рідини. Після цього додають 10 мл 2-процентного розчину мила і знову енергійно перемішують. Утворюється емульсія бензолу.

Одержання емульсії соняшникової олії у воді. Відважують 4 – 5 г бури і розчиняють її при нагріванні в 95 мл дистильованої води. Отриманий розчин наливають в мірний циліндр з притертою пробкою, додають 2 – 3 мл соняшникової олії і ретельно перемішують. Утворюється стійка емульсія.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

ТЕМА: КОАГУЛЯЦІЯ

Відмінною рисою колоїдних систем є їх нестійкість, що веде у багатьох випадках до виділення осадів при додаванні незначних кількостей електролітів. При цьому осади зберігають хімічний склад дисперсної фази.

Причиною нестійкості золів може бути непостійність їх дисперсності.

Проф. Н.П. Песков запровадив у науку про колоїдні системи поняття агрегативної та молекулярно-кінетичної стійкості. Агрегативна стійкість залежить від здатності системи в тій чи іншій мірі зберігати ступінь дисперсності її міцел, кінетична стійкість залежить від здатності диспергованих частинок, не змінюючи ступеня своєї дисперсності, протидіяти впливу сили тяжіння або відцентрової сили, прагнучих викликати виділення міцел із золю. Агрегативна стійкість пояснюється, з одного боку, наявністю у колоїдних часточок однойменних зарядів, що заважає їм з'єднуватися в крупніші агрегати. З іншого – агрегативну стійкість колоїдних систем можна пояснити тим, що навколо колоїдних частинок можуть утворюватися тісно пов'язані з ними сольватні оболонки з молекул розчинника.

Перехід колоїдів в істинний розчин викликається збільшенням дисперсності, тоді як протилежний процес йде за рахунок злипання міцел, ведучого до збільшення розміру колоїдних часточок. Останнє явище називається коагуляцією.

Частинки спочатку стають видимими в мікроскоп, а потім, у міру зростання, вони робляться настільки великими, що випадають в осад. Зовні коагуляція часто супроводжується появою каламутності, зміною забарвлення колоїдних розчинів і, нарешті, утворенням осаду.

Явище випадання дисперсної фази в осад під дією сили тяжіння називається седиментацією (осіданням).

Коагуляція може наступити при дії на колоїдну систему таких різних за своєю природою чинників, як то тривалий діаліз (очищення золів), додавання розчинів електролітів, додавання неелектролітів, механічна дія (розмішування або струшування), сильне охолодження або нагрівання, пропускання електричного струму і, нарешті, дія променистої енергії.

Іноді коагуляція може наступити в результат «старіння» або хімічних змін, що відбуваються в золі.

Коагуляція ліофобних золів викликається розчинами всіх електролітів. Коагулюючою частиною електроліту може бути один з його іонів. Явна коагуляція настає, коли концентрація електроліту починає перевищувати мінімальну величину, звану порогом коагуляції.

Коагулююча дія визначається валентністю того іона, який має заряд, протилежний по знаку заряду колоїдної частинки. З підвищенням заряду коагулюючого іона коагулююча дія даного електроліту підвищується. Це положення відоме під назвою правила значності.

У всіх випадках причиною коагуляції буває зменшення зв'язку міцел із оточуючим їх дисперсійним середовищем.

ДОСЛІД 1. ВИЗНАЧЕННЯ ПОРОГУ КОАГУЛЯЦІЇ ЗОЛЮ ГІДРОКСИДУ ЗАЛІЗА (III)

Мінімальна концентрація електроліту, що викликає явну коагуляцію, називається порогом коагуляції ліофобних золів. Поріг коагуляції виражається в мілімолях на літр (ммоль/л) електроліту. Поріг коагуляції залежить як від природи електроліту, так і від валентності коагулюючого йона. Поріг коагуляції обчислюють за формулою:

$$C_{\text{пор.}} = 1000 \cdot C \times V$$

де C – молярна концентрація електроліту; V — якнайменше число мілілітрів розчину електроліту, достатнє для коагуляції золю.

Якщо, наприклад, для коагуляції золю гідроксиду заліза (III) 0,001н розчином K_2SO_4 пішло 2 мл електроліту, то поріг коагуляції буде рівний:

$$C_{\text{пор.}} = 1000 \cdot 0,001 \cdot 2 = 2 \text{ (ммоль/л)}$$

Реактиви та обладнання. Дванадцять пробірок; 1н розчин KCl ; 0,01н розчин K_2SO_4 ; 0,001н розчин $K_3[Fe(CN)_6]$; золь гідроксиду заліза (III) $Fe(OH)_3$.

Хід роботи

У дванадцять чистих пробірок наливають по 5 мл золю гідроксиду заліза, додають вказану в таблиці кількість дистильованої води і розчину електроліту. Потім вміст пробірок добре перемішують і через 1 год. відзначають, в яких пробірках спостерігається явна коагуляція (помутніння) і седиментація.

	№ пробірки			
	1	2	3	4
Золь гідроксиду заліза (III), мл	5	5	5	5
Дистильована вода, мл	4,5	4	3	1
Розчин електроліту, мл	0,5	1	2	4
Коагуляція через 1 год.				

У випадку, якщо в жодній з пробірок не відбудеться коагуляція, то повторюють дослід з більш концентрованими розчинами електролітів (у 2 – 5 разів). Обчислюють поріг коагуляції для кожного електроліту і записують результати в таблицю.

Електроліт	Коагулюючий йон	Поріг коагуляції

--	--	--

ДОСЛІД 2. ВЗАЄМНА КОАГУЛЯЦІЯ ДВОХ КОЛОЇДІВ

При зливанні двох золів з протилежно зарядженими частинками повна коагуляція настає тоді, коли загальне число зарядів частинок одного колоїду нейтралізує загальне число протилежних частинок іншого колоїду.

При інших співвідношеннях частинка нестиме знак заряду тих колоїдних частинок, які будуть в надлишку.

Реактиви та обладнання. Штатив з одинадцятьма пробірками; дві бюретки на 25 мл з поділками в 0,1 мл; восковий олівець для скла; золі AgJ з позитивно і негативно зарядженими частинками; гідрозоль $Fe(OH)_3$.

Хід роботи

Взаємна коагуляція золів йодиду срібла. Готують одинадцять сухих пробірок і наливають в кожну з них колоїдний розчин йодиду срібла з негативно зарядженими частинками; в першу пробірку наливають 1 мл, в другу – 2 мл і т.д., тобто в кожну наступну пробірку на 1 мл більше, ніж в попередню. У десятю пробірку наливають 10 мл розчину, а одинадцяту залишають порожньою. Потім додають у всі пробірки колоїдний розчин йодиду срібла, частинки якого були заряджені позитивно, в такій кількості, щоб загальний об'єм рідини в кожній пробірці дорівнював 10 мл; в одинадцяту пробірку наливають 10 мл цього золю.

Таким чином, десята і одинадцята пробірки є контрольними, а в інших спостерігають процес коагуляції. Після додавання протилежно зарядженого золю вміст пробірки ретельно перемішують. Результати записують.

	№ пробірки										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Золь з негативно зарядженими частинками, мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	0
Золь з позитивно зарядженими частинками, мл											
Заряд частинок після змішування	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	10

Цифри по вертикалях означають вміст в кожній пробірці того і іншого розчину (ц мл). Потім в складеній таблиці цифри, що відносяться до пробірок, в яких швидко відбулося осадження дисперсної фази, виділяють рамкою. Відзначають знаком плюс (+) і мінус (–) колоїдні розчини з позитивно і негативно зарядженими частинками.

ДОСЛІД 3. ОЧИСТКА ВОДИ КОАГУЛЯЦІЄЮ

Реактиви та обладнання. Колба літрова; шість пробірок; золь гідроокису заліза (III); глина. Готують забруднену воду, для чого в літрі водопровідної води збовтують 0,1 г глини.

Хід роботи

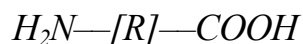
У шість пробірок наливають по 10 мл одержаної каламутної води і різні кількості золю гідроокису заліза (III) в кількостях, вказаних в таблиці. У таблицю вносять результати спостережень через певні проміжки часу.

№ пробірок	Кількість крапель гідроокису заліза (III)	Результати спостережень через проміжок часу		
		30 хв.	1 год.	1 год.30 хв.
1	0			
2	1			
3	2			
4	4			
5	8			
6	16			

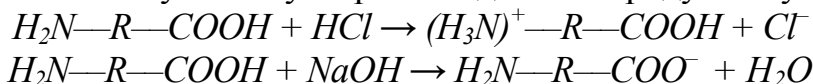
ДОСЛІД 4. КОАГУЛЯЦІЯ ЖЕЛАТИНИ ШЛЯХОМ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЇЇ СПИРТОМ В ІЗОЕЛЕКТРИЧНІЙ ТОЧЦІ

Відсутність заряду у дисперсній фазі відповідає ізоелектричному стану. У ізоелектричному стані білки володіють найменшою стійкістю, найменшою в'язкістю, мінімальним осмотичним тиском, найменшою здібністю до набухання. Ізоелектричному стану желатини відповідає рН = 4,7.

Молекули білкових речовин, у тому числі і молекули желатини, настільки великі, що в розчині володіють колоїдними властивостями; у розчинах ці молекули здатні дисоціювати на йони. Так, будова колоїдної частинки білка може бути представлена формулою:



Унаслідок різноманітності білкових речовин і складності їх складу в приведеній формулі вказано лише наявність аміно- і карбоксильних груп, але не позначені ні число цих груп, ні склад радикала R-, ні його величина. Наявність в молекулі груп $-NH_2$ і $-COOH$ надає білкам амфотерного характеру – здатності реагувати з кислотами і лугами з утворенням двоякого роду сполук.



Таким чином, при надлишку водневих іонів переважає позитивно заряджений, в лужному ж середовищі негативно заряджений білок.

Реактиви та обладнання. Дерев'яний штатив із дев'ятьма пробірками на 25 мл; чотири бюретки на 25 мл з поділками в 0,1 мл, дві піпетки на 2 мл; восковий олівець для скла; безводний етиловий спирт; розчини: 0,1н ацетату натрію; 1,0н і 0,1н оцтової кислоти; 1-процентної желатини.

Хід роботи

Готують дев'ять чистих сухих пробірок місткістю 25 мл, встановлених в ряд у дерев'яному штативі. Пробірки слід пронумерувати.

Розчини оцтової кислоти і дистильовану воду для отримання потрібних сумішей доливають з окремих для кожної рідини бюретонок. Склад сумішей, що готуються, вказаний в таблиці.

Склад суміші	№ пробірок								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,1н CH_3COONa , мл	2	2	2	2	2	2	2	2	2
0,1н CH_3COOH , мл	0,12	0,25	0,5	1	2	4	–	–	–

<i>1,0н СНЗСООН, мл</i>	–	–	–	–	–	–	0,8	1,6	3,2
<i>Вода, мл</i>	3,88	3,75	3,5	3	2	–	3,2	2,4	0,8
<i>1%-ний розчин желатини</i>	2	2	2	2	2	2	2	2	2
<i>pH суміші</i>	6	5,6	5,3	5	4,7	4,1	4,1	3,8	3,5

Розчини ацетату натрію і желатини відміряють піпетками. Приготовані відповідно до таблиці суміші мають рівні об'єми (8 мл); отже, концентрація желатини у всіх пробірках одна і та ж. При помішуванні доливають з бюретки етиловий спирт (по можливості безводний) спочатку в пробірку № 5 (що містить желатину в ізоелектричному стані при рН = 4,7) до початку легкого помутніння. Потім точно такі ж кількості її додають у всі інші пробірки (при помішуванні або збовтуванні). Результати можна спостерігати через півгодини-годину, коли помітно посиляться помутніння в пробірці № 5 і почнеться помутніння в сусідніх з нею пробірках. З часом утворюються пластівці.

Цей дослід ілюструє теорію стійкості гідрофільних колоїдів. Стійкість останніх залежить від двох чинників – заряду і гідратації. У даному досліді в ізоелектричній точці колоїд позбавлений заряду; отже, його стійкість обумовлюється тільки наявністю гідратованих частинок. Якщо до такого колоїду додати водовідбираючу речовину, наприклад етиловий спирт, то відбувається дегідратація і колоїд, позбавлений останнього чинника стійкості, випадає в осад (пробірка № 5).

Колоїд, що знаходиться в стані, близькому до ізоелектричного, ще володіє деякою стійкістю після дегідратації, але через деякий час під впливом електролітів, що знаходяться в розчині, випадає в осад (пробірки № 3, 4, 6 і 7). Там же, де колоїдні частинки мають достатньо великий заряд, спирт, незважаючи на його дегідратуючу дію, не може викликати коагуляцію (пробірки № 1 і 9)

ДОСЛІД 5. ЗАХИСНА ДІЯ ЖЕЛАТИНИ ПРИ КОАГУЛЯЦІЇ ГІДРОФОБНИХ ЗОЛІВ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ

Іноді додавання незначної кількості ліофільного золю (наприклад, желатини) до ліофобного (наприклад, As_2S_3) значно збільшує стійкість ліофобного колоїду по відношенню до електролітів. Такого роду стабілізація колоїдів називається захисною. Захисна дія ліофільних колоїдів пояснюється їх здатністю адсорбуватися на поверхні частинок ліофобного колоїду.

Для захисту необхідна дуже незначна і строго певна кількість ліофільного колоїду, достатня для покриття поверхні ліофобних часточок. Подальше додавання ліофільного колоїду впливає на стійкість системи.

Колоїд, що адсорбував на собі частинки ліофільного колоїду (захищений ними), приймає всі його властивості. Захисна дія ліофільних колоїдів залежить від їх індивідуальних властивостей і неоднакова у різних представників цього класу.

Механізм захисної дії желатини можна уявити таким чином. Частинки желатини, оточені рідинними оболонками, адсорбуються на поверхні гідрофобних часточок. Якщо поверхнею колоїдної часточки As_2S_3 буде адсорбована достатня кількість частинок желатини, то рідинні оболонки останніх, зливаючись одна з

одною, утворюють на поверхні часточки гідрофобного колоїду рідинну оболонку, надаючи йому всі властивості гідрофільного колоїду.

Залежно від величини частинки гідрофільного і гідрофобного золю, а також від кількісного співвідношення тих і інших в одиниці об'єму розчину можуть бути самі різні поєднання взаємного розташування частинок. Від характеру розташування залежить і сила захисної дії гідрофільного золю.

Найбільша захисна здатність виявляється в тому випадку, якщо заряди часточок обох колоїдів однойменні. У кислому середовищі при $\text{pH} = 4,7$ желатина заряджена позитивно; тому при адсорбції її на поверхні негативно зарядженої частинки As_2S_3 загальний заряд дисперсної фази в колоїдному розчині знижуватиметься. Навпаки, в лужному середовищі желатина набуває негативного заряду. В цьому випадку адсорбція часточками As_2S_3 негативно заряджених частинок желатини підвищує стабільність золю не тільки внаслідок захисної дії желатини, але також у результаті підвищення негативного заряду дисперсної фази. Зрозуміло, що кількість желатини як захисного колоїду за інших рівних умов в останньому випадку повинно бути менше, ніж в першому.

Мірою захисної дії різних гідрофільних колоїдів по відношенню до золів золота вважають так зване золоте число.

Золотим числом називають кількість захисного колоїду, виражену в міліграмах сухої маси, якої достатньо, щоб захистити 10 мл 0,006-процентного золю золота (одержаного відновленням формальдегідом) від зміни забарвлення при додаванні до нього 1 мл 10-процентного розчину хлориду натрію. Золь золота повинен бути яскраво-червоного кольору, що відповідає розміру часточок золота в межах 20 – 35 мкм.

Захисна дія ліофільного колоїду залежить від природи «захищаючої» речовини, ступеня дисперсності колоїду, присутності домішок, pH середовища, знаку заряду частинок того і іншого колоїду, що «захищається», і т.д. По аналогії із золотим числом можна визначити захисну дію желатини для золя As_2S_3 , тобто кількість желатини, що запобігає коагуляції 10 мл приготованого в даному досліді золю As_2S_3 при додаванні 1 мл 10-процентного розчину NaCl .

Реактиви та обладнання. Дерев'яний штатив із дев'ятьма пробірками; мікробюретка; восковий олівець для скла; золь As_2S_3 ; розчини 0,5-процентної желатини, 10-процентного NaCl .

Хід роботи

0,05, 0,1 і 1 мл розчину желатини, захисна дія якого повинна бути визначена, наливають в три пробірки, доводять об'єм рідини у перших двох пробірках водою до 1 мл, додають в кожену пробірку по 10 мл As_2S_3 , і ретельно збовтують.

Через 3 хв. до вмісту кожної пробірки додають по 1 мл 10-процентного розчину хлориду натрію і вміст добре збовтують. Унаслідок того, що додавання желатини до As_2S_3 дещо змінює забарвлення колоїду, необхідно приготувати три контрольні пробірки з такою ж кількістю желатини, води і сірчистого миш'яку і додати в кожену з них по 1 мл води.

Припустимо, що коагуляція спостерігається в другій і в третій пробірках, тоді захисна дія повинна виражатися цифрами, лежачими між 0,1 і 1 мл

випробовуваного розчину. Для точнішого визначення потрібно повторити дослід з 0,2, 0,5 і 0,7 мл розчину желатини.

Припустимо, що коагуляція спостерігається у всіх трьох пробірках; отже, захисна дія виражається цифрами, що лежать між 0,7 і 1 мл. Тоді, змінюючи концентрацію розчину желатини в цих межах, повторюють визначення, як було вказано вище, до тих пір, поки не буде точно визначена захисна дія.

ДОСЛІД 6. КОАГУЛЯЦІЯ ГІДРОФІЛЬНИХ ЗОЛІВ

Гідрофільні золі стійкіші до дії електролітів, ніж гідрофобні. Якщо для коагуляції гідрофобного золю потрібна незначна кількість електроліту (близько декількох мілімолів на 1 л), то для коагуляції гідрофільного золю необхідно додавати вже декілька молів електроліту на 1 л. При цьому на поріг коагуляції впливає не один з іонів, як при коагуляції гідрофобних золів, а обидва іони.

Так, наприклад, для коагуляції яєчного білка потрібно 0,56 моль/л цитрату калію, 0,78 моль/л сульфату калію і 5,42 моль/л нітрату калію. Характерною особливістю тут є оборотність коагуляції. Випавший в осад гідрофільний золь при додаванні розчинника самочинно переходить в розчин.

Деякі гідрофільні золі білкового походження при нагріванні випадають в осад. Випавший в осад білок вже нерозчинний, і така коагуляція називається необоротною.

Реактиви та обладнання. Колба і воронка для відсмоктування; водоструминний насос; колба з дистильованою водою; термометр з шкалою до 100 град.; фільтрувальний папір; яєчний білок; кристалічний $(NH_4)_2SO_4$.

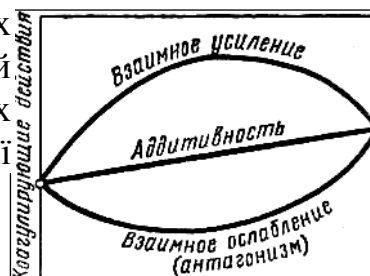
Хід роботи

Оборотна коагуляція яєчного білка. Білок, узятий з одного або двох яєць, розчиняють в 100 мл дистильованої води. На воронку Бюхнера (воронка для відсмоктування) кладуть паперовий фільтр, змочують його дистильованою водою, включають водоструминний насос і відсмоктують розчин білка. До 40—50 мл одержаного розчину додають невеликими порціями порошок сульфату амонію і збовтують для прискорення розчинення. При насиченні з розчину виділяється альбумін у вигляді пластівців або згустків. Відфільтрований осад альбуміну висушують фільтрувальним папером і переносять в чисту воду; при цьому альбумін знову розчиняється.

Необоротна коагуляція яєчного білка. Частину розчину альбуміну яєчного білка, що залишилася від попередньої роботи, нагрівають до кипіння, поволі підвищуючи температуру; при температурі приблизно 50-60°C у розчині з'являється біла каламуть, і при подальшому нагріванні утворюються пластівці. Осад і розчин, що знаходиться над ним, залишають охолоджуватися; одержаний осад у воді не розчиняється, оскільки в результаті нагрівання відбулися необоротні зміни в білку, звані денатурацією.

ДОСЛІД 7. КОАГУЛЯЦІЯ СУМІШЮ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Коагулююча здатність сумішей електролітів, з яких кожен викликає коагуляцію золю при визначеній концентрації, не завжди адитивна. У порівняно рідких випадках кожен електроліт діє відповідно до своєї



коагулюючої здатності і їх дія підсумовується, тобто спостерігається адитивність коагулюючої дії. Так, адитивність спостерігається для електролітів KCl і $NaCl$; наприклад, якщо поріг коагуляції для даного золю при коагулянті KCl рівний c_1 а при $NaCl$ — c_2 і якщо взято першого $1/3 c_1$, то другого потрібно $2/3 c_2$.

Частіше ж спостерігається зниження коагулюючої активності одного електроліту іншим. Подібну взаємодію називають антагонізмом іонів. Встановлено, що антагоністична дія іонів-коагулянтів спостерігається, коли беруться суміші однозарядних і двохзарядних іонів, двохзарядних і тризарядних і т. д., причому взаємне ослаблення коагулюючої дії тим більше, чим більше різниця у валентності іонів.

І, нарешті, коагулююча дія іонів може взаємно посилюватися. Тут один іон-коагулятор як би підвищує чутливість золю до коагуляції іншим іоном. Це явище називають взаємним посиленням. Всі три вказані випадки коагуляції сумішню електролітів схематично зображені на малюнку.

Механізм коагуляції, що викликається дією суміші електролітів, в достатній мірі ще не з'ясований.

Реактиви та обладнання. Три штативи з шістьма пробірками в кожному; стакан на 250 мл; колба; піпетки на 10 мл і 1—2 мл; восковий олівець для скла; розчини: 10н $NaCl$; 0,1н $MgCl_2$; 5н $NaCl$; 5н KCl .

Хід роботи

Для виконання описуваних нижче дослідів необхідно приготувати колоїдний розчин сірки. У 100 мл дистильованої води при кімнатній температурі пропускають приблизно на протязі 30 хв. сірчистий газ SO_2 . У одержаний розчин сірчистої кислоти пропускають сірководень H_2S , а потім водень до тих пір, поки не зникне запах сірчастого газу (близько 1 год.). Розчин залишають на 24 год., щоб дати осісти крупним частинкам, після чого його зливають з осаду. Перед вживанням розчин розбавляють водою 1 : 100.

Ставлять три штативи з шістьма пробірками в кожному і заповнюють їх реактивами, як вказано в таблиці. Пробірки слід пронумерувати.

Склад суміші	№ пробірки					
	1	2	3	4	5	6
1-й ряд пробірок (дія йонів Li^+)						
	0,24	0,32	0,42	0,56	0,75	1,00
	0,76	0,68	0,58	0,44	0,25	0,00
	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
2-й ряд пробірок (спільна дія йонів Mg^{2+})						
	0,10	0,12	0,14	0,17	0,20	0,24
	0,90	0,88	0,86	0,83	0,80	0,76
	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
3-й ряд пробірок (спільна дія йонів Li^+ і Mg^{2+})						
	0,40	0,48	0,58	0,70	0,84	1,00
	0,60	0,52	0,42	0,30	0,16	0,00

		10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
--	--	------	------	------	------	------	------

1. У пробірці третього ряду вливають 0,1н розчин хлориду магнію і золь сірки, до якого доданий 10н розчин хлориду літію в кількості, що становить 1/4 тієї, яка необхідна для коагуляції золю сірки. Наприклад, якщо в першому ряду коагуляція почалася в пробірці № 4, тобто при додаванні 0,56 мл 10 н. розчину $LiCl$, то беруть 0,14 мл розчину цієї солі і додають до 10,0 мл колоїдного розчину сірки, позначивши його $LiCl$ +золь сірки (як вказано в таблиці). Відзначають, при яких концентраціях починається коагуляція золю при дії іонів літію, іонів магнію і при сумісній дії тих і інших іонів.

2. У три ряди пробірок, поміщених в штатив, наливають золь сірки і розчини солей в наступному порядку: у перший ряд до розчину золю + вода додають розчин $NaCl$ у таких кількостях, які були узяті для $LiCl$ (див. попередній дослід); другий ряд пробірок заповнюють так само, як і перший, тільки замість розчину хлориду натрію беруть розчин хлориду калію (KCl); третій ряд заповнюють, як вказано нижче.

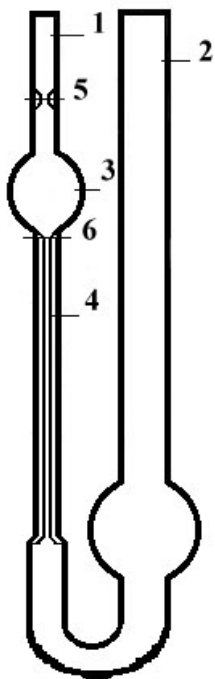
Склад суміші	№ пробірки					
	1	2	3	4	5	6
5н $NaCl$, мл	0,12	0,16	0,21	0,28	0,37	0,5
5н KCl , мл	0,12	0,16	0,21	0,28	0,37	0,5
Золь сірки, мл	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Вода, мл	0,76	0,68	0,58	0,44	0,26	0,00

Відзначають, при яких концентраціях починається коагуляція золю при роздільній дії іонів Na^+ і K^+ і при їх одночасному внесенні в колоїдний розчин.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

ТЕМА: В'ЯЗКІСТЬ

В'язкість рідини – наслідок внутрішнього тертя між окремими шарами рідини, що рухаються з різною швидкістю. При ламінарному русі рідини всі шари рухаються паралельно, в напрямку від стінки до центру, з швидкістю, що зростає від одного шару до іншого.



ДОСЛІД 1. ВИЗНАЧЕННЯ В'ЯЗКОСТІ ЗА ДОПОМОГОЮ КАПІЛЯРНОГО ВІСКОЗИМЕТРА

Реактиви і обладнання. Термостат; віскозиметр; секундомір або метроном; 1-процентний і 0,5-процентний золь желатини; золь гідроксиду заліза (III); розчини: 1н KJ і 1н K_2SO_4 .

Опис приладу. Приладом для вимірювання відносної в'язкості служить капілярний віскозиметр (мал. 2), який складається з двох з'єднаних між собою скляних трубок 1 і 2. Трубка 1 має розширення 3, яке переходить в капіляр 4; через трубку 2 досліджувана рідина протікає під впливом власної маси в трубку 1. Вище і нижче за розширення 3 на трубці 1 є мітки 5 і 6. Об'єм розширеної частини трубки за звичай дорівнює 3 – 4 мл.

Мал. 2. Капілярний віскозиметр: 1,2 – з'єднані між собою трубки; 3 – розширення; 4 – капілярна трубка; 5, 6 – мітки

Перед роботою віскозиметр необхідно

промити хромовою сумішшю і дистильованою водою, а потім просушити в сушильній шафі. Віскозиметр закріплюють вертикально в термостаті, в якому вода нагріта до певної температури, і наливають піпеткою декілька мілілітрів досліджуваної рідини в трубку 2. Коли рідина нагріється до бажаної температури, її засмоктують вгору по вузькій трубці точно до мітки 5. Час, необхідний для зниження рівня рідини від мітки 5 до мітки 6, вимірюють секундоміром. Потім рідину знову засмоктують вгору по вузькій трубці і повторюють визначення, роблячи це до тих пір, поки не одержать близькі значення. Так знаходять спочатку час витікання води по капіляру (при певній температурі), потім час витікання досліджуваної рідини.

Хід роботи

Склад	№ розчину			
	1	2	3	4
Золь желатини, мл	20	15	5	2
Вода, мл	0	5	15	18

Вимірювання в'язкості гідроксиду заліза (III) і желатини. При постійній температурі (18 – 20 °С) визначають вказаним вище методом відносну в'язкість ліофобних і ліофільних золів. Порівнюють отримані результати.

Вплив концентрації розчину на в'язкість. Готують з гарячого 1-процентного золю желатини наступні розчини:

Охолоджують виготовлені розчини до кімнатної температури. Вимірюють в'язкість отриманих розчинів. Викреслюють криву зміни в'язкості із зміною концентрації.

Вплив температури на в'язкість. Вимірюють в'язкість 0,5-процентного золю желатини при 0 °С, для чого віскозиметр з розчином желатини поміщають в суміш води і льоду; після того, як рідина у віскозиметрі прийме температуру води (хвилин через 20), проводять вимірювання. Потім визначають час витікання рідини, помістивши віскозиметр у воду при 20, 40 і 60 °С. Викреслюють криву зміни в'язкості залежно від температури.

Вплив солей на в'язкість. В три пробірки наливають по 5 мл 1-процентного золю желатини, потім в першу пробірку підливають 5 мл 1 н. розчину KJ , в другу – 5 мл 1 н. розчину K_2SO_4 , а в третю – 5 мл дистильованої води. Ретельно перемішують вміст всіх трьох пробірок і залишають приблизно на 1 год. Після цього визначають в'язкість.

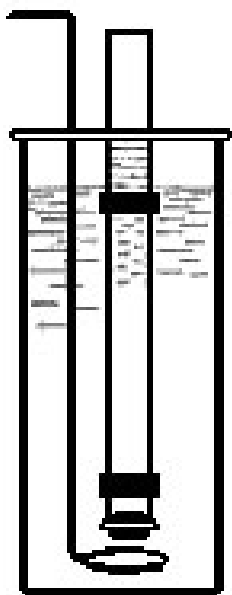
Отримані результати записують в таблицю і роблять висновки про вплив аніонів на в'язкість золю.

Форма запису спостережень

Розчин	В'язкість
1-процентний золь желатини	
1-процентний золь желатини + KJ	
1-процентний золь желатини + K_2SO_4	

ДОСЛІД 2. ВИМІРЮВАННЯ В'ЯЗКОСТІ МЕТОДОМ ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ПАДІННЯ КУЛЬКИ

Абсолютну і відносну в'язкість рідини можна визначати також за методом Стокса. Цей спосіб вимірювання в'язкості оснований на спостереженні за швидкістю, з якою кулька, яка виготовлена з матеріалу з відомою густиною, падає в рідині, в'язкість якої вимірюють. Кулька, яка падає у в'язкому середовищі, зустрічає на своєму шляху значний опір. Швидкість її падіння пропорційна силі тяжіння. Оскільки ця сила постійна, то і швидкість падіння кульки у в'язкій рідині після проходження невеликого шляху стає постійною. Стокс вивів формулу, згідно якої ця швидкість рівна:



Мал. 3. Прилад для визначення в'язкості за методом Стокса

звідки

де v – швидкість падіння кульки у в'язкій рідині; g – прискорення вільного падіння; D – густина кульки; d – густина рідини; η – коефіцієнт в'язкості рідини.

Даним методом можна вимірювати і відносну в'язкість рідини. Для цієї мети проводять послідовні досліди з двома рідинами, для однієї з яких відоме абсолютне значення η .

З формули Стокса випливає:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{D-d_1}{D-d_2} \times \frac{v_1}{v_2} = \frac{D-d_1}{D-d_2} \times \frac{t_1}{t_2}$$

де t_1 і t_2 – час падіння кульки в рівних по висоті стовпах рідини, в'язкість яких порівнюється.

Формула Стокса справедлива при повільному падінні кульки, що досягається вживанням кульок малих розмірів (зазвичай менше 1 мм).

Величина, обернена в'язкості ($\frac{1}{\eta}$), називається *текучістю рідини*.

Реактиви і обладнання. Скляна трубка завдовжки 35 – 40 см, діаметром 2 – 5 см; термостат; секундомір; масштабна лінійка; мікрометрична лінійка; металева кулька з відомою густиною; гліцерин; 1-процентний або 0,5-процентний золь желатини.

Опис приладу. Прилад для вимірювання в'язкості за методом Стокса (мал.3) складається з скляної трубки завдовжки 35 – 40 см, діаметром 2 – 5 см; нижній отвір щільно закритий гумовою пробкою. На трубці є дві кільцеві мітки. Трубку встановлюють вертикально у водяний термостат.

Для визначення в'язкості потрібно визначити швидкість падіння кульки в рідині. Кульку необхідно виготовляти з металу з відомою густиною, діаметр її визначають штангенциркулем. Кульку з лінійки опускають в трубку з рідиною, в'язкість якої вимірюють (трубка з рідиною перед цим повинна достатньо довго

знаходиться в термостаті, щоб прийняти його температуру).

У момент проходження кульки через верхню мітку трубки включають секундомір. У момент проходження кульки через нижню мітку секундомір зупиняють.

Знаючи відстані h і час t проходження кульки між мітками, обчислюють швидкість падіння кульки усередині рідини:

$$v_{см/сек} = \frac{h_{см}}{t_{сек}}$$

Досліди з кулькою повторюють не менше трьох разів.

Дані вимірювання і обчислення заносять в таблицю.

№ дослідів	Радіус кульки	Час руху кульки $t, сек$	$v = \frac{h}{t}$	η	Середнє значення η

Хід роботи

Вимірювання в'язкості золю желатини. При постійній температурі 18 – 20 °С визначають абсолютну і відносну в'язкість 0,2-процентного золю желатини. Отриманий результат порівнюють з вимірюванням в'язкості цього золю за допомогою капілярного віскозиметра.

Вплив температури на в'язкість гліцерину. Вимірюють в'язкість гліцерину при температурі 20, 40, 60 і 80 °С. Викреслюють криву зміни в'язкості залежно від температури.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

ТЕМА: ПІНИ

Дисперсні системи, в яких дисперсна фаза – газ, а дисперсійне середовище – рідина, називаються пінами.

Піна – це концентрована емульсія газу в рідині. Характерною властивістю пін є те, що бульбашки газу, пов'язані одна з одною відокремлюючими їх плівками, утворюють суцільну комірчасту масу. Ці пористі структури, як і емульсії, являються нестійкими. У пінах з бульбашками газу стикається порівняно велика поверхня рідини, а оскільки система прагне зменшити поверхню розділу рідина – повітря, то піна швидко руйнується.

Для добування стійкої піни (як і емульсії) необхідний третій компонент – стабілізатор, що зменшує поверхневу енергію. Такими речовинами є сапонін, фенол, мило, білок і ін. Вони адсорбуються на поверхні поділу газ – розчин, утворюючи шар орієнтованих молекул, який володіє значною механічною міцністю.

Відношення початкового об'єму піни до об'єму розчину піноутворювача, витраченого на утворення цієї піни, називається кратністю піни. Кратність піни

збільшується із збільшенням концентрації піноутворювача. Всі піни з часом руйнуються. Час існування бульбашки піни називається життям піни.

ДОСЛІД 1. ОДЕРЖАННЯ ПІНИ

Реактиви і обладнання. Мірний циліндр з притертою пробкою на 50—100 см³; стакан на 50 см³; кільце з платинового або мідного дроту діаметром 15—20 мм; рідке мило.

Хід роботи

У циліндр ємкістю 50-100 см³ наливають 10 мл води і 1 мл рідкого мила. Струшують цю суміш протягом 15-20 сек. Після припинення струшування включають секундомір, одночасно відзначаючи об'єм піни, що утворилася. Спостерігають зміну об'єму в часі.

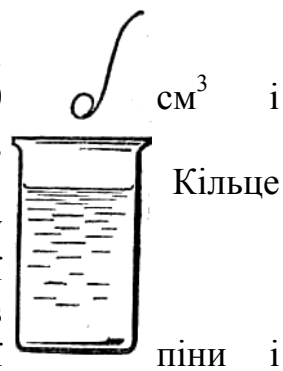
Потім повторюють цей дослід при розбавленні розчину в 2, 4, 8 разів. Одержані результати записують в таблицю і будують графіки:

- 1) залежність максимального об'єму піни, що утворилася, від концентрації піноутворювача;
- 2) зміна об'єму піни в часі.

Концентрація піноутворювача							
c ₁		c ₂ = c ₁ / 2		c ₃ = c ₁ / 4		c ₄ = c ₁ / 8	
Час, сек.	Об'єм піни V, см ³	Час, сек.	Об'єм піни V, см ³	Час, сек.	Об'єм піни V, см ³	Час, сек.	Об'єм піни V, см ³

ДОСЛІД 2. ЧАС ЖИТТЯ ПІНИ

Готують розчини, як у досліді 1. Досліджуваний розчин наливають у стаканчик на 50 см³ і перемішують. Потім в нього занурюють кільце, виготовлене із платинової або мідної дротинки. обережно виймають з рідини і по секундоміру відмічають час з моменту утворення плівки до її руйнування. Для кожного з приготованих розчинів проводять 20 – 30 відліків часу життя елементарної обчислюють середню величину.



Мал.4 Визначення стійкості піни за часом стійкості елементарної плівки

Результати дослідів наносять на графік, де на осі ординат відмічають час, а на осі абсцис – концентрацію розчину.

ЕНТАЛЬПІЯ (ΔH , кДж/моль)

Технологія модульно-рейтингового навчання при вивченні курсу колоїдної хімії

ПО
Т
стиму
об'єкт
індиві
взаєм
співте
ініціал
самов
рейтин
освіти

гермакімічні рівня

$aA_{(ж)} + bB_{(г)} = dD_{(р)} + Q_{гем}; \Delta H < 0$

$aA_{(ж)} + bB_{(г)} = dD_{(р)} - Q_{гем}; \Delta H > 0$

$p = 1,03 \cdot 10^5 \text{ Па}$
 $T = 298 \text{ К}$

$A_{(ж)} + B_{(г)} = AB_{(р)} \pm Q; \pm H$

прості $\Delta H = 0$ Івіль

$\Delta_r H^0_{гем} = \sum n_2 \Delta_r H^0_{гем(продук)} - \sum n_1 \Delta_r H^0_{гем(реагенти)}$



$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ΔG кДж/моль)

Якщо

ΔG

$> = <$

0 ! А проста $\Delta_r G^0_{гем} = 0$

, то реакція

\rightleftharpoons

$\Delta H > 0, \Delta H = T\Delta S$ 1. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ при будь-яких t
 $\Delta S < 0$ 2. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ при високих t
 3. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ при низьких t

$\Delta_r G^0 = \sum n_2 \Delta_r G^0_{гем(продук)} - \sum n_1 \Delta_r G^0_{гем(реагенти)}$

Е
Н
Е
Р
Г
І
Я

Г
І
Б
С
А

САМОЧИННО

Збільшення хаосу ($\Delta S > 0$)

1. $A \rightarrow A$! А проста $\Delta S \neq 0$

2. $2 AB_{(ж)} \rightarrow 2 A_{(ж)} + B_{(г)}$; $\Delta S > 0$

2 моль 3 моль

3. $\Delta_r S^0 = \sum n_2 S^0_{продук} - \sum n_1 S^0_{реагенти}$

ЕНТРОПІЯ (ΔS , Дж/моль К)

Становити 20-70% загальної суми балів.

4. Інформацію про розподіл балів та кількість модулів викладач зобов'язаний довести до відома студентів на початку вивчення навчальної дисципліни.
5. Студент, який навчається за індивідуальним навчальним планом, складає модульний контроль в терміни, передбачені індивідуальним планом.

3. Організація та проведення модульного контролю

1. Модульний контроль проводиться за навчальним матеріалом, віднесеним до відповідних модулів. Модульний контроль проводиться у *письмовій* формі. Письмова форма модульного контролю проводиться шляхом виконання контрольних завдань для перевірки фактичного матеріалу відповідних модулів та розв'язування задач. Для проведення модульного контролю лектор готує варіанти контрольних завдань. Завдання модульного контролю повинні бути однаковими або рівноважними. Структура завдання, система та критерії оцінювання результатів їх виконання встановлюються лектором.
2. Критерії оцінювання результатів виконання контрольних завдань доводяться до відома студентів перед проведенням модульного контролю.
3. При визначенні модульної оцінки враховуються результати поточного контролю з лабораторно-практичних, семінарських занять, колоквиумів, які відбулися в період між суміжними контрольними тижнями, а також результати захисту індивідуальних завдань та звітів з лабораторних робіт, передбачених навчальною програмою з конкретної дисципліни та самостійна аудиторна та позааудиторна робота студентів з даної дисципліни.
4. До модульних контролів студент допускається завжди.
5. Модульний контроль проводиться для студентів групи за розкладом. Тривалість письмової компоненти становить від однієї астрономічної до двох академічних годин.
6. Студент вважається таким, що *склав* модульний контроль, якщо він з'явився на контрольний захід та отримав контрольне завдання. Контрольні завдання видаються кожному студентові.
7. Виконання контрольних завдань здійснюється кожним студентом індивідуально, в час і місці, відведених для проведення контрольного заходу.
8. Студент може звернутися до викладача за роз'ясненням змісту завдання. При виконанні контрольного завдання студент може користуватися лише тим допоміжним матеріалом або засобами, які дозволені викладачем. Під час контрольної роботи студентам забороняється в будь-якій формі обмінюватися інформацією з іншими студентами або використовувати матеріали чи засоби, крім дозволених. Викладач зобов'язаний контролювати самостійність виконання студентом свого завдання та дотримання встановленого порядку

- проведення контрольного заходу.
9. При виявленні викладачем порушення студентом встановленого порядку проведення модульного контролю, викладач усуває цього студента від проведення контролю, не перевіряє його письмову відповідь, робить на ній відповідний запис та оцінює контроль **нулем балів**.
 10. Контрольне завдання студента, який не з'явився на контрольний захід, оцінюється нулем балів.
 - Результати перевірки письмових контрольних робіт доводяться до відома студентів не пізніше ніж за два робочі дні після дати проведення модульного контролю.
 - Студент, який не погоджується з отриманою оцінкою з письмового контрольного завдання, має право звернутися до лектора і отримати обґрунтоване пояснення. У випадку незгоди студента з рішенням лектора, він може звернутися з письмовою апеляцією до завідувача кафедри не пізніше, ніж на наступний робочий день після оголошення результатів перевірки цього завдання. Лектор з даної навчальної дисципліни та завідувач кафедри або визначений ним викладач зобов'язані розглянути апеляцію в присутності студента протягом двох робочих днів і прийняти остаточне рішення щодо оцінки контрольного завдання.
 - У результаті апеляції оцінка контрольної роботи студента не може бути зменшена, а тільки залишена без змін чи збільшена. Результат розгляду апеляції фіксується на тексті виконаного завдання і підтверджується підписами відповідних викладачів.
 - Якщо студент не звернувся з апеляцією у встановлений термін, то оцінка, виставлена викладачем при перевірці контрольного завдання, є *остаточною*.
 - Студент, який набрав менше 50% балів за виконану контрольну роботу, має право написати її повторно (інший варіант), але при цьому сума балів за написану модульну контрольну роботу зменшується на встановлену викладачем кількість балів.
 - Якщо студент не з'явився на перше написання контрольної роботи з поважної причини і має підтверджуючий документ, то штрафні бали не знімаються.
 - При складанні модульного контролю студент має право на складання семестрового екзамену з цього предмету лише перед комісією.
 - За умови виконання студентом усіх видів обов'язкових робіт (лабораторних, практичних, індивідуальних завдань, колоквиумів тощо) сумарна модульна оцінка переводиться у *державну семестрову оцінку* відповідно до такої рекомендованої шкали переведення:\

>83% балів	“відмінно”
>66-83% балів	“добре”
>50-66% балів	“задовільно”

4. Застосування рейтингу студентів

Рейтинг студента є підставою для :

- призначення іменних стипендій;
- пріоритету на отримання путівок для оздоровлення в канікулярний період;
- пріоритету на вибір кімнати в гуртожитку;
- першочергового працевлаштування за замовленнями організацій;
- направлення на навчання до аспірантури.

Означення термінів та понять

Модульний контроль – це контроль засвоєння студентами навчального матеріалу модулів, винесений на цей контрольний захід.

Модуль – це логічно завершена частина теоретичного та практичного навчального матеріалу з окремої навчальної дисципліни.

Рейтингова оцінка з навчальної дисципліни – це сума балів, отриманих студентом в результаті виконання контрольних завдань під час модульного контролю, а також при поточних контролях на колоквиумах, лабораторних, практичних, семінарських, тьюторських заняттях тощо, виконання індивідуальних завдань, участь в олімпіадах з предмету (загальноінститутських, республіканських), науковій роботі кафедри тощо.

Рейтингова оцінка з дисципліни складається із суми таких балів: 1) за кожне лабораторне заняття; 2) за модульну контрольну роботу (R_k):

,

де n - кількість видів контролю на лабораторному занятті.

Державна семестрова оцінка з навчальної дисципліни – це оцінка, яка визначається шляхом переводу сумарної модульної оцінки у державну систему оцінок за чотирибальною шкалою і заноситься у відповідні документи у встановленому порядку.

Семестрова оцінка з навчальної дисципліни – це сумарна рейтингова оцінка або екзаменаційна оцінка.

У даному посібнику ми розглядаємо один із варіантів технології модульно-рейтингового навчання, розробленої на кафедрі хімії та методики викладання хімії ПДПУ ім.В.Г.Короленка (Н.І. Шиян, 1998).

Під технологією модульно-рейтингового навчання ми розуміємо таку технологію організації навчально-виховного процесу, що базується на індивідуалізації та диференціації навчання, забезпечує стимулюючу й розвиваючу функції одержаних знань, їх самостійність і мобільність у процесі особистісно орієнтованого навчання, що дає змогу підготувати компетентного спеціаліста.

Рейтинг студента – це порядкова позиція студента серед студентів даного курсу з певної дисципліни.

Весь курс колоїдної хімії поділено на чотири модулі. Кожний модуль включає 2-3 лекційні теми, 2-3 лабораторно-практичні заняття, самостійну роботу (тьюторські заняття) та підсумкову письмову контрольну-екзаменаційну роботу.

Провідною формою активізації пізнавальної діяльності студентів лишається лекція, в ході якої викладач орієнтує студентів на творче оволодіння матеріалом, дає настанови для наступної самостійної роботи над книгою. Тобто, лекції втрачають свою виключно інформаційну функцію. На лекції викладаються лише узагальнені, вузлові питання навчальної дисципліни, методи й алгоритми розв'язання основних завдань.

Лабораторні заняття включають у себе семінарську, практичну та лабораторну частину. Кожне лабораторне заняття починається експрес-контролем, що проводиться у формі короткочасної (10-15 хв.) контрольної роботи, тестового машинного (комп'ютерного) чи безмашинного контролю. Цій формі контролю підлягають теоретичні питання, що розглядаються на цьому занятті. Експрес-контроль оцінюється максимально 4 балами. Відповідь на семінарській частині заняття теж оцінюється в балах. За активну участь у розв'язанні проблем, винесених на обговорення, студент може одержати теж 4 бали, але, враховуючи глибину розкриття питання, серйозність підготовки, винесення власних суджень, викладач може додати бали з так званого “призового фонду” (до 1 бала на заняття). Виконання лабораторної роботи теж оцінюється 4 балами.

Тьюторські заняття включають у себе завдання для самостійної роботи студентів, які виконуються в позааудиторний час. Вони поділяються на обов'язкові та за бажанням (творчі завдання). Кожне обов'язкове завдання оцінюється максимально 4 балами і повинне бути здане індивідуально кожним студентом викладачеві. У разі несвоєчасної (без поважних причин) здачі виконаного завдання, студент може одержати максимально 2 бали. Якщо ж завдання не здається взагалі, від рейтингу студента віднімається 4 бали за кожне невиконане завдання.

Творчі завдання студенти можуть виконувати з метою підвищення власного рейтингу. За кожне виконане творче завдання студент може одержати максимально 8 балів. До кожного заняття пропонується рекомендована література.

Підсумковою формою контролю є контрольна-екзаменаційна робота, яка проводиться 1 астрономічну годину в присутності викладача і включає в себе 2 теоретичних питання і 2 розрахункові задачі. До кожного модуля розроблено по 15 варіантів контрольних-екзаменаційних робіт. Кожне завдання цієї роботи оцінюється максимально 10 балами, тобто студент може одержати за таку роботу 40 балів. Але якщо в роботі студент пропонує декілька способів розв'язку задачі чи оригінальну відповідь на теоретичне питання, викладач може додати з “призового фонду” 5 балів.

Якщо при написанні контрольно-екзаменаційної роботи студент набирає більше 50% балів, робота вважається зарахованою. Якщо ж кількість балів становить менше 50%, то студенту надається право повторного виконання цієї роботи (але іншого варіанту). За переписування контрольної роботи від кількості балів, набраних за повторне виконання роботи, віднімається 5 балів. Якщо студент не з'явився без поважних причин на контрольну роботу, то отримує нуль балів до рейтингу. Якщо ж студент не з'явився на контрольну роботу з поважної причини, він має право написати цю роботу без знімання штрафних балів за домовленістю з викладачем.

До кожного заняття пропонується рекомендована література, що позначається номером, під яким вона знаходиться у списку літератури в кінці посібника.

За сумою одержаних балів формується рейтинг студента.

Студент може достроково вивчити і скласти звіт з матеріалу запропонованих модулів за домовленістю з викладачем.

Для організації індивідуальної роботи з студентами організуються консультації. Кількість та тривалість їх визначається за бажанням студентів. Крім того, в навчальний план включаються планові консультації, на яких викладач здійснює індивідуальний контроль за виконанням тьюторських завдань.

Для переведення рейтингу студента в оцінку користуються такою шкалою:

Таблиця 1

Оцінка	2	3	4	5
% набраних балів (K_a)	<50%	>50-66%	>66-83%	>83%

Якщо студент хоче підвищити свій рейтинг, чи у випадку набрання менше 50% максимальної кількості балів, проводиться усний екзамен. За цей екзамен студент може набрати максимально 50 балів.

За кожний модуль максимально можлива (еталонна) оцінка ($E_{етал.}$) подана в таблиці 1 і 2. У таблиці 3 подано шкалу переведення рейтингової оцінки в оцінку 5-бальної шкали.

Таблиця 2

Еталонна рейтингова оцінка ($E_{етал.}$)

	Модулі				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	Всього
Базовий компонент	68	92	88	88	336
Варіативний компонент	46	87	47	71	251

Таблиця 3

Шкала переведення рейтингової оцінки з дисципліни в п'ятибальну оцінку

R_d	< 294	295-388	389-487	>488
Оцінки	2	3	4	5

МОДУЛЬНА ПРОГРАМА

курсу колоїдної хімії для студентів для студентів природничого факультету, які навчаються за освітньо-професійною програмою підготовки бакалавра у напрямі 0101 Педагогічна освіта за спеціальністю 7.010103 Педагогіка і методика середньої освіти. Хімія.

№ п/п	Тематика лекційного курсу і лабораторно-практичних занять	Кількість годин
Модуль 1		
<i>Лекційний курс</i>		
1.	Колоїдний стан речовини	2
2.	Одержання і очистка колоїдних систем	2
<i>Лабораторно-практичні заняття</i>		
1.	Колоїдний стан речовини. Одержання і очистка колоїдних систем	4
<i>Контрольно-екзаменаційна робота № 1</i>		
Модуль 2		
<i>Лекційний курс</i>		
3.	Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем	2
4.	Оптичні властивості дисперсних систем	2
5.	Електричні властивості колоїдно-дисперсних систем	2
<i>Лабораторно-практичні заняття</i>		
2.	Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості колоїдно-дисперсних систем	4
3.	Електричні властивості колоїдно-дисперсних систем	4
<i>Контрольно-екзаменаційна робота № 2</i>		

Модуль 3		
<i>Лекційний курс</i>		
6.	Стійкість дисперсних систем	2
7.	Поверхневі явища	2
8.	Розчини високомолекулярних сполук (ВМС)	2
9.	Міцелярні системи	2
<i>Лабораторно-практичні заняття</i>		
4.	Стійкість і коагуляція ліофобних золів. Поверхневі явища	4
5.	Високомолекулярні сполуки і міцелярні системи	4
<i>Контрольно-екзаменаційна робота № 3</i>		
Модуль 4		
<i>Лекційний курс</i>		
10.	Гелі	2
11.	Суспензії та емульсії	2
12.	Піни	2
13.	Аерозолі	2
14.	Колоїдно-хімічні основи охорони природного середовища	2
<i>Лабораторно-практичні заняття</i>		
6.	Гелі, суспензії, емульсії, піни	4
7.	Аерозолі. Колоїдно-хімічні основи охорони природного середовища	4
<i>Контрольно-екзаменаційна робота № 4</i>		

АВТОРСЬКА РОЗРОБКА ЗМІСТУ ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ ЗА ТЕХНОЛОГІЄЮ МОДУЛЬНО-РЕЙТИНГОВОГО НАВЧАННЯ

МОДУЛЬ 1

Характеристика, одержання і очистка дисперсних систем

Лекційний курс

Тема №1. Колоїдний стан речовини

План

1. Специфіка властивостей дисперсних систем
2. Класифікація дисперсних систем
3. Історичний огляд

Література

1 – С. 7 – 21; 2 – С. 380 – 385; 3 – С. 222 – 224; 4 – С. 5 – 19; 5 – С. 302 – 309.

Тема №2. Одержання і очистка колоїдних систем

План

1. Дисперсійні методи
2. Конденсаційні методи
3. Очистка дисперсних систем

Література

1 – С. 22– 27; 2 – С. 385 – 388; 3 – С. 226 – 228; 4 – С. 99 – 111; 5 – С. 309 – 320.

Лабораторні заняття

Заняття 1

Тема: Колоїдний стан речовини. Одержання і очистка колоїдних систем

Семінарська частина

1. Специфіка властивостей дисперсних систем.
2. Класифікація колоїдно-дисперсних систем:
 - за дисперсністю;
 - за структурою;
 - за міжфазною взаємодією;
 - за агрегатним станом.
3. Загальна характеристика дисперсійних методів одержання колоїдно-дисперсних систем.
4. Будова колоїдного млина.
5. Методи фізичної конденсації.
6. Методи хімічної конденсації.
7. Метод пептизації.
8. Очистка дисперсних систем.

Питання для самостійного опрацювання

1. Дисперсні системи у природі та техніці.
2. Історичний огляд розвитку колоїдної хімії.

Тьюторське заняття

Обов'язкові завдання.

Завдання 1. Заповніть таблицю:

Властивості частинок	Грубодисперсні КДС	Високодисперсні КДС	Істинні розчини
Розміри часточок			
Дифузія			
Фільтрація			
Проходження через мембрану			
Видимість у звичайному мікроскопі			
Видимість в ультрамікроскопі			
Видимість в електронному мікроскопі			
Поверхнева енергія			

Завдання 2. Заповніть пусті клітинки у таблиці:

№ п/п	Тип колоїдно-дисперсної системи	Скорочений запис	Приклади
1.	Тверда дисперсна фаза у твердому дисперсійному середовищі	Т/Т	
2.	Рідка дисперсна фаза у твердому дисперсійному середовищі		
3.			Пемза, туфи, морська пінка, мікропористі ебоніти і резини, пінопласт
4.		Т/Р	
5.	Рідка дисперсна фаза у рідкому дисперсійному середовищі	Р/Р	
6.	Газоподібна дисперсна фаза у рідкому дисперсійному середовищі		Піни (мильна піна)
7.		Т/Г	Аерозолі: тютюновий дим, пил, димова завіса
8.		Р/Г	
9.	Газоподібна дисперсна фаза у газоподібному дисперсійному середовищі		

Завдання 3. Опишіть принцип роботи апарату „штучна нирка”.

Завдання 4. Укажіть відмінності між діалізом та електродіалізом.

Творчі завдання

Завдання 1. Охарактеризуйте значення робіт англійського ученого Т. Грема для розвитку колоїдної хімії як науки.

Завдання 2. На прикладах доведіть залежність властивостей колоїдних систем від дисперсності часточок.

Завдання 3. Охарактеризуйте метод одержання стійких золів металів шляхом електролізу за Натансоном.

Завдання 4. Опишіть будову і наведіть схеми різних типів колоїдних млинів (не менше трьох).

Завдання 5. Наведіть приклади одержання колоїдно-дисперсних систем шляхом хімічної конденсації, які ґрунтуються на реакціях відновлення, окислення, розкладу, подвійного обміну, гідролізу.

Лабораторна частина

Дослід 1. Одержання гідрозолів сірки та каніфолі. а) Насичений розчин сірки в абсолютному спирті вливають краплями при перемішуванні в дистильовану воду. Одержують молочно-білий опалесцюючий золь. б) 5 – 10 мл 2-процентного спиртового розчину каніфолі додають краплями при енергійному перемішуванні до 100 мл дистильованої води. Утворюється досить стійкий молочно-білий золь. *За допомогою якого методу одержано ці колоїдно-дисперсні системи?*

Дослід 2. Одержання золю $Fe(OH)_3$. 100 мл дистильованої води наливають у колбу і нагрівають до кипіння. Потім до киплячої води додають краплями 5 – 10 мл 2-процентного розчину хлориду заліза(III). Одержують колоїдний розчин гідроксиду заліза(III) інтенсивного червоно-коричневого кольору. *За допомогою якого методу одержано цю колоїдно-дисперсну систему? Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються при цьому та схему будови часточок золю гідроксиду заліза(III).*

Дослід 3. Одержання золю алюміній гідроксиду. Для одержання золю алюміній гідроксиду до 1-процентного розчину $AlCl_3$ додають розчин NH_4OH . Одержаний осад промивають дистильованою водою спочатку декантацією, а потім на фільтрі. В кінці промивання, коли осад стане дуже в'язким і фільтрування уповільнюється, його переносять у великий чистий стакан, додають туди 400 – 500 мл дистильованої води і нагрівають до кипіння. Час від часу додають в киплячу рідину по декілька крапель 0,1н розчину хлороводневої кислоти. Через декілька годин (2 – 3) весь осад перетворюється на колоїдний розчин. *За допомогою якого методу одержано цю колоїдно-дисперсну систему?*

Дослід 4. Одержання золю крохмалю. 0,5 г крохмалю ретельно розтирають у фарфоровій ступці, переносять у фарфорову чашку і перемішують з 10 мл дистильованої води, після чого додають ще 90 мл води. Потім при постійному перемішуванні доводять отриману суміш крохмалю у воді до кипіння. Після декількох скипань утворюється 0,5-процентний опалесцюючий золь крохмалю.

Дослід 5. Одержання золю желатини. 0,5 г розрізаних на шматочки листів желатини вносять у стакан на 200 мл, заливають 50 мл дистильованої

води і залишають на 6 – 8 год. для набухання. Після набухання додають у стакан ще 50 мл води і нагрівають на водяній бані при температурі 40–50°C до повного розчинення набряклої желатини. До отриманого золю желатини додають декілька крапель формальдегіду (для консервації).

Дослід 6. Одержання золю яєчного альбуміну. У мірну колбу на 100 мл вносять 10 г заздалегідь розтертого в ступці яєчного альбуміну (порошку) або білок курячого яйця. Заливають білок 40 – 50 мл холодної дистильованої води і збовтують до повного розчинення. Потім доливають в колбу води до мітки. Утворюється золь білка.

Дослід 7. Одержання золю казеїну. У мірну колбу на 50 мл наливають 5 мл 0,1н. розчину ацетату натрію, 10 мл води і додають 0,2 г порошку казеїну. Потім нагрівають до 40 – 50°C, весь час перемішуючи, і доводять казеїн до розчинення. Охолоджують розчин, доливають у колбу дистильованої води до мітки. Одержують злегка опалесціючий розчин казеїну.

Дослід 8. Діаліз золю гідроксиду заліза(III). Гарячий золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ червоно-бурого кольору, одержаний у досліді 4, наливають у пергаментний або целофановий мішечок, який підвішують на скляній паличці і опускають у стакан з гарячою дистильованою водою. Через 10-12 хвилин в окремі пробі води, що омиває мішечок, визначають наявність хлорид-аніонів якісною реакцією з AgNO_3 . ***Відмітьте колір рідини, яка омиває мішечок. Чому вона не забарвлюється у червоно-бурий колір?***

МОДУЛЬ 2

Властивості КДС

Лекційний курс

Тема №3. Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем

План

1. Броунівський рух
2. Осмос
3. Дифузія
4. Седиментаційно-дифузійна рівновага колоїдних часточок
5. Мембранна рівновага

Література

1 – С. 27 – 382; 2 – С. 397 – 408; 3 – С. 228 – 236; 4 – С. 19 – 31; 5 – С. 325 – 331.

Тема №4. Оптичні властивості дисперсних систем

План

1. Розсіювання світла
2. Поглинання світла і забарвлення золів
3. Ультрамiкроскопія і електронна мiкроскопія
4. Нефелометрія

Література

1 – С. 38 – 42; 2 – С. 388 – 397; 3 – С. 236 – 243; 4 – С. 37 – 45; 5 – С. 320 – 324.

Тема №5. Електричні властивості колоїдно-дисперсних систем

План

1. Електрокінетичні явища
2. Електрокінетичний потенціал
3. Будова колоїдних часточок

Література

1 – С. 192 –202; 2 – С. 408 – 415; 3 – С. 243 – 248; 4 – С. 78 – 97; 5 – С. 331 – 335.

Лабораторні заняття

Заняття 2

Тема: Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості колоїдно-дисперсних систем

Семінарська частина

1. Броунівський рух у колоїдно-дисперсних системах
2. Осмос
3. Дифузія колоїдних часточок
4. Седиментаційно-дифузійна рівновага колоїдних часточок
5. Розсіювання, поглинання світла і забарвлення золів
6. Ультраматроскопія і електронна мікроскопія
7. Нефелометрія

Питання для самостійного опрацювання

1. Мембранна рівновага.
2. Оптичні властивості золів з неферичними частинками.

Тьюторське заняття

Обов'язкові завдання

Завдання 1. Чому осмотичний тиск колоїдних розчинів набагато менший осмотичного тиску істинних розчинів? Поясніть причини цього.

Завдання 2. Розв'яжіть задачі:

1. Використовуючи рівняння Релея, порівняти інтенсивності світлорозсіювання двох емульсій з однаковими радіусами часточок і концентраціями: бензол у воді (показник заломлення дорівнює 1,50) і н-пентан у воді (показник заломлення 1,36). Показник заломлення води становить 1,33.
2. Обчислити коефіцієнт дифузії високодисперсного аерозолу з радіусом часточок $2 \cdot 10^{-8}$ м при 293 К, якщо в'язкість повітря становить $1,8 \cdot 10^{-5}$ Па·с.
3. Знайти середнє зміщення часточок диму хлориду амонію з радіусом 10^{-6} м при 273 К за 5 с. В'язкість повітря – $1,7 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Чи зміниться зміщення, якщо радіус часточок диму зменшиться до 10^{-7} м?

4. При розгляді гідрозолу золота під ультрамікроскопом у видимому об'ємі $12 \times 10^{-19} \text{ м}^3$ нараховано 5 часточок. Вважаючи часточки сферичними, обчислити їх середній радіус. Концентрація золю становить $30 \times 10^{-2} \text{ кг/м}^3$, густина золота – $19,3 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Творчі завдання

Завдання 1. Опишіть експериментальне підтвердження рівняння Ейнштейна–Смолуховського, проведене шведським хіміком Сведбергом на золях золота.

Завдання 2. Опишіть особливості рівноваги Доннана.

Завдання 3. Як використовується залежність інтенсивності світлорозсіювання від довжини хвилі падаючого світла?

Завдання 4. У чому полягає різниця між опалесценцією та флуоресценцією?

Завдання 5. Із чим пов'язане явище „мерехтіння” часточок жовтого осаду PbCl_2 (дослід „золотий дощ”), викликане коловим перемішуванням скляною паличкою в пробірці?

Практична частина

Розв'язування задач

1. При дослідженні гідрозолу золота методом потокової ультрамікроскопії в об'ємі $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ нараховано 70 часточок. Обчислити середній радіус часточок золю, вважаючи їх кубічними. Масова концентрація золю становить $7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$, а густина – $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
2. Обчислити коефіцієнт дифузії золю сульфиду миш'яку з радіусом часточок $20 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, якщо в'язкість середовища становить $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, а температура 288 К.
3. Визначте коефіцієнт дифузії D і середньоквадратичний зсув $\bar{\Delta}$ частинки гідрозолу за час $\tau = 10$ секунд, якщо радіус часточки – 50 нм, температура досліду – 293 К, в'язкість середовища – $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.
4. Обчисліть радіус часточок гідрозолу золота, якщо після встановлення дифузно-седиментаційної рівноваги при 293 К на висоті $h = 8,56 \text{ см}$ концентрація частинок змінюється в e разів. Густина золота $19,3 \text{ г/см}^3$, води – $1,0 \text{ г/см}^3$.
5. Обчисліть осмотичний тиск 30%-го (за масою) гідрозолу SiO_2 при 293 К, якщо питома поверхня часточок $s_{\text{пит.}} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$. Густина часточок гідрозолу рівна $2,2 \text{ г/см}^3$, густина середовища – $1,15 \text{ г/см}^3$.
6. В об'ємі розчину $2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ методом потокової ультрамікроскопії виявлено 100 часточок золю сірки. Концентрація золю становить $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, густина $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$. Обчислити середній радіус часточок, вважаючи їх сферичними.
7. Порівняти інтенсивності світлорозсіювання емульсій бензину у воді (показник заломлення дорівнює 1,38) і тетраліну у воді (показник

заломлення 1,54) при 293 К. Показник заломлення води становить 1,33. Розмір часточок і концентрації емульсії однакові.

8. Обчислити середнє зміщення колоїдних часточок гідроксиду заліза (III) при 293 К за 4 с, якщо радіуси часточок дорівнюють 10^{-8} м, а в'язкість води – 10^{-3} Па·с.

Лабораторна частина

Дослід 1. Одержання суспензії вугілля. Броунівський рух. Невелику кількість вугілля ретельно розтирають у ступці на протязі 5 – 10 хвилин. До утвореного порошку додають 3 – 5 мл дистильованої води і знову розтирають. Утворюється полідисперсна суспензія вугілля (суспензія з різною величиною часточок).

Одну – дві краплі суспензії поміщають на поверхню предметного скельця, обмежену чотирма приклеєними бальзамом вузькими смужками покривного скельця. Цю кювету накривають тонким покривним скельцем і за допомогою мікроскопа при збільшенні від 600 до 2000 спостерігають броунівський рух часточок вугілля. ***Відмітьте інтенсивність руху дрібних і крупних часточок. Зробіть висновок про залежність інтенсивності броунівського руху від розмірів частинок.***

Заняття 3

Тема: Електричні властивості колоїдно-дисперсних систем

Семінарська частина

1. Історія відкриття електрокінетичних явищ
2. Електрофорез
3. Електроосмос
4. Потенціали протікання і седиментації
5. Механізми утворення подвійного електричного шару
6. Електрокінетичний потенціал
7. Фактори, від яких залежить величина електрокінетичного потенціалу
8. Обчислення величини електрокінетичного потенціалу
9. Будова колоїдних часточок

Питання для самостійного опрацювання

1. Теорії подвійного електричного шару.
2. Нерівноважні електроповерхневі явища – капілярний осмос і дифузійофорез.
3. Практичне використання електрокінетичних явищ.

Тьюторське заняття

Обов'язкові завдання

Завдання 1. Запишіть формулу для визначення дзета-потенціалу. Поясніть, від яких факторів залежить його значення та знак.

Завдання 2. На прикладі поясніть, що називають міцелою, гранулою, ядром, адсорбційним та дифузним шарами. Запишіть схему будови міцели золю аргентум йодиду з позитивно зарядженою гранулою і негативно зарядженою гранулою.

Завдання 3. Розв'яжіть задачу:

1. До 100 мл 0,05н розчину калій хлориду додали 125 мл 0,1% розчину аргентум нітрату ($\rho = 1,002 \text{ г/см}^3$). Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі.
2. Золь сульфату барію одержаний змішуванням 40 мл 0,05М розчину хлориду барію і 30 мл 0,04н розчину сульфату калію. Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі.
3. Обчисліть дзета-потенціал для суспензії кварцу у воді, використавши такі дані: швидкість зміщення часточки рівна $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$; довжина трубки, в якій знаходиться суспензія, дорівнює 0,2 м; різниця потенціалу 200 В; в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; діелектрична стала 81. Форма часточок – куляста.

Завдання 4. Які явища називають потенціалом і струмом течії? Потенціалом і струмом осідання?

Творчі завдання

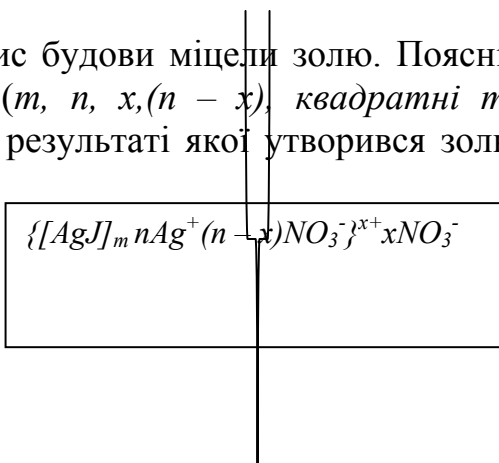
Завдання 1. Наведіть приклади використання електрокінетичних явищ у різних галузях науки і промисловості.

Завдання 2. Опишіть теорії подвійного електричного шару (класична теорія Гуї – Чепмена, модифікована теорія Гуї, теорія специфічної адсорбції Штерна).

Завдання 3. Які явища називають капілярним осмосом і дифузійною форезом?

Завдання 4. Обчисліть товщину дифузного йонного шару λ на поверхні часточок сульфату барію, які знаходяться у водному розчині NaCl з концентрацією 25 мг/л. Відносна діелектрична проникність розчину при 288 К дорівнює $\epsilon = 82,2$.

Завдання 5. Нижче подано запис будови міцели золю. Поясніть умовні позначення, використані при записі ($m, n, x, (n - x)$, квадратні та фігурні дужки). Запишіть рівняння реакції, в результаті якої утворився золь із такою будовою міцели.



Практична частина

Розв'язування задач

1. Визначте градієнт потенціалу, якщо дзета-потенціал часточок золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ дорівнює 52,5 мВ, електрофоретична швидкість часточок дорівнює $3,74 \cdot 10^{-4}$ см/сек., в'язкість середовища $1,005 \cdot 10^{-3}$ Па·с, діелектрична постійна 81. Форма часточок куляста.
2. Обчисліть дзета-потенціал часточок золю As_2S_3 , якщо при вимірюванні електрофоретичної швидкості частинки переміщуються за 10 хвилин на відстань 14,36 мм. Відстань між електродами 30 см, в'язкість середовища $1,005 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Форма часточок – циліндрична.
3. Обчисліть електрофоретичну швидкість часточок золю сульфату миш'яку, якщо дзета-потенціал дорівнює 89,5 мВ, різниця потенціалів між електродами 240 В, відстань 20 см, в'язкість 0,001 Па·с, діелектрична проникність 81. Форма часточок циліндрична.
4. Під дією електричного струму напругою 180В золь за 1200 секунд переміщується на 0,036 м. Відстань між електродами складає 30 см. В'язкість води – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а діелектрична постійна 81. Обчисліть електрокінетичний потенціал золю.
5. Злили розчини: 25 мл 0,5% нітрату срібла ($\rho = 1,012$ г/см³) і 40 мл 0,012н бромиду калію. Одержали колоїдний розчин. Запишіть будову міцели, визначте заряд гранули та напрям її руху при електрофорезі.
6. Золь бромиду срібла одержано змішуванням 10 мл 0,0095М розчину бромиду калію і 20 мл 0,0045н розчину нітрату срібла. Запишіть будову міцели золю.
7. Золь йодиду срібла одержали змішуванням 20 мл 0,001М розчину нітрату срібла та 25 мл 0,02н розчину йодиду калію. Напишіть формулу міцели золю, визначте напрям руху гранули золю при електрофорезі.
8. До 10 мл 0,5% розчину KCl ($\rho = 1,093$ г/см³) добавили 25 мл 0,01н розчину AgNO_3 . Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі.
9. Золь, одержаний зливанням розчинів нітрату срібла ($c = 0,02$ моль/л, $V = 35$ мл) і йодиду калію ($c = 0,03$ моль/л, $V = 30$ мл). Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі.

МОДУЛЬ 3

Стійкість дисперсних систем. Високомолекулярні сполуки

Лекційний курс

Тема №6. Стійкість дисперсних систем

План

1. Основні положення
2. Коагуляція гідрофобних колоїдів Правило значності
3. Кінетика швидкої коагуляції. Теорія Смолуховського
4. Вплив електролітів на коагуляцію

5. Захист колоїдів розчинами ВМС

6. Швидкість коагуляції

Література

1 – С. 228 –258; 2 – С. 415– 426; 3 – С. 232 – 236, 248 – 256; 4 – С. 111 – 130;
5 – С. 337 – 355.

Тема №7. Поверхневі явища

План

1. Поверхнева енергія
2. Змочування
3. Флотація
4. Капілярний тиск

Література

1 – С. 51 –62; 2 – С. 188 – 206; 3 – С. 129 – 135; 4 – С. 63 – 66; 5 – С. 231 –
240.

Тема №8. Розчини високомолекулярних сполук (ВМС)

План

1. Властивості розчинів ВМС
2. Загальна характеристика розчинів ВМС
3. Набухання і розчинення ВМС
4. Термодинамічні властивості розчинів ВМС
5. В'язкість розчинів ВМС
6. Розчини полімерних електролітів. Ізоелектрична точка

Література

1 – С. 294 –316; 2 – С. 435 – 443; 3 – С. 256 – 262; 4 – С. 192 – 216; 5 – С. 355 –
363.

Тема №9. Міцелярні системи

План

1. Міцелоутворення
2. Міцели ПАР у водних розчинах
3. Міцелоутворення в неводних середовищах
4. Сучасні аспекти використання міцел

Література

1 – С. 317 –330; 4 – С. 150 – 158.

Лабораторні заняття

Заняття 4

Тема: Стійкість і коагуляція ліофобних золів. Поверхневі явища

Семінарська частина

1. Основні положення

2. Коагуляція гідрофобних колоїдів. Правило значності
3. Кінетика швидкої коагуляції. Теорія Смолуховського
4. Вплив електролітів на коагуляцію
5. Захист колоїдів розчинами ВМС
6. Швидкість коагуляції
7. Поверхнева енергія
8. Змочування
9. Флотація

Питання для самостійного опрацювання

1. Взаємна коагуляція колоїдних розчинів.
2. Оборотноість коагуляції. Пептизація.
3. Капілярний тиск.

Тьюторське заняття

Обов'язкові завдання

Завдання 1. У чому полягає сутність явища перезарядки золів? Які методи існують для визначення заряду часточок золю?

Завдання 2. Розв'яжіть задачу:

1. Дано золь гідроксиду заліза(III) і сульфід сурми(III). Для коагуляції цих золів використали розчини однакової молярної концентрації еквівалента наступних солей: нітрату кальцію, хлориду алюмінію, сульфату натрію, гексаціаноферату(III) калію. Якого розчину використали для коагуляції кожного золю найбільшу і найменшу кількість?
2. Золь йодиду срібла одержали змішуванням 20 мл 0,001М розчину нітрату срібла та 25 мл 0,02н розчину йодиду калію. Який із електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: гексаціаноферат(II) калію, хлорид алюмінію, гідрофосфат натрію?
3. Золь сульфату барію одержали змішуванням 25 мл 0,03М розчину хлориду барію і 20 мл 0,02н розчину сульфату калію. Який з наведених нижче електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: хромат натрію, нітрат алюмінію, гексаціаноферат(III) калію?
4. Пороги коагуляції електролітів для золю сульфід арсену(III) дорівнюють: 10^{-3} моль/л. Визначте заряд протозолу сульфід арсену(III) і відношення коагуляційних доз іонів.

Завдання 3. Розкрийте поняття: прихована, явна, швидка, повільна коагуляція; поріг коагуляції; правило значності; адитивність, синергізм, антагонізм іонів; ліотропний ряд, „золоте число”.

Творчі завдання

Завдання 1. Обчисліть роботу адгезії W_a ртуті до скла при 293 К, якщо відомий крайовий кут $\theta = 130^\circ$. Поверхневий натяг ртуті $\sigma = 475$ мДж/м².

Завдання 2. Що є мірою змочування? У яких випадках відбувається змочування і незмочування твердого тіла рідиною?

Завдання 3 Охарактеризуйте основні види флотації – пінну, масляну, плівкову.

Лабораторна частина

Дослід 1. Приготувати розчини гідрофільних золів: крохмалю, желатини, яєчного альбуміну, казеїну (Див. заняття 1, досліди 4, 5, 6, 7).

Дослід 2. Стійкість гідрофільних колоїдних розчинів до нагрівання. У чотири пробірки наливають по 5 мл розчинів гідрофільних золів: крохмалю, желатини, яєчного альбуміну, казеїну. Нагрівають вміст пробірок до кипіння. Відмічають, який з досліджуваних золів є стійким до нагрівання.

Дослід 3. Стійкість гідрофільних колоїдних розчинів до дії електролітів. В одну пробірку наливають 5 мл золю берлінської блакиті. В чотири інші пробірки наливають по 5 мл гідрофільних золів: крохмалю, желатини, яєчного альбуміну та казеїну. До вмісту кожної з п'яти пробірок по краплям з бюретки додають насичений розчин сульфату амонію до коагуляції колоїдного розчину. Відмічають кількість електроліту, необхідну для коагуляції кожного золю.

Результати дослідів 1 і 2 заносять у таблицю:

Золь	Стійкість до нагрівання	Кількість мл $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, що викликають коагуляцію золю
Берлінська блакить		
Желатина		
Крохмаль		
Ячний альбумін		
Казеїн		

Дослід 4. Визначення порогу коагуляції золю гідроксиду заліза(III). У дванадцять чистих пробірок наливають по 5 мл золю гідроксиду заліза, додають вказану в таблиці кількість дистильованої води і розчини електролітів: 1н KCl , 0,001н K_2SO_4 і 0,001н розчин $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Потім вміст пробірок добре перемішують і через 1 год. відзначають, в яких пробірках спостерігається явна коагуляція (помутніння) і седиментація.

	№ пробірки			
	1	2	3	4
Золь гідроксиду заліза (III), мл	5	5	5	5
Дистильована вода, мл	4,5	4	3	1
Розчин електроліту, мл	0,5	1	2	4
Коагуляція через 1 год.				

Обчисліть поріг коагуляції для кожного електроліту і запишіть результати

в таблицю.

Електроліт	Коагулюючий йон	Поріг коагуляції

Дослід 5. Очистка води коагуляцією. Готують забруднену воду, для чого в літрі водопровідної води збовтують 0,1 г глини. У шість пробірок наливають по 10 мл одержаної каламутної води і різні кількості золю гідроокису заліза (III) в кількостях, вказаних в таблиці. У таблицю вносять результати спостережень через певні проміжки часу.

№ пробірок	Кількість крапель гідроокису заліза (III)	Результати спостережень через проміжок часу		
		30 хв.	1 год.	1 год.30 хв.
1	0			
2	1			
3	2			
4	4			
5	8			
6	16			

Заняття 5

Тема: Високомолекулярні сполуки і міцелярні системи

Семінарська частина

1. Загальна характеристика і властивості ВМС
2. Загальна характеристика розчинів ВМС
3. Набухання і розчинення ВМС
4. Термодинамічні властивості розчинів ВМС
5. В'язкість розчинів ВМС
6. Розчини полімерних електролітів. Ізоелектрична точка
7. Міцелоутворення
8. Міцели ПАР у водних розчинах

Питання для самостійного опрацювання

1. Міцелоутворення в неводних середовищах
2. Сучасні аспекти використання міцел

Тьюторське заняття

Обов'язкові завдання

Завдання 1. Опишіть метод визначення молярної маси полімерів за осмотичним тиском їх розчинів.

Завдання 2. Дайте визначення понять: мономер, полімер, ступінь полімеризації, реакція полімеризації, реакція поліконденсації, природні і

синтетичні полімери, лінійні, розгалужені і зшиті ВМС, поліелектроліти, ізоелектрична точка.

Завдання 3. Запишіть формули для визначення ступеня набухання полімерів, осмотичного тиску ВМС, відносної, питомої, приведенної в'язкості. Поясніть величини, які входять у ці формули.

Творчі завдання

Завдання 1. Наведіть приклади залежності ступеня і швидкості набухання від спорідненості полімера до даного розчинника і форми та будови його макромолекул.

Завдання 2. Побудуйте кінетичну криву набухання каучуку в чотирихлористому вуглеці за такими експериментальними даними:

Час набухання τ , хв.	6	30	90	150	210	240	270	330
Ступінь набухання α_τ	0,33	1,15	2,33	2,91	3,25	3,41	3,58	3,58

Завдання 3. Охарактеризуйте сучасні аспекти використання міцел поверхнево-активних речовин.

Лабораторна частина

Дослід 1. Коагуляція желатини шляхом дегідратації її спиртом в ізоелектричній точці. Дев'ять чистих сухих пробірок місткістю 25 мл, встановлених в ряд у дерев'яному штативі, нумерують.

Розчини 0,1н та 1,0н оцтової кислоти і дистильовану воду для отримання потрібних сумішей доливають з окремих для кожної рідини бюреток. Склад сумішей, що готуються, вказаний в таблиці.

Склад суміші	№ пробірок								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,1н CH_3COONa , мл	2	2	2	2	2	2	2	2	2
0,1н CH_3COOH , мл	0,12	0,25	0,5	1	2	4	–	–	–
1,0н CH_3COOH , мл	–	–	–	–	–	–	0,8	1,6	3,2
Вода, мл	3,88	3,75	3,5	3	2	–	3,2	2,4	0,8
1%-ний розчин желатини	2	2	2	2	2	2	2	2	2
pH суміші	6	5,6	5,3	5	4,7	4,1	4,1	3,8	3,5

Розчини ацетату натрію і желатини відміряють піпетками. Приготовані відповідно до таблиці суміші мають рівні об'єми (8 мл); отже, концентрація желатини у всіх пробірках одна і та ж. При помішуванні доливають з бюретки безводний етиловий спирт спочатку в пробірку № 5 (що містить желатину в ізоелектричному стані при pH = 4,7) до початку легкого помутніння. Потім

точно такі ж кількості її додають у всі інші пробірки (при помішуванні або збовтуванні). Результати спостерігають через півгодини-годину, коли помітно посиляться помутніння в пробірці № 5 і почнеться помутніння в сусідніх з нею пробірках. З часом утворюються пластівці.

Поясніть, як цей дослід ілюструє теорію стійкості гідрофільних колоїдів. Чому помутніння з'явилося спочатку у пробірці №5, потім у пробірках № 3, 4, 6 і 7, а у пробірках № 1 і 9 не з'явилося взагалі?

Дослід 2. Стійкість розчинів високомолекулярних сполук до дії електролітів. У дві пробірки наливають по 5 мл золю берлінської блакиті. У першу пробірку додають 1 мл дистильованої води, а в другу – 1 мл свіжеприготованого 0,5%-го розчину желатини і перемішують. В обидві пробірки додають по 1 мл 0,02М розчину $Al(NO_3)_3$, збовтують і залишають на деякий час. Коли у першій пробірці відбудеться коагуляція, відмічають, що відбулося у другій пробірці. **Зробіть висновок про роль розчину желатини.**

МОДУЛЬ 4

Основні класи дисперсних систем

Лекційний курс

Тема №10. Гелі

План

1. Класифікація гелів
2. Методи одержання гелів
3. Набухання
4. Синерезис
5. Дифузія в гелях
6. Хімічні реакції в гелях

Література

2 – С. 431 – 432; 3 – С. 263 – 269; 4 – С. 216 – 234; 5 – С. 363 – 378.

Тема №11. Суспензії та емульсії

План

1. Суспензії та емульсії, їх визначення, класифікація
2. Методи одержання
3. Властивості суспензій та емульсій
4. Кінетична та агрегативна стійкість
5. Способи руйнування суспензій та емульсій

Література

1 – С. 278 – 285; 2 – С. 448 – 452, 455 – 456; 3 – С. 271 – 280; 4 – С. 134 – 143;
5 – С. 378 – 383.

Тема №12. Піни

План

1. Загальна характеристика та одержання пін
2. Практичне значення пін

Література

1 – С. 285 –289; 2 – С. 452 – 455; 3 – С. 275 – 277; 4 – С. 143 – 144; 5 – С. 384-387.

Тема №13. Аерозолі

План

1. Значення аерозолів
2. Класифікація аерозолів
3. Способи утворення аерозолів
4. Властивості аерозолів
 - 4.1. Молекулярно–кінетичні властивості
 - 4.2. Електричні властивості
 - 4.3. Оптичні властивості
5. Коагуляція аерозолів

Література

1 – С. 289 –294; 2 – С. 456 – 458; 3 – С. 277 – 280; 4 – С. 144 – 149.

Тема №14. Колоїдно-хімічні основи охорони природного середовища

План

1. Спонтанне і примусове руйнування дисперсій
2. Механічні методи руйнування дисперсій
3. Застосування ортокінетичної гетерокоагуляції для розділення дисперсій
4. Застосування коагулянтів і флокулянтів
5. Зворотний осмос і динамічні мембрани

Література

1 – С. 331 – 351.

Лабораторні заняття

Заняття 6

Тема: Гелі, суспензії, емульсії, піни

Семінарська частина

1. Класифікація гелів
2. Методи одержання гелів
3. Явища набухання і синерезису в гелях
4. Загальна характеристика, класифікація суспензій та емульсій
5. Методи одержання суспензій та емульсій

6. Властивості суспензій та емульсій. Кінетична та агрегативна стійкість
7. Загальна характеристика та способи одержання пін

Питання для самостійного опрацювання

1. Дифузія та хімічні реакції в гелях
2. Способи руйнування суспензій та емульсій
3. Практичне значення пін

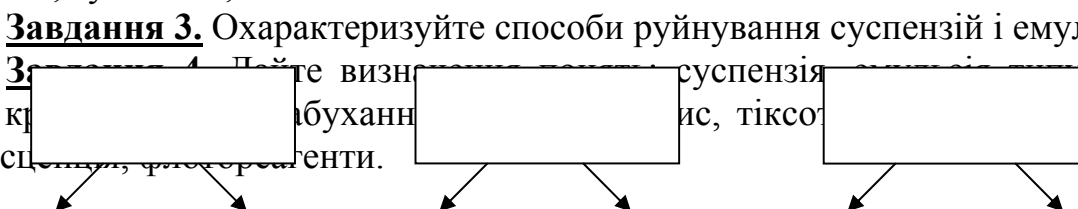
Тьюторське заняття

Обов'язкові завдання

Завдання 1. Складіть класифікацію гелів. Впишіть у прямокутники ознаки, за якими виділяють той чи інший вид гелів, а під стрілками – назву кожного виду гелів і приклади.



Завдання 2. Наведіть приклади практичного використання гелів, емульсій, суспензій, пін.



Завдання 3. Охарактеризуйте способи руйнування суспензій і емульсій.

Завдання 4. Пейте визначте способи руйнування суспензій і емульсій: В/М, крісталізація, коалесценція, флокуляція, агломерація, агресивні агенти.



Творчі завдання

Завдання 1. Які з перелічених електролітів будуть зменшувати набухання желатини і які підвищувати порівняно з набуханням у чистій воді: HCl, NaOH, HSCN, Na₂SO₄? Як ці ж електроліти будуть впливати на застуднівання желатини?

Завдання 2. Які речовини використовують в якості стабілізаторів прямих і обернених емульсій? У чому полягають особливості стабілізації пін?

Завдання 3. Чим відрізняється явище набухання від простого поглинання рідини твердим тілом? Що називають теплою набухання і що вона характеризує? Які фактори впливають на набухання?

Завдання 4. Що таке обернення фаз емульсії? За яких умов воно відбувається?

Завдання 5. Що таке життя піни? Які речовини називаються піноутворювачами і піногасниками?

Лабораторна частина

Дослід 1. Залежність часу желатинування від температури і концентрації розчину. Розбавивши водою 8%-ний розчин желатини, одержати 4% і 2%-ні розчини.

У три однакові пробірки налити по 5 мл 8%, 4% і 2%-го розчинів желатини. Поміщають пробірки у велику посудину з водою, температура якої 10°C. Періодично нахиляючи пробірки, встановлюють час желатинування за утворенням гелю, який не витікає.

Нагрівають пробірки із загусклим гелем до 40°C на водяній бані до плавлення гелю і занурюють їх у посудину з льодяною водою (0°C) і відмічають час желатинування.

Побудуйте графік залежності часу желатинування від концентрації розчину. Зробіть висновок про залежність часу желатинування від температури.

Дослід 2. Вплив кислот і лугів на желатинування. У три пробірки наливають по 5 мл теплового 3%-го розчину желатини, потім в пробірку №1 додають 1 мл дистильованої води, у пробірку №2 – 1 мл 0,1н розчину HCl, у пробірку №3 – 1 мл 0,1н розчину NaOH. Перемішують, ставлять на 10 хвилин на водяну баню з температурою 40°C, потім охолоджують до 10°C і відмічають час желатинування, як описано в досліді 1. **Зробіть висновок про вплив кислот і лугів на швидкість желатинування.**

Дослід 3. Вплив солей на желатинування. У вісім пробірок наливають по 2,5 мл 6%-го розчину желатини і в кожен пробірку додають по 2,5 мл розчинів солей калію: сульфата, цитрата, ацетата, хлориду, нітрата, йодиду і роданида, в останню пробірку додати 2,5 мл дистильованої води. Перемішують, ставлять на 10 хвилин на водяну баню з температурою 40°C, потім охолоджують до 10°C і відмічають час желатинування, як описано в досліді 1.

Побудуйте ліотропний ряд, де розмістіть аніони солей за зростанням їх желатинуючої дії.

Дослід 4. Одержання емульсії бензолу у воді. У пробірку наливають 2,5 мл води і додають 0,5 мл бензолу. Енергійно перемішують. Дають постояти. Емульсія не утворюється – швидко настає розшарування рідини. **Чому?** Після цього додають 0,5 мл 2-процентного розчину мила і знову енергійно перемішують. Утворюється емульсія бензолу. **Поясніть дію мила.**

Дослід 5. Одержання емульсії соняшникової олії у воді. У пробірку наливають 2,5 мл води і додають 0,5 мл соняшникової олії. Енергійно перемішують. **Поясніть, що відбувається.** Потім відважують 4 – 5 г бури і розчиняють її при нагріванні в 95 мл дистильованої води. Отриманий розчин наливають в мірний циліндр з притертою пробкою, додають 2 – 3 мл соняшникової олії і ретельно перемішують. **Поясніть явище, яке спостерігається при цьому.**

Дослід 6. Одержання і властивості розбавлених емульсій. Приготувати 1%-ний розчин машинного масла в ацетоні. Утворюється істинний розчин. До 30 мл води додати по краплям 0,5 мл цього розчину при інтенсивному струшуванні. Масло у воді не розчиняється і утворює колоїдний розчин. Розлити його у три пробірки і відтитрувати відповідно розчинами 0,1н NaCl, 0,05н BaCl₂ і 0,001н AlCl₃ до появи помутніння. Визначити пороги коагуляції для кожного розчину. **Переконайтеся, чи виконується правило Шульце – Гарді.**

Дослід 7. Одержання піни. У циліндр ємкістю 50-100 см³ наливають 10 мл води і 1 мл рідкого мила. Струшують цю суміш протягом 15-20 секунд. Після припинення струшування включають секундомір, одночасно відзначаючи об'єм піни, що утворилася. Спостерігають зміну об'єму в часі.

Потім повторюють цей дослід при розбавленні розчину в 2, 4, 8 разів. Одержані результати записують в таблицю:

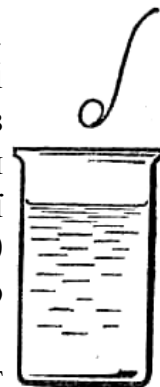
Концентрація піноутворювача							
c_1		$c_2 = c_1 / 2$		$c_3 = c_1 / 4$		$c_4 = c_1 / 8$	
Час, сек.	Об'єм піни $V, \text{см}^3$	Час, сек.	Об'єм піни $V, \text{см}^3$	Час, сек.	Об'єм піни $V, \text{см}^3$	Час, сек.	Об'єм піни $V, \text{см}^3$

Побудувати графіки:

3) залежність максимального об'єму піни, що утворилася, від концентрації піноутворювача;

4) зміна об'єму піни в часі.

Дослід 8. Час життя піни. Готують розчини, як у досліді 3. Досліджуваний розчин наливають у стаканчик на 50 см^3 і перемішують. Потім в нього занурюють кільце, виготовлене із платинової або мідної дротинки. Кільце обережно виймають з рідини і по секундоміру відмічають час з моменту утворення плівки до її руйнування. Для кожного з приготованих розчинів проводять 20 – 30 відліків часу життя елементарної піни і обчислюють середню величину.



Результати дослідів наносять на графік, де на осі ординат відмічають час, а на осі абсцис – концентрацію розчину.

Мал.4 Визначення стійкості піни за часом стійкості елементарної плівки

Заняття 7

Тема: Аерозолі. Колоїдно-хімічні основи охорони природного середовища

Семінарська частина

1. Класифікація аерозолів
2. Способи утворення аерозолів
3. Властивості аерозолів
4. Коагуляція аерозолів
5. Спонтанне і примусове руйнування дисперсій
6. Механічні методи руйнування дисперсій
7. Застосування ортокінетичної гетерокоагуляції для розділення дисперсій

Питання для самостійного опрацювання

1. Значення аерозолів.
2. Зворотний осмос і динамічні мембрани

Тьюторське заняття

Обов'язкові завдання

Завдання 1. Укажіть відмінності між туманом, димом, пилом. Наведіть приклади цих колоїдно-дисперсних систем.

Завдання 2. Що називається термофорезом, фотофорезом, термопреципітацією?

Завдання 3. Як і де застосують коагулянти і флокулянти?

Творчі завдання

Завдання 1. Поясніть, чому задачі боротьби з аерозолями або захисту від них часто являють собою не менш актуальні проблеми, ніж утворення і використання аерозолів.

Завдання 2. Опишіть будову і принцип дії приладів, запропонованих Р. Жигмонді і Г. Зідентопфом, Б.В. Дерягіним і Г.Л. Власенко.

Завдання 3. Опишіть сутність мікрофлотації як ортокінетичної гетерокоагуляції і фільтрування як контактної коагуляції.

Список літератури

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учеб. для студ. химич. фак. ун-тов. – 2-е изд., пере-раб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
2. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. химич. и биолог. спец. пед. ин-тов/ Д.П. Добычин, Л.И. Каданер, В.В. Серпинский и др. – М.: Просвещение, 1986. – 463 с.
3. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія: Підруч. для природ. фак. пед. ін-тів. – К.: Вища шк., 1971. – 284 с.
4. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии: Для нехим. спец. вузов. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 1969. – 248 с.
5. Балезин С.А., Ерофеев Е.Е., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии: Учеб. пособ. для студ. биол.-хим. фак. пед. ин-тов – М.: Просвещение, 1975. – 398 с.

ЕНТАЛЬПІЯ (ΔH , кДж/моль)

Е
Н
Е
Р
Г
Я

гермохімічні рівня

$$aA_{(г)} + bB_{(г)} = dD_{(г)} + Q_{(кДж)}; \Delta H < 0$$

$$aA_{(г)} + bB_{(г)} = dD_{(г)} - Q_{(кДж)}; \Delta H > 0$$

3A

$p = 1,03 \cdot 10^5 \text{ Па}$
 $T = 298 \text{ К}$

$$A_{(г)} + B_{(г)} = \Delta E_{(г)} \pm Q; \pm H$$

прості $\Delta H = 0$ ймає

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_2 \Delta_f H^\circ_{T(\text{прод})} - \sum \nu_1 \Delta_f H^\circ_{T(\text{реактиві})}$$

Н, G, S
термодинамічні
функції

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Визначте градієнт потенціалу, якщо дзета-потенціал часточок золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ дорівнює 52,5 мВ, електрофоретична швидкість часточок дорівнює $3,74 \cdot 10^{-4}$ см/сек., в'язкість середовища $1,005 \cdot 10^{-3}$ Па·с, діелектрична постійна 81. Форма часточок куляста.
2. До $1 \cdot 10^{-5}$ м³ 0,3% розчину KCl добавили $2,5 \cdot 10^{-5}$ м³ 0,01н розчину AgNO_3 . Одержали колоїдний розчин. Для вивчення процесу коагуляції до одержаного колоїдного розчину добавили електроліти: хлорид барію, хромат амонію, бромід калію, нітрат алюмінію. Який з наведених електролітів має найменший поріг коагуляції?
3. До $2 \cdot 10^{-5}$ м³ 0,03% розчину KCl добавили $2,5 \cdot 10^{-5}$ м³ 0,02н розчину AgNO_3 . Одержали колоїдний розчин. До одержаного колоїдного розчину добавили електроліти: хлорид барію, хромат амонію, гексаціано-(III)-феррат калію, хлорид амонію. Який з названих електролітів має найменший поріг коагуляції? Відповідь мотивуйте.
4. Злили розчини: 25 мл 0,5% нітрату срібла ($\rho = 1,012$ г/см³) і 40 мл 0,012н броміду калію. Одержали колоїдний розчин. Визначте заряд гранули та напрям її руху при електрофорезі. Який з наведених нижче розчинів має найбільший поріг коагуляції: хлорид барію, сульфат алюмінію, гексаціано-(II)-феррат калію? Відповідь мотивуйте.
5. Золь броміду срібла одержано змішуванням 10 мл 0,0095М розчину броміду калію і 20 мл 0,0045н розчину нітрату срібла. Який з електролітів: хлорид алюмінію, сульфат магнію, бромід амонію буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю?
6. Золь броміду срібла одержують змішуванням 10 мл 0,0095М розчину нітрату срібла і 20 мл 0,0045н розчину броміду калію. Який з електролітів: гексаціано-(III)-феррат калію, хлорид алюмінію, сульфат магнію буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю? Відповідь мотивуйте.
7. Золь броміду срібла одержують, змішуючи рівні об'єми 0,0095М розчину броміду калію і 0,012н розчину нітрату срібла. Визначте напрям руху гранули одержаного золю при електрофорезі. Який з електролітів: гексаціано-(III)-феррат калію, гексаціано-(II)-феррат калію, хлорид магнію буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю? Відповідь мотивуйте.
8. Золь йодиду срібла одержали змішуванням 20 мл 0,001М розчину нітрату срібла та 25 мл 0,02н розчину йодиду калію. Напишіть формулу міцели золю, визначте напрям руху гранули золю при електрофорезі. Який із електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: гексаціаноферрат (II) калію, хлорид алюмінію, гідрофосфат натрію?
9. Золь сульфату барію одержали змішуванням 25 мл 0,03М розчину хлориду барію і 20 мл 0,02н розчину сульфату калію. Зобразіть формулу міцели одержаного золю. Який з наведених нижче електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: хромат натрію, нітрат алюмінію, гексаціано-(III)-феррат калію?

10. Золь сульфату барію одержали змішуванням рівних об'ємів розчинів $0,025\text{н}$ K_2SO_4 та $0,02\text{М}$ BaCl_2 . Зобразіть формулу міцели одержаного золю та напрям руху гранули при електрофорезі. Вкажіть, який з наведених нижче електролітів буде мати найбільший поріг коагуляції: хлорид магнію, гексаціано-(III)-феррат калію, сульфат алюмінію.
11. Золь сульфату барію одержаний змішуванням 40 мл $0,05\text{М}$ розчину хлориду барію і 30 мл $0,04\text{н}$ розчину сульфату калію. Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі. Який з електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: нітрат стронцію, хлорид алюмінію, гексаціано-(III)-феррат калію?
12. Золь сульфату барію одержують змішуванням 25 мл $0,03\text{М}$ розчину хлориду барію та 30 мл $0,02\text{н}$ розчину сульфату калію. Який з електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: хромат натрію, нітрат алюмінію, гексаціано-(III)-феррат калію? Відповідь мотивуйте.
13. Золь сульфату барію, одержаний змішуванням 20мл $0,02\text{М}$ розчину сульфату натрію і 30 мл $0,05\text{М}$ розчину нітрату барію. Зобразіть формулу міцели золю. Який з електролітів матиме найменший поріг коагуляції: хромат натрію, хлорид стронцію, хлорид амонію?
14. Золь хлориду срібла одержаний змішуванням однакових об'ємів $0,0095\text{М}$ розчину хлориду калію і $0,012\text{н}$ розчину нітрату срібла. Який з електролітів: гексаціано-(III)-феррат калію, гексаціано-(II)-феррат калію, сульфат магнію буде мати найбільший поріг коагуляції для даного золю? Відповідь мотивуйте
15. Обчисліть дзета-потенціал для суспензії кварцу у воді, використавши такі дані: швидкість зміщення часточки рівна $2,5 \cdot 10^{-4}\text{ м/с}$; довжина трубки, в якій знаходиться суспензія, дорівнює $0,2\text{ м}$; різниця потенціалу 200 В ; в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$; діелектрична стала 81 . Форма часточок – куляста.
16. Обчисліть дзета-потенціал часточок золю As_2S_3 , якщо при вимірюванні електрофоретичної швидкості частинки переміщуються за 10 хвилин на відстань $14,36\text{ мм}$. Відстань між електродами 30 см , в'язкість середовища $1,005 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$. Форма часточок – циліндрична.
17. Обчисліть електрофоретичну швидкість часточок золю сульфату миш'яку, якщо дзета-потенціал дорівнює $89,5\text{ мВ}$, різниця потенціалів між електродами 240 В , відстань 20 см , в'язкість $0,001\text{ Па}\cdot\text{с}$, діелектрична проникність 81 . Форма часточок циліндрична.
18. Під дією електричного струму напругою 180В золь за 1200 секунд переміщується на $0,036\text{ м}$. Відстань між електродами складає 30 см . В'язкість води – $1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$, а діелектрична постійна 81 . Обчисліть електрокінетичний потенціал золю.
19. Поріг коагуляції розчину біхромату калію молярної концентрації еквівалента $0,02\text{ моль/л}$ по відношенню до золю гідроксиду алюмінію дорівнює $1,26\text{ моль/л}$. Визначте об'єм розчину електроліту, необхідний для коагуляції цього золю об'ємом 15 мл .
20. Поріг коагуляції розчину дихромату натрію молярної концентрації еквівалента $0,02\text{ моль/л}$ по відношенню до золю оксиду алюмінію дорівнює

1,26 моль/м³. Визначте об'єм розчину електроліту, необхідний для коагуляції цього золю об'ємом 25 мл.

21. Пороги коагуляції електролітів для золю сульфідіду миш'яку (III) становлять:
- | | |
|--|--|
| $C(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/г | $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 58,6$ моль/м ³ |
| $C(\text{KBr}) = 0,06$ моль/г | $C(\text{MgCl}_2) = 2,88$ моль/м ³ |

Визначте заряд гранули золю сульфідіду миш'яку і відношення коагулюючої здатності електролітів. Відповідь мотивуйте.

22. Щоб викликати коагуляцію золю сульфідіду миш'яку (III) об'ємом 10 мл потрібно в кожному випадку прилити розчин хлориду натрію об'ємом 0,25 мл молярної концентрації 2 моль/л, розчин хлориду кальцію об'ємом 1,3 мл молярної концентрації еквівалента 0,01 моль/л та розчин хлориду алюмінію об'ємом 2,7 мл молярної концентрації еквівалента 0,001 моль/л. Який заряд має гранула?

23. Електрокінетичний потенціал часточок гідрозолю, знайдений методом електрофорезу, дорівнює 0,05 В, а відстань між електродами – 0,4 м. Обчисліть електрофоретичну швидкість часточок золю, враховуючи, що в'язкість води $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а діелектрична постійна – 81. Напруга на електродах дорівнює 240 В.

24. Обчисліть наругу на електродах, якщо електрокінетичний потенціал часточок золю гідроксиду заліза (III) дорівнює 0,0525 В, а електрофоретична швидкість частинок дорівнює $3,74 \cdot 10^{-6}$ м/с. В'язкість середовища складає $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а діелектрична постійна – 81. Відстань між електродами – 0,4 м.

25. Золь, одержаний зливанням розчинів нітрату срібла ($c = 0,02$ моль/л, $V = 35$ мл) і йодиду калію ($c = 0,03$ моль/л, $V = 30$ мл). Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі. Який з електролітів буде мати найбільший поріг коагуляції для даного золю: хромат натрію, нітрат кальцію, хлорид алюмінію? Відповідь мотивуйте.

26. Золь сульфату барію одержаний змішуванням 15 мл 0,01М розчину сульфату натрію і 20 мл 0,005н розчину хлориду барію. Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі. Який з електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: хромат калію, хлорид кальцію, бромід алюмінію? Відповідь мотивуйте.

27. Золь сульфату барію одержаний змішуванням 20 мл 0,02М розчину сульфідіду натрію і 30 мл 0,005н розчину нітрату барію. Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі. Який з електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: хромат калію, хлорид кальцію, бромід алюмінію?

28. До 10 мл 0,5% розчину KCl ($\rho = 1,093$ г/см³) добавили 25 мл 0,01н розчину AgNO₃. Одержали колоїдний розчин. Для вивчення процесу коагуляції до одержаного колоїдного розчину добавили електроліти: нітрат барію, хлорид алюмінію, бромід амонію, хромат калію. Який з наведених електролітів має найбільшу коагулюючу дію? Відповідь мотивуйте.

29. Пороги коагуляції електролітів для золю сульфідіду миш'яку (III) становлять:
- | | |
|---|---|
| $C(\text{NaBr}) = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/см ³ | $C(\text{MgCl}_2) = 2,88 \cdot 10^{-6}$ моль/см ³ |
| $C(\text{AlCl}_3) = 3 \cdot 10^{-7}$ моль/см ³ | $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5,86 \cdot 10^{-5}$ моль/см ³ |

Визначте заряд гранули золю сульфїду миш'яку і вїдношення коагулюючої здатності електролітів. Вїдповїдь мотивуйте.

30. Пороги коагуляції електролітів для золю сульфїду миш'яку (III) становлять:

$$\begin{aligned} C(\text{NaCl}) &= 60 \text{ моль/м}^3 & C(\text{MgCl}_2) &= 2,88 \text{ моль/м}^3 \\ C(\text{AlCl}_3) &= 0,3 \cdot 10 \text{ моль/м}^3 & C(\text{Na}_2\text{SO}_4) &= 59,0^5 \text{ моль/м}^3 \end{aligned}$$

Визначте заряд гранули золю сульфїду миш'яку і вїдношення коагулюючої здатності електролітів. Вїдповїдь мотивуйте.

31. Схематично зобразїть будову мїцели йодиду сїрбла з додатним і вїд'ємним зарядами та зазначте умови, вїд яких залежить вид заряду гранули.

32. Які об'єми 0,029%-го розчину NaCl ($\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) і 0,001н розчину AgNO_3 потрібно змїшати, щоб добути незаряджені часточки золю хлориду сїрбла?

33. Використовуючи рївняння Релея, порївняти їнтенсивності свїтлорозсїювання двох емульсій з однаковими радїусами часточок і концентраціями: бензол у водї (показник заломлення дорївнює 1,50) і н-пентан у водї (показник заломлення 1,36). Показник заломлення води становить 1,33.

34. При дослїдженнї гїдрозолю золота методом потокової ультрамїкроскопїї в об'ємї $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ нараховано 70 часточок. Обчислити середнїй радїус часточок золю, вважаючи їх кубїчними. Масова концентрація золю становить $7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$, а густина – $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

35. Знайти середнє змїщення часточок диму хлориду амонїю з радїусом 10^{-6} м при 273 К за 5 с. В'язкїсть повїтря – $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Чи змїниться змїщення, якщо радїус часточок диму зменшиться до 10^{-7} м ?

36. Обчислити коефїцієнт дифузїї золю сульфїду миш'яку з радїусом часточок $20 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, якщо в'язкїсть середовища становить $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, а температура 288 К.

37. З якою швидкїстю осїдатимуть краплини водяного туману з радїусами часточок 10^{-4} м , 10^{-6} м ? В'язкїсть повїтря – $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Густиною повїтря знехтувати.

38. Скїльки розчину сульфату алюмїнїю концентрацією $0,01 \text{ кмоль/м}^3$ потрібно для коагуляції 10^{-3} м^3 золю сульфїду миш'яку? Порїг коагуляції становить $96 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3$.

39. Для позитивно заряджених часточок золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ коагулюючими йонами є анїони. Пороги коагуляції солей з одновалентними анїонами близькї мїж собою і становлять в середньому $10,69 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$. Солї з двовалентними анїонами мають також близькї мїж собою пороги коагуляції – $2 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3$ золю. У скїльки разів коагулююча здатність двовалентних анїонів бїльша, нїж одновалентних?

40. Обчислити коефїцієнт дифузїї високодисперсного аерозолю з радїусом часточок $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ при 293 К, якщо в'язкїсть повїтря становить $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

41. Знайти швидкїсть осїдання часточок суспензїї каоліну у водї при 288 К. радїус часточок дорївнює $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, густина каоліну – $2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, в'язкїсть води – $1,14 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

42. Електрофорез золю гїдроксиду залїза (III) вїдбувається при таких умовах: градієнт потенціалу – 500 В/м, перемїщення часточок за 600 с – 0,012

м, діелектрична стала води – 81, в'язкість середовища – $0,001 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Обчислити електрокінетичний потенціал часточок золю.

43. Коагуляція негативно зарядженого золю сульфиду миш'яку викликається катіонами. Пороги коагуляції для електролітів KNO_3 , MgCl_2 , AlCl_3 відповідно дорівнюють: 50; 0,72; 0,093 ммоль на 1 л золю. Як відносяться між собою коагулюючі здатності катіонів різної валентності?

44. Вода містить ультрамікроскопічні радіоактивні часточки. Для усунення їх з води вводять електроліти: AlCl_3 або Na_3PO_4 . Попередньо встановлено, що частинки радіоактивних елементів під час електрофорезу рухаються до катода. Який електроліт вигідніше брати в даному випадку?

45. Вивчення швидкої коагуляції суспензії каоліну підрахунком кількості часточок за допомогою ультрамікроскопа показало, що через 0,105; 180; 255; 335; 420 с після початку процесу загальна кількість часточок в м^3 золю відповідно дорівнювала: $5,00 \cdot 10^{14}$; $3,90 \cdot 10^{14}$; $3,18 \cdot 10^{14}$; $2,92 \cdot 10^{14}$; $2,52 \cdot 10^{14}$; $2,00 \cdot 10^{14}$. Обчислити за наведеними даними час напівкоагуляції.

46. Для усунення з води, що надходить у водопровідну мережу, завислих часточок глини і піску додають невеликі кількості алюміній сульфату. Чому у цьому випадку спостерігається більш швидку осідання завислих часточок? Відповідь обґрунтувати.

47. В об'ємі розчину $2 \cdot 10^{-11}$ м^3 методом потокової ультрамікроскопії виявлено 100 часточок золю сірки. Концентрація золю становить $6,5 \cdot 10^{-5}$ $\text{кг}/\text{м}^3$, густина $1 \cdot 10^{-3}$ $\text{кг}/\text{м}^3$. Обчислити середній радіус часточок, вважаючи їх сферичними.

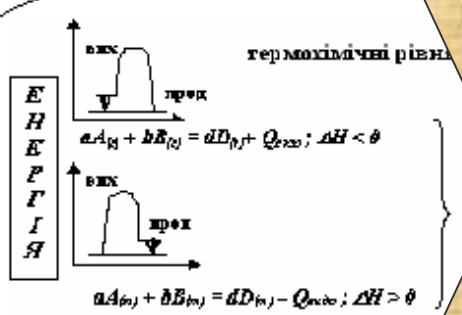
48. Порівняти інтенсивності світлорозсіювання емульсій бензину у воді (показник заломлення дорівнює 1,38) і тетраліну у воді (показник заломлення 1,54) при 293 К. Показник заломлення води становить 1,33. Розмір часточок і концентрації емульсій однакові.

49. Обчислити середнє зміщення колоїдних часточок гідроксиду заліза (III) при 293 К за 4 с, якщо радіуси часточок дорівнюють 10^{-8} м, а в'язкість води – 10^{-3} Па·с.

50. Написати формули міцел золів AgI , стабілізованого AgNO_3 і $\text{Fe}(\text{OH})_3$, стабілізованого FeCl_3 . Як заряджені гранули цих золів?

ЕНТАЛЬПІЯ (ΔH , кДж/моль)

Питання
самостворення
роботи



$$aA_{(г)} + bB_{(г)} = dD_{(г)} + Q_{своб}; \Delta H < 0$$

$$aA_{(г)} + bB_{(г)} = dD_{(г)} - Q_{своб}; \Delta H > 0$$

$p = 1,03 \cdot 10^5$ Па
 $T = 298$ К
 $A_{(г)} + B_{(г)} = AB_{(г)}$

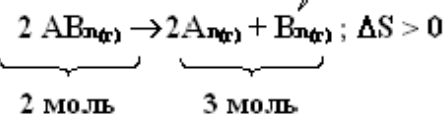
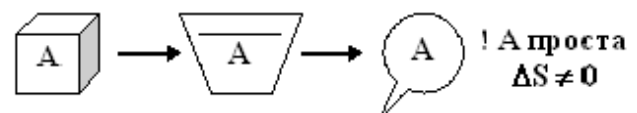
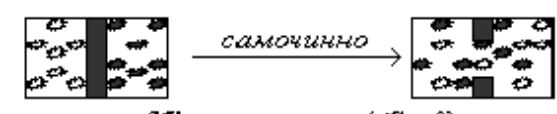
простий $\Delta H = 0$ вільно

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu_i \Delta_c H^0_{T(продук)} - \sum \nu_j \Delta_c H^0_{T(реагентів)}$$



H, G, S
термодинамічні
функції

$\Delta G =$
Я
 Δ
>
, то ре
 \rightarrow
 $\Delta H > 0, \Delta H =$
 $\Delta S < 0$
 $\Delta G^0 = \Delta_r G^0$



$$\Delta_r S^0 = \sum \nu_2 S^0_{продук} - \sum \nu_1 S^0_{реагентів}$$

ЕНТРОПІЯ (ΔS , Дж/моль К)

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Як класифікують колоїдно-дисперсні системи за розмірами часточок?
2. Як класифікують колоїдні системи за дисперсністю?
3. Як класифікують колоїдно-дисперсні системи за міжфазною взаємодією?
4. Як класифікують колоїдно-дисперсні системи за структурою?
5. Як називають колоїдно-дисперсні системи з розмірами частинок від 10^{-4} до 10^{-6} м? Наведіть приклади.
6. Як називають колоїдно-дисперсні системи з розмірами частинок від 10^{-6} до 10^{-9} м? Наведіть приклади.
7. За якими ознаками класифікують колоїдно-дисперсні системи?
8. Назвіть ознаки, за якими відрізняються грубодисперсні і високодисперсні колоїдні системи.
9. Які явища відіграють провідну роль у властивостях колоїдно-дисперсних систем? Чому?
10. Із яких фаз складаються колоїдно-дисперсні системи?
11. Що називається дисперсністю?
12. Що називається дисперсною фазою? Наведіть приклади.
13. Що називається дисперсним середовищем? Наведіть приклади.
14. Чим відрізняються колоїдно-дисперсні системи від справжніх розчинів?
15. Які колоїдно-дисперсні системи називаються ліофільними? Наведіть приклади.
16. Які колоїдно-дисперсні системи називаються ліофобними? Наведіть приклади.
17. Які колоїдно-дисперсні системи називаються вільнодисперсними? Наведіть приклади.
18. Які колоїдно-дисперсні системи називаються зв'язанодисперсними? Наведіть приклади.
19. Скільки типів колоїдно-дисперсних систем виділяють у класифікації за агрегатним станом? Назвіть їх.
20. Які умовні позначення використовують у класифікації колоїдно-дисперсних систем за агрегатним станом? Наведіть приклад і поясніть.
21. Наведіть приклади колоїдно-дисперсних систем типу Р/Т, Т/Т, Г/Т.
22. Наведіть приклади колоїдно-дисперсних систем типу Р/Р, Т/Р, Г/Р.
23. Наведіть приклади колоїдно-дисперсних систем типу Р/Г, Т/Г, Г/Г.
24. Наведіть визначення колоїдної хімії як науки.
25. Наведіть приклади ліофільних колоїдно-дисперсних систем. Чому їх так називають?
26. Наведіть приклади ліофобних колоїдно-дисперсних систем. Чому їх так називають?
27. Наведіть приклади вільнодисперсних колоїдно-дисперсних систем. Чому їх так називають?
28. Наведіть приклади зв'язанодисперсних колоїдно-дисперсних систем. Чому їх так називають?
29. У яких межах знаходяться розміри часточок колоїдно-дисперсних систем? Наведіть приклади.

30. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *сталь*.
31. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *вода у парафіні*.
32. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *пемза*.
33. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *пінопласт*.
34. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *глина у воді*.
35. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *золь золота*.
36. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *золь срібла*.
37. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *молоко*.
38. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *олія у воді*.
39. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *мильна піна*.
40. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *тютюновий дим*.
41. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *туман*.
42. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *пил*.
43. Охарактеризуйте дану колоїдно-дисперсну систему, виходячи із класифікації КДС за дисперсністю, структурою, міжфазною взаємодією, агрегатним станом: *гель силікатної кислоти*.
44. Які три групи методів використовують для одержання колоїдно-дисперсних систем? Дайте коротку характеристику кожного.
45. Охарактеризуйте дисперсійний метод одержання КДС.

46. Охарактеризуйте конденсаційний метод одержання КДС.
47. Охарактеризуйте метод одержання КДС шляхом пептизації.
48. Охарактеризуйте метод одержання КДС шляхом заміни розчинника. До якої групи методів він належить? Наведіть приклади.
49. Як називаються методи одержання КДС, які ґрунтуються на подрібненні крупних частинок на дрібніші? Коротко охарактеризуйте їх.
50. Як називаються методи одержання КДС, які ґрунтуються на агрегації молекул чи йонів у більш крупні часточки? Коротко охарактеризуйте їх.
51. Наведіть приклади утворення КДС у природі за допомогою методу диспергування.
52. За допомогою яких приладів проводять диспергування речовин у промислових умовах? Коротко охарактеризуйте їх.
53. Опишіть будову кульового млина.
54. Охарактеризуйте ультразвуковий метод диспергування речовин.
55. Охарактеризуйте метод одержання золів металів електричним методом за Бредігом.
56. Охарактеризуйте метод одержання золів металів електричним методом за Сведбергом.
57. Наведіть приклади одержання КДС шляхом фізичної конденсації. Поясніть сутність явища.
58. Наведіть приклади одержання КДС шляхом хімічної конденсації. Поясніть сутність явища.
59. Наведіть приклади одержання КДС шляхом безпосередньої пептизації. Поясніть сутність явища. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
60. Наведіть приклади одержання КДС шляхом посередньої пептизації. Поясніть сутність явища. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
61. Наведіть приклади утворення КДС шляхом конденсації з парів. Поясніть сутність явища.
62. Наведіть приклади утворення КДС шляхом заміни розчинника. Поясніть сутність явища.
63. Які методи використовують для очистки колоїдно-дисперсних систем? Коротко охарактеризуйте їх.
64. Наведіть приклади напівпроникних перегородок, які використовуються для діалізу. Коротко охарактеризуйте сутність явища.
65. Опишіть сутність методу діалізу за Гремом.
66. Опишіть сутність методу електродіалізу.
67. Опишіть сутність методу ультрафільтрації.
68. Як називається очистка КДС від молекулярно-йонних домішок та розчинених речовин? На чому заснований цей метод?
69. Наведіть приклади використання процесу діалізу в промисловості.
70. Напишіть не менше двох рівнянь хімічних реакцій, які описують процес хімічної конденсації.

71. Кухонна сіль розчиняється в абсолютному етиловому спирті, але не розчинна в ефірі. Якщо спиртовий розчин NaCl краплями вливати в ефір, утворюється золь. Який метод одержання КДС описано?
72. Свіжеодержаний і швидко промитий осад гідроксиду заліза(III) обробили невеликою кількістю розчину хлориду заліза(III). Утворився колоїдний розчин червоно-бурого кольору. Який метод одержання КДС описано?
73. При зниженні температури тиск пари може стає вищим рівноважного тиску пари над рідиною і у газовій фазі виникає нова рідка фаза. У результаті система стає гетерогенною – утворюється туман. Який метод одержання КДС описано?
74. Що називають броунівським рухом? Коротко охарактеризуйте сутність явища.
75. Чим зумовлений броунівський рух часточок дисперсних систем?
76. Чому довгий час після відкриття Броуном безперервного і хаотичного руху дрібних часточок цьому явищу не надавали особливого значення?
77. Які фактори і як впливають на інтенсивність броунівського руху?
78. Як впливає на інтенсивність броунівського руху розмір часточок дисперсної фази?
79. Як впливає на інтенсивність броунівського руху температура середовища?
80. Як впливає на інтенсивність броунівського руху в'язкість дисперсного середовища?
81. Назвіть основні властивості броунівського руху.
82. Що називають середнім зсувом часточки \bar{x} , яка безперервно і хаотично рухається?
83. Запишіть основне рівняння теорії броунівського руху. Які учені його вивели? Поясніть величини, що входять у рівняння.
84. Які групи властивостей дисперсних систем розглядає колоїдна хімія?
85. Які властивості колоїдно-дисперсних систем об'єднані у групу молекулярно-кінетичних?
86. Яку роль у науці відіграла теорія броунівського руху?
87. Який зв'язок існує між середнім зсувом колоїдної частинки і коефіцієнтом дифузії?
88. Які властивості колоїдно-дисперсних систем об'єднані у групу оптичних?
89. Яке явище називається осмосом? Наведіть приклади.
90. Поясніть причини малих значень осмотичного тиску у колоїдних розчинах.
91. Що називається дифузією?
92. Що називається градієнтом концентрації?
93. Від чого залежить швидкість дифузії?
94. Що називається коефіцієнтом дифузії?
95. У чому полягає фізичний зміст коефіцієнта дифузії?
96. Запишіть формулу Ейнштейна для визначення коефіцієнта дифузії. Поясніть фізичний зміст величин, що входять у цю формулу.
97. Що називається седиментацією?
98. Від чого залежить швидкість седиментації колоїдних часточок?

99. Що називається седиментаційно-дифузійною рівновагою? Поясніть сутність явища.
100. Запишіть вираз гіпсометричного (барометричного) закону П. Лапласа.
101. Яке практичне значення гіпсометричного (барометричного) закону П. Лапласа?
102. За якої умови частинки дисперсної фази будуть осідати під дією сили тяжіння?
103. За якої умови частинки дисперсної фази будуть спливати під дією сили тяжіння?
104. Як називаються прилади, за допомогою яких вимірюють швидкість седиментації? Наведіть приклад.
105. Опишіть будову і принцип дії седиментатора Фігуровського.
106. Що називається конусом Фарадея – Тіндаля?
107. Що називається ефектом Фарадея – Тіндаля?
108. Наведіть приклади прояву ефекту Фарадея – Тіндаля у повсякденному житті.
109. Поясніть причини розсіювання світла колоїдними розчинами.
110. Поясніть механізм світлорозсіювання у грубо- та високодисперсних системах.
111. Запишіть рівняння Релея для визначення інтенсивності розсіяного світла.
112. Із чим пов'язане забарвлення золів?
113. Чому колоїдні часточки не можна побачити у звичайний оптичний мікроскоп?
114. Опишіть принцип дії ультрамікроскопа.
115. Запишіть формулу, за допомогою якої можна визначити довжину ребра колоїдної частинки, користуючись ультрамікроскопом.
116. Запишіть формулу, за допомогою якої можна визначити радіус колоїдної частинки, користуючись ультрамікроскопом.
117. Опишіть сутність методу нефелометрії.
118. Опишіть принцип дії електронного мікроскопа.
119. Що називається опалесценцією?
120. Поясніть залежність інтенсивності світлорозсіювання I від λ^4 (на основі рівняння Релея).
121. Опишіть принцип дії електронного мікроскопа.
122. Яке явище називається електрофорезом?
123. Яке явище називається електроосмосом?
124. Що називається потенціалом течії?
125. Що називається потенціалом осідання?
126. Які явища називаються електрокінетичними?
127. Де використовується явище електрофорезу?
128. Що називається електрокінетичним потенціалом?
129. Напишіть формулу, за допомогою якої можна визначити дзета-потенціал.
130. Що називається міцелою?
131. Що називається гранулою?
132. Що називається ядром міцели?

133. Що називається адсорбційним шаром міцели?
134. Що називається дифузним шаром міцели?
135. Які йони називають потенціалвизначаючими?
136. Які йони називають протийонами?
137. Що називається подвійним електричним шаром?
138. Чи має заряд міцела?
139. Чи має заряд гранула?
140. Які властивості колоїдно-дисперсних систем об'єднані у групу електричних?
141. Який учений уперше довів наявність електричного заряду у дисперсних часточок?
142. Від яких факторів залежить дзета-потенціал?
143. Коли дзета-потенціал дорівнює нулю?
144. Запишіть будову колоїдної часточки розчину йодиду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і KJ при надлишку AgNO_3 .
145. Запишіть будову колоїдної часточки розчину йодиду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і KJ при надлишку KJ .
146. Запишіть будову колоїдної часточки розчину хлориду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і KCl при надлишку AgNO_3 .
147. Запишіть будову колоїдної часточки розчину хлориду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і KCl при надлишку KCl .
148. Запишіть будову колоїдної часточки розчину броміду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і KBr при надлишку AgNO_3 .
149. Запишіть будову колоїдної часточки розчину броміду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і KBr при надлишку KBr .
150. Запишіть будову колоїдної часточки розчину йодиду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і NaJ при надлишку AgNO_3 .
151. Запишіть будову колоїдної часточки розчину йодиду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і NaJ при надлишку NaJ .
152. Запишіть будову колоїдної часточки розчину хлориду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і NaCl при надлишку AgNO_3 .
153. Запишіть будову колоїдної часточки розчину хлориду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і NaCl при надлишку NaCl .
154. Запишіть будову колоїдної часточки розчину броміду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і NaBr при надлишку AgNO_3 .
155. Запишіть будову колоїдної часточки розчину броміду срібла, приготованого з розчинів AgNO_3 і NaBr при надлишку NaBr .
156. Запишіть будову колоїдної часточки сульфату барію, приготованого з розчинів $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і Na_2SO_4 при надлишку $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
157. Запишіть будову колоїдної часточки сульфату барію, приготованого з розчинів $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і Na_2SO_4 при надлишку Na_2SO_4 .
158. Запишіть будову колоїдної часточки сульфату барію, приготованого з розчинів $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і K_2SO_4 при надлишку $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
159. Запишіть будову колоїдної часточки сульфату барію, приготованого з розчинів $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і K_2SO_4 при надлишку K_2SO_4 .

160. Дано запис будови міцели колоїдного розчину: $\{[AgJ]_m nJ(n-x)K^+\}^{x-} xK^+$.
Поясніть умовні позначення m , n , x , $(n-x)$.
161. Як впливає температура на величину дзета-потенціалу?
162. Як впливає концентрація протийонів на величину дзета-потенціалу?
163. Що називається полімером?
164. Наведіть приклади синтетичних високомолекулярних сполук.
165. Що називається відносною в'язкістю?
166. Що називається мономером?
167. Наведіть приклади карболанцюгових полімерів регулярної будови.
168. Що називається питомою в'язкістю?
169. Що називається ступенем полімеризації?
170. Наведіть приклади гетероланцюгових полімерів.
171. Що називається приведеною в'язкістю?
172. Що називається реакцією полімеризації?
173. Чим відрізняються неорганічні полімери від органічних?
174. Що називається характеристичною в'язкістю дисперсної системи?
175. Що називається реакцією поліконденсації?
176. Наведіть приклади неорганічних гетероланцюгових полімерів.
177. Який стан білка називають ізоелектричним станом?
178. Наведіть приклад одержання полімеру за реакцією полімеризації.
179. Чому розчинники високомолекулярних сполук поділяють на „гарні” і „погані”?
180. Що називають ізоелектричною точкою?
181. Наведіть приклад одержання полімеру за реакцією поліконденсації.
182. Чим зумовлена подібність розчинів ВМС і колоїдних розчинів?
183. Що називають дифільністю молекул поверхнево-активних речовин?
184. У чому полягає відмінність між реакціями полімеризації та поліконденсації? Наведіть приклади.
185. Якими специфічними властивостями володіють розчини ВМС на відміну від колоїдних?
186. Що називають міцелою поверхнево-активних речовин?
187. Як поділяють полімери за будовою макромолекулярного ланцюга?
188. Які стадії існування системи можна виділити у процесі розчинення полімера?
189. Що називають числом агрегації міцели?
190. Якими властивостями володіють лінійні полімери?
191. Яке явище, що спостерігається при набуханні речовини у розчиннику, називається контракцією?
192. Що називають міцелярною масою?
193. Якими властивостями володіють „зшиті” полімери?
194. Запишіть формулу, яка використовується для опису залежності осмотичного тиску від концентрації полімерів.
195. Що є термодинамічною рушійною силою міцелоутворення?
196. Яких значень може набувати відносна молекулярна маса полімерів?
197. Що називається ступенем набухання?

198. Де використовуються міцели?
199. Які три аморфних стани розрізняють у залежності від гнучкості макромолекул полімерів?
200. Запишіть формулу, за якою можна визначити ступінь набухання ВМС.
201. Що називається критичною концентрацією міцелоутворення?
202. Які полімери називають поліелектролітами? Як їх поділяють?
203. Що називається обмеженим набуханням?
204. Що називають дифільністю молекул поверхнево-активних речовин?
205. Наведіть приклади природних високомолекулярних сполук.
206. Що називається необмеженим набуханням?
207. Де використовуються міцели?
208. Що називають стійкістю дисперсної системи?
209. Які види стійкості колоїдно-дисперсних систем ви знаєте?
210. Чи відрізняються між собою щодо стійкості між два основних класи: ліофільні і ліофобні колоїди?
211. Які дисперсні системи називають ліофілізованими?
212. Яким ученим були введені в науку поняття про різні види стійкості дисперсних систем – седиментаційну і агрегативну?
213. Що називається седиментаційною стійкістю дисперсних систем?
214. Що називається кінетичною стійкістю дисперсних систем?
215. Що називається агрегативною стійкістю дисперсних систем?
216. Що називається фазовою стійкістю дисперсних систем?
217. Якими факторами може бути викликане порушення кінетичної стійкості дисперсних систем?
218. До яких наслідків приводить порушення кінетичної стійкості дисперсних систем?
219. До яких наслідків приводить порушення агрегативної стійкості дисперсних систем?
220. Що називається коагуляцією?
221. Що називається пептизацією?
222. Що називається флокуляцією?
223. У чому полягає електростатичний фактор стійкості дисперсних систем?
224. У чому полягає адсорбційно-сольватний фактор стійкості дисперсних систем?
225. У чому полягає ентропійний фактор стійкості дисперсних систем?
226. У чому полягає структурно-механічний фактор стійкості дисперсних систем?
227. У чому полягає гідродинамічний фактор стійкості дисперсних систем?
228. Що називають критичним потенціалом?
229. Яку закономірність при вивченні коагуляції дисперсних систем встановив Гарді?
230. Яку закономірність при вивченні коагуляції дисперсних систем встановив Шульце?
231. Сформулюйте правило Шульце – Гарді.
232. Сформулюйте правило значності.

233. Що називають ліотропними рядами?
234. Для чого складають ліотропні ряди?
235. Що називається антагонізмом йонів?
236. Що називається синергізмом йонів?
237. Що називається адитивністю йонів?
238. Що називається прихованою коагуляцією?
239. Що називається явною коагуляцією?
240. Що називають порогом коагуляції?
241. За якою формулою можна обчислити поріг коагуляції?
242. Що називають концентраційною коагуляцією?
243. Що називають нейтралізаційною коагуляцією?
244. Що називається „золотим числом”?
245. Що називається поверхневим натягом?
246. Що розуміють у вченні про поверхневі явища під полярністю речовини?
247. Що називається міжфазним натягом?
248. Що називається крайовим кутом?
249. Що називається силами когезії?
250. Що називається силами адгезії?
251. Що називають роботою когезії?
252. Що називають роботою адгезії?
253. Чому дорівнює робота когезії?
254. Чому дорівнює робота адгезії?
255. Що називається флотацією?
256. Що називається пінною флотацією?
257. Що називається масляною флотацією?
258. Що називається плівковою флотацією?
259. Де використовується флотація?
260. Які колоїдно-дисперсні системи називаються гелями?
261. Які колоїдно-дисперсні системи називаються суспензіями?
262. Які колоїдно-дисперсні системи називаються емульсіями?
263. Які колоїдно-дисперсні системи називаються пінами?
264. Який процес називається студнювання або желатинізація?
265. Наведіть приклади гелів природного походження.
266. Наведіть приклади гелів штучного походження.
267. Що називається ксерогелями?
268. Що називається ліогелями?
269. Що називається коагелями?
270. Що називається псевдогелями?
271. Чим пояснюється той факт, що розчини високомолекулярних сполук порівняно із золями легше утворюють гелі?
272. Як класифікують гелі залежно від будови міцел, характеру і міцності зв'язків?
273. Що називається еластичними гелями?
274. Що називається нееластичними гелями?
275. Які відмінності між еластичними і нееластичними гелями?

276. Що називається оборотними гелями?
277. Що називається необоротними гелями?
278. Що називається природними гелями?
279. Що називається штучними гелями?
280. Що називається органічними гелями?
281. Що називається неорганічними гелями?
282. Як класифікують гелі?
283. Якими способами можна одержати гелі?
284. Які фактори впливають на желатинування?
285. Як впливає на процес желатинування концентрація дисперсної фази?
286. Як впливає на процес желатинування температура?
287. Як впливає на процес желатинування тривалість процесу?
288. Як впливають на процес желатинування електроліти?
289. Як впливає на процес желатинування неоднорідність поверхні дисперсних частинок відносно її сольватованості?
290. Як впливає на процес желатинування форма частинок?
291. Що називається набуханням?
292. Що називається тіксотропією?
293. Що називається синерезисом?
294. Що називається ступенем набухання?
295. Де використовують здатність гелів до набухання?
296. Які емульсії називаються прямими?
297. Які емульсії називаються зворотними?
298. Охарактеризуйте емульсії типу М/В.
299. Охарактеризуйте емульсії типу В/М.
300. Як класифікують суспензії в залежності від концентрації дисперсної фази?
301. Як класифікують суспензії в залежності від дисперсності твердої фази?
302. Охарактеризуйте дисперсійні методи одержання суспензій та емульсій.
303. Охарактеризуйте конденсаційні методи одержання суспензій та емульсій.
304. Запишіть формулу Лапласа, яка характеризує кінетичну стійкість емульсій.
305. Що називається коалесценцією?
306. Які ви знаєте способи стабілізації емульсій?
307. Коли суспензії набувають агрегативної стійкості?
308. Наведіть приклади агрегативно стійких суспензій.
309. Які ви знаєте способи руйнування емульсій?
310. Які ви знаєте способи руйнування суспензій?
311. Які ви знаєте способи одержання пін?
312. Що називається кратністю піни?
313. Що називається кінетичною стійкістю піни?
314. Що називається дисперсністю піни?
315. Яке практичне значення пін?
316. У чому полягає біологічне значення аерозолів?
317. Які колоїдно-дисперсні системи називаються аерозолями?

318. Що називається пилом?
319. Що називається димом?
320. Що називається туманом?
321. У чому полягає відмінність між пилом і димом?
322. Що є кількісною характеристикою дисперсності аерозолів?
323. Чи мають частинки аерозолів подвійний електричний шар?
324. Наведіть приклади аерозолів, які використовує людина.
325. Як класифікують аерозолі за агрегатним станом фаз?
326. Як класифікують аерозолі за розмірами частинок?
327. Як класифікують аерозолі за методами утворення?
328. Як класифікують аерозолі за рухливістю?
329. Які аерозолі називаються природними?
330. Які аерозолі називаються технічними?
331. Які аерозолі називаються монодисперсними?
332. Які аерозолі називаються полідисперсними?
333. Які аерозолі називаються високодисперсними?
334. Які аерозолі називаються грубодисперсними?
335. Який учений запропонував класифікацію аерозолів на пил, дим і туман?
336. Що називається біоаерозолями?
337. Що називається радіоаерозолями?
338. Охарактеризуйте дисперсійні методи одержання аерозолів.
339. Охарактеризуйте конденсаційні методи одержання аерозолів.
340. Чим зумовлені особливості молекулярно-кінетичних властивостей аерозолів?
341. У чому особливості електричних властивостей аерозолів?
342. У чому особливості оптичних властивостей аерозолів?
343. Що називається термофорезом?
344. Що називається фотофорезом?
345. Що називається термопреципітацією?
346. Що називається флотореагентами?
347. Що називається ортокінетичною гетерокоагуляцією?
348. У чому полягає роль колоїдної хімії у вирішенні екологічних проблем довкілля?

ЗМІСТ

Від авторів.....	3
Програма курсу колоїдної хімії.....	4
Тексти лекцій.....	13
Правила техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії.....	219
.....	
Лабораторні роботи.....	225
Положення про технологію модульно-рейтингового навчання.....	254
.....	
Модульна програма курсу колоїдної хімії.....	263
Авторська розробка змісту лабораторно-практичних занять за технологією модульно-рейтингового навчання	265
Задачі для самостійного розв'язування.....	291
Питання для самостійної роботи.....	300