

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

О. П. Некрасов, Б. А. Веретенченко

ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА І ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Навчальний посібник
для студентів технологічних спеціальностей
всіх форм навчання

Затверджено редакційно-видавничою радою університету

Харків
НТУ «ХПІ»
2018

УДК 541.182
Н56

Рецензенти:

Н. А. Ткаченко, д-р техн. наук, професор, зав. кафедри технології молока, жирів та парфюмерно-косметичних засобів Одеської національної академії харчових технологій;

Є. Т. Ковальов, д-р техн. наук, професор, директор Українського науково-дослідного вуглехімічного інституту.

Гриф надано редакційно-видавничою радою університету,
як навчальний посібник для студентів технологічних спеціальностей
всіх форм навчання, протокол № 3 від 22.12.2016 р.

Некрасов О. П.

Н56 Поверхневі явища і дисперсні системи : навч. посіб. /
О. П. Некрасов, Б. А. Веретенченко. – Харків : НТУ «ХПІ», 2018.
– 112 с.

ISBN 978-617-05-0258-2

Посібник містить короткі відомості по теоретичним питанням основних розділів курсу поверхневих явищ і дисперсних систем, а саме: поверхневі явища, електрокінетичні явища, оптичні явища, стійкість і коагуляція, молекулярно-кінетичні властивості, структурно-механічні властивості дисперсних систем.

У кожному розділі наведені приклади рішення типових завдань і варіанти контрольних завдань по даній темі, а також питання для самоконтролю, що містять основні положення знань і умінь, які повинен придбати студент при вивченні даного курсу.

Призначено для студентів технологічних спеціальностей всіх форм навчання.

Іл. 16. Бібліогр.: 24 назви.

УДК 541.182

ISBN 978-617-05-0258-2

© Некрасов О. П., Веретенченко Б. А., 2018
© НТУ «ХПІ», 2018

ЗМІСТ

Передмова	4
Методичні вказівки до виконання контрольного завдання	5
Перелік умовних позначок	7
1. Поверхневі явища	10
1.1. Приклади рішення типових завдань	17
1.2. Завдання для самостійного рішення	26
1.3. Контрольні питання	30
2. Електрокінетичні явища	32
2.1. Приклади рішення типових завдань	37
2.2. Завдання для самостійного рішення	41
2.3. Контрольні питання	46
3. Оптичні явища	48
3.1. Приклади рішення типових завдань	53
3.2. Завдання для самостійного рішення	57
3.3. Контрольні питання	61
4. Стійкість і коагуляція	63
4.1. Приклади рішення типових завдань	69
4.2. Завдання для самостійного рішення	72
4.3. Контрольні питання	76
5. Молекулярно-кінетичні властивості	78
5.1. Приклади рішення типових завдань	83
5.2. Завдання для самостійного рішення	86
5.3. Контрольні питання	89
6. Структурно-механічні властивості	91
6.1. Приклади рішення типових завдань	95
6.2. Завдання для самостійного рішення	99
6.3. Контрольні питання	104
Список джерел інформації	106
ДОДАТКИ	108
Додаток А	108
Додаток Б	110

ПЕРЕДМОВА

Постійна модернізація навчальних планів, зміна концепції викладання, що вимагає збільшення самостійної роботи студентів, використання методів дистанційного навчання вимагають посібників, у яких органічно поєднані елементи лабораторних робіт та практичних занять.

Метою представленого навчального посібника було закріпити знання теоретичних основ поверхневих явищ і дисперсних систем, а також познайомити студентів з елементами експериментальної роботи в хімічній лабораторії.

Набуття вміння вирішувати завдання є однією з найважливіших складових процесу освіти в розділі природничо-наукових дисциплін. Вирішуючи практичні завдання, студенти здобувають знання, необхідні для використання теорії в практичних роботах. З урахуванням росту вимог до рівня практичних знань та компетенцій студентів технологічних спеціальностей, навчання їх методам і прийомам розрахунків виходить на перший план.

У посібнику переважно знайшли відображення ті експериментальні методи курсу поверхневих явищ і дисперсних систем, які тією чи іншою мірою можуть бути використані в науковій та інженерній діяльності майбутнього фахівця в галузі прикладної хімії.

Посібник складається з 6 розділів, у кожному наведено по 25 завдань і контрольних запитань. У додатку А наведено 25 хімічних реакцій одержання золів різних речовин. Деталізація матеріалу, що вивчається, у розділах проведена диференційовано: найбільш важливі питання та ті, що викликають труднощі в опануванні, висвітлені більш докладно, а питання більш вузького характеру – стисло, але у обсязі, достатньому для якісного вивчення.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ КОНТРОЛЬНОГО ЗАВДАННЯ

Методичні вказівки, приклади рішення типових завдань і завдання для контрольної роботи дані в окремих розділах програми. Контрольна робота складається з 12 завдань та 12 запитань, які кожний студент виконує відповідно до свого варіанту (додаток Б), що затверджений рішенням кафедри.

При виконанні контрольного завдання за темою «Поверхневі явища дисперсних систем» варто дотримуватися такого порядку:

1. Ознайомитися з вимогами, пропонованими до виконання і оформлення контрольної роботи.

2. Прочитати питання завдання, вивчити його в навчальному посібнику і підручнику, що рекомендується, а також розглянути рішення типових завдань, наведених у методичних вказівках.

3. Дати письмову відповідь на вивчене питання.

4. Вирішити контрольні завдання, користуючись прикладами рішення типових завдань.

При оформленні контрольної роботи **необхідно**:

1. Переписати повністю умову питання або завдання із зазначенням їхнього номера варіанта.

2. Відповіді на питання і рішення завдань повинні бути конкретними, вичерпними, обґрунтованими, з використанням основних теоретичних положень. Їх треба наводити в тій послідовності, в якій вони дані в завданні. Неприпустимо дослівне переписування з підручників і використання незагальноприйнятих скорочень.

3. При рішенні числових завдань навести весь хід рішення і математичні перетворення, вказати одиниці виміру всіх величин. Причому потрібно не тільки підставляти числові дані у відповідну формулу, але й робити розрахунки для того, щоб бачити результати застосування теоретичних положень до дослідних даних. Необхідно пам'ятати, що рішення завдань є найкращим засобом перевірки правильності засвоєння теоретичних положень курсу.

4. Якщо в умові завдання відсутні необхідні дані, їх треба самостійно знайти у довіднику фізико-хімічних величин.

5. Наприкінці роботи треба навести список використаних джерел інформації із зазначенням їхньої назви і вихідних даних.

6. Контрольна робота оформляється у вигляді текстового документа відповідно до вимог стандарту СТБ УЗ-ХПІ-3.01-2003 і представляється на кафедру для рецензування. Контрольна робота, що виконана не по затвердженому варіанту або має похибки оформлення, не рецензується. Якщо контрольна робота не зарахована, то неправильно вирішені завдання повинні бути виправлені студентом.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧОК

A – величина адсорбції, моль/м², моль/кг

a – лінійний розмір, м

термодинамічна активність, м

A, B, a, b, K – постійні величини

C – концентрація, моль/дм³, кг/м³

D – ступінь дисперсності, м⁻¹

оптична густина

D_d – коефіцієнт дифузії, м²/с

d – діаметр, м

E – електрична напруга, В

різниця потенціалів, В

F – сила, Н

поверхнева енергія, Дж

G – вільна поверхнева енергія, Дж/м²

поверхнева активність, Дж·м·моль⁻¹

модуль пружності, Па

g – константа прискорення вільного падіння, м/с²

H – напруженість електричного поля, В/м

ентальпія, Дж/моль

узагальнена константа, м³/кг

H, h – відстань, висота, глибина, м

I – сила струму, А

J – інтенсивність світла, Дж/м²

K – константа адсорбційної рівноваги

константа швидкості коагуляції, с⁻¹

кривизна поверхні, м⁻¹

k – константа Больцмана, Дж/К

L, l – відстань, довжина, м

M – молярна маса, кг/кмоль

m – маса, кг

N – мольна частинка

N_a – константа Авогадро, моль⁻¹

n – кількість речовини, моль

коефіцієнт заломлення проміння

кількість частинок в одиниці об'єму, м⁻³

P, p – тиск, Па

P_k – поріг коагуляції, кмоль·м⁻³

P_m – напруга на зсув, Па

$P_{осм}$ – осмотичний тиск, Па

Q – об'ємна швидкість течії, м³/с

q – кількість електрики, Кл

теплота, Дж

q_s – теплота утворення одиниці поверхні, Дж/м²

R – універсальна газова константа, Дж/моль К

електричний опір, Ом

R, r – радіус, м

S – площа поверхні, м²

ентропія, Дж/моль К

$S_{пит}$ – питома поверхня, м⁻¹

T – температура, К

t – час, с

U – енергія, Дж

U_s – енергія поверхневого шару, Дж

i – лінійна швидкість, м/с

V, W – об'єм, м³

v_m – молярний об'єм, м³/моль

w – термодинамічна імовірність

Δx – середній зсув частинок при броунівському русі, м

Z – заряд іона

Γ – питомий поверхневий надлишок, моль/м², моль/кг

величина адсорбції, моль/м²

Γ_{∞} – максимальна кількість адсорбата, моль/м²

α – ступінь набрякання, %

α, β – постійні величини

γ – відносна деформація

γ' – швидкість деформації, с⁻¹

δ – товщина подвійного електричного шару, м
 ϵ – відносна діелектрична проникність речовини
 адсорбційний потенціал, Дж
 ϵ_0 – електрична константа, Ф/м
 ϵ_λ – коефіцієнт екстинкції, м⁻¹
 ζ – електрокінетичний потенціал, В
 η – динамічна в'язкість, Па
 θ – крайовий кут змочування, град
 межа текучості, Па
 час половинної коагуляції, с
 λ – довжина хвилі, м
 μ – хімічний потенціал, Дж/моль
 v – часткова концентрація, м⁻³
 π – геометрична константа
 ρ – густина, кг/м³
 σ – поверхневий натяг, Н/м, Дж/м²
 τ – напруга зсуву, Па
 мутність
 φ – об'ємна концентрація, м⁻³
 електротермодинамічний потенціал, В
 об'ємна частинка
 ω – кутова швидкість, рад·с⁻¹
 частота, с⁻¹
 χ – питома електрична провідність, Ом⁻¹·м⁻¹
 параметр Дебая, м⁻¹

1. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Колоїдна хімія вивчає властивості дисперсних систем, в яких хоча б одна з фаз перебуває у високодисперсному, тобто в сильно роздробленому стані.

Загальна поверхня частинок дисперсної фази і питома поверхня – сумарна поверхня частинок в одиниці об'єму або в одиниці маси речовини – в таких системах дуже велика (порядку декількох тисяч квадратних метрів).

Для розрахунку питомої поверхні системи з кулястими частинками $S_{\text{пит}}$, м⁻¹, достатньо знати величину середнього радіусу частинки, r , м:

$$S_{\text{пит}} = n \cdot S = \frac{4\pi \cdot r^2}{(4/3)\pi \cdot r^3} = \frac{3}{r}, \quad (1.1)$$

де $n = \frac{1}{(4/3)\pi \cdot r^3}$ – кількість частинок в 1 м³ монодисперсної системи;

$S = 4\pi \cdot r^2$ – площа поверхні кожної частинки, м²,
 або $S_{\text{пит}}$, м²/кг,

$$S_{\text{пит}} = n_1 \cdot S = \frac{4\pi \cdot r^2}{(4/3)\pi \cdot r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{r \cdot \rho}, \quad (1.2)$$

де $n_1 = \frac{1}{(4/3)\pi \cdot r^3 \cdot \rho}$ – число частинок в 1 кг монодисперсної системи;

ρ – густина речовини, кг/м³.

Дисперсні системи є гетерогенними і мають значно розвинуту поверхню, отже, значна кількість частинок дисперсної фази перебуває на поверхні розділу. Поняття поверхні розділу при вивченні зазначених систем не обмежується геометричною межею, що розділяє об'ємні фази, а охоплює реальний **поверхневий шар**, що має певну товщину, в якому властивості речовини, що характеризуються факторами інтенсивності (концентрація, густина енергії та ін.), відрізняються від постійних значень в об'ємі кожної з фаз, безупинно змінюються по нормалі до поверхні. У більшості випадків товщина

такого поверхневого шару не перевищує декількох молекулярних діаметрів.

Таким чином, **поверхневий міжфазний шар** являє собою ділянку поступової зміни фізико-хімічних властивостей системи при переході від однієї фази до іншої. Також поступово змінюється структура поверхневого шару – від однієї фази до іншої. Утворення поверхневого шару є результатом взаємодії суміжних фаз. Зміни властивостей і структури поверхневого шару обумовлені дією поверхневої енергії.

Поверхневі явища виражаються в тому, що стан молекул, які перебувають у поверхневому шарі, є іншим у порівнянні з молекулами, що перебувають в об'ємі фази. Молекули в об'ємі рідини оточені такими ж молекулами, тому їхні силові поля повністю скомпенсовані. Молекули поверхневого шару взаємодіють одночасно з молекулами кожної фази, в результаті чого рівнодіюча молекулярних сил у поверхневому шарі не дорівнює нулю і спрямована у середину тієї фази, взаємодія з якою більша. Таким чином, виникає поверхневий натяг σ , що прагне скоротити площу поверхні до мінімуму.

Поверхневий натяг можна представити як енергію переносу молекул з об'єму тіла на поверхню або як роботу утворення одиниці поверхні. Поверхневий натяг можна виразити частинною похідною від енергії Гіббса за величиною міжфазної поверхні при $P = \text{const}$ і $T = \text{const}$ (при постійній кількості молів компонентів):

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{P, T, n} \quad (1.3)$$

Наслідком цього є те, що для індивідуальної речовини поверхневий натяг являє собою енергію Гіббса, що припадає на одиницю поверхні. **Внутрішня (повна) енергія** поверхневого шару U_s (розрахована на одиницю площі) пов'язана з σ рівняннями Гіббса–Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P \quad (1.4)$$

або

$$U_s = \sigma + q_s, \quad (1.5)$$

де q_s – теплота утворення одиниці поверхні, Дж/м².

Величина σ виражається в Дж/м² або Н/м.

Існує кілька методів визначення величини поверхневого натягу.

1. При використанні **методу переміщення рідини в круглому капілярі** застосовують рівняння

$$\sigma = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2}, \quad (1.6)$$

де σ – поверхневий натяг рідини, Н/м;

r – радіус капіляра, м;

ρ – густина рідини, кг/м³;

h – висота переміщення (догори або у низ) рідини в капілярі, м;

g – константа прискорення вільного падіння, 9,81 м/с².

2. **Метод Траубе** складається з того, що за допомогою сталагмометра підраховують, скільки крапель стандартної n_0 і досліджуваної n_x рідини утримується в певному об'ємі цих рідин:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot n_0 \cdot \rho}{n_x \cdot \rho_0}, \quad (1.7)$$

де ρ_0 і ρ_x – густини стандартної та досліджуваної рідин відповідно, кг/м³;

σ_0 – поверхневий натяг стандартної рідини, Н/м.

3. У методі **«відриву кільця»** використовують кільце з металічного дроту, яке опускається на поверхню рідини та врівноважується важелем ваг. Потім визначають зусилля, яке потрібно прикласти, щоб перебороти силу зчеплення кільця з рідиною і відірвати кільце від поверхні. Величина прикладеної сили F , кг, пропорційна поверхневому натягу рідини – σ , Н/м:

$$F = K \cdot \sigma, \quad (1.8)$$

де K – узагальнена константа, що залежить від діаметра дроту, розмірів кільця та крайового кута змочування.

Величину K визначають за стандартною рідиною (водою), поверхневий натяг якої відомий.

4. **Метод найбільшого тиску пухирця повітря**, запропонований П. А. Ребіндером, найбільш поширений для визначення поверхневого натягу рідин на межі з повітрям.

На поверхні рідини встановлюють вертикально капіляр, на кінці якого під дією тиску повітря утворюється повітряний пухирець.

Тиск, при якому пухирець проскакує крізь поверхню рідини і прориває її, визначається величиною поверхневого натягу рідини:

$$\sigma_x = \frac{\sigma_0 \cdot P_x}{P_0}, \quad (1.9)$$

де σ_0 – поверхневий натяг стандартної рідини, Н/м;

P_x і P_0 – тиски, Н/м², необхідні для проскакування пухирця крізь поверхню досліджуваної та стандартної рідин відповідно.

Зміну поверхневого натягу розчину залежно від концентрації поверхнево-активної речовини (ПАР) визначають за допомогою рівняння Шишковського:

$$\sigma_0 - \sigma = a \cdot \ln(1 + b \cdot C), \quad (1.10)$$

де $S_{\text{пит}} = n \cdot S = \frac{4\pi \cdot r^2}{(4/3) \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{d \cdot \rho}$ – поверхневий натяг розчинника, Н/м;

σ – поверхневий натяг розчину, Н/м;

C – концентрація розчину, кмоль/м³;

a і b – емпіричні константи (причому a слабо змінюється від речовини до речовини, а b залежить від поверхневої активності розчиненої речовини).

Мірою поверхневої активності речовини, що розчиняється,

є похідна $\varphi = \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)$. Вона може бути визначена графічно як тан-

генс кута нахилу дотичної до кривої, якщо відома залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР. Якщо похідну беруть при $C \rightarrow 0$, то величина $G_a = \lim_{C \rightarrow 0} (\varphi) = a \cdot b$ називається **адсорбційною**

активністю.

В разі великих концентрацій ($a \cdot C \gg 1$) поверхневий натяг розчину лінійно залежить від логарифма концентрації:

$$\Delta \sigma = b \cdot \ln(a \cdot C) = b \cdot \ln a + b \cdot \ln C. \quad (1.12)$$

Значення a і b знаходять із графіка $\Delta \sigma = f(\ln C)$. Тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки побудованої кривої дорівнює b . Для визначення константи a екстраполюють отриману пряму до перетинання з віссю абсцис. Очевидно, що:

$$\bullet \text{ гранична адсорбція } \Gamma_{\infty} = b/(R \cdot T), \text{ кмоль/м}^2; \quad (1.13)$$

$$\bullet \text{ площа поперечного перерізу } S_1 = 1/(\Gamma_{\infty} \cdot N_a), \text{ м}^2; \quad (1.14)$$

$$\bullet \text{ осьова довжина молекули ПАР } \delta = (\Gamma_{\infty} \cdot M)/\rho, \text{ м}, \quad (1.15)$$

де $N_a = 6,02 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹, – константа Авогадро;

M , кг/кмоль, – молекулярна маса ПАР;

ρ , кг/м³, – густина ПАР.

Дисперсні системи мають надлишок вільної поверхневої енергії, що дорівнює добутку поверхневого натягу на питому площу поверхні $F = \sigma \cdot S_{\text{пит}}$. Тому її величина може зменшуватися як за рахунок скорочення поверхні, так і за рахунок зменшення поверхневого натягу. Поверхня може мимовільно зменшуватися при зміні форми тіла, що характерно для рідин. Сильно роздроблені тверді і рідкі тіла, що мають більший надлишок поверхневої енергії, прагнуть мимовільно зменшити її, коагулюють (злипаються) або коалесцирують (зливаються). До явищ, що відбуваються внаслідок прагнення системи до мимовільного зниження поверхневого натягу, належить адсорбція.

Адсорбція являє собою процес мимовільного перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром і об'ємом фази. Адсорбція може спостерігатися в багатокомпонентних системах, причому при перерозподілі компонентів у поверхневий шар переважніше переходить той з них, що сильніше зменшує міжфазний поверхневий натяг. В однокомпонентній системі при формуванні поверхневого шару відбувається зміна його структури (згущення, ущільнення), що часто називають **автоадсорбцією**.

Залежно від агрегатного стану суміжних фаз, що надає певну специфіку явищу адсорбції, розрізняють: адсорбцію газів на твердих адсорбентах; адсорбцію розчинених речовин на межах тверде тіло – рідина і рідина – рідина; адсорбцію на межі рідкий розчин – газ.

При встановленні рівноваги в системі кількість адсорбованої речовини в поверхневому шарі перебуває в певній залежності від температури, та від концентрації або парціального тиску цього компонента в об'ємі.

Для визначення кількості речовини, що адсорбується, можуть застосовуватися такі залежності:

а) **рівняння Гіббса**, що встановлює співвідношення між величиною адсорбції Γ , кмоль/м²; концентрацією розчину C , кмоль/м³ та мірою поверхневої активності $\varphi = \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial C}\right)$, Дж·м·кмоль⁻¹:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C} = \frac{C \cdot \varphi}{R \cdot T}, \quad (1.16)$$

де $R = 8314$ Дж (кмоль·К)⁻¹ – універсальна газова константа;
 T – температура, К;

б) **рівняння Ленгмюра** для мономолекулярної адсорбції:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot K \cdot C}{1 + (K \cdot C)} \quad (1.17)$$

або

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot K_1 \cdot P}{1 + (K_1 \cdot P)}, \quad (1.18)$$

де Γ – величина адсорбції, кмоль/м²;
 Γ_{∞} – максимальна кількість речовини, що адсорбується, кмоль/м²;
 K , (кмоль/м³)⁻¹ або K_1 , Па⁻¹ – константи, що характеризують поверхневу активність речовини;
 C – рівноважна концентрація розчиненої речовини, кмоль/м³;
 P – рівноважний тиск адсорбтива в системі, Па.

Константи A_{∞} і K або A_{∞} і K_1 можна знайти графічно після перетворення формули Ленгмюра у рівняння прямої лінії $Y = a + b \cdot X$:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C}, \quad (1.19)$$

де $Y = 1/\Gamma$; $X = 1/C$; $b = 1/(\Gamma_{\infty} \cdot K)$; $a = 1/\Gamma_{\infty}$;

в) **рівняння ізотерми БЕТ** для полімалекулярної адсорбції:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot (P/P_s)}{[1 - (P/P_s)] \cdot [1 + (K - 1) \cdot (P/P_s)]}, \quad (1.20)$$

де A – величина адсорбції, кмоль/м²;
 A_{∞} – максимальна кількість адсорбтива, кмоль/м²;
 K – константа, що характеризує енергію взаємодії молекул в адсорбційному шарі;
 P – рівноважний тиск адсорбтива в системі, Па.

P_s – тиск насиченої пари адсорбтива в системі, Па (наводяться в довідниках).

Рівняння ізотерми адсорбції БЕТ використовують для обчислення питомої поверхні різних твердих адсорбентів. Найчастіше на цих матеріалах адсорбують азот при $T = -196$ °С або аргон при $T = -183$ °С.

Константи K і A_{∞} можна знайти графічно після перетворення формули БЕТ у рівняння прямої лінії $Y = a + b \cdot X$:

$$\frac{(P/P_s)}{A(1 - (P/P_s))} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} + \frac{K - 1}{K} \cdot \frac{1}{A_{\infty}} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (1.21)$$

де $Y = (P/P_s)/A(1 - (P/P_s))$; $X = (P/P_s)$;
 $a = 1/(A_{\infty} \cdot K)$; $b = (K - 1)/(A_{\infty} \cdot K)$.

При дуже низьких тисках адсорбтива рівняння (1.20) приймає вигляд:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot P}{1 + (K \cdot P)}, \quad (1.22)$$

тобто збігається з ізотермою Ленгмюра;

г) **рівняння ізотерми Бедеккера-Фрейндліха** для адсорбції газу або розчиненої речовини на твердому адсорбенті в ділянці середніх тисків або концентрацій:

$$\Gamma = \beta_1 \cdot P^{1/n} \text{ – для газів}, \quad (1.23)$$

$$\Gamma = \beta_2 \cdot C^{1/n} \text{ – для розчинів}, \quad (1.24)$$

де P – рівноважний тиск газоподібного адсорбтива, Па;

C – рівноважна концентрація, що встановилася в системі після адсорбції, кмоль/м³;

β_1 і β_2 – постійні величини, розмірність яких залежить від властивостей адсорбенту та адсорбтива;

$1/n$ – константа, що характеризує ступінь наближення параболічної ділянки ізотерми адсорбції до прямої лінії, змінюється в інтервалі від 0 до 1.

Для визначення цих констант необхідно прологарифмувати рівняння (1.23) або (1.24), наприклад:

$$\ln \Gamma = \ln \beta_2 + (1/n) \cdot \ln C, \quad (1.25)$$

а потім побудувати пряму лінію в координатах $\ln \Gamma = f(\ln C)$. Відрізок, що відтинається цією прямою на вісі ординат, дорівнює $\ln \beta_2$, а тангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює $(1/n)$.

1.1. Приклади рішення типових завдань

1. Обчислити питому поверхню 1 кг вугільного пилу, кулясті частинки якої мають діаметр $d = 6 \cdot 10^{-5}$ м, густину вугілля прийняти рівною $\rho = 1,8 \cdot 10^3$ кг/м³.

Рішення. Площа поверхні кулястої частинки $S = 4\pi \cdot r^2$; кількість таких частинок в 1 кг пилу $n = \frac{1}{(4/3) \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho}$; $d = 2r$, тоді

$$S_{\text{пит}} = n \cdot S = \frac{4\pi \cdot r^2}{(4/3) \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{d \cdot \rho},$$

$$S_{\text{пит}} = \frac{6}{6 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^3} = 55,6 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

2. Обчислити величину адсорбції аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ при $T = 298$ К на поверхні крапель емульгованої олії за експериментальними даними залежності поверхневого натягу водного розчину аніліну від його концентрації і поверхневу активність при $C = 0,25$ кмоль м⁻³:

$C \cdot 10^3$, моль/м ³	0	0,05	0,127	0,268	0,496
σ , мДж/м ²	71,9	67,0	60,1	51,6	44,9

Рішення. Відповідно до рівняння Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C}.$$

Величина $-\frac{\partial \sigma}{\partial C}$, Дж·м·кмоль⁻¹ може бути визначена як тангенс кута нахилу дотичної до кривої $\sigma = f(C)$ (рис. 1.1) у точці $C = 0$.

Очевидно, що тангенс кута нахилу дотичної у цій точці дорівнює:

$$\text{tg } \alpha = \frac{(71,9 - 40,0) \cdot 10^{-3}}{(0,31 - 0)} = 0,103 \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{кмоль}.$$

Тоді величина адсорбції Гіббса:

$$\Gamma = \frac{C}{R \cdot T} \cdot \text{tg } \alpha = \frac{0,31}{8314 \cdot 298} \cdot 0,103 = 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ кмоль} / \text{м}^2.$$

або з урахуванням молекулярної маси аніліну ($M = 93,14$ кг/кмоль) величина адсорбції:

$$\Gamma = 1,29 \cdot 10^{-8} \cdot 93,14 = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ кг} / \text{м}^2.$$

Поверхнева активність аніліну при $C = 0,25$ кмоль м⁻³:

$$\varphi = \left(-\frac{\Delta \sigma}{\Delta C} \right) = -\frac{(65 - 40) \cdot 10^{-3}}{(0,5 - 0)} = -0,050 \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{кмоль}.$$

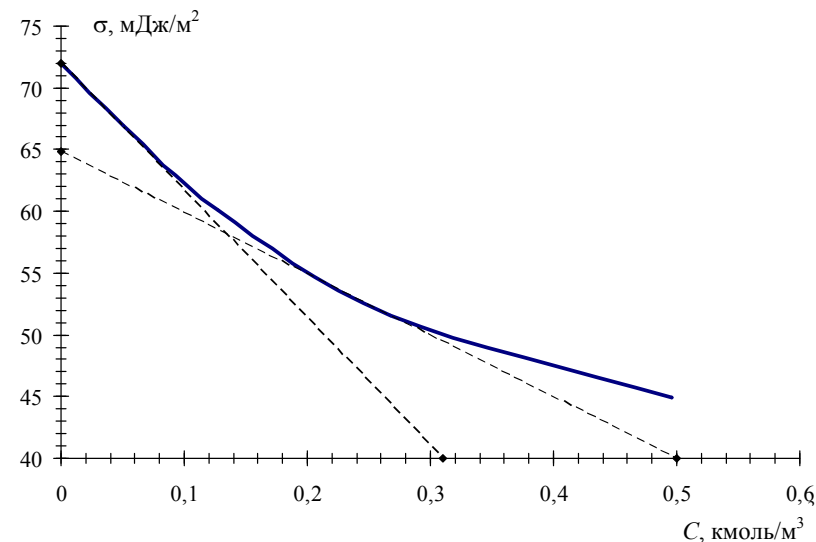


Рис. 1.1. Залежність $\sigma = f(C)$ водного розчину аніліну ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) при $T = 298$ К

3. Визначити граничну адсорбцію Γ_{∞} , вісьтову довжину молекули δ і площу S_1 , що займає молекула валеріанової кислоти C_4H_9COOH на поверхні водний розчин – повітря при $T = 350$ К, якщо концентрація розчину $C = 10^{-3}$ кмоль/м³, константи рівняння Шишковського: $b = 17,7 \cdot 10^{-3}$ Н/м; $a = 19,72$ м³/кмоль. Густина валеріанової кислоти $\rho = 0,94 \cdot 10^3$ кг/м³.

Рішення. Після диференціювання рівняння Шишковського за концентрацією:

$$\sigma = \sigma_0 - b \cdot \ln(1 + a \cdot C)$$

одержуємо:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial C} = -\frac{a \cdot b}{1 + a \cdot C}.$$

Підстановка правої частини цього рівняння у рівняння Гіббса приводить до виразу:

$$\Gamma = \frac{b}{R \cdot T} \cdot \frac{a \cdot C}{1 + a \cdot C}.$$

При зіставленні цих рівнянь із рівнянням Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C},$$

очевидно, що:

$$K = a = 19,72 \text{ м}^3/\text{кмоль};$$

$$\Gamma_{\infty} = \frac{b}{R \cdot T} = \frac{17,7 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 350} = 6,08 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2;$$

$$S_1 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_a} = \frac{1}{6,08 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}} = 27,3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2;$$

$$\delta = \frac{M \cdot \Gamma_{\infty}}{\rho} = \frac{102 \cdot 6,08 \cdot 10^{-9}}{0,94 \cdot 10^3} = 6,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

4. При адсорбції азоту на активованому вугіллі при $T = 220$ К отримані наступні дані:

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	1,87	6,1	18,0	33,0	70,0
$\Gamma \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	5,0	13,5	26,7	32,0	41,0

Густина газоподібного азоту $\rho = 1,25$ кг/м³.

Графічним методом розрахувати константи Γ_{∞} і K_1 рівняння Ленгмюра. Визначити питому поверхню активованого вугілля. Площа, що займає молекула азоту в насиченому моношарі, становить $S_1 = 16 \cdot 10^{-20}$ м².

Рішення. Після перетворення рівняння Ленгмюра

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{P},$$

до лінійного вигляду:

$$Y = a + b \cdot X,$$

де $Y = 1/\Gamma$; $X = 1/P$; $b = 1/(\Gamma_{\infty} \cdot K)$; $a = 1/\Gamma_{\infty}$,

визначимо значення $1/P$ і $1/\Gamma$:

$(1/P) \cdot 10^5$	53,5	16,4	5,6	3,0	1,4
$(1/\Gamma) \cdot 10^{-1}$	20,00	7,41	3,75	3,13	2,44

Будуємо графік залежності $1/\Gamma = f(1/P)$ (рис. 1.2) і знаходимо $1/\Gamma_{\infty}$ як відрізок, що відтинається прямою на вісі ординат:

$$1/\Gamma_{\infty} = 20,0;$$

Отже,

$$\Gamma_{\infty} = 1/20 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Оскільки

$$\text{tg } \alpha = \frac{(220,0 - 20,0)}{(53,5 - 0) \cdot 10^{-5}} = 3,74 \cdot 10^5 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K_1},$$

очевидно, що:

$$K_1 = 5,35 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}.$$

Таким чином, рівняння Ленгмюра має вигляд:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot K_1 \cdot P}{1 + K_1 \cdot P} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 5,93 \cdot 10^{-5} \cdot P}{1 + 5,93 \cdot 10^{-5} \cdot P} = \frac{3 \cdot 10^{-6} \cdot P}{1 + 5,93 \cdot 10^{-5} \cdot P}.$$

Перевірка знайденого рівняння підстановкою даних приводить до результату:

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	1,87	6,1	18,0	33,0	70,0
$\Gamma \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	4,99	13,4	26,1	33,5	40,9

Очевидно, що рівняння добре описує експериментальні дані.

Для визначення $S_{\text{пит}} = \Gamma_{\infty} \cdot N_a = \cdot S_1$. Необхідно Γ_{∞} виразити в моль/кг, тому:

$$S_{\text{пит}} = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot \rho}{M} \cdot N_a \cdot S_1.$$

Остаточнo

$$S_{\text{пит}} = \frac{0,050 \cdot 1,25}{28 \cdot 10^{-3}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20} = 2,15 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

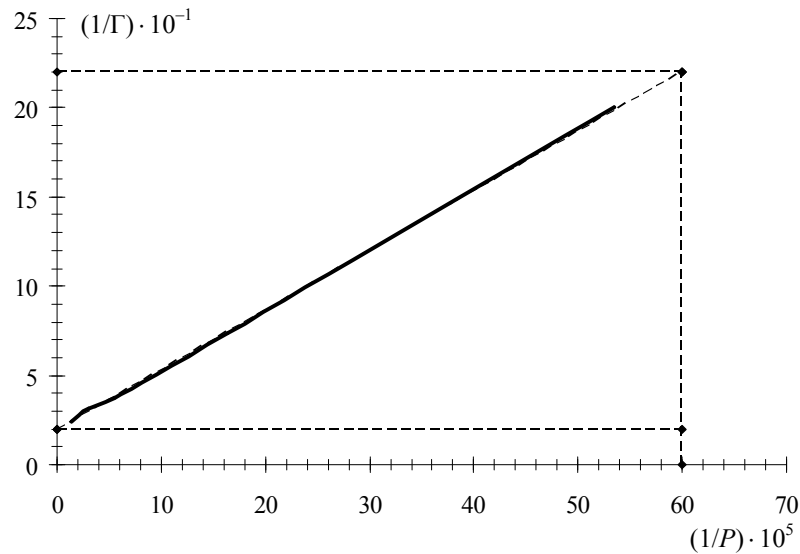


Рис. 1.2. Графік залежності $1/\Gamma = f(1/P)$ адсорбції азоту на активованому вугіллі при $T = 220 \text{ К}$

5. За експериментальними даними адсорбції азоту на слюді (приведених до температури $T = 293 \text{ К}$ і тиску $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$) графічним методом визначити константи β_1 і $1/n$ у рівнянні Бедеккера–Фрейндліха:

$P, \text{ Па}$	0	135,1	533,3	968,6	2306,6	4533,2
$\Gamma \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	0	8,1	14,9	19,1	27,3	36,8

Рішення. Для визначення констант β_1 і $1/n$ необхідно побудувати графік ізотерми адсорбції в логарифмічному масштабі $\ln \Gamma = f(\ln P)$ (рис. 1.3):

$\ln P$	4,91	6,28	6,89	7,74	8,42
$\ln \Gamma$	-4,82	-4,21	-3,96	-3,60	-3,30

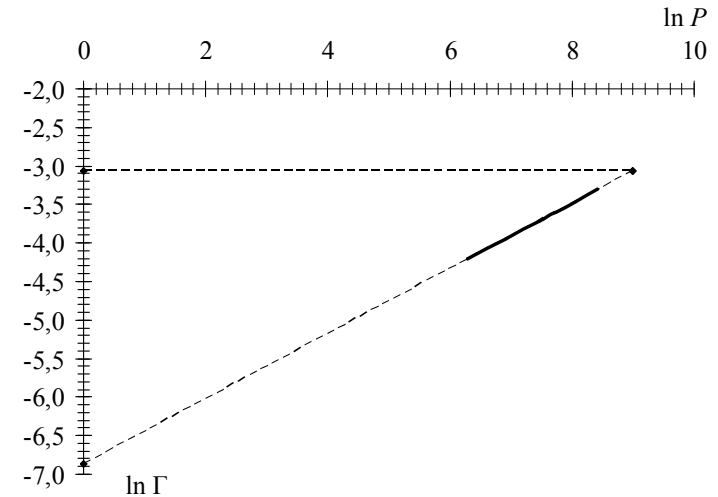


Рис. 1.3. Залежність $\ln \Gamma = f(\ln P)$ адсорбції азоту на слюді (при $T = 293 \text{ К}$)

Відрізок, що відтинається прямою на осі ординат, є $\ln \beta_1 = -6,86$, тоді $\beta_1 = \exp(-6,86) = 1,05 \cdot 10^{-3}$.

Тангенс кута нахилу прямої лінії, побудованої до осі абсцис

$$\text{tg } \alpha = \frac{1}{n} = \frac{(-3,06 + 6,86)}{(9 - 0)} = 0,42,$$

відповідає $1/n$.

Таким чином, рівняння Бедеккера–Фрейндліха має вигляд:

$$\Gamma = \beta_1 \cdot P^{1/n} = 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot P^{0,42}.$$

Перевірка підстановкою даних приводить до результату:

$P, \text{ Па}$	0	135,1	533,3	968,6	2306,6	4533,2
$\Gamma \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	0	8,2	14,7	19,0	27,1	36,0

Очевидно, що рівняння Бедеккера–Фрейндліха (рис. 1.4) добре описує експериментальні дані на ділянці середніх тисків або концентрацій.

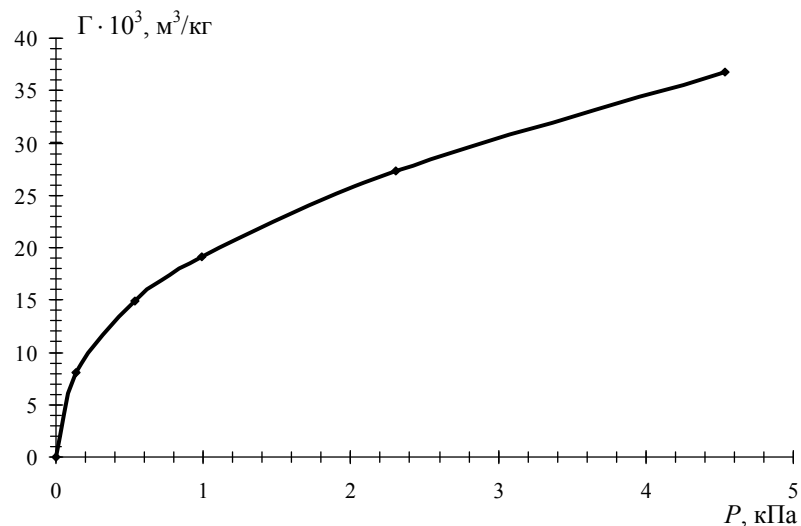


Рис. 1.4. Залежність $\Gamma = f(P)$ адсорбції азоту на слюді (при $T = 293$ К)

6. По ізотермі адсорбції БЕТ бензолу на активованому вугіллі при $T = 293$ К розрахувати питому поверхню адсорбенту, якщо площа, що займає одна молекула бензолу, $S_0 = 0,49$ нм².

P/P_s	0,05	0,07	0,10	0,14	0,18	0,22	0,27
A , моль/кг	0,18	0,22	0,27	0,32	0,36	0,40	0,45

Рішення. Перетворимо рівняння ізотерми адсорбції БЕТ

$$A = \frac{A_\infty \cdot K \cdot (P/P_s)}{[1 - (P/P_s)] \cdot [1 + (K - 1) \cdot (P/P_s)]}$$

до лінійного вигляду:

$$\frac{(P/P_s)}{A(1 - (P/P_s))} = \frac{1}{A_\infty \cdot K} + \frac{K - 1}{K} \cdot \frac{1}{A_\infty} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Визначимо значення $(P/P_s)/A(1 - (P/P_s))$ і (P/P_s) :

P/P_s	0,05	0,07	0,10	0,14	0,18	0,22	0,27
$(P/P_s)/A(1 - (P/P_s))$	0,29	0,34	0,41	0,51	0,61	0,71	0,82

Будуємо графік (рис. 1.5) залежності:

$$(P/P_s)/A(1 - (P/P_s)) = f(P/P_s).$$

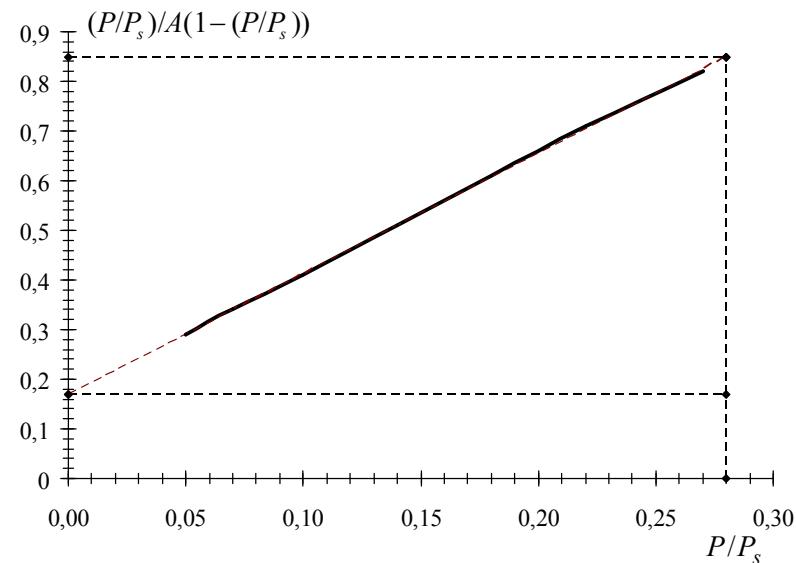


Рис. 1.5. Залежність $(P/P_s)/A(1 - (P/P_s)) = f(P/P_s)$

Знаходимо $1/(A_\infty \cdot K) = 0,17$ як відрізок, що відтинається прямою на осі ординат.

По кутовому коефіцієнту прямої лінії, що дорівнює:

$$\frac{K - 1}{K} \cdot \frac{1}{A_\infty} = \frac{(0,85 - 0,17)}{(0,28 - 0)} = 2,43,$$

визначаємо $A_\infty = 0,38$ моль/кг; $K = 15,29$.

Перевірка підстановкою даних приводить до результату:

P/P_s	0,05	0,07	0,10	0,14	0,18	0,22	0,27
A , моль/кг	0,181	0,221	0,269	0,319	0,362	0,400	0,448

Очевидно, що рівняння із знайденими коефіцієнтами добре описує експериментальні дані.

Визначимо:

$$S_{\text{пит}} = A_{\infty} \cdot N_a \cdot S_0 = 0,38 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4,9 \cdot 10^{-19} = 1,14 \cdot 10^5, \text{ м}^2/\text{кг}.$$

7. Розрахувати адсорбцію гептанолу на основі концентраційної залежності поверхневого натягу його водних розчинів при $T = 293 \text{ К}$. Визначити константи рівняння Ленгмюра та площу, що займає одна молекула в насиченому адсорбційному шарі:

$C \text{ моль дм}^{-3}$	0,00	0,004	0,010	0,020	0,032	0,050	0,080	0,10
$\sigma, \text{ мН/м}$	72,8	69,5	65,4	60,4	55,4	50,5	44,3	41,0

Рішення. За допомогою рівняння Шишковського визначимо значення $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$ і $\ln C$:

$\ln C$	-5,52	-4,61	-3,91	-3,44	-3,00	-2,53	-2,30
$\Delta\sigma, \text{ Н/м}$	0,0033	0,0074	0,0124	0,0174	0,0223	0,0285	0,0319

Будуємо графік $\Delta\sigma = f(\ln C)$ (рис. 1.6), дотична до прямолінійної ділянки якого визначає значення $-\ln a = -4,0$, тоді $a = \exp(4,0) = 54,6, (\text{кмоль м}^3)^{-1}$. Тангенс кута нахилу дотичної:

$$b = \operatorname{tg} \alpha = \frac{(0,035 - 0)}{(-2,13 - (-4,0))} = 0,02, \text{ Н/м}.$$

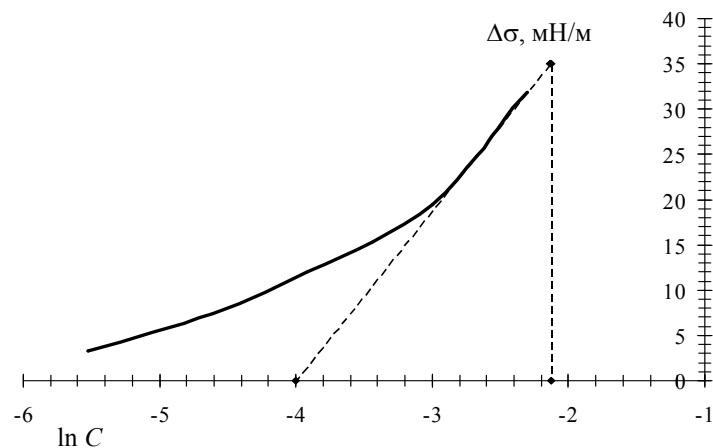


Рис. 1.6. Залежність $\Delta\sigma = f(\ln C)$ водного розчину гептанолу при $T = 293 \text{ К}$

Максимальна адсорбція:

$$\Gamma_{\infty} = b / (R \cdot T) = \frac{0,02}{8314 \cdot 293} = 7,7 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2.$$

Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра має вигляд:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot a \cdot C}{1 + (a \cdot C)} = \frac{7,7 \cdot 10^{-9} \cdot 54,6 \cdot C}{1 + (54,6 \cdot C)} = \frac{4,2 \cdot 10^{-7} \cdot C}{1 + (54,6 \cdot C)}, \text{ кмоль/м}^2.$$

Площа, що займає одна молекула в насиченому адсорбційному шарі:

$$S_1 = 1 / (\Gamma_{\infty} \cdot N_a) = \frac{1}{7,7 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}} = 2,16 \cdot 10^{-19}, \text{ м}^2,$$

де N_a – число Авогадро, кмоль⁻¹.

1.2. Завдання для самостійного рішення

1. Визначити величину питомої поверхні 1 кг монодисперсного пилу коаліну, густина якого $\rho = 2,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ (частинки прийняти кулястими і середній діаметр частинок вважати рівним $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$).

2. Обчислити питому поверхню 1 кг нікелевого пилу, якщо частинки його мають середній діаметр $d = 8 \cdot 10^{-5} \text{ м}$; густина нікелю становить $\rho = 8,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

3. Обчислити питому поверхню 1 кг золю сірчастого миш'яку, частинки якого мають середній діаметр $d = 120 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, а густина золю дорівнює $\rho = 3,43 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

4. Обчислити поверхневий натяг гліцерину, якщо в капілярі з радіусом $r = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ він піднявся на висоту $h = 26,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; Густина гліцерину при $T = 298 \text{ К}$ становить $\rho = 1,26 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

5. Обчислити поверхневий натяг аніліну на межі з повітрям при $T = 298 \text{ К}$, якщо методом найбільшого тиску пухирця встановлено, що тиск пухирця повітря при проскакуванні його у воду та в анілін становить $P_a = 11,82 \cdot 10^2 \text{ Па}$ і $P_a = 711,5 \text{ Па}$ відповідно; поверхневий натяг води при температурі дослідів прийняти рівним $\sigma_0 = 72,13 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

6. Знайти поверхневий натяг аніліну, якщо за допомогою стагмометра Траубе отримані такі дані: кількість крапель аніліну 42; густина аніліну $\rho = 1,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; кількість крапель води 18; густина

води дорівнює $\rho_0 = 1,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; поверхневий натяг води $\sigma_0 = 73,26 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$; температура досліду $T = 288 \text{ К}$.

7. Для водного розчину пропілового спирту при $T = 293 \text{ К}$ значення констант рівняння Шишковського: $b = 14,4 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$; $a = 6,6 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Обчислити поверхневий натяг розчину з концентрацією, що становить $C = 1 \text{ кмоль/м}^3$, якщо поверхневий натяг води $\sigma_0 = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

8. Константи рівняння Шишковського для водного розчину валеріанової кислоти при $T = 273 \text{ К}$: $b = 14,72 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, $a = 10,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Визначити концентрацію розчину, при якій поверхневий натяг буде становити $\sigma = 52 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, якщо поверхневий натяг води $\sigma_0 = 75,49 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

9. Використовуючи константи рівняння Шишковського: $b = 12,6 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, $a = 21,5 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, розрахувати поверхневий натяг для водних розчинів масляної кислоти при $T = 273 \text{ К}$ для наступних концентрацій (кмоль/м³): 0,007; 0,021; 0,05; 0,104 і побудувати графік у координатах $\sigma = f(C)$; поверхневий натяг води прийняти рівним $\sigma_0 = 75,49 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

10. Користуючись графічним методом, побудувати ізотеру Ленгмюра масляної кислоти на межі водного розчину з повітрям при $T = 293 \text{ К}$ за наступними експериментальними даними:

$C, \text{ кмоль/м}^3$	0,0	0,021	0,05	0,104	0,246
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Н/м}$	72,53	68,12	63,53	58,60	50,30

Визначити площу, що займає одна молекула в насиченому адсорбційному шарі.

11. Знайти поверхневу активність пропіонової кислоти на поверхні розділу фаз водний розчин – повітря, якщо концентрація розчину $C = 0,5 \text{ кмоль/м}^3$; $T = 273 \text{ К}$; константи Шишковського $b = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ і $a = 7,73 \text{ м}^3/\text{кмоль}$.

12. Знайти поверхневу активність оцтової кислоти на межі її водного розчину з повітрям при $T = 373 \text{ К}$ і концентрації розчину, рівної $C = 0,01 \text{ кмоль/м}^3$; константи Шишковського $b = 9,3 \cdot 10^{-3}$ і $a = 18,32$.

13. Побудувати ізотеру адсорбції Ленгмюра валеріанової кислоти на поверхні розділу фаз водний розчин – повітря при $T = 295 \text{ К}$; визначити площу, що займає одна молекула в насиченому адсорб-

ційному шарі. Залежність поверхневого натягу розчину від концентрації представлена наступними експериментальними даними:

$C, \text{ кмоль/м}^3$	0,0	0,011	0,021	0,068	0,205
$\sigma, \text{ мН/м}$	72,4	65,45	59,78	49,31	35,20

14. Побудувати ізотеру адсорбції Ленгмюра пропіонової кислоти на поверхні розділу фаз водний розчин – повітря при $T = 295 \text{ К}$; визначити площу, що займає одна молекула в насиченому адсорбційному шарі. Залежність поверхневого натягу розчину від концентрації представлена наступними експериментальними даними:

$C, \text{ кмоль/м}^3$	0,0	0,1	0,24	0,95	2,0
$\sigma, \text{ мН/м}$	72,4	65,5	60,0	45,7	38,8

15. Побудувати ізотеру адсорбції Ленгмюра ізомаляної кислоти на поверхні розділу фаз водний розчин – повітря при $T = 295 \text{ К}$; визначити площу, що займає одна молекула в насиченому адсорбційному шарі. Залежність поверхневого натягу розчину від концентрації представлена наступними експериментальними даними:

$C \cdot 10^2, \text{ моль/дм}^3$	0,0	3,12	12,5	50,1	76,6
$\sigma, \text{ мН/м}$	72,4	65,3	54,3	39,7	34,6

16. За експериментальними даними адсорбції вуглекислого газу на цеоліті при $T = 293 \text{ К}$ графічним методом знайти константи рівняння Ленгмюра Γ_∞ і K :

$P \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	1,0	5,0	10,0	30,0	78,0	100,0
$\Gamma \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	35,0	86,0	112,0	152,0	174,0	178,0

Визначити питому поверхню адсорбенту, якщо площа, що займає одна молекула вуглекислого газу в насиченому адсорбційному шарі, $S_0 = 18 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

17. За експериментальними даними адсорбції вуглекислого газу на активованому вугіллі при $T = 293 \text{ К}$ графічним методом знайти константи рівняння Ленгмюра Γ_∞ і K :

$P \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	9,9	49,7	99,8	200,0	297,0
$\Gamma \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	32,0	70,0	93,0	102,0	108,4

Визначити питому поверхню адсорбенту, якщо площа, що займає одна молекула вуглекислого газу в насиченому адсорбційному шарі, $S_0 = 18 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

18. При адсорбції стеаринової кислоти з розчину в бензолі на колоїдному нікелі отримані наступні дані:

$C \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,6	1,3	2,5	4,2	6,2	8,1
$\Gamma \cdot 10^3$, моль/кг	2,0	3,0	3,7	4,1	4,4	4,6

Розрахувати константи рівняння Ленгмюра Γ_∞ і K , користуючись графічним методом. Визначити питому поверхню адсорбенту, якщо площа, займана однією молекулою стеаринової кислоти в насиченому адсорбційному шарі, $S_0 = 25 \cdot 10^{-20}$ м².

19. При $T = 231$ К визначити графічним методом константи рівняння ізотерми Бедеккера-Фрейндліха адсорбції вуглекислого газу на активованому вугіллі, використовуючи наступні експериментальні дані:

$P \cdot 10^{-2}$, Па	10,0	44,8	100,0	144,0	250,0	470,0
$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	32,3	66,7	96,2	145,0	177,2	179,0

20. Побудувати ізотерму адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі при $T = 298$ К і визначити графічним методом константи рівняння Бедеккера-Фрейндліха, використовуючи наступні експериментальні дані:

C , моль дм ⁻³	0,12	0,23	0,49	0,71	0,94	1,20
Γ , моль/г	0,70	0,93	1,32	1,54	1,77	1,95

21. Побудувати ізотерму адсорбції масляної кислоти на активованому вугіллі при $T = 298$ К і визначити графічним методом константи рівняння Бедеккера-Фрейндліха, використовуючи наступні експериментальні дані:

C , моль дм ⁻³	0,04	0,10	0,22	0,29	0,41	0,50
Γ , моль/г	0,40	0,65	1,03	1,20	1,42	1,60

22. Побудувати ізотерму адсорбції бурштинової кислоти на активованому вугіллі при $T = 298$ К і визначити графічним методом константи рівняння Бедеккера-Фрейндліха, використовуючи наступні експериментальні дані:

C , моль дм ⁻³	0,05	0,20	0,26	0,44	0,60	0,80
Γ , моль/г	0,35	0,71	0,83	1,10	1,30	1,50

23. По ізотермі адсорбції БЕТ бензолу на активованому вугіллі при $T = 293$ К розрахувати питому поверхню адсорбенту, якщо площа, займана однією молекулою бензолу, $S_0 = 0,49$ нм².

P/P_s	0,060	0,080	0,110	0,150	0,190	0,220	0,250
A , моль/кг	0,260	0,300	0,360	0,430	0,480	0,520	0,560

24. По ізотермі адсорбції БЕТ бензолу на активованому вугіллі при $T = 293$ К розрахувати питому поверхню адсорбенту, якщо площа, займана однією молекулою бензолу, $S_0 = 0,49$ нм².

P/P_s	0,040	0,070	0,100	0,150	0,200	0,260	0,350
A , моль/кг	0,360	0,450	0,510	0,580	0,640	0,700	0,820

25. По ізотермі адсорбції БЕТ бензолу на активованому вугіллі при $T = 293$ К розрахувати питому поверхню адсорбенту, якщо площа, займана однією молекулою бензолу, $S_0 = 0,49$ нм².

P/P_s	0,080	0,130	0,190	0,260	0,330	0,400	0,450
A , моль/кг	0,460	0,560	0,650	0,760	0,870	0,980	1,090

1.3. Контрольні питання

1. За якими ознаками класифікують об'єкти колоїдної хімії? Навести приклади дисперсних систем.

2. Вказати причини появи надлишку поверхневої енергії. Що означає питома вільна поверхнева енергія?

3. Що таке поверхневий натяг та в яких одиницях він вимірюється? Які методи використовуються для визначення поверхневого натягу рідин?

4. Написати висновок рівняння ізотерми адсорбції Гіббса. Провести аналіз рівняння.

5. У чому відмінність мономолекулярної і полімолекулярної адсорбції? Сформулювати основні положення теорії Поляні.

6. Сформулювати правило Траубе та навести приклад, що його ілюструє.

7. Сформулювати основні положення теорії Ленгмюра.

8. Написати рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра та провести його аналіз.

9. Як можна визначити константи, що входять у рівняння Ленгмюра?

10. У чому особливості структури молекул ПАР? Як фіксуються ці молекули в адсорбційному шарі на межі вода – повітря?

11. У чому суть явища змочування? Що таке крайовий кут змочування і як він визначається?

12. Що таке теплота адсорбції? Охарактеризувати поняття диференційної та інтегральної теплоти адсорбції; як вони залежать від кількості адсорбованого газу?

13. Написати рівняння Бедеккера–Фрейндліха при адсорбції газів на твердих адсорбентах, дати характеристику константам, що входять у ці рівняння. Як можна визначити чисельні значення визначених констант?

14. Записати рівняння Шишковського та зробити його аналіз.

15. Для яких абсорбентів адсорбція описується теорією капілярної конденсації? Які вихідні положення цієї теорії?

16. Як розрахувати криві розподілу пор по розмірах з даних конденсації?

17. Показати взаємозв'язок рівнянь Юнга і Дюпре при визначенні одного із критеріїв змочування (роботи адгезії).

18. У чому специфіка іонної адсорбції? Як впливає радіус і валентність іонів на адсорбцію?

19. Що таке обмінна адсорбція? У чому її специфічні особливості? Навести приклади практичного використання зазначеного явища у народному господарстві.

20. Що таке хроматографія? На чому заснований фізико-хімічний принцип хроматографічного розділу речовин?

21. Що таке теплота змочування і як її визначають? Що вона характеризує?

22. У чому полягає інверсія змочування і яке практичне значення вона має?

23. Що таке когезія й адгезія? У чому їхня відмінність?

24. Що називається роботою когезії й адгезії? Як вони визначаються?

25. Що називається адсорбційним титруванням? Коли воно виконується?

2. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА

Електрокінетичні явища, що спостерігаються в дисперсних системах, являють собою або відносний зсув фаз під впливом зовнішнього електричного поля (**електрофорез, електроосмос**), або виникнення різниці потенціалів у напрямку відносного руху фаз, який спричиняється гідродинамічними силами (**потенціал плину, потенціал седиментації**). Зазначені явища пояснюються наявністю подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні розділу фаз.

Механізм утворення ПЕШ у спрощеному вигляді можна представити у такий спосіб. На границі розділу двох фаз – ядра та дисперсійного середовища – адсорбуються іони, що одержали назву потенціалвизначальних іонів (ПВІ). Іони протилежного знаку – протиіони (ПІ) випробовують електростатичне притягання з боку зарядженої твердої фази і одночасно – дію теплового руху молекул середовища, що приводить до рівномірного розподілу іонів у розчині. В результаті взаємодії цих сил виникає дифузійний розподіл проти іонів, їхня концентрація поступово зменшується в міру віддалення від поверхні.

Потенціалвизначальні іони та частина протиіонів міцно зв'язані електростатичними силами з ядром, утворюють адсорбційний шар (АШ), а вільні протиіони – дифузійний шар (ДШ). Адсорбційний і дифузійний шари становлять **подвійний електричний шар (ПЕШ)**.

Відомі три механізми утворення ПЕШ:

- 1) адсорбція іонів з розчинів електролітів;
- 2) поверхнева дисоціація функціональних груп;
- 3) орієнтування полярних молекул на міжфазній границі.

В результаті зазначених взаємодій поверхня з боку однієї фази заряджається позитивно, а з боку іншої – негативно.

Між твердою фазою і розчином виникає повний стрибок потенціалу ϕ , величина якого визначається густиною і валентністю ПВІ, які адсорбовані на одиниці поверхні твердої фази. Величина зазначеного потенціалу зменшується в міру віддалення від межі розділу фаз.

Наприклад, для реакції обміну:



якщо гідроксид барію взятий у надлишку, відбувається дисоціація за схемою:



Утвориться міцела, будову якої можна подати у вигляді

$$\{m[\text{BaSO}_4]n\text{Ba}^{2+} \cdot 2(n-x)\text{OH}^-\}^{2x+} \cdot 2x\text{OH}^-, \quad (2.3)$$

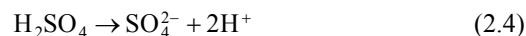
де $m[\text{BaSO}_4]$ – агрегат;

$m[\text{BaSO}_4]n\text{Ba}^{2+}$ – ядро;

$\{m[\text{BaSO}_4]n\text{Ba}^{2+} \cdot 2(n-x)\text{OH}^-\}^{2x+}$ – колоїдна частинка, заряджена позитивно.

Іони Ba^{2+} називаються потенціалвизначальними (ПВІ), а 2OH^- – протиіонами (ПІ).

Якщо сірчана кислота взята в надлишку, відбувається дисоціація за схемою:



Утвориться міцела, будову якої можна подати у вигляді

$$\{m[\text{BaSO}_4]n\text{SO}_4^{2-} \cdot 2(n-x)\text{H}^+\}^{2x-} \cdot 2x\text{H}^+ \quad (2.5)$$

де $m[\text{BaSO}_4]$ – агрегат;

$m[\text{BaSO}_4]n\text{SO}_4^{2-}$ – ядро;

$\{m[\text{BaSO}_4]n\text{SO}_4^{2-} \cdot 2(n-x)\text{H}^+\}^{2x-}$ – колоїдна частинка, заряджена негативно.

Потенціалвизначальними в цьому випадку будуть іони SO_4^{2-} , а протиіонами – 2H^+ . В обох випадках частинка заряджена одно- йменно зі своїми ПВІ, міцела електронейтральна.

Якщо міцелу помістити в електричне поле, то слабо утримувані іони дифузійного шару почнуть переміщатися до одного з електродів, а частинка з протилежним зарядом – до іншого. Міцела немов би «розривається» по межі між адсорбційними і дифузійними шарами протиіонів. На зазначеній межі (часто її називають площиною ковзання) виникає електрокінетичний **дзета-потенціал** ξ , який є частиною повного стрибка потенціалу ϕ . Величина електрокіне-

тичного потенціалу визначається товщиною ПЕШ. Експериментальне визначення значення дзета-потенціалу, що виникає при електрофорезі або електроосмосі, засновано на рівняннях Гельмгольца–Смолуховського відповідно:

$$\xi = \frac{\eta \cdot u}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} \quad (2.6)$$

і

$$\xi = \frac{\eta \cdot \chi \cdot Q}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}, \quad (2.7)$$

де η – в'язкість середовища, Па·с;

u – лінійна швидкість пересування межі золь-бокова рідина, м/с;

ε – відносна діелектрична проникність середовища;

$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична константа;

H – градієнт зовнішнього поля, В/м;

Q – об'ємна швидкість дисперсійного середовища, м³/с;

I – сила струму, А;

χ – питома електропровідність середовища, (Ом·м)⁻¹.

З наведених виразів видно, що за величиною ξ -потенціалу золю легко визначити лінійну швидкість пересування межі золь-бокова рідина та об'ємну швидкість дисперсійного середовища відповідно:

$$u = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H \cdot \xi}{\eta} \quad (2.8)$$

і

$$Q = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I \cdot \xi}{\eta \cdot \chi}. \quad (2.9)$$

Значення ξ -потенціалу є характеристикою агрегативної стійкості золю та одним з основних технологічних параметрів при використанні явищ електрофорезу та електроосмосу на практиці. Тому вплив найбільш істотних факторів на значення величин ξ -потенціалу не може бути залишений без уваги.

Звичайно для коагуляції колоїдних систем найчастіше користуються індиферентними електролітами, тобто електролітами, які не мають іонів, здатних добудовувати кристалічну решітку колоїдної частинки. Індиферентні електроліти не можуть скільки-небудь

істотно змінити загальний стрибок потенціалу колоїдних частинок, а величину електрокінетичного потенціалу такі електроліти в загальному випадку знижують в результаті збільшення концентрації ПІ та стиснення ПЕШ.

Вплив неіндиферентного електроліту, один з іонів якого здатний добувати кристалічну решітку дисперсної фази, полягає в тому, що потенціалвизначальний іон цього електроліту може підвищувати потенціал ϕ , а іон, що перебуває з ним у парі, однойменний із зарядом протиіона, здатний стискати ПЕШ. При малих концентраціях неіндиферентного електроліту проявляється в основному перша тенденція, пов'язана з поверхневою дією іона, здатного добувати кристалічну решітку. При більших концентраціях, коли добування кристалічної решітки завершено, переважає друга тенденція. Тому при введенні в систему зростаючих кількостей неіндиферентного електроліту ξ -потенціал спочатку зростає, а потім зменшується, проходячи через максимум.

Розглядаючи вплив концентрації дисперсної фази в колоїдній системі, можна припустити, що при розведенні системи ξ -потенціал повинен зростати, тому що товщина подвійного електричного шару збільшується в результаті зменшення концентрації ПІ в розчині. При розведенні системи відбувається десорбція ПВІ з поверхні дисперсної фази, що повинно приводити до зниження ϕ -потенціалу і відповідно ξ -потенціалу. Збільшення концентрації колоїдної системи обумовлює прямо протилежний ефект. В якому напрямку в підсумку змінюється величина ξ -потенціалу при зміні концентрації дисперсної фази, мабуть, визначається тим, вплив якого із двох факторів – стовщення (стиск) ПЕШ або десорбція (адсорбція) ПВІ – у конкретному випадку виявиться сильніше.

Аналогічно концентрації дисперсної фази на ξ -потенціал діє і температура. З підвищенням температури ξ -потенціал зростає внаслідок зростання інтенсивності теплового руху ПІ та збільшення товщини ПЕШ. Одночасно збільшується десорбція ПВІ, при цьому ϕ - і ξ -потенціали зменшуються.

Дослідженнями по впливу природи дисперсійного середовища було встановлено, що чим більша полярність рідини, що характеризується відносною діелектричною проникністю і дипольним момен-

том її молекул, тим більша швидкість електроосмотичного переносу. Чим більша полярність дисперсійного середовища, тим більша величина ξ -потенціалу дисперсної фази.

До інших факторів, що впливають на величину ξ -потенціалу дисперсної фази, можна віднести радіус і валентність ПІ, а також рН-середовища.

Якщо під дією тиску змусити провідну рідину просуватися крізь пористе тіло, то на краях його виникає різниця потенціалів, що називається **потенціалом течії** $E_{\text{теч}}$, В.

Потенціал течії пов'язаний з розташуванням іонів у ПЕШ – чим більше іонів перебуває в ПЕШ, тобто чим більша величина електрокінетичного потенціалу, тим більша і величина потенціалу течії. Така ж залежність існує і між прикладеним тиском і потенціалом течії:

$$E_{\text{теч}} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \xi \cdot P}{\eta \cdot \chi}, \quad (2.10)$$

де P – тиск, що приводить рідину в рух, Н/м²;

χ – питома електропровідність рідини, (Ом·м)⁻¹.

Як видно, електроосмос і потенціал течії залежать від одного і того ж ξ -потенціалу. Якщо потенціал течії $E_{\text{теч}}$ поділити на прикладений сторонній тиск P , а об'ємну швидкість електроосмосу Q – на силу струму I , то вийде постійна величина:

$$\frac{E_{\text{теч}}}{P} = \frac{Q}{I} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \xi}{\eta \cdot \chi}. \quad (2.11)$$

При осадженні дисперсних частинок у гравітаційному полі ПЕШ, що оточують частинки, деформуються за рахунок тертя шаром рідини. В результаті цього протиіони дифузійного шару відстають від частинок, що рухаються, і по висоті осадження виникає різниця електричних потенціалів, названа **потенціалом седиментації** $E_{\text{сед}}$, В:

$$E_{\text{сед}} = \frac{F_g \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \xi}{\eta \cdot \omega}, \quad (2.12)$$

де F_g – сила ваги, Н, що викликає седиментацію частинок. Сила ваги для частинок колоїдних розчинів (золів) визначається:

$$F_g = \Phi(\rho - \rho_0) \cdot g, \quad (2.13)$$

де ϕ – об’ємна частинка дисперсної фази, м^{-3} ;
 ρ і ρ_0 – густини дисперсної фази і дисперсійного середовища, кг/м^3 ;

g – прискорення вільного падіння, м/с^2 .

Як видно з наведених формул, зв’язок потенціалу течії і потенціалу седиментації з електрокінетичним потенціалом ідентичний. В одному випадку основну роль грає величина зовнішнього тиску, в іншому – величина сили ваги.

Необхідно відзначити, що на відміну від електрофорезу та електроосмосу, ні потенціал течії, ні потенціал седиментації не мають практичного застосування.

2.1. Приклади рішення типових завдань

1. Розрахувати ξ -потенціал частинок полістирольного латексу, якщо за час $t = 60$ хв зсув межі золю при електрофорезі становить $h = 2,5 \cdot 10^{-2}$ м; електрична напруга, прикладена до електродів, $E = 115$ В; відстань між електродами $L = 0,55$ м; електрична константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; відносна діелектрична проникність води $\epsilon = 81$; в’язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Рішення. Рівняння, що пов’язує ξ -потенціал частинок з лінійною швидкістю електрофорезу u :

$$\xi = \frac{\eta \cdot u}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot H},$$

де $H = \frac{E}{L}$ – напруженість електричного поля, В/м.

Тоді

$$u = \frac{h}{t} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{3600} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ м/с};$$

$$H = \frac{E}{L} = \frac{115}{0,55} = 209 \text{ В/м};$$

$$\xi = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 7 \cdot 10^{-6}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 209} = 0,046 \text{ В} = 46 \text{ мВ}.$$

2. Розрахувати об’ємну швидкість електроосмосу розчину хлориду калію крізь кварцову діафрагму, якщо відомо, що $\xi = 38 \cdot 10^{-3}$ В; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\epsilon = 81$; $I = 2 \cdot 10^{-2}$ А; $\chi = 2,4 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$.

Рішення. Залежність об’ємної швидкості дисперсійного середовища від величини ξ -потенціалу частинок має вигляд:

$$Q = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot I \cdot \xi}{\eta \cdot \chi}.$$

Після підстановки значень одержуємо:

$$Q = \frac{38 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 2,4 \cdot 10^{-2}} = 2,27 \cdot 10^{-8} \cdot \text{м}^3/\text{с}.$$

3. Побудувати криву залежності величини ξ -потенціалу від діаметра пор капілярів кварцової діафрагми, користуючись такими експериментальними даними електроосмосу:

Діаметр пор $d \cdot 10^6$, м	0	6,0	13,0	26,0	65,0	128,0
Об’ємна швидкість $-Q \cdot 10^9$, м 3 /с	0	0,07	0,13	0,21	0,32	0,36

Питома електропровідність середовища $\chi = 1,8 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$; сила струму $I = 0,32 \cdot 10^{-3}$ А; в’язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с; $\epsilon = 81$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

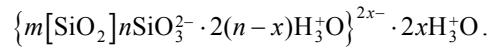
Рішення. Залежність величини ξ -потенціалу поверхні пор капілярів від об’ємної швидкості дисперсійного середовища має вигляд

$$\xi = \frac{Q \cdot \eta \cdot \chi}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot I}.$$

Після підстановки значень одержимо:

Діаметр пор $d \cdot 10^6$, м	0	6,0	13,0	26,0	65,0	128,0
$-\xi$, мВ	0	5,5	10,2	16,5	25,1	28,3

Як відомо, ПЕШ кварцу виникає в результаті процесу гідратації поверхні, при цьому силікатні іони SiO_3^{2-} (ПВІ) утворюють внутрішню обкладинку ПЕШ, а іони гідроксонія H_3O^+ (ПІ) – зовнішню. Структура ПЕШ відповідає формулі



Будуємо графік (рис. 2.1)

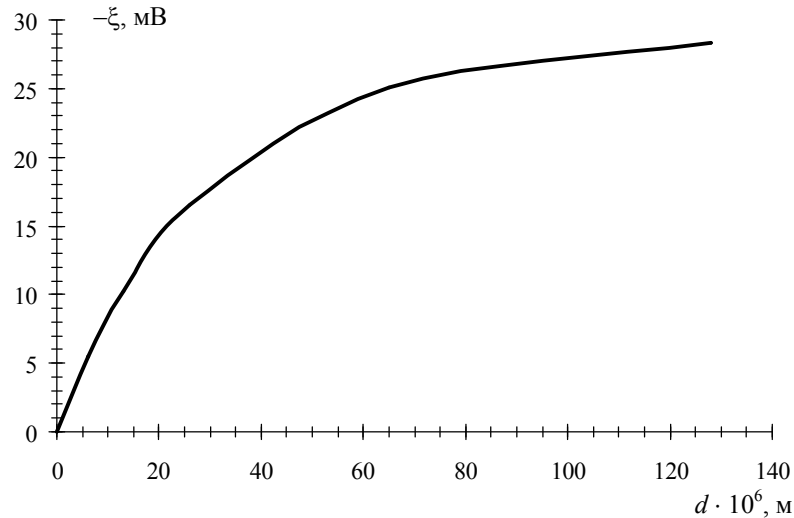


Рис. 2.1. Залежність електрокінетичного потенціалу від діаметра пор капілярів кварцової діафрагми при $T = 293 \text{ K}$

Очевидно, що чим менше діаметр пор капілярів, тим сильніше взаємне відштовхування протиіонів, сильніший стиск ПЕШ, що приводить до зниження величини ξ -потенціалу.

4. Побудувати та пояснити графік залежності електрокінетичного потенціалу золю Ag від концентрації електроліту KNO_3 при $T = 293 \text{ K}$ за експериментальними даними електрофореза:

$C, \text{ ммоль/дм}^3$	0	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$L \cdot 10^2, \text{ м}$	33,5	32,3	35,1	33,5	31,0	34,2	31,0
$h \cdot 10^2, \text{ м}$	4,9	3,5	1,5	0,8	0,5	0,3	0,3
$\xi, \text{ мВ}$							

$$E = 120 \text{ В}; t = 60 \text{ хв}; \eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}; \varepsilon = 81; \varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}.$$

Вказати структуру ПЕШ для C_{\min} і C_{\max} електроліту KNO_3 .

Рішення. Рівняння, що зв'язує ξ -потенціал частинок золя з лінійною швидкістю електрофорезу u :

$$\xi = \frac{\eta \cdot u}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H},$$

де $H = \frac{E}{L}$ – напруженість електричного поля, В/м;

$u = \frac{h}{t}$ – швидкість руху частинок золю, м/с.

Тоді величина ξ -потенціалу частинок:

$$\xi = \frac{\eta \cdot h \cdot L}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot t} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 33,5 \cdot 10^{-2} \cdot 4,9 \cdot 10^{-2}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 120 \cdot 3600} = 0,053 \text{ В} = 53,0 \text{ мВ}.$$

Після підстановки значень одержимо таблицю даних:

$C, \text{ ммоль/дм}^3$	0	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$\xi, \text{ мВ}$	53,0	36,4	17,0	8,1	5,0	3,3	2,5

Будуємо графік $\xi = f(C)$ (рис. 2.2):

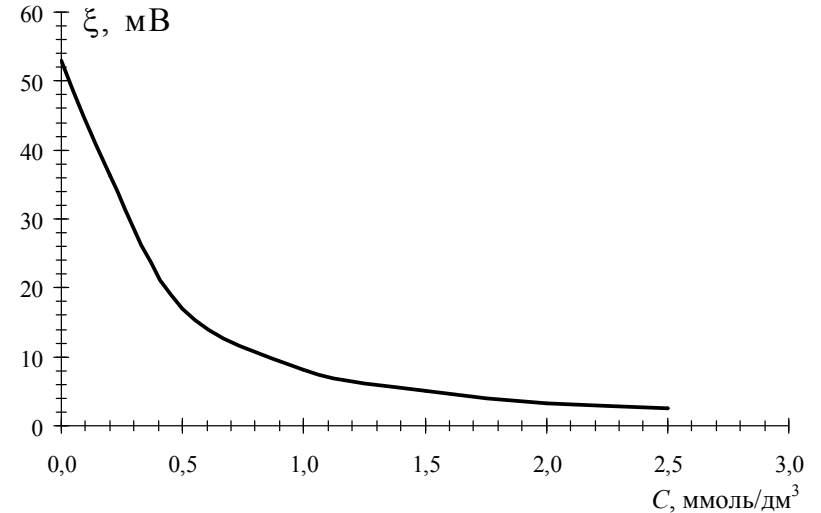


Рис. 2.2. Залежність електрокінетичного потенціалу золю Ag від концентрації електроліту KNO_3 при $T = 293 \text{ K}$

Із графіка видно, що поверхня частинок золю Ag має позитивний заряд, у цьому випадку структура ПЕШ відповідає формулі

$$\{m[\text{AgJ}]n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-.$$

При додаванні до цього золю електроліту KNO_3 структура ПЕШ не змінюється. Відбувається стиск оболонки протиіонів, наслідком чого є зниження величини ξ -потенціалу.

Оскільки індиферентні електроліти не можуть істотно змінити структуру ПЕШ, а величину ξ -потенціалу вони знижують у результаті збільшення концентрації протиіонів і стиску ПЕШ, то електроліт KNO_3 – індиферентний для цього золю. З подальшим збільшенням його концентрації настане **ізоелектричний стан**, коли ξ -потенціал стане рівним нулю і зникнуть електрокінетичні явища. У цьому випадку структура ПЕШ буде відповідати формулі

$$\{m[\text{AgJ}]n\text{Ag}^+ \cdot n\text{NO}_3^-\}^0.$$

В ізоелектричному стані золь послідовно втрачає агрегативну стійкість, а слідом за нею – і кінетичну. Відбувається коагуляція за концентраційним механізмом, золь перетворюється в гель (осад), який має певну структуру. При цьому виникають реологічні властивості (аномальна в'язкість, міцність), які раніше були відсутні.

2.2. Завдання для самостійного розв'язання

1. Обчислити швидкість електрофорезу колоїдних частинок берлінської лазурі у воді, якщо $\xi = 0,058$ В; градієнт напруги зовнішнього електричного поля $H = 5 \cdot 10^2$ В/м; в'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; електрична константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

2. Визначити ξ -потенціал для суспензії кварцу у воді, якщо при електрофорезі частинки кварцу переміщуються до анода; зсув межі за час $t = 180$ с склав $h = 5$ см; градієнт напруги зовнішнього електричного поля $H = 10^4$ В/м; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

3. Обчислити ξ -потенціал колоїдних частинок трисірчистого миш'яку у воді, якщо в процесі електрофорезу за час $t = 260$ с межа

змістилася на $h = 7,2 \cdot 10^{-2}$ м; градієнт зовнішнього електричного поля $H = 6,3 \cdot 10^3$ В/м; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

4. Визначити величину ξ -потенціалу на межі кварцове скло – водний розчин KCl , якщо в процесі електроосмосу: сила струму $I = 4 \cdot 10^{-4}$ А; час переносу об'єму $V = 1 \cdot 10^{-8}$ м³ розчину становить $t = 12,4$ с; питома електропровідність середовища $\chi = 1,8 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

5. Визначити силу струму в процесі електроосмотичного руху водного розчину KCl крізь мембрану з полістиролу, якщо його об'ємна швидкість $Q = 5,5 \cdot 10^{-10}$ м³/с; питома електропровідність середовища $\chi = 9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $\xi = 10^{-2}$ В.

6. Обчислити ξ -потенціал на межі кварц – водний розчин KCl , якщо в процесі електроосмосу отримані такі дані: сила струму $I = 2 \cdot 10^{-3}$ А; час переносу об'єму $V = 4 \cdot 10^{-8}$ м³ розчину становить $t = 17$ с; питома електропровідність середовища $\chi = 6,2 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $\varepsilon = 81$; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

7. Обчислити величину ξ -потенціалу на межі водний розчин KCl – мембрана з полістиролу, якщо в процесі електроосмосу об'ємна швидкість $Q = 15 \cdot 10^{-10}$ м³/с; сила струму $I = 7 \cdot 10^{-3}$ А; питома електропровідність середовища $\chi = 9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

8. Обчислити величину ξ -потенціалу поверхні частинок бентонітової глини за результатами електрофорезу при таких умовах: відстань між електродами $L = 25$ см, електрична напруга $E = 100$ В, за час $t = 15$ хв частинки переміщуються на $h = 6$ мм до аноду, відносна діелектрична проникність середовища $\varepsilon = 78,2$ при $T = 298$ К, в'язкість середовища $\eta = 8,84 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

9. Побудувати та пояснити графік залежності електрокінетичного потенціалу золю AgBr від концентрації електроліту K_2SO_4 при $T = 293$ К за експериментальними даними електрофорезу:

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
$L \cdot 10^2$, м	30,0	32,0	35,0	33,0	31,0	34,0	31,0
$-h \cdot 10^2$, м	4,9	2,8	1,3	0,8	0,5	0,3	0,2
ξ , мВ							

$E = 120$ В; $t = 60$ хв; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Вказати структуру ПЕШ для C_{\min} і C_{\max} електроліту K_2SO_4 .

10. Побудувати графік залежності величини ξ -потенціалу від діаметру пор кварцової мембрани в розчині KCl; вказати структуру ПЕШ на поверхні пор, користуючись такими експериментальними даними електроосмосу:

Діаметр пор $d \cdot 10^6$, м	0	1,0	2,0	5,0	10,0	25,0
Об'ємна швидкість $-Q \cdot 10^{10}$, м ³ /с	0	5,1	11,5	20,7	27,3	35,5

Питома електропровідність середовища $\chi = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с; сила струму $I = 2 \cdot 10^{-3}$ А; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

11. Обчислити величину потенціалу течії $E_{\text{теч}}$, якщо крізь плівку колодія зовнішнім тиском $P = 20 \cdot 10^3$ Па продавлюється водний розчин KCl, питома електропровідність якого $\chi = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; в'язкість $\eta = 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $\varepsilon = 81$; ξ -потенціал дорівнює $6 \cdot 10^{-3}$ В.

12. Розрахувати величину потенціалу течії $E_{\text{теч}}$, користуючись експериментальними даними методів електроосмосу і прикладеного тиску для водного розчину KCl, якщо об'ємна швидкість $Q = 0,6 \cdot 10^{-9}$ м³/с; тиск, при якому розчин продавлювався крізь мембрану, $P = 24 \cdot 10^3$ Па; сила струму $I = 3,6 \cdot 10^{-4}$ А.

13. Обчислити величину ξ -потенціалу на межі колодієва мембрана – водний розчин KCl, якщо при продавлюванні цього розчину крізь мембрану під зовнішнім тиском $P = 25,5 \cdot 10^3$ Па потенціал течії становить $E_{\text{теч}} = 8,8 \cdot 10^{-3}$ В; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с; питома електропровідність середовища $\chi = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹.

14. Визначити зовнішній тиск, під яким необхідно продавлювати водний розчин KCl крізь керамічну мембрану, щоб потенціал те-

чії був $E_{\text{пл}} = 4 \cdot 10^{-3}$ В. При цьому ξ -потенціал має дорівнювати $6,2 \cdot 10^{-3}$ В; питома електропровідність середовища $\chi = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $\varepsilon = 81$.

15. Побудувати та пояснити графік залежності електрокінетичного потенціалу золю Ag від концентрації електроліту $AgNO_3$ при $T = 293$ К за експериментальними даними електрофорезу:

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	0	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,0
$L \cdot 10^2$, м	30,1	32,3	35,4	33,1	31,0	34,1	31,0
$h \cdot 10^2$, м	5,3	5,6	5,3	5,3	4,7	2,1	0,8
ξ , мВ							

$E = 110$ В; $t = 60$ хв; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Вказати структуру ПЕШ для C_{\min} і C_{\max} електроліту $AgNO_3$.

16. Знайти величину потенціалу течії $E_{\text{теч}}$, використовуючи наступні експериментальні дані, отримані двома методами:

1) при електроосмотичному русі водного розчину KCl крізь мембрану з полістиролу об'ємна швидкість становить $Q = 0,4 \cdot 10^{-8}$ м³/с, сила струму $I = 8 \cdot 10^{-4}$ А;

2) для продавлювання того ж розчину крізь мембрану тиск становить $P = 20 \cdot 10^3$ Па.

17. Побудувати та пояснити графік залежності електрокінетичного потенціалу золю AgBr від концентрації електроліту $K_4[Fe(CN)_6]$ при $T = 293$ К за експериментальними даними електрофорезу:

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	0	5,0	15,0	25,0	35,0	50,0	60,0
$L \cdot 10^2$, м	34,3	35,1	32,4	33,5	31,2	30,0	35,0
$h \cdot 10^2$, м	3,9	0,7	-1,7	-2,4	-2,1	-0,9	-0,3
ξ , мВ	31,4	20,3	14,2	8,1	5,0	3,3	2,5

$E = 120$ В; $t = 60$ хв; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Вказати структуру ПЕШ для C_{\min} і C_{\max} електроліту $K_4[Fe(CN)_6]$.

18. Визначити тиск, який необхідно прикласти, продавлюючи крізь мембрану з вуглекислого барію 96 %-й етиловий спирт, щоб потенціал течії становив $E_{\text{теч}} = 1,9$ В. При цьому $\xi = 42 \cdot 10^{-3}$ В;

питома електропровідність середовища $\chi = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; в'язкість середовища $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

19. Визначити величину ξ -потенціалу на межі керамічного фільтру і водного розчину KCl, якщо при продавлюванні розчину зовнішнім тиском $P = 13,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$ виникає потенціал течії $E_{\text{теч}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ В}$ і при цьому питома електропровідність середовища $\chi = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$; $\varepsilon = 81$.

20. Побудувати криву залежності величини ξ -потенціалу від діаметру пор корундової діафрагми в розчині KCl, користуючись такими експериментальними даними електроосмосу:

Діаметр пор $d \cdot 10^6, \text{ м}$	3,0	10,0	25,0	75,0	100,0
Об'ємна швидкість $Q \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	2,0	3,2	3,9	4,0	4,05

Питома електропровідність середовища $\chi = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; сила струму $I = 2 \cdot 10^{-2} \text{ А}$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

21. Обчислити електрокінетичний потенціал золю Ag у метиловому спирті, якщо швидкість частинок золю при електрофорезі $u = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$; градієнт напруженості зовнішнього електричного поля $H = 300 \text{ В/м}$; в'язкість спирту $\eta = 0,61 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\varepsilon = 34$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

22. Визначити електрокінетичний потенціал гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$, якщо при $T = 291 \text{ К}$ швидкість частинок в процесі електрофорезу $u = 14,7 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$; градієнт напруженості зовнішнього електричного поля $H = 319 \text{ В/м}$; для води відносна діелектрична постійна $\varepsilon = 81$; в'язкість $\eta = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

23. При температурі дослідів $T = 293 \text{ К}$ та градієнті зовнішнього електричного поля $H = 100 \text{ В/м}$ пухирець водню переміщується до анода з лінійною швидкістю $u = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$. Визначити електрокінетичний потенціал на межі водень – вода, якщо відносна діелектрична постійна води $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

24. Обчислити електрокінетичний потенціал золю свинцю в метиловому спирті, якщо за час $t = 100 \text{ хв}$ рівень розчину перемістився на $h = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ при довжині трубки $L = 10^{-1} \text{ м}$ і прикладеній напрузі зовнішнього електричного поля $E = 30 \text{ В}$; в'язкість золю ста-

новить $\eta = 0,61 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; відносна діелектрична постійна середовища $\varepsilon = 34$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

25. При дослідженні золю ґрунтових частинок методом електрофорезу було знайдено їхнє переміщення на відстань $h = 0,25 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ за час $t = 60 \text{ хв}$ при постійній напрузі $E = 5,8 \text{ В}$ і довжині трубки $L = 34,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Визначити електрокінетичний потенціал золю, якщо $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$; в'язкість води $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\varepsilon = 81$.

2.3. Контрольні питання

1. Сформулювати причини виникнення зарядів на міжфазній поверхні.

2. Яка роль іонної адсорбції при виникненні зарядів на міжфазній поверхні? Сформулювати правила Фаянса–Панета.

3. Як утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ) і яка його будова? Що таке адсорбційний шар іонів і дифузійний шар?

4. Як побудований іонний шар на поверхні частинки? Які іони називаються потенціалвизначаючими і які – протиіонами? Навести приклади.

5. Що таке термодинамічний потенціал? Де він виникає та чим визначається його величина?

6. Що таке електрокінетичний потенціал (ξ -потенціал), де він виникає та чим визначається його величина?

7. Як впливає концентрація електроліту на величину електрокінетичного потенціалу?

8. Навести приклади та пояснити механізм впливу радіусів іонів на величину ξ -потенціалу.

9. Пояснити вплив валентності іонів на величину ξ -потенціалу. Як може відбутися перезарядження поверхні? Навести приклади.

10. Як впливає температура на величину ξ -потенціалу? Навести графік і пояснити його.

11. В чому сутність явища електрофорезу? Як по лінійній швидкості електрофорезу визначити величину та знак ξ -потенціалу? Навести приклади промислового використання електрофорезу.

12. У чому сутність явища електроосмосу? Як по об'ємній швидкості електроосмосу визначити величину та знак ξ -потенціалу? Навести приклади промислового використання електроосмосу.

13. Які явища називаються електрокінетичними? Вказати їх, пояснити сутність процесів, що протікають.

14. При яких умовах спрямований рух колоїдних частинок в електричному полі відсутній?

15. Який вигляд має графік залежності $\xi = f(C)$ для індиферентних і неіндиферентних електролітів?

16. Як розподілені катіони і аніони в середині дифузійної частини ПЕШ, якщо потенціалвизначальні іони – катіони?

17. Як виглядає графік залежності «потенціал течії – тиск» для суспензії глини у воді?

18. Чи можна застосувати змінний струм при вивченні явища електрофорезу?

19. Від чого залежить об'єм перенесеної рідини при електроосмосі?

20. Який вигляд має зміна концентрації катіонів у ПЕШ як функції відстані від позитивного електрода по теорії Штерна?

21. Що становить «ефект Доннана» і як він проявляється в різних дисперсних системах?

22. Як впливають на будову ПЕШ іони, що мають заряд, одиницьменний із зарядом частинки (коіони)?

23. Яке практичне застосування електрокінетичних явищ?

24. У чому різниця між електрофорезом і електролізом?

25. Чи впливають на електрофоретичну рухливість частинок їхні розміри та форма?

3. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

При падінні променів світла на колоїдну систему вони можуть поглинатися, відбиватися або розсіюватися частинками дисперсної фази. Відбиття світла поверхнею частинок відбувається за законами геометричної оптики у випадку, якщо розміри частинок перевищують довжину хвилі падаючого світла. У видимій частині спектра (0,4–0,7 мкм) ця умова дотримується для грубодисперсних систем. Для колоїдних систем із частинками, значно меншими, ніж довжина хвилі, характерне інше явище світлорозсіювання – **опалесценція**.

Завдяки світлорозсіюванню колоїдні розчини легко відрізнити від молекулярних і іонних розчинів. Яскраве світло від сильного джерела фокусується за допомогою лінзи – конденсора на плоску кювету з розчином. При спостереженні збоку чиста рідина або молекулярні розчини уявляються оптично порожніми, тоді як у випадку колоїдного розчину спостерігається рівномірне світлорозсіювання освітленої ділянки (**ефект Тиндаля**).

На основі великого експериментального матеріалу Релеєм була створена теорія світлорозсіювання, суть якої зводиться до наступного. При проходженні світлової хвилі змінне в часі електромагнітне поле викликає поляризацію частинок дисперсної фази. Виникаючі диполі зі змінними електромагнітними моментами є джерелами випромінювання світла. В однорідному середовищі світло, випромінюване всіма диполями, внаслідок інтерференції поширюється тільки в первісному напрямку відповідно до принципу Гюйгенса. Якщо ж у середовищі є неоднорідності з іншим показником заломлення світла, наприклад, колоїдні частинки або системи із флуктуаціями густини (обумовлені асоціатами молекул або окремими макромолекулами), дипольні моменти здобувають у цих вузлах іншу величину і випромінюють некомпенсовану енергію у формі розсіяного світла. Момент диполя залежить від частоти світла (довжини хвилі) λ . Таким чином, інтенсивність світлорозсіювання J є функцією показників заломлення світла дисперсної фази n_1 і дисперсійного середовища n_2 , довжини хвилі λ , об'єму частинок V , оскільки поляриза-

ція – це об’ємна властивість часткової v або масової C концентрації та інтенсивності падаючого світла J_0 :

$$J = f(J_0, n_1, n_2, \lambda, v, V, C). \quad (3.1)$$

Обчисливши результуючий дипольний момент та інтенсивність випромінювання світла, Релей одержав вираз для інтенсивності поляризованого світла J , розсіяного у всіх напрямках:

$$J = J_0 \cdot \frac{24\pi^3 \cdot v \cdot V^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2, \quad (3.2)$$

де J_0 – інтенсивність падаючого світла;

v – часткова концентрація, м^{-3} ;

V – об’єм кожної частинки, м^3 ;

n_1 і n_2 – коефіцієнти заломлення світла дисперсної фази та дисперсійного середовища відповідно;

λ – довжина хвилі падаючого світла, м .

Наведене рівняння є основою оптичних методів дослідження колоїдних розчинів з світлорозсіювання.

Щоб ввести в рівняння концентрацію C , $\text{кг}/\text{м}^3$, множимо добуток $v \cdot V$ на густину речовини ρ :

$$C = v \cdot V \cdot \rho. \quad (3.3)$$

Оскільки об’єм частинки $V = (4/3) \pi \cdot r^3$ і всі постійні величини, включаючи ρ , об’єднуються в константу K , рівняння Релея можна записати в іншому вигляді:

$$\tau = \frac{J}{J_0} = \frac{K \cdot C \cdot r^3}{\lambda^4}. \quad (3.4)$$

Як видно з наведеного виразу, відношення інтенсивності розсіяного світла до інтенсивності падаючого, що одержало назву **мутності** τ , пропорційно концентрації диспергованої речовини і радіусу його частинок. У певній області концентрацій залежність $\tau = f(C)$ є лінійною.

За допомогою ультрамікроскопа можна підрахувати число частинок у певному об’ємі золю W (беруть середнє число із сотень під-

рахунків). Якщо $C \cdot W$ – маса частинок, що знаходяться в об’ємі W , то маса однієї частинки

$$m = \frac{C \cdot W}{v}. \quad (3.5)$$

Прийнявши форму частинок кулястою, можна розрахувати радіус частинки r , м :

$$r = \left(\frac{3 \cdot C \cdot W}{4\pi \cdot v \cdot \rho} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.6)$$

Якщо частинки мають форму кубика, то можна визначити довжину ребра l , м :

$$V = \frac{C \cdot W}{v \cdot \rho}, \quad (3.7)$$

$$l = \left(\frac{C \cdot W}{v \cdot \rho} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.8)$$

де V – об’єм частинки, м^3 .

Нефелометрія дозволяє визначати концентрацію або розміри частинок дисперсної фази. Сутність методу полягає у порівнянні мутності τ_1 і τ_2 двох систем, концентрація (або дисперсність) однієї з яких відома. Висвітлюючи кювети із золями рівномірно падаючим світлом і змінюючи висоту освітленої частини золів h_1 і h_2 , домагаються рівності інтенсивності світла, розсіяного обома золями. Тоді одержуємо рівняння:

$$\tau_1 \cdot h_1 = \tau_2 \cdot h_2, \quad (3.9)$$

а оскільки мутність τ пропорційна концентрації C , то

$$C_1 \cdot h_1 = C_2 \cdot h_2. \quad (3.10)$$

Ґрунтуючись на теорії Релея, Дебай запропонував розрахункову формулу, що зв’язує мутність розчину з розміром його частинок:

$$\tau = C \cdot H \cdot M, \quad (3.11)$$

де C – концентрація розчину, ($\text{кмоль}/\text{м}^3$);

H – узагальнена константа, ($\text{м}^3/\text{кг}$);

M – молекулярна або міцелярна маса речовини, ($\text{кг}/\text{кмоль}$).

Необхідно відзначити, що рівняння Дебая справедливе тільки для сильно розведених розчинів.

Рівняння Релея справедливе для непровідних частинок, золям металів властиві більш складні закономірності. Змінне електромагнітне поле світлової хвилі генерує в частинках провідника електричний струм; частина енергії хвилі при цьому перетворюється в теплоту, і відбувається значне поглинання світла. Поглинання можливо також і у випадку непровідних частинок, наприклад, золів Берлінської лазурі; воно і є причиною їхнього яскравого забарвлення.

Встановлено, що при проходженні крізь колоїдну систему інтенсивність падаючого світла послабляється внаслідок його поглинання відповідно до закону Ламберта–Бугера–Бера:

$$J = J_0 \exp(-\varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l), \quad (3.12)$$

де J – інтенсивність світла, що пройшло;

J_0 – інтенсивність падаючого світла;

C – молярна концентрація речовини, моль/дм³;

l – товщина поглинаючого шару, м;

ε_λ – коефіцієнт молярного поглинання (коефіцієнт екстинкції), який залежить від природи речовини, довжини хвилі світла і температури.

Логарифм відношення інтенсивності падаючого світла до інтенсивності світла, що пройшло, називається оптичною густиною системи або екстинкцією D :

$$D = \lg\left(\frac{J_0}{J}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l. \quad (3.13)$$

Для золів металів характерна вибірковість поглинання, що є функцією дисперсності: зі збільшенням останньої максимум поглинання зсувається у бік 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 здобувають синє забарвлення в світлі, що пройшло, та буро-лілове при боковому освітленні.

З явищами виборчого поглинання та розсіювання світла пов'язане забарвлення ряду мінералів, зокрема, дорогоцінних каменів і самоцвітів, що містять високодисперсні металеві включення. Так, забарвлення блакитної кам'яної солі обумовлено дефектами решітки NaCl; димчастий кварц, аметист, сапфір являють собою пофарбовані різновиди кварцу, де в решітку SiO₂ включені атоми Mn, Fe та інших металів. Рубін – колоїдний розчин Cr або Au в Al₂O₃.

Застосовуваність закону Ламберта–Бугера–Бера перевіряється графічно: залежність D від концентрації речовини в розчині повинна бути лінійною. Якщо система підкоряється цьому закону, то для оптичної густини можна по калібрувальній лінії знайти невідому концентрацію речовини.

Для безбарвних або білих золів Геллер установив залежність загального вигляду між оптичною густиною D і довжиною хвилі падаючого світла λ :

$$D = K \cdot \lambda^{-\alpha}, \quad (3.14)$$

де λ – довжина хвилі падаючого світла, м;

α – коефіцієнт, величина якого змінюється відповідно до діаметру частинок;

K – константа.

Зазначена залежність Геллера має велике практичне значення, тому що дозволяє по експериментально визначеним величинам D при декількох значеннях λ визначити розміри частинок золю. Для цього будують пряму лінію в координатах $\lg D = f(\lg \lambda)$; тангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює коефіцієнту α . Далі за калібрувальною кривою Геллера, побудованою в координатах $\alpha = f(d)$, знаходять середній діаметр частинок досліджуваної системи. Крім того, показник α можна визначити також за **методом Теорелла**: користуючись двома світлофільтрами, одержують два значення D для двох довжин хвиль. Далі, користуючись співвідношенням

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^\alpha, \quad (3.15)$$

знаходять величину α , а потім визначають розмір частинок.

3.1. Приклади рішення типових завдань

1. Потік світла з довжиною хвилі $\lambda = 528$ нм, проходячи крізь шар емульсії CCl_4 у воді товщиною $l = 5 \cdot 10^{-2}$ м, послаблюється в результаті світлорозсіювання у два рази. Розрахувати радіус крапель дисперсної фази, її об'ємний зміст $C_v = 0,8\%$; показник заломлення світла CCl_4 $n_1 = 1,460$, води – $n_2 = 1,333$. Світло розсіюється відповідно до рівняння Релея і послаблюється за законом Ламберта–Бутера–Бера.

Рішення. Рівняння Релея з урахуванням того, що краплі емульсії мають сферичну форму та задано їхній об'ємний зміст, можна подати в такому вигляді:

$$J = J_0 \cdot \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \cdot C_v \cdot \frac{4\pi \cdot r^3}{3} = \tau \cdot J_0.$$

З іншого боку, відповідно до рівняння Ламберта–Бугера–Бера:

$$D = \lg \left(\frac{J_0}{J} \right) = \frac{\tau \cdot l}{2,303}.$$

За умовою завдання $\frac{J_0}{J} = 2$. Тоді

$$\tau = \frac{2,303 \cdot D}{l} = \frac{2,303 \cdot \lg 2}{0,05} = 13,85 \text{ (м}^{-1}\text{)}.$$

Підставляючи отримане значення τ у рівняння Релея, знаходимо радіус крапель емульсії:

$$r = \left(\frac{\tau \cdot \lambda^4}{32\pi^4 \cdot C_v} \cdot \left(\frac{n_1^2 + 2n_2^2}{n_1^2 - n_2^2} \right)^2 \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{13,85 \cdot (5,28 \cdot 10^{-7})^4}{32 \cdot 3,14^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1,460^2 + 2 \cdot 1,333^2}{1,460^2 - 1,333^2} \right)^2 \right)^{\frac{1}{3}} = 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

2. Побудувати калібрувальну криву Геллера в координатах $\alpha = f(d)$ за такими даними для частинок полістирольного латексу:

α	4,00	3,94	3,61	2,88	2,42	2,29	2,20	2,11	2,10
d , нм	25	40	60	90	110	120	130	150	160

Значення оптичної густини D для різних довжин хвиль λ :

Довжина хвилі λ , нм	415	485	527	685
Оптична густина D	1,122	0,623	0,447	0,161

Визначити середній радіус частинок безбарвного гідрозолу мастики.

Рішення. Будуємо калібрувальну криву Геллера (рис. 3.1)

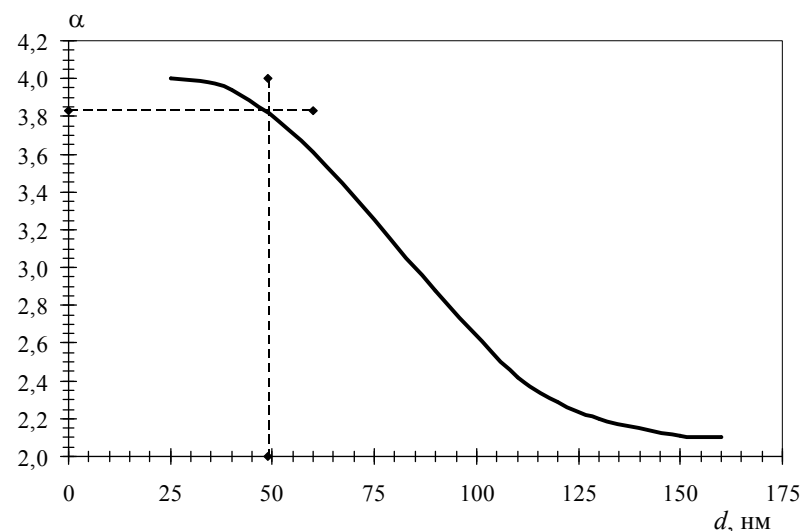


Рис. 3.1. Калібрувальна крива Геллера $\alpha = f(d)$

Перетворимо експериментальні дані в логарифмічний масштаб:

$\lg \lambda$	2,62	2,69	2,72	2,84
$\lg D$	0,050	–0,206	–0,350	–0,793

Будуємо графік $\lg D = f(\lg \lambda)$ (рис. 3.2).

Вочевидь, що коефіцієнт α , який визначається як тангенс кута нахилу дотичної, дорівнює:

$$\alpha = \frac{(0,1 - (-0,8))}{(2,84 - 2,61)} = 3,83.$$

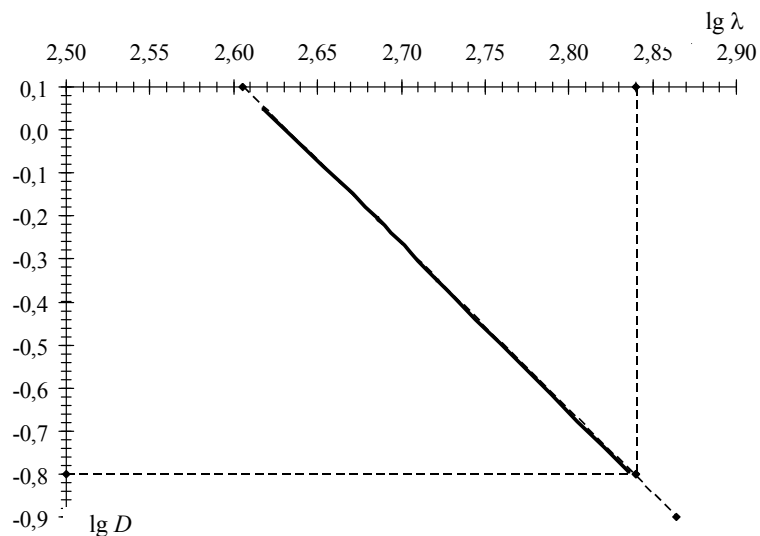


Рис. 3.2. Залежність $\lg D = f(\lg \lambda)$

Далі за калібрувальною кривою Геллера (рис. 3.1) визначаємо діаметр частинок латексу $d = 49$ нм, їхній радіус $r = 24,5$ нм.

3. Визначити графічно ККМ водного розчину міристата натрію ($C_{13}H_{27}COONa$) при $T = 298$ K і довжині кювети $l = 2$ см за зміною оптичної густини розчину для експериментальних даних:

C , мас.%	0,05	0,09	0,14	0,18	0,25	0,32	0,36	0,45	0,64
D	0,02	0,03	0,04	0,08	0,37	0,66	0,85	1,1	1,2

Рішення. Перетворимо експериментальні дані, беручи до уваги, що значення молярної концентрації, моль/дм³,

$$C_m = \frac{10 \cdot \rho \cdot C(\text{мас.}\%) }{M}, \text{ моль/дм}^3,$$

де $M = 250$, г/моль – молекулярна маса міристата натрію;
 $\rho = 0,997$, г/см³ – густина водного розчину при $T = 298$ K;
 Мутність розчину

$$\tau = \frac{2,3 \cdot D}{l}, \text{ м}^{-1},$$

де D – оптична густина розчину;
 $l = 0,02$, м – довжина шляху світла в кюветі.

Тоді:

$$C_m = \frac{10 \cdot \rho \cdot C(\text{мас.}\%) }{M} = \frac{10 \cdot 0,997 \cdot 0,05}{250} = 0,0018, \text{ моль/дм}^3,$$

$$\tau = \frac{2,3 \cdot D}{l} = \frac{2,3 \cdot 0,02}{0,02} = 2,3, \text{ м}^{-1}.$$

Перетворені дані представимо в таблиці:

$C \cdot 10^2$, моль дм ⁻³	0,18	0,36	0,54	0,73	0,98	1,27	1,45	1,81	2,54
τ , м ⁻¹	2,3	3,5	4,6	9,2	42,6	75,9	97,8	126,5	138,0

Будуємо графік $\tau = f(C)$ (рис. 3.3).

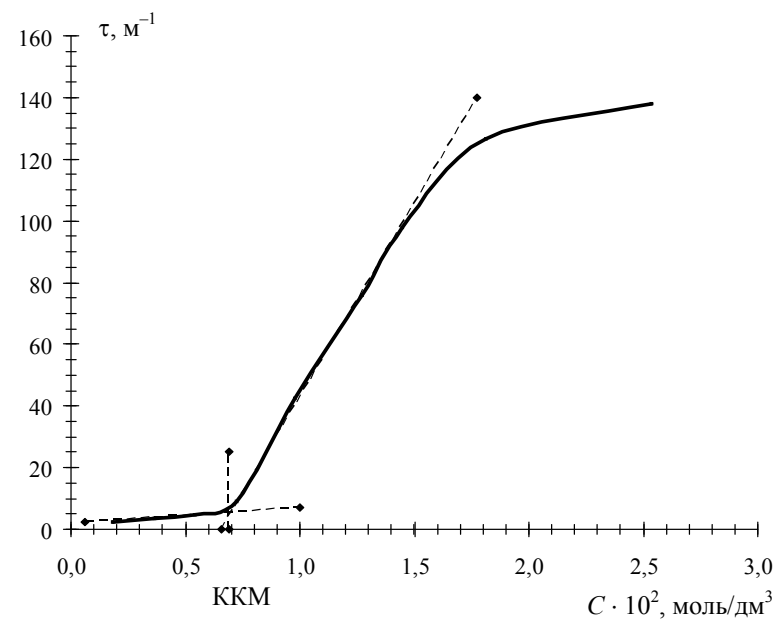


Рис. 3.3. Залежність $\tau = f(C)$ водного розчину міристату натрію при $T = 298$ K

Проекція точки перетинання дотичних до висхідної і спадаючої гілки графіка визначає значення $KKM = 6,9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

3.2. Завдання для самостійного розв'язання

1. За допомогою нефелометра порівнювалися мутності двох гідрозолів мастики рівних концентрацій. Мутність досліджуваного і стандартного золів стала однаковою при висотах освітлених частин першого золю $h_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ м і другого золю $h_2 = 19,0 \cdot 10^{-3}$ м відповідно. Середній радіус частинок стандартного золю $r_1 = 120 \cdot 10^{-9}$ м. Визначити радіус частинок другого золю.

2. Розрахувати середній радіус частинок гідрозолу латексу полістиролу, за даними, отриманими за допомогою нефелометра: висота освітленої частини стандартного і невідомого золів дорівнює $h_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ м и $h_2 = 18 \cdot 10^{-3}$ м відповідно; середній радіус частинок стандартного золю $r_1 = 88 \cdot 10^{-9}$ м. Концентрації стандартного і невідомого золів рівні.

3. Визначити діаметр частинок аерозолу за методом ультрамікроскопії в потоці, якщо в об'ємі $W = 2,2 \cdot 10^{-12}$ м³ підраховано 87 сферичних частинок аерозолу – диму мартенівських печей. Концентрація аерозолу $C = 1 \cdot 10^{-4}$ кг/м³; густина дисперсної фази $\rho = 2 \cdot 10^3$ кг/м³.

4. У якому випадку та у скільки разів інтенсивність розсіяного дисперсною системою світла більша: при освітленні синім світлом $\lambda_1 = 410$ нм або червоним світлом $\lambda_2 = 630$ нм? Світлорозсіювання відбувається відповідно до рівняння Релея і інтенсивності падаючих монохроматичних променів світла рівні.

5. Використовуючи рівняння Релея, визначити інтенсивності світла, розсіяного двома емульсіями з рівними радіусами частинок і концентраціями, якщо показники заломлення світла бензолу у воді ($n_1 = 1,501$) і нітропентану у воді ($n_1 = 1,357$); показник заломлення світла води $n_2 = 1,333$.

6. При дослідженні гідрозолу золота за допомогою ультрамікроскопа в об'ємі $W = 1,2 \cdot 10^{-15}$ м³ підраховано 5 кулястих части-

нок. Розрахувати їхній середній радіус, якщо концентрація золю $C = 30 \cdot 10^{-2}$ кг/м³; густина золота $\rho = 19,3 \cdot 10^3$ г/м³.

7. Визначити графічно KKM водного розчину лаурата натрію ($C_{11}H_{23}COONa$); за зміною оптичної густини розчину для експериментальних даних: $\rho = 0,997$ г/см³ при $T = 298$ К; довжина кювети $l = 2$ см:

C , мас.%	0,21	0,42	0,63	0,83	1,25	1,50	1,70	1,96	2,06
D	0,02	0,06	0,14	0,36	0,82	1,12	1,32	1,4	1,37

8. Визначити графічно KKM водного розчину пальмітату натрію ($C_{15}H_{31}COONa$); за зміною оптичної густини розчину для експериментальних даних: $\rho = 0,988$ г/см³ при $T = 323$ К; довжина кювети $l = 2$ см:

C , мас.%	0,02	0,04	0,07	0,10	0,12	0,15	0,17	0,20	0,22
D	0,02	0,05	0,37	0,63	0,87	1,15	1,39	1,33	1,27

9. Визначити графічно KKM водного розчину олеата натрію ($C_{17}H_{33}COONa$); $\rho = 0,998$ г/см³ при $T = 293$ К; довжина кювети $l = 2$ см; по зміні оптичної густини розчину для експериментальних даних:

C , мас.%	0,02	0,03	0,05	0,07	0,10	0,14	0,16	0,19	0,23
D	0,04	0,06	0,20	0,42	0,69	1,14	1,25	1,30	1,20

10. За допомогою методу ультрамікроскопії у повітряному потоці в об'ємі $W = 2 \cdot 10^{-11}$ м³ підраховано 80 кубічних частинок аерозолу – диму мартенівської пічі. Визначити середню довжину ребра частинки, якщо концентрація аерозолу $C = 10,6 \cdot 10^{-5}$ кг/м³; густина частинок $\rho = 2 \cdot 10^3$ кг/м³.

11. Методом ультрамікроскопії у потоці в об'ємі $W = 1,5 \cdot 10^{-11}$ м³ підраховано 53 сферичні частинки аерозолу масляного туману. Визначити їхній середній радіус, якщо концентрація золю $C = 21 \cdot 10^{-6}$ кг/м³; густина масла $\rho = 0,92 \cdot 10^3$ кг/м³.

12. При дослідженні гідрозолу золота методом ультрамікроскопії у потоці в об'ємі $W = 1,6 \cdot 10^{-11}$ м³ підраховано 70 частинок.

Визначити середній радіус сферичних частинок золю, якщо концентрація золю становить $C = 7 \cdot 10^{-7} \text{ кг/м}^3$; густина частинок $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

13. Визначити, у скільки разів інтенсивність світлорозсіювання латексу полістиролу більша – при освітленні його світлом з довжиною хвилі $\lambda_1 = 530 \text{ нм}$ або з довжиною хвилі $\lambda_2 = 680 \text{ нм}$.

14. Використовуючи калібрувальну криву Геллера (рис. 3.1), визначити середній радіус частинок полістирольного латексу, виходячи з таких експериментальних даних, отриманих за допомогою фотоелектричного колориметра:

Довжина хвилі λ , нм	415	485	527	685
Оптична густина D	0,195	0,127	0,099	0,048

15. Використовуючи калібрувальну криву Геллера (рис. 3.1), визначити середній радіус частинок полістирольного латексу, виходячи з таких експериментальних даних:

Довжина хвилі λ , нм	415	485	527	685
Оптична густина D	0,324	0,214	0,169	0,084

16. Використовуючи калібрувальну криву Геллера (рис. 3.1), визначити середній радіус частинок полістирольного латексу, виходячи з таких експериментальних даних:

Довжина хвилі λ , нм	420	489	546	680
Оптична густина D	0,135	0,077	0,052	0,023

17. Перевірити графічно застосовуваність закону Ламберта–Бугера–Бера до гідрозолу кубового синього барвника, використовуючи експериментальні дані спектрофотометричного методу:

Концентрація золю $C \cdot 10^3$, кг/м ³	20,0	40,0	60,0	70,0
Оптична густина D	0,2	0,38	0,55	0,67

18. Користуючись експериментальними даними спектрофотометричних вимірів, підтвердити графічно застосовуваність закону Ламберта–Бугера–Бера до гідрозолу сірчастого чорного барвника та визначити концентрацію золю при $D = 0,55$.

Концентрація золю $C \cdot 10^3$, кг/м ³	20	40	60	80	100	120
Оптична густина D	0,15	0,30	0,43	0,60	0,78	0,92

19. Визначити коефіцієнт поглинання ϵ_λ , якщо при проходженні світла з довжиною хвилі $\lambda = 610 \text{ нм}$ крізь шар золю мастики товщиною l при концентрації C були отримані такі дані:

C , %	1,0	0,6	0,20	0,10	0,06	0,02	0,01
l , мм	2,5	2,5	2,5	5,0	20,0	20,0	30,0
Інтенсивність світла, що пройшло J , %	14,4	27,0	63,9	65,8	67,1	70,1	77,8

Побудувати графік $D = f(C)$.

20. Розчин золю золота, що містить $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Au}$, розведений в 10^3 разів і досліджений під ультрамікроскопом. Загальне число частинок у полі зору площею $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$ і глибиною проміння світла $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ дорівнює 65. Припускаючи, що частинки золота сферичні і мають ту ж густину, що і тверде золото, тобто $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, обчислити їхній середній радіус.

21. При нефелометричному порівнянні двох гідрозолів мастики золь із середнім радіусом частинок $r_1 = 100 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ при ширині проміння світла $l_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ мав ту ж освітленість поля зору в окулярі, що й випробуваний золь, на який падав промінь світла через щілину шириною $l_2 = 27 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Визначити радіус частинки золю.

22. Розчин, що містить $0,001 \text{ г/см}^3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, розведений в 10^4 разів. Ультрамікроскопічний підрахунок у розведеному розчині дав у середньому 3 частинки в полі зору діаметром $0,04 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ і глибиною $0,04 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Приймаючи, що частинки мають сферичну форму і що густина їх дорівнює $5,2 \text{ г/см}^3$, знайти діаметр частинок.

23. Густина срібла дорівнює $10,5 \text{ г/см}^3$. Золь містить в 1 дм^3 1 мг срібла та розведений в 10^2 разів. Загальне число частинок у полі зору ультрамікроскопа при підрахунку виявилось рівним 10. Площа поля зору $1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$ і глибина пучка $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Припускаючи, що частинки срібла мають сферичну форму і ту ж густину, що й тверде срібло, обчислити їхній середній радіус.

24. Довжина хвилі червоного світла (спектральна лінія A) $\lambda = 760 \text{ нм}$, а довжина хвилі синього світла (спектральна лінія C)

$\lambda = 430$ нм. У якому випадку інтенсивність розсіяного світла буде більшою і у скільки разів?

25. Порівняти інтенсивність світлорозсіювання емульсій бензину у воді ($n_1 = 1,382$) і тетраліну у воді ($n_1 = 1,544$) при $T = 293$ К. Розмір крапель і концентрації емульсій однакові. Показник заломлення світла для води $n_2 = 1,333$.

3.3. Контрольні питання

1. Які явища спостерігаються при проходженні променя світла крізь дисперсну систему?

2. Написати рівняння Релея і проаналізувати його.

3. Як можна розрахувати розміри частинок золів за Геллером?

4. Якими оптичними властивостями володіють колоїдні системи? Що таке оптична густина?

5. Що таке опалесценція і флуоресценція? Як експериментально відрізнити опалесценцію від флуоресценції?

6. Як можна визначити розміри і концентрацію частинок дисперсної фази за допомогою методу нефелометрії?

7. Скориставшись рівнянням Релея, пояснити, чому вдень у ясну погоду небо має блакитний колір, а для сигналізації використовуються червоний колір.

8. Який принцип покладений в основу пристрою ультрамікроскопа? Як визначити середній радіус частинок золю за допомогою ультрамікроскопа?

9. Який принцип покладений в основу пристрою електронного мікроскопа?

10. Написати рівняння Ламберта–Бугера–Бера. Проаналізувати його.

11. Для яких дисперсних систем застосовується рівняння Дебая? Які параметри дисперсних систем визначають за методом Дебая?

12. Як можна визначити концентрацію речовини в дисперсній системі, використовуючи закон Ламберта–Бугера–Бера?

13. Які переваги та недоліки електронної мікроскопії, застосованої для визначення розмірів частинок дисперсних систем?

14. Який метод покладений в основу визначення відмінності істинних розчинів від колоїдних?

15. Чим обумовлене світлорозсіювання в дисперсних системах та істинних розчинах?

16. Якими параметрами кількісно характеризують розсіювання світла в колоїдних розчинах?

17. Як розрахувати за даними мікроскопічного аналізу середньочисленний, середньоповерхневий і середньомасовий радіуси частинок? За яким параметром можна зробити висновок про полідисперсність системи?

18. Яку інформацію про дисперсну систему дають інтегральна і диференціальна криві розподілу частинок за розмірами?

19. У чому сутність методу нефелометрії? Які параметри дисперсної системи можна визначити за допомогою цього методу?

20. У чому відмінність явищ світлорозсіювання і поглинання світла золів металів у порівнянні із золями, що містять непровідні частинки?

21. Як можна визначити будову і конформацію макромолекул високомолекулярних речовин оптичними методами?

22. Що являє собою дисперсійний аналіз методом світлової мікроскопії?

23. Чи впливає форма колоїдних частинок на оптичні властивості дисперсних систем? Які методи можна використовувати для встановлення форми частинок?

24. Як відбувається розсіювання світла частинками несферичної форми при їхній орієнтації в обертовому потоці?

25. За яких умов існує атмосферне явище «веселка»?

4. СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ

Між частинками дисперсної фази так само, як і між молекулами, діють сили Ван-Дер-Ваальса (орієнтаційні, індукційні та дисперсійні). Тому в дисперсних системах з різною швидкістю, що залежить від ряду параметрів системи і зовнішніх факторів, відбувається явище злипання частинок, що одержало назву коагуляції.

Коагуляція може протікати настільки повільно, що властивості системи залишаються незмінними протягом тривалого часу, і вимірюється іноді роками. Такі системи називаються **агрегативно стійкими**.

Прискорення коагуляції, викликане тією або іншою дією на систему, приводить до змін її властивостей (оптичної густини, забарвлення, в'язкості та ін.) або навіть до поділу фаз. В агрегативно нестійких системах швидкість коагуляції визначається частотою міжчастинкових зіткнень і не залежить від інтенсивності фактора, що викликав коагуляцію.

У досить розведених дисперсних системах коагуляція протікає дуже повільно тільки через малу імовірність зіткнення частинок. З підвищенням концентрації дисперсної фази частота зіткнень збільшується. Для одержання агрегативно стійких систем потрібно їх стабілізувати – запобігти злипанню частинок при випадкових зіткненнях.

У дисперсних системах з рідким дисперсійним середовищем стабілізація здійснюється введенням різних речовин – стабілізаторів, до числа яких належать: електроліти (що мають іони, здатні специфічно адсорбуватися на поверхні міжфазного розділу); поверхнево-активні речовини (ПАР); високомолекулярні речовини (ВМР); високодисперсні порошки.

Відповідно до сучасних поглядів агрегативна стійкість колоїдних систем обумовлюється наявністю термодинамічних і кінетичних факторів. Термодинамічні фактори, дія яких спрямована на зниження поверхневого натягу і збільшення ентропії, зменшують імовірність ефективних зіткнень між частинками, створюють потенціальні бар'єри. Кінетичні фактори знижують швидкість зіткнення частинок і зв'язані в основному з гідродинамічними властивостями системи.

Розрізняють такі фактори стійкості дисперсних систем.

1. **Електростатичний фактор**; полягає в зменшенні поверхневого натягу внаслідок виникнення подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні частинок або крапель.

2. **Адсорбційно-сольватний фактор**; полягає в зменшенні поверхневого натягу в результаті взаємодії частинок з дисперсійним середовищем або завдяки адсорбції стабілізаторів.

3. **Ентропійний фактор**; проявляється в прагненні дисперсної фази до рівномірного розподілу за об'ємом системи під дією теплового руху.

4. **Структурно-механічний фактор**; пов'язаний з тим, що на руйнування плівок, які утворюються на поверхні частинок або крапель і мають пружність та механічну міцність, потрібна енергія і час.

5. **Гідродинамічний фактор**; полягає в зниженні швидкості руху частинок при зміні в'язкості і густини дисперсійного середовища.

6. **Змішані фактори найбільш характерні для реальних систем**; агрегативна стійкість забезпечується дією декількох факторів одночасно.

Аналізуючи наведені фактори, можна зробити висновок, що **агрегативна стійкість дисперсних систем** визначається знаком і величиною розклинюючого тиску, що виникає при зближенні частинок дисперсної фази.

Розклинюючим тиском P можна назвати різницю між тиском P_1 у прошарку рідини, що розділяє частинки, і тиском P_0 в об'ємі рідкої фази, що перебуває в термодинамічній рівновазі з рідиною в прошарку:

$$P = P_1 - P_0. \quad (4.1)$$

Складові розклинюючого тиску можна розділити на молекулярну, електростатичну, структурну, адсорбційну та стеричну.

Молекулярна складова обумовлена ван-дер-ваальсовою взаємодією частинок дисперсної фази.

Електростатична складова виникає в тих випадках, коли на поверхні частинок є ПЕШ. Вона обумовлена електростатичною взаємодією частинок і проявляється при їхньому зближенні на відстань порядку подвоєної товщини ПЕШ.

Структурну складову розклинюючого тиску пов'язують із сольватацією поверхні частинок, тобто з утворенням поверхневих шарів рідини в об'ємі фази.

Адсорбційною складовою розклинюючого тиску прийнято називати силу притягання або відштовхування (на одиницю поверхні частинок), що виникає при перекритті дифузійних адсорбційних шарів з нейтральних молекул розчинника і розчиненої речовини.

Стеричною складовою розклинюючого тиску пояснюється стабілізуюча дія ВМР і неіоногенних ПАР.

Узагальненою вважається теорія стійкості і коагуляції колоїдних систем, створена Дерягіним, Ландау, Фервеем і Овербеком, що одержала назву **теорії ДЛФО**. Відповідно до цієї теорії, стійкість дисперсної системи визначається балансом сил притягання і відштовхування, що виникають між частинками, які перебувають у тепловому, броунівському русі при їхньому зближенні.

Для слабо заряджених поверхонь і малих відстаней між ними h ($h \leq 50$ нм) сумарна енергія взаємодії між двома частинками радіусом r розраховується за рівнянням:

$$U_{\text{сум}} = U_{\text{е}} + U_{\text{м}} = \left\{ 2\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r \cdot \varphi^2 \cdot \ln[1 + \exp(-\chi \cdot h)] \right\} - \frac{A \cdot r}{12 \cdot h}, \quad (4.2)$$

де $U_{\text{е}}$ – енергія електростатичного відштовхування частинок, Дж;

$U_{\text{м}}$ – енергія їхнього молекулярного притягання, Дж;

A – константа Гамакера, Дж;

φ – електричний потенціал дифузійного шару, В;

h – відстань між частинками, м;

ε – відносна діелектрична проникність середовища;

ε_0 – електрична константа, Ф/м;

χ – величина, зворотна товщині дифузійного шару, м^{-1} .

При більших потенціалах і відстанях між частинками ($h > 50$ нм) ця енергія визначається таким рівнянням:

$$U_{\text{сум}} = U_{\text{е}} + U_{\text{м}} = \left\{ \frac{64 \cdot C_0 \cdot R \cdot T}{\chi} \cdot v^2 \cdot \exp(-\chi \cdot h) \right\} - \frac{A \cdot r}{12 \cdot h}, \quad (4.3)$$

де C_0 – концентрація протиіонів у дисперсійному середовищі;

v – константа, обумовлена величиною φ .

Потенціальні криві в координатах енергія взаємодії частинок – відстань між частинками $U = f(h)$ дають можливість судити про перевагу тих або інших сил в міру зближення частинок. На малих відстанях ($h = 1,0$ нм) переважає притягання, і на кривих $U = f(h)$ утворюється перший мінімум (перша потенціальна яма). Глибина першого мінімуму може досягати $20\text{--}25 kT$. На середніх відстанях ($h = 1,0\text{--}10,0$ нм) переважає відштовхування, і на потенціальній кривій виникає максимум – потенціальний бар'єр відштовхування. Висота бар'єра змінюється від 0 до $100 kT$. На більших відстанях ($h = 10,0\text{--}100,0$ нм) знову переважає притягання, і на кривій $U = f(h)$ з'являється другий мінімум (друга потенціальна яма), глибина якого невелика і змінюється від 0 до $10 kT$.

Таким чином, висота потенціального бар'єра і глибина ям визначають можливість агрегації частинок при їхньому зближенні. Зокрема, фіксація частинок у другому мінімумі приводить до утворення коагуляційних структур. Вони легко руйнуються при збільшенні температури або при механічному впливі.

Як було відзначено раніше, при вивченні явища коагуляції необхідно розрізняти два процеси: так звану **повільну коагуляцію**, коли не кожне зіткнення між частинками приводить до їхнього злипання, і **скорую коагуляцію**, коли ефективними є всі зіткнення частинок.

Теорію кінетики скорої коагуляції розробив Смолуховський. Він представив процес зменшення загального числа частинок n у часі t як реакцію другого порядку:

$$-\frac{dn}{dt} = K \cdot n^2. \quad (4.4)$$

Після інтегрування одержують:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right) \quad (4.5)$$

або

$$n = \frac{n_0}{1 + K \cdot n_0 \cdot t}, \quad (4.6)$$

де n_0 – загальне число частинок в одиниці об'єму золю до коагуляції;

n – число частинок в одиниці об'єму золю до моменту часу t ;

K – константа швидкості скорої коагуляції.

Величина K залежить від коефіцієнта дифузії D_d і радіуса сфери притягання R :

$$K = 4\pi \cdot D_d \cdot R. \quad (4.7)$$

Підставивши замість D_d його значення, відповідно до рівняння Ейнштейна

$$D_d = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r}, \quad (4.8)$$

де η – в'язкість середовища, Па·с;

r – радіус частинки, м,

і оскільки $R = 2 \cdot r$, одержують:

$$K_{\text{теор}} = \frac{4 \cdot k \cdot T}{3 \cdot \eta}. \quad (4.9)$$

Як видно з наведеного виразу, $K_{\text{теор}}$, м³/с, є універсальною константою, що не залежить від початкової концентрації золю та від розмірів частинок і тому не змінюється при їхньому злипанні. Якщо величина константи $K_{\text{експ}}$, обчислена з експериментальних даних, не збігається з величиною, отриманою з теоретичної формули ($K_{\text{експ}} < K_{\text{теор}}$), це означає, що в системі відбувається **не скоро, а повільна коагуляція**.

Смолуховський ввів поняття так званого **часу половинної коагуляції** θ (час, необхідний для зменшення первісного числа частинок удвічі):

$$\theta = \frac{1}{K \cdot n_0} \quad (4.10)$$

і тоді

$$n = \frac{n_0}{1 + (t/\theta)}. \quad (4.11)$$

Криві зміни числа частинок у часі будують у координатах $n = f(t/\theta)$ або $n = f(t)$, а також $\frac{1}{n} = f(t)$.

Відповідно до теорії Смолуховського, час половинної коагуляції не залежить від часу коагуляції t . Для перевірки застосовності

теорії за наявними експериментальними даними розраховують θ для декількох значень t :

$$\theta = \frac{t}{(n_0/n) - 1}. \quad (4.12)$$

Якщо θ не залишається постійною величиною для різних t , очевидно, що в системі відбувається не швидка, а повільна коагуляція.

Найбільш часто коагуляція дисперсних систем відбувається при додаванні електролітів. Розрізняють:

1) **нейтралізаційну коагуляцію**, в результаті зниження поверхневого потенціалу частинок;

2) **концентраційну коагуляцію**, внаслідок стиску дифузійної частини ПЕШ.

Нейтралізаційна електролітна коагуляція характерна для колоїдних систем, що містять слабо заряджені частинки. Концентраційна коагуляція звичайно спостерігається в сильно заряджених дисперсних системах.

Відповідно до правил електролітної коагуляції, **іоном-коагулятором** є іон, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки.

Найменша кількість електроліту, необхідна для коагуляції одиниці об'єму колоїдної системи, називається **порогом коагуляції** P_k .

Для розрахунку порогу коагуляції P_k , кмоль/м³, досить помножити концентрацію електроліту C , кмоль/м³, на об'єм його розчину, що викликав коагуляцію V , м³, і добуток розділити на об'єм золю W , м³:

$$P_k = \frac{C \cdot V}{W}. \quad (4.13)$$

Відповідно до емпіричного правила Шульце–Гарді, при коагуляції золів полівалентними іонами поріг коагуляції зменшується: коагулююча здатність двовалентних іонів приблизно в 50 разів, а тривалентних – в 1000 разів більша, ніж одновалентних.

Дерягінін і Ландау виведене рівняння залежності порогу коагуляції від валентності коагулюючого іона, Z :

$$P_k = \frac{A \cdot \varepsilon^3 \cdot T^5}{Z^5}, \quad (4.14)$$

де A – узагальнена константа;

ε – відносна діелектрична проникність середовища;

T – температура, К.

4.1. Приклади розв'язання типових завдань

1. Розрахувати і побудувати потенціальну криву взаємодії сферичних частинок діаметром $d = 200$ нм у водному розчині NaCl, якщо потенціал $\phi = 20$ мВ; константа Гамакера $A = 0,5 \cdot 10^{-19}$ Дж; параметр $\chi = 1 \cdot 10^8$ м $^{-1}$; температура $T = 293$ К; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Значення сумарної енергії взаємодії частинок визначити при відстанях між їхніми поверхнями h , нм = 2; 5; 10; 20; 40.

Рішення. Відповідно до теорії стійкості ДЛФО для слабо заряджених поверхонь і малих відстаней h ($h \leq 50$ нм) сумарна енергія взаємодії між двома частинками радіуса r розраховуємо за рівнянням

$$U_{\text{сум}} = U_e + U_m = \left\{ 2\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r \cdot \phi^2 \cdot \ln[1 + \exp(-\chi \cdot h)] \right\} - \frac{A \cdot r}{12 \cdot h},$$

де U_e – енергія електростатичного відштовхування частинок, Дж;

U_m – енергія молекулярного притягання частинок, Дж.

Знаходимо значення $U_{\text{сум}}$ при $h = 2$ нм:

$$U_e = 2 \cdot 3,14 \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 1 \cdot 10^{-7} \cdot (2 \cdot 10^{-2})^2 \cdot \ln[1 + e^{-0,2}] = 10,77 \cdot 10^{-20} \text{ Дж};$$

$$U_m = -\frac{0,5 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{12 \cdot 2 \cdot 10^{-9}} = -20,83 \cdot 10^{-20} \text{ Дж};$$

$$U_{\text{сум}} = 10,77 \cdot 10^{-20} - 20,83 \cdot 10^{-20} = -10,06 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Аналогічно розраховуємо енергію взаємодії частинок при інших відстанях h :

h , нм	1	2	5	10	20	40
$\chi \cdot h$	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
$\exp(-\chi \cdot h)$	0,905	0,819	0,607	0,368	0,135	0,018
$\ln[1 + \exp(-\chi \cdot h)]$	0,644	0,598	0,474	0,313	0,127	0,018
$U_e \cdot 10^{20}$, Дж	11,60	10,77	8,54	5,64	2,29	0,33
$U_m \cdot 10^{20}$, Дж	-41,67	-20,83	-8,33	-4,17	-2,08	-1,04
$U_{\text{сум}} \cdot 10^{20}$, Дж	-30,06	-10,06	0,20	1,47	0,20	-0,71

За даними наведених розрахунків будуємо графік залежностей U_e , U_m , $U_{\text{сум}}$ від h .

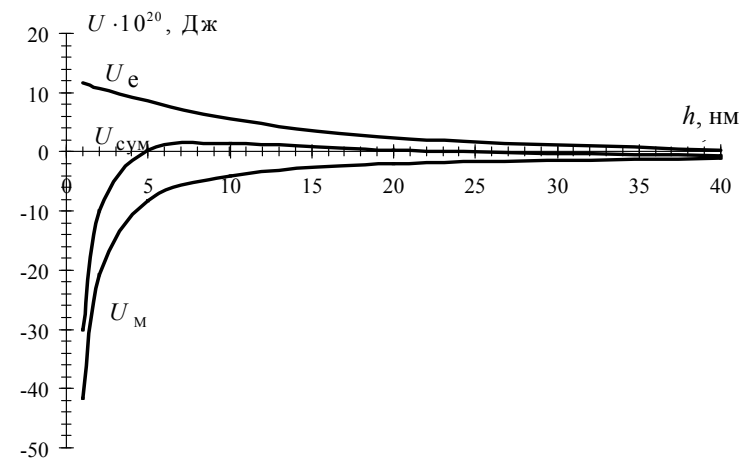


Рис. 4.1. Потенціальні криві взаємодії сферичних частинок діаметром $d = 200$ нм у водному розчині NaCl

2. Експериментально отримана залежність загального числа частинок гідрозолу золота n в 1 м 3 від часу коагуляції t , викликаній електролітом NaCl:

t , с	0	125	250	375	425
$n \cdot 10^{-14}$, частинок/м 3	20,2	8,08	5,05	3,67	3,31

В'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, температура $T = 293$ К. Показати застосовність рівняння Смолуховського для опису кінетики коагуляції даного золю. Розрахувати час половинної коагуляції θ і константу швидкості скорої коагуляції K . Зрівняти значення константи швидкості скорої коагуляції, розрахованої теоретично, з експериментальною величиною.

Рішення. Кінетика зміни загального числа частинок у теорії Смолуховського представлена рівнянням:

$$n = \frac{n_0}{1 + (t/\theta)},$$

де час половинної коагуляції $\theta = 1/(K \cdot n_0)$.

$$K_{\text{теор}} = \frac{4 \cdot k \cdot T}{3 \cdot \eta},$$

де $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – константа Больцмана. Рівняння Смолуховського можна подати у вигляді:

$$(n_0/n) = 1 + (t/\theta).$$

Розраховуємо значення n_0/n для різних часів коагуляції:

$t, \text{с}$	0	125	250	375	425
n_0/n	1	2,5	4,0	5,5	6,1

Будуємо графік залежності $n_0/n = f(t)$.

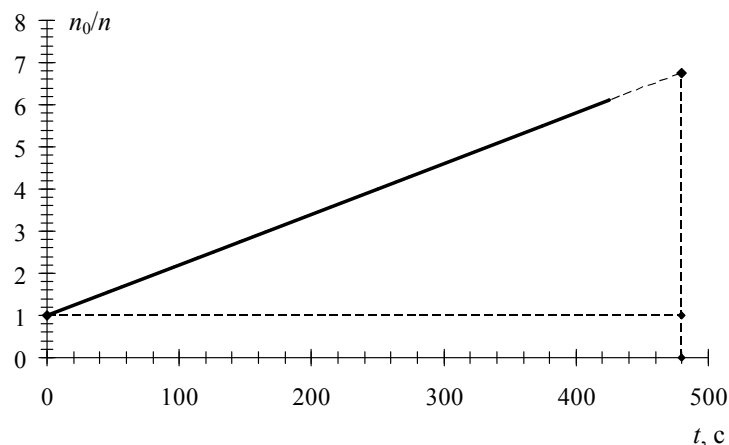


Рис. 4.2. Кінетика коагуляції гідрозолу золота

Отже, експериментальні дані (рис. 4.2) відповідають лінійній залежності, це вказує на застосовність рівняння Смолуховського для опису кінетики коагуляції гідрозолу золота. Залежність $n_0/n = f(t)$ являє собою пряму лінію, що не проходить через початок координат. Тангенс кута нахилу цієї лінії до осі абсцис дорівнює $1/\theta$. Тоді

$$\theta = \text{ctg } \alpha = \frac{480}{6,74 - 1} = 83,62 \text{ с}.$$

Константа швидкості скорої коагуляції $K_{\text{ск(експ)}}$, $\text{м}^3/\text{с}$:

$$K_{\text{ск(експ)}} = \frac{1}{n_0 \cdot \theta} = \frac{1}{20,2 \cdot 10^{14} \cdot 83,62} = 5,94 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Константа швидкості скорої коагуляції Смолуховського:

$$K_{\text{ск(теор)}} = \frac{4 \cdot k \cdot T}{3 \cdot \eta} = \frac{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{3 \cdot 10^{-3}} = 5,39 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Значення констант $K_{\text{експ}}$ і $K_{\text{теор}}$ близькі, отже, коагуляція гідрозолу золота є скорою.

4.2. Завдання для самостійного розв'язання

1. Для коагуляції $10 \cdot \text{см}^3$ золю AgCl потрібно $0,45 \cdot \text{см}^3$ розчину $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; концентрація електроліту дорівнює $0,05 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Знайти поріг коагуляції золю.

2. Яка кількість розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ концентрації $0,01 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ потрібна для коагуляції 1 дм^3 золю As_2S_3 , якщо поріг коагуляції цього золю дорівнює $P_k = 96 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль}/\text{м}^3$?

3. Яку кількість електроліту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ потрібно додати до $10 \cdot \text{см}^3$ золю Al_2O_3 , щоб викликати його коагуляцію? Концентрація електроліту становить $0,01 \text{ кмоль}/\text{м}^3$; поріг коагуляції золю дорівнює $P_k = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

4. Як зміниться величина порогу коагуляції, якщо для коагуляції $10 \cdot \text{см}^3$ золю AgI замість $1,5 \text{ см}^3$ KNO_3 концентрації $1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ взяти $0,5 \cdot \text{см}^3$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ концентрації $0,1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ або $0,2 \text{ см}^3$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ концентрації $0,01 \text{ кмоль}/\text{м}^3$? Отримані величини порогу коагуляції порівняти із залежністю порогу коагуляції від валентності іонів-коагуляторів, встановленої Дерягінін–Ландау.

5. Користуючись експериментальними даними, визначити графічно величину константи швидкості скорої коагуляції Смолуховського K для золю сірки, який коагулюють розчином хлористого алюмінію:

Час коагуляції $t, \text{с}$	0	1	2	4	10
Загальна кількість частинок в 1 м^3 , $n \cdot 10^{-17}$	16,0	1,78	0,99	0,50	0,20

Порівняти отриману величину з константою, розрахованою за формулою

$$K_{\text{теор}} = \frac{4 \cdot k \cdot T}{3 \cdot \eta} = 5,2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$

6. Визначити графічно величину константи швидкості скорої коагуляції Смолюховського K , якщо при дослідженні кінетики коагуляції золю AgBr розчином хлористого калію отримані такі експериментальні дані:

Час коагуляції t , с	0	120	240	420	600	900
Загальне число частинок в 1 м^3 , $n \cdot 10^{-14}$	2,69	2,31	2,10	1,79	1,57	1,32

В'язкість середовища становить $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $T = 293 \text{ К}$; константа Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$. Отриману константу K порівняти із розрахованою за формулою $K_{\text{теор}} = \frac{4 \cdot k \cdot T}{3 \cdot \eta}$.

7. Експериментально отримані дані коагуляції гідрозолу золота розчином NaCl :

Час коагуляції t , с	0	60	120	420	600	900
Загальне число частинок в 1 м^3 , $n \cdot 10^{-14}$	5,22	4,35	3,70	2,31	1,90	1,45

В'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; температура $T = 293 \text{ К}$; константа Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$. Визначити графічно величину константи швидкості скорої коагуляції Смолюховського K та порівняти її із розрахованою за формулою $K_{\text{теор}} = \frac{4 \cdot k \cdot T}{3 \cdot \eta}$.

8. Користуючись експериментальними даними, визначити графічно час половинної коагуляції θ гідрозолу заліза розчином хлористого літію:

Час коагуляції t , с	0	60	120	180	300	600
Загальне число частинок в 1 м^3 , $n \cdot 10^{-14}$	20,2	13,0	9,5	7,3	4,9	2,8

9. Знайти графічно час половинної коагуляції θ для гідрозолу алюмінію розчином хлористого барію за наступними експериментальними даними:

Час коагуляції t , с	0	30	60	120	240	480
Загальне число частинок в 1 м^3 , $n \cdot 10^{-14}$	20,2	14,7	11,8	8,2	5,2	3,0

10. Розрахувати графічно час половинної коагуляції θ для високодисперсної суспензії каоліну розчином хлористого амонію за такими даними:

Час коагуляції t , с	0	105	180	255	335	420
Загальне число частинок в 1 м^3 , $n \cdot 10^{-14}$	5,0	3,7	3,1	2,6	2,3	2,0

11. Розрахувати і побудувати в координатах $(1/n) = f(t)$ криву зміни загального числа частинок при коагуляції туману мінеральної олії для інтервалів часу t , с = 60; 120; 240; 480; 600. Середній радіус частинок $r = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$; концентрація $C = 25 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$; густина $\rho = 0,97 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Час половинної коагуляції $\theta = 240 \text{ с}$.

12. Користуючись рівнянням Смолюховського, розрахувати і побудувати в координатах $(1/n) = f(t)$ криву зміни загального числа частинок гідрозолу сірки. Середній радіус частинок золю до початку коагуляції становить $r = 10^{-8} \text{ м}$; концентрація $C = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$; при $T = 298 \text{ К}$ густина $\rho = 0,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; в'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$. Для графіка взяти інтервали часу t , с = 1; 2; 4; 10; 20.

13. Використовуючи експериментальні дані з коагуляції диму мартенівської печі, розрахувати і побудувати в координатах $(1/n) = f(t)$ криву зміни загального числа частинок через час t , с = 1; 2; 4; 6; 8; 10 після початку коагуляції. Середній радіус частинок диму до коагуляції $r = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$; густина $\rho = 2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; концентрація аерозолу $C = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$; константа Смолюховського $K = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

14. У скільки разів зменшиться число частинок n_0 диму окису цинку, що дорівнює $20 \cdot 10^{15}$ в 1 м^3 через час $t = 5 \text{ с}$ після початку коагуляції? Константа Смолюховського $K = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

15. У скільки разів зменшиться загальне число частинок n_0 диму мартенівської печі через час $t = 100 \text{ с}$ після початку коагуляції? Середній радіус частинок до початку коагуляції дорівнює $r = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$;

концентрація частинок $C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$; густина $\rho = 2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; константа Смолюховського $K = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

16. Для коагуляції золю селену розчином хлористого калію визначити графічно час половинної коагуляції θ за такими експериментальними даними:

Час коагуляції t , с	0	7	15	20	57	170
Загальне число частинок в 1 м^3 , $n \cdot 10^{-15}$	32,2	24,1	19,9	17,2	10,1	4,3

17. Визначити графічно час половинної коагуляції θ , використовуючи експериментальні дані коагуляції золю срібла розчином хлористого натрію. Чи застосовна до даного випадку теорія Смолюховського?

Час коагуляції t , с	0	300	600	900	1200	1800
Загальне число частинок в 1 м^3 , $n \cdot 10^{-14}$	4,35	4,01	3,74	3,52	3,35	3,01

18. Показати застосовність теорії Смолюховського до коагуляції золю селену розчином хлористого калію, визначивши середнє значення половинної коагуляції за такими експериментальними даними:

Час коагуляції t , с	0	32,4	288	595	908	1200
Загальне число частинок в 1 м^3 , $n \cdot 10^{-15}$	3,20	2,60	1,40	0,93	0,67	0,55

19. Розрахувати і побудувати потенціальну криву взаємодії сферичних частинок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ діаметром 100 нм у воді, якщо потенціал дифузійного шару дорівнює $\phi = 1 \cdot 10^{-2} \text{ В}$; константа Гамакера $A = 1,25 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$; $T = 293 \text{ К}$; параметр $\chi = 1 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$; $\epsilon = 80,1$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$. Енергію взаємодії розрахувати для відстаней між поверхнями частинок h , нм = 5; 10; 20; 30; 50.

20. Розрахувати енергію відштовхування U_e сферичних частинок Fe_2O_3 радіусом 10 нм у водному розчині NaCl при відстанях між їхніми поверхнями h , нм = 1; 2; 5; 10; 15, та побудувати графік залежності $U_e = f(h)$. Потенціал $\phi = 4 \cdot 10^{-2} \text{ В}$; $T = 293 \text{ К}$; $\epsilon = 81$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$; $\chi = 6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$.

21. Розрахувати і побудувати графік залежності енергії притягання сферичних частинок полістиролу, що перебувають у водному середовищі, від відстані між поверхнями частинок h , нм = 2; 5; 10; 15; 20. Радіус частинок дорівнює 50 нм; константа Гамакера $A = 0,5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$.

22. Розрахувати і побудувати потенціальну криву взаємодії сферичних частинок кварцу діаметром 40 нм у водному розчині NaCl за такими даними: потенціал $\phi = 0,05 \text{ В}$; константа Гамакера $A = 0,1 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$; параметр $\chi = 6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$; $T = 293 \text{ К}$; $\epsilon = 81$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$. Значення сумарної енергії взаємодії розрахувати між поверхнями h , нм = 3; 6; 12; 24; 48.

23. Розрахувати сумарну енергію взаємодії $U_{\text{сум}}$ двох сферичних частинок каоліну діаметром 50 нм у водному розчині KCl при відстанях між їхніми поверхнями h , нм = 5; 10; 15; 30; 50. Використовувати такі дані: $\phi = 0,03 \text{ В}$; константа Гамакера $A = 3,5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$; $\chi = 1 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$; $T = 300 \text{ К}$; $\epsilon = 77,8$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$. Побудувати графіки U_e , U_m , $U_{\text{сум}} = f(h)$.

24. Для коагуляції гідрозолю гідрату окису заліза, до 10 см^3 золю було додано в першому випадку $1,15 \text{ см}^3$ 1н KCl , у другому – $6,25 \text{ см}^3$ 0,01н Na_2SO_4 і в третьому випадку – $3,7 \text{ см}^3$ 0,001н Na_3PO_4 . Визначити знак заряду золю і обчислити поріг коагуляції для кожного електроліту.

25. Визначити заряд частинок невідомого золю, якщо для нього поріг коагуляції електролітів становить:

$$P_k(\text{NaNO}_3) = 300 \text{ ммоль/дм}^3; \quad P_k(\text{MgCl}_2) = 25 \text{ ммоль/дм}^3; \\ P_k(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 295 \text{ ммоль/дм}^3; \quad P_k(\text{AlCl}_3) = 0,5 \text{ ммоль/дм}^3.$$

4.3. Контрольні питання

1. Перелічити фактори стабілізації дисперсних систем і пояснити, у чому полягає їхня дія.
2. Сформулювати сутність теорій ДЛФО.
3. Який вигляд має крива сумарної взаємодії двох частинок $U_{\text{сум}} = f(h)$ відповідно до теорії ДЛФО? Як відстань між частинками впливає на стан колоїдної системи?

4. Як змінюється сила взаємодії залежно від відстані між частинками відповідно до теорії ДЛФО?

5. Що таке коагуляція? Які причини можуть викликати коагуляцію дисперсних систем? Перелічити ознаки коагуляції.

6. Чим відрізняється швидка коагуляція від повільної?

7. У чому суть теорії кінетики швидкої коагуляції Смолуховського?

8. Що таке час половинної коагуляції і константа швидкої коагуляції? Як вони визначаються експериментально?

9. Як на основі експериментальних даних можна визначити, який вид коагуляції проходить у системі?

10. Що таке поріг коагуляції? Як визначити його значення?

11. Як залежить поріг коагуляції від заряду іона електроліту?

12. У чому особливість коагуляції сумішню електролітів? Що таке адитивність і антагонізм іонів?

13. Яка різниця між нейтралізаційною та концентраційною коагуляцією дисперсних систем електролітами?

14. Які речовини використовуються як стабілізатори колоїдних систем?

15. Навести приклади коагуляції дисперсних систем у результаті: механічного впливу; під впливом електричного поля. Вказати причини та механізми цих явищ.

16. Які причини виникнення розклинюючого тиску?

17. Які особливості коагуляції частинок у первинному та вторинному енергетичному мінімумі відповідно до теорії ДЛФО?

18. Які параметри дисперсної системи впливають на швидкість коагуляції частинок відповідно до теорії Смолуховського?

19. Які фактори забезпечують агрегативну стійкість дисперсних систем?

20. Навести приклади коагуляції дисперсних систем у результаті: зміни концентрації частинок золю; при зміні температури. Вказати причини та механізми цих явищ.

21. Як на практиці можна одержати і зруйнувати піну?

22. Які фактори визначають стійкість суспензій і емульсій?

23. Як одержують і руйнують аерозолі?

24. В чому полягає ізотермічна перегонка?

25. В чому полягає явище сенсibiliзації золів?

5. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

До молекулярно-кінетичних властивостей дисперсних систем належать: **броунівський рух, дифузія, осмотический тиск і седиментаційна стійкість.**

Молекулярно-кінетична теорія застосовується до дисперсних систем за умови, що частинки в них мають розміри менше 10^{-6} м і в одиниці об'єму такої системи міститься досить велика кількість частинок, щоб до них можна було застосувати закони статистики. Середня кінетична енергія частинки, що рухається, незалежно від її розмірів, дорівнює $(3/2)kT$, де $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – константа Больцмана.

Але молекули газів мають швидкості, рівні сотням метрів у секунду, а колоїдні частинки рухаються зі швидкістю декількох міліметрів або сантиметрів у секунду.

Статистична теорія броунівського руху, створена Ейнштейном і Смолуховським, виходить із припущення про хаотичний рух, тобто повну рівноправність всіх напрямків руху.

Частинки одержують численні імпульси з боку молекул середовища, які швидко рухаються, і в результаті мають складний шлях, багаторазово змінюючи напрямок свого руху. **Броунівський рух** характеризують середнім зсувом $\bar{\Delta}$, м, (видимим переміщенням колоїдної частинки в дисперсійному середовищі за час t). Значення середнього зсуву визначається рівнянням Ейнштейна–Смолуховського, яке пов'язує зазначену величину з параметрами дисперсійного середовища та з розмірами частинок, що рухаються:

$$\bar{\Delta} = \left(\frac{R \cdot T \cdot t}{3\pi \cdot N_A \cdot r \cdot \eta} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.1)$$

де $R = 8,314$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ – універсальна газова константа;

T – температура, К;

$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ – константа Авогадро;

r – радіус частинки, м;

η – в'язкість середовища, Па·с;

t – час спостереження, с.

З цього рівняння виходить, що інтенсивність броунівського руху обернено пропорційна розмірам частинок.

Дифузією називається мимовільний процес вирівнювання концентрації по всьому об'єму розчину, що відбувається під впливом броунівського руху. Швидкість його характеризується коефіцієнтом дифузії D_d , м²/с, величина якого за рівнянням Ейнштейна дорівнює:

$$D_d = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r}. \quad (5.2)$$

З рівняння виходить, що чим більший радіус частинок, тим менший коефіцієнт дифузії D_d , який прямо пропорційний температурі. З підвищенням температури збільшується інтенсивність броунівського руху і дифузії.

Коефіцієнт дифузії D_d і середній зсув $\bar{\Delta}$ пов'язані між собою таким співвідношенням:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D_d \cdot t, \quad (5.3)$$

де t – час спостереження, с.

Наведені рівняння мають практичне значення: за експериментальним значенням D_d легко розрахувати середній радіус сферичних частинок і визначити величину середнього зсуву, а також молекулярну або міцелярну масу речовини M , г/моль:

$$M = (4/3)\pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot N_A, \quad (5.4)$$

де ρ – густина речовини, кг/м³;

N_A – константа Авогадро.

Величину **осмотичного тиску** дисперсних систем можна визначити, використовуючи **рівняння Вант-Гоффа**:

$$P_{\text{осм}} = \frac{C \cdot R \cdot T}{M} \quad (5.5)$$

або

$$P_{\text{осм}} = v \cdot R \cdot T, \quad (5.6)$$

де C – молярна концентрація розчину, моль/м³;

M – молекулярна маса речовини, г/моль;

$v = \frac{C}{M}$ – часткова концентрація системи, м⁻³;

R – універсальна газова константа;

T – температура, К;

$P_{\text{осм}}$ – осмотичний тиск системи, Па.

Значення осмотичного тиску дисперсних систем значно менше осмотичного тиску істинних розчинів. Причиною цього є більша маса колоїдних частинок: при однаковій ваговій концентрації часткова концентрація дисперсної системи завжди менша, ніж у істинного розчину. Для двох систем однакової концентрації і рівної густини, але різних радіусів частинок, існує такий вираз (для сферичних частинок):

$$\frac{P_{\text{осм1}}}{P_{\text{осм2}}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}, \quad (5.7)$$

де r_1 і r_2 – радіуси частинок першої і другої системи, м;

$P_{\text{осм1}}$ і $P_{\text{осм2}}$ – відповідно величини їх осмотичного тиску, Па.

Іншою особливістю осмотичного тиску дисперсних систем є мінливість його величин, що пояснюється агрегацією, яка має місце в золях.

Частинки дисперсної фази, перебуваючи в гравітаційному полі, випробовують дію сил земного тяжіння. З іншого боку, зважені частинки піддаються дифузії, яка прагне вирівняти концентрацію в повному обсязі системи. При рівності дифузійного і седиментаційного потоків у системі встановлюється дифузійно-седиментаційна рівновага, що характеризує термодинамічну седиментаційну стійкість таких систем. Розподіл частинок по висоті монодисперсної системи при сталій рівновазі описується гіпсометричним рівнянням:

$$\ln\left(\frac{v_h}{v_0}\right) = -\frac{V \cdot g(\rho - \rho_0) \cdot h}{k \cdot T}, \quad (5.8)$$

де v_h – часткова концентрація на висоті h , м⁻³;

v_0 – часткова концентрація на висоті h_0 , м⁻³;

ρ і ρ_0 – густина дисперсної фази і дисперсійного середовища, кг/м³;

V – об'єм частинки, м³;

g – прискорення вільного падіння, м/с².

Мірою термодинамічної стійкості до седиментації є висота h_e , на якій часткова концентрація дисперсної фази змінюється в 2,71 разів:

$$h_e = \frac{k \cdot T}{V \cdot g(\rho - \rho_0)} \quad (5.9)$$

або для сферичних частинок:

$$h_e = \frac{3 \cdot k \cdot T}{4\pi \cdot r^3 \cdot g(\rho - \rho_0)}. \quad (5.10)$$

Чим більша висота h_e , тим система більш стійка до седиментації. Стійкість підвищується з підвищенням температури, зменшенням розмірів частинок і різниці між густиною дисперсної фази і дисперсійного середовища.

У мікрогетерогенних системах (суспензіях, емульсіях, аерозолях), частинки яких завдяки великій масі не можуть брати участь у броунівському русі, відбувається седиментація – осадження або зворотний процес – спливання частинок. **Седиментація і спливання** частинок підкоряються закону Стокса:

$$u = \frac{V \cdot g(\rho - \rho_0)}{B}, \quad (5.11)$$

де u – швидкість осідання (спливання), м/с;

B – коефіцієнт тертя, Н·с/м.

Для сферичних частинок $B = 6\pi \cdot \eta \cdot r$, і рівняння для швидкості осідання набуває вигляду:

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

де r – радіус частинки, м;

η – в'язкість дисперсійного середовища, Па·с.

Здатність системи до седиментації характеризують константою седиментації:

$$S_{\text{сед}} = \frac{V(\rho - \rho_0)}{B} \quad (5.13)$$

або для сферичних частинок

$$S_{\text{сед}} = \frac{2\pi \cdot r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}. \quad (5.14)$$

Мірою кінетичної стійкості до седиментації є величина, зворотна константі седиментації:

$$\frac{1}{S_{\text{сед}}} = \frac{9\eta}{2\pi \cdot r^2(\rho - \rho_0)}. \quad (5.15)$$

Аналізуючи наведені вирази, можна зробити висновок про те, що кінетична стійкість системи регулюється шляхом зміни в'язкості і густини дисперсійного середовища, а також густиною і розміром частинок дисперсної фази.

Залежність швидкості седиментації від розмірів частинок покладена в основу седиментаційного аналізу, завданням якого є визначення фракційного складу порошків. Замінивши швидкість осідання u відношенням відстані h , пройдені частинкою за час t і об'єднавши постійні величини в константу K , закон Стокса можна представити у такому вигляді:

$$r^2 = K \cdot u \quad (5.16)$$

або

$$r^2 = K \cdot \frac{h}{t}. \quad (5.17)$$

Для спостереження за осіданням суспензії звичайно застосовують седиментаційні або торзійні терези. На підставі експериментальних даних будують криву седиментації в координатах $Q = f(h)$, де Q – кількість порошку, що осів за час t (виражена у відсотках до загальної кількості порошку). Розбивши криву дотичними на кілька ділянок і опустивши з кожної точки дотику перпендикуляр на вісь абсцис, можна відповідно до кожного відрізка часу t розрахувати за допомогою закону Стокса радіуси частинок:

$$r_1 = \left(\frac{K \cdot h}{t_1} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad r_2 = \left(\frac{K \cdot h}{t_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{і т. д.}$$

Якщо частинки дуже малі і не осідають у гравітаційному полі, то седиментаційний аналіз проводять за допомогою центрифуги. Для відцентрового поля закон Стокса має вигляд:

$$r^2 = \frac{9\eta \cdot \ln\left(\frac{h+x}{x}\right)}{2 \cdot \omega^2(\rho - \rho_0)t}, \quad (5.18)$$

де h – відстань від поверхні рідини до площини спостереження – чашечки центрифуги, м;

x – відстань від осі обертання до поверхні рідини, м;

t – час центрифугування, с.

Виражаючи кутову швидкість ω через кількість обертів центрифуги n :

$$\omega = \frac{2\pi \cdot n}{60}, \quad (5.19)$$

в остаточному підсумку одержують:

$$r^2 = \frac{9\eta \cdot 30^2 \cdot \ln\left(\frac{h+x}{x}\right)}{2\pi^2 \cdot n^2 \cdot t(\rho - \rho_0)} = K \cdot \frac{\ln\left(\frac{h+x}{x}\right)}{t}. \quad (5.20)$$

Задаючись різними проміжками часу центрифугування і визначаючи експериментально зміну приросту ваги речовини P , розраховують радіус частинок.

5.1. Приклади рішення типових завдань

1. Розрахувати розмір частинок діоксиду кремнію, якщо відомо, що час їхнього осідання на відстань $h = 10^{-2}$ м становить $t = 60$ хв. Густини дисперсної фази $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³ і дисперсійного середовища $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість середовища $\eta = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Рішення. За законом Стокса:

$$r = \left(\frac{9 \cdot \eta \cdot u}{2(\rho - \rho_0)g} \right)^{\frac{1}{2}};$$

$$u = \frac{h}{t} = \frac{10^{-2}}{3600} = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ м/с},$$

тоді

$$r = \left(\frac{9 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}}{2(2,7 - 1)10^3 \cdot 9,81 \cdot 3600} \right)^{\frac{1}{2}} = 1,06 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 1,06 \text{ мкм}.$$

2. Визначити коефіцієнт дифузії D_d і середній зсув $\bar{\Delta}$ частинки гідрозолу заліза за час $t = 10$ с, якщо радіус частинки $r = 50$ нм; температура $T = 293$ К; в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

Рішення. Середній зсув частинки $\bar{\Delta}$ за проміжок часу t визначаємо з такого співвідношення:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D_d \cdot t.$$

Коефіцієнт дифузії D_d розраховуємо за рівнянням Ейнштейна:

$$D_d = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r}.$$

Тоді

$$D_d = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-9}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$\bar{\Delta} = (2D_d \cdot t)^{\frac{1}{2}} = (2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10)^{\frac{1}{2}} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 9,26 \text{ мкм}.$$

3. Частинки бентоніту з дисперсністю $D = 0,8$ мкм⁻¹ осідають у водному середовищі під дією сили ваги. Визначити час зсуву t на відстань $h = 0,1$ м, якщо густина бентоніту $\rho = 2,1$ г/см³; густина середовища (води) $\rho_0 = 1,1$ г/см³; в'язкість середовища $\eta = 2 \cdot 10^{-3}$ Па·с; температура $T = 280$ К.

Рішення. Швидкість осідання частинок з радіусом r у суцільному середовищі при дотриманні закону Стокса виражається рівнянням

$$u = \frac{h}{t} = \frac{2(\rho - \rho_0)g \cdot r^2}{9\eta},$$

звідки

$$t = \frac{9 \cdot \eta \cdot h \cdot 4D^2}{2(\rho - \rho_0)g},$$

де

$$D = \frac{1}{2 \cdot r};$$

$$t = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 4(8 \cdot 10^5)^2}{2(2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 2,35 \cdot 10^5 \text{ с}.$$

4. Визначити радіус частинок гідрозолу золота, якщо після встановлення дифузійно-седиментаційної рівноваги в системі при $T = 293$ К, на висоті $h = 8,56$ см концентрація частинок змінилася в 2,71 рази; густина золота $\rho = 19,3$ г/см³; густина води $\rho_0 = 1,0$ г/см³.

Рішення. Розподіл частинок по висоті при рівновазі описується гісометричним рівнянням:

$$\ln\left(\frac{v_h}{v_0}\right) = -\frac{V \cdot g(\rho - \rho_0)h}{k \cdot T}.$$

Для сферичних частинок рівняння має вигляд

$$\ln\left(\frac{v_h}{v_0}\right) = -\frac{4\pi \cdot r^3 \cdot g(\rho - \rho_0)h}{3k \cdot T}.$$

Відповідно до умови завдання $v_h = \frac{v_0}{e}$, $\ln\left(\frac{v_h}{v_0}\right) = -1$.

Рівняння для визначення радіуса частинок має вигляд

$$r = \left(\frac{3k \cdot T}{4\pi \cdot g \cdot h(\rho - \rho_0)}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \cdot 8,56 \cdot 10^{-2} \cdot (19,3 - 1) \cdot 10^3}\right)^{\frac{1}{3}} = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3,98 \text{ нм}.$$

5. Гідрозоль трисірчастого миш'яку містить 7,2 г As_2S_3 в 1 дм³. Середній діаметр частинки становить 20 нм. Обчислити часткову концентрацію гідрозолу і його осмотичний тиск при $T = 273 \text{ К}$, якщо густина трисірчастого миш'яку дорівнює $2,8 \text{ г/см}^3$. Визначити також часткову концентрацію і осмотичний тиск, припускаючи, що трисірчастий миш'як дає істинний розчин такої ж вагової концентрації.

Рішення. 7,2 г трисірчастого миш'яку займають об'єм

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,2 \cdot 10^{-3}}{2,8 \cdot 10^3} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 2,5 \cdot 10^{21} \text{ нм}^3.$$

Об'єм окремої колоїдної частинки обчислюємо за формулою об'єму кулі:

$$\frac{\pi d^3}{6} = \frac{3,14 \cdot (20 \cdot 10^{-9})^3}{6} = 4,19 \cdot 10^3 \text{ нм}^3.$$

Звідси кількість частинок в 1 дм³ золю буде

$$v = \frac{2,5 \cdot 10^{21}}{4,19 \cdot 10^3} = 5,97 \cdot 10^{17} \approx 6 \cdot 10^{17}.$$

Осмотичний тиск обчислюємо за рівнянням:

$$P_{\text{осм}} = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = \frac{v}{V} \cdot \frac{R \cdot T}{N_a} = \frac{6 \cdot 10^{17}}{1 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{8,314 \cdot 273}{6,023 \cdot 10^{23}} = 2,26 \text{ Па}.$$

Обчислимо осмотичний тиск $P_{\text{осм1}}$ 7,2 г As_2S_3 , ніби він утворив істинний розчин. Кількість молекул в 7,2 г As_2S_3 :

$$v_1 = \frac{7,2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{246} = 1,76 \cdot 10^{22} \approx 18 \cdot 10^{21}.$$

Тут 246 г/моль – молекулярна маса трисірчастого миш'яку. Тоді

$$\frac{P_{\text{осм1}}}{P_{\text{осм}}} = \frac{v_1}{v} = \frac{18 \cdot 10^{21}}{6 \cdot 10^{17}} = 3 \cdot 10^4,$$

Звідси

$$P_{\text{осм1}} = 3 \cdot 10^4 \cdot P_{\text{осм}} = 3 \cdot 10^4 \cdot 2,26 = 6,78 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Таким чином, осмотичний тиск гідрозолу трисірчастого миш'яку в 30 000 разів менший того осмотичного тиску, що мав би істинний розчин цієї сполуки тієї ж вагової концентрації. Часткова вага колоїдної частинки трисірчастого миш'яку в даному золі буде дорівнювати $246 \cdot 30000 = 738 \cdot 10^4$ вуглецевих одиниць.

5.2. Завдання для самостійного розв'язання

1. Обчислити величину середнього зсуву колоїдних частинок золю гідрату окису заліза за час $t = 4 \text{ с}$, якщо радіус частинки $r = 10^{-8} \text{ м}$; в'язкість води при $T = 293 \text{ К}$ $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

2. Знайти середній зсув частинок диму хлористого амонію з радіусом $r = 10^{-6} \text{ м}$ (при $T = 273 \text{ К}$) за час $t = 5 \text{ с}$. В'язкість повітря $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Як зміниться середній зсув, якщо радіус частинок диму стане $r = 10^{-7} \text{ м}$?

3. Обчислити середній зсув частинок емульсії з радіусом $r = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ за час $t = 8 \text{ с}$; в'язкість середовища $\eta = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; температура $T = 288 \text{ К}$.

4. За час $t = 12 \text{ с}$ середній зсув частинки гідрозолу SiO_2 $\bar{\Delta} = 32 \text{ мкм}$. Визначити радіус частинки (при $T = 293 \text{ К}$), якщо в'язкість дисперсійного середовища $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

5. Визначити величину середнього зсуву $\bar{\Delta}$ для частинок гідрозолу за час $t = 10$ с, якщо радіус частинок $r = 0,05$ мкм, температура експерименту $T = 293$ К, в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

6. Знайти коефіцієнт дифузії D_d частинок високодисперсної фракції суспензії глини у воді при $r = 10^{-7}$ м; температура $T = 313$ К; в'язкість середовища $\eta = 6,6 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

7. Обчислити коефіцієнт дифузії D_d частинок диму окису цинку з радіусом $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м; при температурі $T = 283$ К в'язкість повітря становить $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5}$ Па·с.

8. Обчислити коефіцієнт дифузії D_d частинок аерозолу з радіусом частинок $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м (при $T = 293$ К); в'язкість повітря $\eta = 1,8 \cdot 10^{-5}$ Па·с.

9. З якою швидкістю будуть осідати краплі водяного туману з радіусом частинок $r = 10^{-4}$ м? В'язкість повітря $\eta = 1,8 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Великою густини повітря зневажити.

10. Обчислити швидкість осідання аерозолу хлористого амонію з радіусом частинок $r = 5 \cdot 10^{-7}$ м; густина $\rho = 1,5 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість повітря становить $\eta = 1,76 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Великою густини повітря зневажити.

11. Знайти швидкість осідання частинок суспензії коаліну у воді при температурі $T = 288$ К. Радіус частинок $r = 2 \cdot 10^{-6}$ м; густина коаліну становить $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість води $\eta = 1,14 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

12. Знайти величину коефіцієнту дифузії D_d міцел мила у воді, якщо середній радіус міцел дорівнює $r = 12 \cdot 10^{-9}$ м; в'язкість води при $T = 313$ К $\eta = 6,6 \cdot 10^{-4}$ Па·с; константа Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

13. Розрахувати розмір частинок діоксиду кремнію, якщо відомо, що час їхнього осідання t на відстань $h = 1$ см становить: 1) 30 с; 2) 60 хв; 3) 100 годин. В'язкість дисперсійного середовища $\eta = 1,31 \cdot 10^{-3}$ Па·с, густина дисперсної фази і дисперсійного середовища становить відповідно 2,7 і 1,1 г/см³.

14. Розрахувати і зрівняти осмотичний тиск двох гідрозолів сірчистого миш'яку однакової концентрації і різних радіусів частинок: $r_1 = 3 \cdot 10^{-8}$ м; $r_2 = 50 \cdot 10^{-9}$ м.

15. Обчислити величину осмотичного тиску диму мартенівських печей концентрації $C = 1,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Середній радіус части-

нок аерозолу становить $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м; густина $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³; $T = 293$ К.

16. Обчислити величину осмотичного тиску $P_{осм}$ диму мартенівських печей концентрації $C = 1,0 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Середній радіус частинок аерозолу $r = 3 \cdot 10^{-8}$ м; густина $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³; $T = 293$ К.

17. Визначити осмотичний тиск гідрозолу золота концентрації $C = 2$ кг/м³ при $T = 293$ К, якщо середній діаметр частинок $d = 6 \cdot 10^{-9}$ м і густина $\rho = 19,3 \cdot 10^3$ кг/м³.

18. Розрахувати величину осмотичного тиску золю сірчистого миш'яку при $T = 293$ К і концентрації $C = 7$ кг/м³. Середній радіус частинок золю $r = 10^{-8}$ м; густина $\rho = 2,8 \cdot 10^3$ кг/м³.

19. Розрахувати час t , за який сферичні частинки скла у воді осідають на відстань $h = 1$ см, якщо дисперсність частинок D дорівнює: а) $0,1$ мкм⁻¹; б) 1 мкм⁻¹; в) 10 мкм⁻¹. Густини дисперсної фази і дисперсійного середовища рівні, відповідно 2,4 і 1,0 г/см³; в'язкість дисперсійного середовища становить $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

20. Розрахувати час t , за який сферичні частинки Al_2O_3 , розподілені в середовищі з в'язкістю $\eta = 1,31 \cdot 10^{-3}$ Па·с, осідають на $h = 5$ см, якщо питома поверхня частинок $S_{пит}$ становить: а) 10^4 м⁻¹; б) 10^5 м⁻¹; в) 10^6 м⁻¹. Густини дисперсної фази і дисперсійного середовища рівні, відповідно 4 та 1 г/см³.

21. Питома поверхня $S_{пит}$ сферичних частинок гідрозолу кремнезему становить: а) $1,1 \cdot 10^4$ м²/кг; б) $1,1 \cdot 10^5$ м²/кг; в) $1,1 \cdot 10^6$ м²/кг. Густина кремнезему $\rho = 2,7$ г/см³; в'язкість дисперсійного середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с; температура $T = 293$ К. Визначити проекції середнього зсуву частинок золю за $t = 12$ с.

22. У дослідах над емульсіями гумігуту отримані такі дані:

Висота від дна кювети, $\Delta h \cdot 10^6$, м	5	35	65	95
Число частинок в одиниці об'єму, м ⁻³	100	48	23	11

Перевірити застосовність гіпсометричного закону до цих дослідів.

23. Приймаючи, що золь ртуті складається з кульок діаметром $6 \cdot 10^{-8}$ м, обчислити, на якій відстані від дна посудини концентрація гідрозолу ртуті зменшиться вдвічі, якщо густина ртуті $\rho = 13,56$ г/см³ і температура золю $T = 290$ К.

24. 1 г білка розчинений в 100 см^3 води при $T = 298 \text{ К}$. Знайти осмотичний тиск розчину, якщо молекулярна вага білка дорівнює 10 000 в.о.?

25. При підрахунку числа частинок гідрозолу селену на двох рівнях, що перебувають один від одного на відстані $100 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, на нижньому рівні виявилось 733 частинки, а на верхньому – 444. Густина селену $4,27 \text{ г/см}^3$; густина води 1 г/см^3 ; температура досліду $T = 292 \text{ К}$. Обчислити середній діаметр частинок селену.

5.3. Контрольні питання

1. Вказати причини броунівського руху. Як визначити середній зсув частинки?

2. У чому полягає явище дифузії? Що таке коефіцієнт дифузії і якими параметрами системи визначається його величина?

3. Який зв'язок між середнім зсувом частинки і коефіцієнтом дифузії та в чому його практична значимість?

4. Що таке прямий і зворотний осмос? Чим визначається його величина в дисперсних системах?

5. Сформулювати особливості осмотичного тиску дисперсних систем у порівнянні з істинними розчинами.

6. У чому полягає гіпсометричний закон розподілу концентрації дисперсної фази по висоті? Які умови необхідні для дотримання цього закону?

7. У чому полягає явище седиментації? Що таке седиментаційна (кінетична) стійкість колоїдних систем?

8. Написати та пояснити рівняння Стокса для седиментації в гравітаційному полі. Який фізичний зміст величин, що до нього входять?

9. Що таке константа седиментації і що вона характеризує? Написати та пояснити вираз для константи седиментації сферичних частинок, якщо осадження їх підкоряється закону Стокса.

10. Які системи називають монодисперсними та полідисперсними? Що служить характеристикою полідисперсності системи?

11. Яке призначення інтегральних і диференціальних кривих розподілу частинок за розмірами?

12. Як визначити кількість частинок для даного інтервалу розмірів за інтегральними і диференціальними кривими розподілу?

13. Для яких систем застосовується седиментаційний аналіз у відцентровому полі? Написати вираз для визначення розмірів частинок при використанні відцентрового поля, проаналізувати його.

14. Що таке молекулярно-кінетична теорія? За яких умов дисперсна система підкоряється їй?

15. Що таке дифузійно-седиментаційна рівновага?

16. Як можна розрахувати радіус сферичної частинки за даними седиментації у відцентровому полі?

17. Який зв'язок між гіпсометричною висотою і термодинамічною стійкістю дисперсних систем?

18. Який кількісний взаємозв'язок між броунівським рухом частинок і тепловим рухом молекул середовища? Як можна розрахувати число Авогадро, використовуючи це співвідношення?

19. Для яких дисперсних систем застосовується седиментаційний аналіз у гравітаційному і у відцентровому полі?

20. Як можна визначити розміри дисперсних частинок і їхню концентрацію при заданій величині осмотичного тиску системи?

21. Який механізм стабілізації емульсій і пін поверхнево-активними речовинами (ПАР) та твердими емульгаторами (порошками)?

22. Як можна змінювати швидкість осадження частинок?

23. Як змінюється вигляд кривих розподілу частинок у міру наближення полідисперсної системи до монодисперсної?

24. Чим характеризується кінетична і термодинамічна седиментаційна стійкість системи?

25. Як визначити розміри частинок в умовах рівноваги?

6. СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Колоїдні і мікрогетерогенні системи з рідким і твердим дисперсійним середовищем, як і всі конденсовані системи, мають певні механічні властивості: **в'язкість, пластичність, пружність і міцність**. Ці властивості зв'язані із структурою подібних систем, тому їх часто називають **структурно-механічними властивостями**. Ці властивості називають ще **реологічними**, тому що вчення про плин різних тіл або про процеси деформації, що розвиваються в часі, називається **реологією**.

При ламінарному плинні рідини в капілярі, відповідно до рівняння Ньютона, сила внутрішнього тертя F , Н, між шарами рідини визначається градієнтом швидкості $\frac{du}{dx}$, площею шару S , м² і коефіцієнтом внутрішнього тертя η , Па·с:

$$F = \eta \cdot S \frac{du}{dx}. \quad (6.1)$$

Для розчинів низькомолекулярних сполук, а також для ряду колоїдних систем коефіцієнт η при даній температурі і концентрації є величиною постійною.

Однак під впливом ряду факторів для колоїдних систем, а також для розчинів високомолекулярних сполук зазначена закономірність часто порушується. Це пояснюється виникненням у системі внутрішньої сітчастої структури, умовами для утворення якої є:

1) асиметрична форма мішел (частинок);

2) неповна сольватація частинок дисперсної фази.

Структури бувають **коагуляційні** та **конденсаційні (кристалізаційні)**. Перші утворюються за рахунок слабких водневих зв'язків або сил Ван-Дер-Ваальса, легко руйнуються при механічних впливах і через якийсь час можуть мимовільно відновитися. Це явище одержало назву «**тиксотропія**». Конденсаційні структури утворюються за рахунок хімічних зв'язків між частинками або виникаючих первинних кристалів та кристалів, що зростають. Такі системи не можуть мати тиксотропні властивості, вони не пластичні, а крихкі.

На тип системи досить істотний вплив має концентрація дисперсної фази. У вільно-дисперсних системах концентрація не може

бути дуже великою, тому що в протилежному випадку неминуче виникають контакти між окремими частинками. В результаті утворювалися би просторові сітки, і вільне переміщення частинок по відношенню одна до одної було б неможливе. При введенні в систему стабілізатора, що перешкоджає зближенню частинок і прояву молекулярних сил між ними, можна значно збільшити критичну концентрацію, при якій виникають зв'язки між елементами структурної сітки, тобто концентрацію, що відповідає досить високій міцності або структурній в'язкості системи.

У пов'язано-дисперсних системах концентрація дисперсної фази може досягати дуже великих значень. Однак слід зазначити, що ці системи можуть одержуватися і при дуже малих концентраціях дисперсної фази, якщо тільки частинки досить анізодіаметричні, будучи, наприклад, паличками або пластинками.

Крім концентрації дисперсної фази, на реологічні властивості колоїдних систем сильно впливають і такі фактори, як природа дисперсної фази, дисперсійного середовища і присутнього стабілізатора, оскільки саме від цих факторів залежить ефективність молекулярних сил, що діють, з одного боку, між частинками дисперсної фази, а з іншого – між частинками і дисперсійним середовищем.

Таким чином, та або інша структура колоїдної системи надає їй певних реологічних властивостей, значення яких досить важливе з практичного боку. Ґрунт Землі, формувальні глини, цементний розчин, фарби, лаки, пасти характеризуються низкою особливих структурно-механічних властивостей.

Одним з методів вивчення структур є перевірка застосовності до системи закону Ньютона або закону Пуазейля. Закон Пуазейля характеризує ламінарну течію рідини по капіляру під дією прикладеного тиску:

$$Q = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot P}{8\eta \cdot l}, \quad (6.2)$$

де Q – об'ємна швидкість течії, м³/с;

P – гідростатичний тиск, Па;

r – радіус капіляра, м;

l – довжина капіляра, м;

η – динамічна в'язкість рідини, Па·с.

У рідин, що підкоряються закону Пуазейля, залежність між об'ємною швидкістю течії і тиском має бути лінійною.

Для структурованих систем застосовують рівняння Бінгама, що припускає ньютонівську течію системи після руйнування крихкої структури:

$$P = P_m + \eta \frac{du}{dx}, \quad (6.3)$$

де P_m – напруга на зсув, необхідний для початку течії системи, Н/м².

Для реологічних досліджень неструктурованих систем застосовують капілярні віскозиметри різних конструкцій. Так, за допомогою віскозиметра Уббелоді вимірюють час течії t , с певного об'єму рідини між двома позначками при дії зовнішнього тиску P , Па. Криві будують у координатах $P = f(1/t)$, причому $1/t$ – величина, пропорційна об'ємній швидкості течії Q .

Для дослідження структурованих систем типу паст найбільш часто застосовуються два методи: конічного пластометра і тангенціального зсуву пластинки. Перший метод дозволяє характеризувати реологічні властивості систем величиною граничної напруги зсуву P_m . Він полягає у вимірі глибини занурення конуса h , м, у дану систему під дією постійного навантаження F , Н. Величина P_m обчислюється за рівнянням:

$$P_m = \frac{K \cdot F}{h^2}, \quad (6.4)$$

де K – константа приладу.

Принцип методу тангенціального зсуву пластинки полягає у визначенні зусилля, необхідного для зсуву пластинки, зануреної у досліджувану систему. Гранична напруга на зсув P_m , Н/м², розраховується за допомогою рівняння

$$P_m = \frac{F}{2S}, \quad (6.5)$$

де F – величина прикладеного зусилля, Н;
 S – площа поверхні пластинки, м².

Слід зазначити, що величина P_m залежить від багатьох факторів: концентрації, температури, дисперсності системи, добавок ПАР та ін.

До дисперсних систем відносяться розчини високомолекулярних сполук, які являють собою речовини, що складаються з величезних молекул з молекулярною масою від десятків до сотень тисяч вуглецевих одиниць.

Величина молекулярної маси поряд з будовою молекули визначає важливі в практичному відношенні властивості полімерів: механічну міцність, еластичність, здатність до набрякання і розчинення у відповідних розчинниках та ін.

Розроблено і використовуються кілька методів визначення молекулярної маси полімерів: осмотичний, оптичний, седиментація у відцентровому полі та ін. Однак найпоширенішим і більш доступним є віскозиметричний метод, заснований на використанні рівняння **Марка–Хаувінка**:

$$\eta_{num} = K \cdot C \cdot M^a; \quad (6.6)$$

$$\eta_{num} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad (6.7)$$

де $\eta_{пит}$ – питома в'язкість розчину;

η і η_0 – в'язкість розчину і розчинника відповідно, Па·с;

K – константа для кожного полімера в певному розчиннику;

M – молекулярна маса, г/моль;

a – константа, що залежить від форми молекули.

Для виміру в'язкості розчинів різної концентрації використовують капілярні віскозиметри. Очевидно,

$$\eta_{num} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}, \quad (6.8)$$

де t і t_0 – час витікання розчину і розчинника відповідно, с;

Розрахувавши для кожної концентрації наведену в'язкість, будують графік у координатах $\eta_{пит}/C = f(C)$. Пряма відітне на осі ординат відрізок, названий **характеристичною в'язкістю** $[\eta]$, що являє собою приведену в'язкість при нескінченно великому роз-

веденні розчину. Рівняння Марка–Хаувінка можна записати в такому вигляді:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (6.9)$$

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \cdot \ln M. \quad (6.10)$$

Звідси розраховується молекулярна маса:

$$\ln M = \frac{\ln[\eta] - \ln K}{\alpha}, \quad (6.11)$$

$$M = e^{\ln M}. \quad (6.12)$$

6.1. Приклади рішення типових завдань

1. Визначити динамічну в'язкість гліцерину, якщо він витікає під тиском $P = 200$ Па через капіляр, радіус якого $r = 10^{-3}$ м, а довжина $l = 6 \cdot 10^{-2}$ м. Об'ємна швидкість плин $Q = 14 \cdot 10^{-10}$ м³/с.

Рішення. Відповідно до рівняння Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot P}{8 \cdot l \cdot Q},$$

де Q – об'ємна швидкість течії, м³/с.

$$\eta = \frac{3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-12} \cdot 200}{8 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \cdot 14 \cdot 10^{-10}} = 0,935 \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

2. При вивченні структурно-механічних властивостей суспензії пілоподібного кварцу за допомогою приладу Вейлера–Ребіндера визначене зусилля $F = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Н, необхідне для зсуву робочої пластини приладу. Довжина пластини $a = 1$ см, ширина $b = 0,5$ см. Розрахувати P_m – граничну напругу зсуву суспензії.

Рішення. Гранична напруга зсуву, що характеризує міцність структури системи, обчислюється за рівнянням

$$P_m = \frac{F}{2S},$$

де S – площа бічної поверхні пластинки, м².

$$P_m = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2}} = 150 \text{ Па}.$$

3. При вимірі в'язкості розчинів полівінілового спирту у воді при $T = 293$ К отримані такі дані:

Концентрація C , кг/м ³	0	1	2	4	6	8
Час витікання розчину t , с	74,0	97,2	121,0	170,0	221,0	273,0

Визначити молекулярну масу полімеру, якщо константи рівняння Марка–Хаувінка становлять: $K = 4,53 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,74$.

Рішення. Розраховуємо значення приведеної в'язкості розчинів полімеру:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{пит}}{C} = \frac{t - t_0}{t_0 \cdot C},$$

Концентрація розчину C , кг/м ³	1	2	4	6	8
Приведена в'язкість $\eta_{пр}$, м ³ /кг	0,314	0,318	0,324	0,331	0,336

Потім будуємо графік залежності $\eta_{пр}/C = f(C)$.

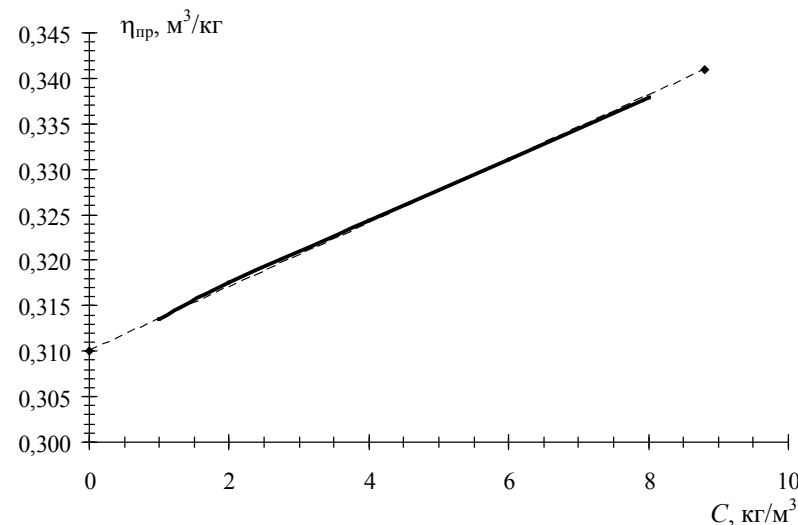


Рис. 6.1. Залежність $\eta_{пр}/C = f(C)$ для полівінілового спирту у воді при $T = 293$ К

Із графіка (рис. 6.1) видно, що характеристична в'язкість становить:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{сп}} = 0,310 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Відповідно до рівняння

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

$$\ln M = \frac{\ln[\eta] - \ln K}{\alpha} = \frac{\ln 0,310 - \ln(4,53 \cdot 10^{-5})}{0,74} = 11,93,$$

$$M = e^{\ln M} = e^{11,93} = 152331,1 \text{ в.о.}$$

4. При дослідженні реологічних властивостей нафти за допомогою віскозиметра Уббелюде ($T = 293 \text{ K}$) отримано такі експериментальні дані:

Напруга зсуву $P \cdot 10^{-3}, \text{ Н/м}^2$	0	0,5	1,0	1,3	1,8	2,5	3,0	4,0
Швидкість плину $(1/t) \cdot 10^2, \text{ с}^{-1}$	0	0,2	0,6	0,8	1,6	5,3	6,4	8,6

Побудувати криві в координатах $1/t = f(P)$ та $P \cdot t = f(P)$, визначити напругу P_m , при якій повністю зруйнується структура нафти та її початкова механічна міцність.

Рішення. Для побудови графіка $P \cdot t = f(P)$ необхідно перетворити вихідні дані:

Напруга зсуву $P \cdot 10^{-3}, \text{ Н/м}^2$	0,5	1,0	1,3	1,8	2,5	3,0	4,0
В'язкість $(P \cdot t) \cdot 10^{-5}, \text{ Па} \cdot \text{с}$	2,50	1,67	1,67	1,13	0,47	0,47	0,47

Із графіків (рис. 6.2) та (рис. 6.3) очевидно, що починаючи з напруги зсуву $P_m = 1,3 \text{ кПа}$ структура нафти починає руйнуватися, починається в'язка течія. При досягненні напруги зсуву $P_m = 2,5 \text{ кПа}$ структура повністю зруйновується і система поводить як нормальна (ньютонівська) рідина – тече, маючи динамічну в'язкість величиною $\eta_{\min} = 0,47 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Механічна міцність структур нафти у цьому інтервалі напруг дорівнює $\eta_{\max} - \eta_{\min} = (1,67 - 0,47) \cdot 10^5 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

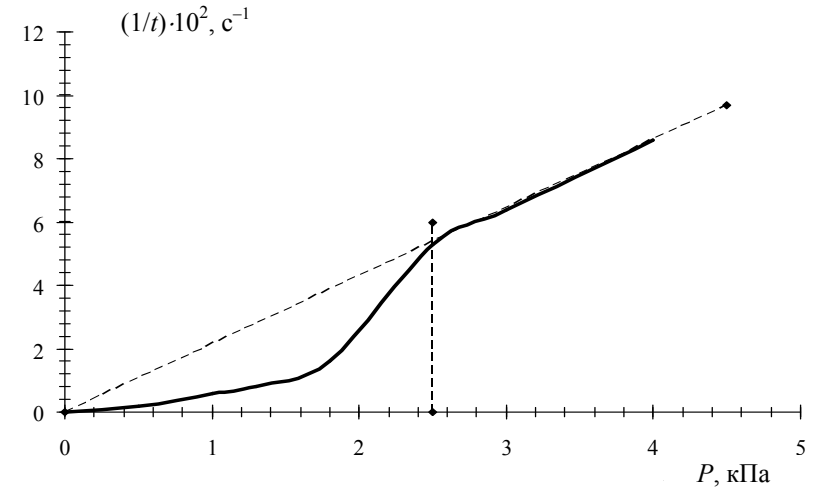


Рис. 6.2. Залежність $1/t = f(P)$ для нафти при $T = 293 \text{ K}$

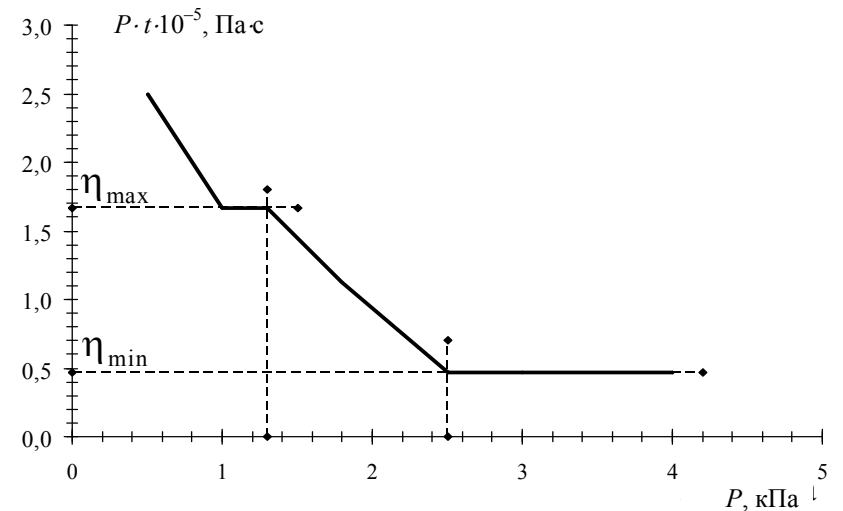


Рис. 6.3. Залежність $P \cdot t = f(P)$ для нафти при $T = 293 \text{ K}$

6.2. Завдання для самостійного рішення

1. Обчислити швидкість витікання маслинової олії з віскозиметра через капіляр, довжина якого $l = 5 \cdot 10^{-2}$ м і радіус $r = 25 \cdot 10^{-5}$ м під тиском $P = 980$ Па; динамічна в'язкість олії $\eta = 5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

2. Визначити динамічну в'язкість гліцерину, якщо під тиском $P = 160$ Па із круглого капіляра довжиною $l = 8 \cdot 10^{-2}$ м і радіусом перетину $r = 6 \cdot 10^{-3}$ м він тече з об'ємною швидкістю $Q = 1,1 \cdot 10^{-6}$ м³/с.

3. При дослідженні впливу поверхнево-активних добавок на кристалізаційне структуроутворення концентрованих суспензій окису кальцію отримані такі експериментальні дані (використаний метод конічного пластометра):

Концентрація сульфатно-спиртової барди C , мас.%	0	0,14	0,40	0,72	1,44	7,2
Глибина занурення конуса $h \cdot 10^3$, м	2,0	1,64	0,95	0,75	0,63	0,59

Величина навантаження $F = 9,8$ Н, константа конуса $K = 0,4$.

Побудувати криву залежності величини граничної напруги зсуву P_m від концентрації добавки.

4. Використовуючи експериментальні дані, отримані за допомогою конічного пластометра, графічно показати вплив добавок поверхнево-активної речовини (глюкози) на величину граничної напруги зсуву P_m концентрованої суспензії СаО:

Концентрація глюкози C , мас.%	0	0,4	0,8	1,6	4,0	8,0
Глибина занурення конуса $h \cdot 10^3$, м	2,14	1,25	1,07	0,95	0,85	0,77

Величина навантаження $F = 11,8$ Н, константа конуса $K = 0,4$.

5. Визначити діаметр d капіляра віскозиметра довжиною $l = 5 \cdot 10^{-2}$ м, якщо під тиском $P = 100$ Па за час $t = 61$ с із нього витікає об'єм рідини $V = 3 \cdot 10^{-6}$ м³ з динамічною в'язкістю $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

6. Визначити динамічну в'язкість машинної олії, якщо через круглий капіляр довжиною $l = 6 \cdot 10^{-2}$ м і діаметром $d = 1 \cdot 10^{-3}$ м під тиском $P = 100$ Па вона витікає з об'ємною швидкістю $Q = 2,04 \cdot 10^{-10}$ м³/с.

7. Розрахувати і побудувати реологічну криву в координатах $1/t = f(P)$ для суспензії окису нікелю в бензолі за експериментальними даними:

Вага вантажу $P \cdot 10^3$, кг	40,0	44,0	48,0	52,0	56,0	60,0
Швид. деформації $1/t$, с ⁻¹	0,455	0,566	0,675	0,782	0,890	1,0

Визначити величину граничної напруги зсуву P_m .

8. За допомогою приладу Вейлера–Рєбіндера вивчені структурно-механічні властивості 25%-х олеосуспензій залізного сурику залежно від концентрації ПАР (олеїнова кислота):

Концентрація ПАР C , мас.%	0	0,5	2,0	6,0	20,0	32,0
Найбільше зусилля $F \cdot 10^{-2}$, Н	3,4	2,0	1,2	0,5	0,2	0,1

Розрахувати граничні напруги зсуву P_m і побудувати графік їхньої залежності від концентрації ПАР. Довжина робочої пластинки приладу дорівнює $a = 8 \cdot 10^{-3}$ м, ширина $b = 6 \cdot 10^{-3}$ м.

9. Розрахувати і побудувати реологічну криву в координатах $1/t = f(P)$ для суспензії окису титану в толуолі за такими експериментальними даними:

Вага вантажу $P \cdot 10^3$, кг	0	32,0	44,0	50,0	54,0	58,0	60,0
Швид. деформації $1/t$, с ⁻¹	0	0,189	0,353	0,499	0,652	0,835	1,036

Визначити величину граничної напруги зсуву P_m .

10. При вимірі в'язкості розчинів полістиролу в толуолі за допомогою віскозиметра отримані такі дані:

Концентрація C , г/дм ³	0	1	2	2,36	2,75	3,12
Час витікання розчину t , с	102,3	115,6	141,4	153,4	167,5	182,2

Розрахувати значення питомої і приведенної в'язкості розчинів полімеру та побудувати графік залежності $\eta_{\text{внт}} / C = f(C)$. Визначити характеристичну в'язкість $[\eta]$.

11. При вимірі в'язкості розчинів поліізопрену в толуолі за допомогою капілярного віскозиметра отримані такі дані:

Концентрація C , г/дм ³	0	1	1,94	2,59	3,24	3,89
Час витікання розчину t , с	165,2	214,3	273,0	322,5	378,2	437,0

Розрахувати значення питомої і приведеної в'язкості розчинів. Побудувати графік залежності $\eta_{\text{пит}}/C = f(C)$ і визначити характеристичну в'язкість розчину $[\eta]$.

12. Використовуючи значення приведеної в'язкості для різних концентрацій нейлону в мурашиній кислоті і константами віскозиметричного рівняння $K = 11 \cdot 10^{-5}$ і $\alpha = 0,72$, розрахувати молекулярну масу нейлону:

Концентрація розчину C , кг/м ³	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Приведена в'язкість $\eta_{\text{пит}}/C$	0,09	0,096	0,104	0,109	0,117

13. Розрахувати та побудувати реологічну криву в координатах $1/t = f(P)$ для суспензії окису цинку в бензолі за експериментальними даними:

Тиск $P \cdot 10^{-3}$, Па	0	7	10,0	15,0	20,0	22,0	24,0	30,0
Швид. деформації $1/t$, с ⁻¹	0	100	350	860	1340	1540	1680	2100

Визначити величину граничної напруги зсуву P_m .

14. Розрахувати молекулярну масу етилцелюлози в аніліні, використовуючи експериментальні дані віскозиметричного методу:

Концентрація розчину C , кг/м ³	1,0	1,75	2,5	3,25	4,0	4,5
Питома в'язкість розчину $\eta_{\text{пит}}$	0,26	0,52	0,83	1,08	1,38	1,61

Константи: $K = 6,9 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,72$.

15. Обчислити молекулярну масу перхлорвінілової смоли в циклогексані, користуючись експериментальними даними віскозиметричного методу:

Концентрація розчину C , кг/м ³	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Питома в'язкість розчину $\eta_{\text{пит}}$	0,09	0,20	0,43	0,67	0,96	1,28

Константи: $K = 6,3 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,67$.

16. Користуючись експериментальними даними, отриманими за допомогою віскозиметра Уббелюде:

P , кПа	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	8,0	9,0
t , с	795,0	375,0	249,9	146,0	102,0	89,2	79,3

побудувати реологічну криву в координатах $P \cdot t = f(P)$, для розчину етилцелюлози молекулярної маси $M = 72160$ в.о. у толуолі. Визначити граничну напругу зсуву P_m і величину механічної міцності ($\eta_{\text{max}} - \eta_{\text{min}}$).

17. Обчислити молекулярну масу полівінілацетату в ацетоні, користуючись даними віскозиметричного методу:

Концентрація розчину C , кг/м ³	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	10,0
Питома в'язкість $\eta_{\text{пит}}$	0,13	0,3	0,47	0,84	1,3	2,2

Константи рівняння Марка–Хаувінка: $K = 4,2 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,68$.

18. Визначити молекулярну масу поліметилметакрилату в бензолі за наступними даними віскозиметричного методу:

Концентрація розчину C , кг/м ³	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Приведена в'язкість $\eta_{\text{пит}}/C$, м ³ /кг	0,40	0,42	0,44	0,45	0,46	0,48

Константи: $K = 4,7 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,77$.

19. Користуючись експериментальними даними, отриманими за допомогою віскозиметра Уббелюде:

P , кПа	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	8,0	9,0
t , с	755,0	360,0	239,9	141,0	99,3	86,9	77,2

побудувати реологічну криву в координатах $P \cdot t = f(P)$, для розчину етилцелюлози молекулярної маси $M = 46780$ в.о. у толуолі. Визначити граничну напругу зсуву P_m і величину механічної міцності ($\eta_{\text{max}} - \eta_{\text{min}}$).

20. Визначити молекулярну масу етилцелюлози в толуолі, використовуючи дані віскозиметричного методу:

Концентрація розчину C , кг/м ³	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Приведена в'язкість $\eta_{\text{пит}}/C$	0,16	0,19	0,21	0,24	0,26

Константи: $K = 1,18 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,67$.

21. Час витікання етилового спирту з віскозиметру Оствальда $t = 15$ с, а час витікання такого ж об'єму води $t_0 = 10$ с. При $T = 293$ К в'язкість води $\eta = 1,005 \cdot 10^{-3}$ Па·с, її густина $\rho_{\text{в}} = 0,998$ г/см³, а густина спирту $\rho_{\text{с}} = 0,791$ г/см³. Знайти коефіцієнт динамічної в'язкості спирту η .

22. Розрахувати і побудувати графік зміни величини граничної напруги зсуву залежно від концентрації суспензії залізного сурику в р-ксилолі. При використанні методу тангенціального зсуву пластинки отримані такі дані:

Концентрація дисперсної фази C , мас.%	15,0	20,0	22,0	24,0	27,0
Найбільше зусилля $F_m \cdot 10^2$, Н	0,28	1,26	2,10	2,38	2,94

Довжина пластинки $a = 0,7 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $b = 0,5 \cdot 10^{-2}$ м.

23. Розрахувати і побудувати графік залежності граничної напруги зсуву агарового холодоцю від концентрації поверхнево-активної добавки – ізопропилового спирту. Дослідження проводили методом конічного пластометра, при цьому отримані такі дані:

Концентрація ПАВ $C \cdot 10^2$, кмоль/м ³	0,0	3,0	6,0	12,0	30,0
Глибина занурення конуса $h \cdot 10^2$, м	1,08	1,34	1,54	1,81	2,03

Величина навантаження $F = 9,8 \cdot 10^{-2}$ Н, константа конуса $K = 0,413$.

24. Побудувати реологічну криву розчину нітроцелюлози в ацетоні в координатах $P \cdot t = f(P)$, використовуючи експериментальні дані, одержані за допомогою віскозиметра Уббелодє:

Напруга $P \cdot 10^{-2}$, Па	1,0	2,0	8,0	16,0	24,0	40,0
Час витікання розчину t , с	340,0	159,0	39,0	17,8	10,8	6,5

Визначити граничну напругу зсуву P_m .

25. Користуючись експериментальними даними, отриманими за допомогою віскозиметра Уббелодє:

P , кПа	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	8,0	9,0
t , с	735,0	350,0	233,0	138,5	98,0	85,7	76,2

побудувати реологічну криву в координатах $P \cdot t = f(P)$ для розчину етилцелюлози молекулярної маси $M = 30080$ в.о. у толуолі. Визначити граничну напругу зсуву P_m та величину механічної міцності $(\eta_{\max} - \eta_{\min})$.

6.3. Контрольні питання

1. Які причини виникнення структур у дисперсних системах?
2. Охарактеризувати типи структур, що виникають у дисперсних системах. Навести приклади.
3. Які види деформації характерні для дисперсних систем?
4. Написати рівняння Ньютона для течії рідин. Пояснити фізичний зміст вхідних параметрів. Навести криві швидкості течії і в'язкості від величини прикладеної напруги для ньютонівських систем.
5. Написати рівняння Бінгама–Шведова для пластичної течії. Які системи підкоряються йому? Що таке гранична напруга зсуву?
6. Навести криві швидкості течії і в'язкості від величини прикладеної напруги для структурованих систем. Показати на графіках граничну напругу зсуву P_m , а також в'язкості, що відповідають незруйнованій і повністю зруйнованій структурі.
7. Що являють собою явища тиксотропії і синерезису? Чим обумовлені ці явища? Навести приклади таких структурованих дисперсних систем.
8. Які методи використовуються для дослідження структурованих дисперсних систем? Як при цьому визначається величина граничної напруги зсуву?
9. За яких умов справедливе рівняння Пуазейля для об'ємної швидкості руху рідини в капілярі? Пояснити значення параметрів, що входять у зазначене рівняння.
10. Що називають питомою, наведеною і характеристичною в'язкістю? Як їх визначають?
11. У чому суть віскозиметричного методу визначення молекулярної маси полімерів?
12. Яка класифікація полімерів за їх геометричною будовою? Що таке еластичність і пластичність полімеру? Яким шляхом ці властивості досягаються?
13. Нарисувати термомеханічну криву (залежність відносної деформації полімеру від температури) і пояснити фазові переходи, пов'язані із співвідношенням енергії теплового руху і міжмолекулярною взаємодією між ланцюгами полімеру.

14. У чому суть явища набрякання полімеру? Яка термодинаміка цього процесу?

15. Які існують види набрякання? Як визначається ступінь набрякання полімеру?

16. Яка реологічна модель ілюструє пластичні властивості дисперсних систем? Якими параметрами характеризують міцність структур?

17. Назвати основні типи структур дисперсних систем (за класифікацією П. А. Ребіндера). Як вони утворюються і чим відрізняються їх реологічні характеристики?

18. Які фактори впливають на реологічні властивості дисперсних систем і як?

19. Як здійснюється перехід від коагуляційно-тиксотропних структур до конденсаційних і навпаки? Дією яких факторів можна викликати ці переходи?

20. Як розміри частинок і взаємодія між ними впливають на структурно-механічні властивості дисперсних систем?

21. Як залежить в'язкість розчинів полімерів від їх молекулярної маси, форми макромолекул, їхньої термодинамічної спорідненості до розчинника?

22. У чому складається фізико-хімічна суть процесу розрідження дисперсних систем?

23. Яка роль сольватних оболонок у зміні міцності дисперсної системи?

24. У чому причини зниження міцності дисперсних систем?

25. Назвати процеси, в яких істотне значення мають реологічні властивості дисперсних систем.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

Основні:

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – 2-е изд. – М : Химия, 1988.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – 2-е изд. – М. : Химия, 1976.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – 2-е изд. – Л. : Химия, 1984.
4. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – 2-е изд., – СПб. : Лань, 2004.
5. Усков И.А., Еременко Б.В., Пелишенко С.С., Нижник В.В. Коллоидная химия. – Київ : Вища школа, 1989.
6. Колоїдна хімія. / Під ред. Манка В.В. – Київ : Вища школа, 1999.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Фролова Ю.Г. и Гродского А.С. – М. : Химия, 1986.
8. Расчеты и задачи по коллоидной химии / под ред. Барановой В.И. – М. : Высшая школа, 1989.
9. Шутова А.И. Задачник по коллоидной химии. – М. : Высшая школа, 1966.

Додаткові:

1. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Єльцов С.В., Дубіна О.М., Панченко В.Г. Колоїдна хімія. – Харків : Фоліо, 2005.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М. : Мир, 1979.
3. Наука о коллоидах : пер. с англ. / под ред. Кройта Г.Р. – М. : И.Л., 1955.
4. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. – Київ : Вища школа, ч. 1, 1975.
5. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М. : Высшая школа, 1980.

6. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. – М. : Мир, 1984.

7. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз / Под ред. Карнаухова А.П. – М. : Мир, 1984.

8. Электрооптика коллоидов / Под ред. Духина С.С. – Киев : Наукова думка, 1977.

9. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. – Киев : Наукова думка, 1975.

10. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. – М. : Химия, 1974.

11. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М. : Наука, 1979.

12. Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. – М. : Химия, 1964. – Т. 1–6.

13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – 2-е изд. – Л. : Химия, 1978.

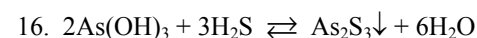
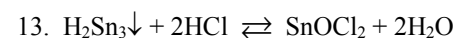
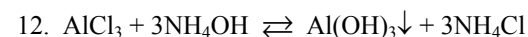
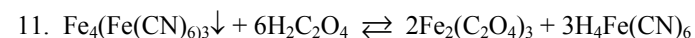
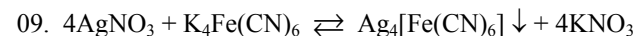
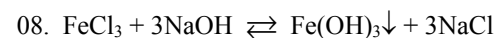
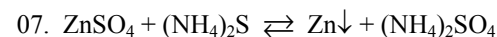
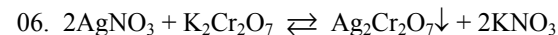
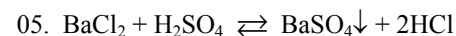
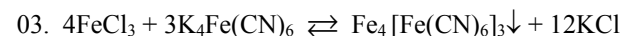
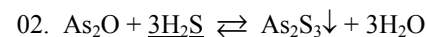
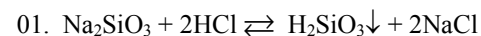
14. Текстові документи у сфері навчального процесу СТБУЗ-ХПІ-3.01-2003 / за ред. Товажнянського Л.Л. – Харків : НТУ «ХПІ», 2004.

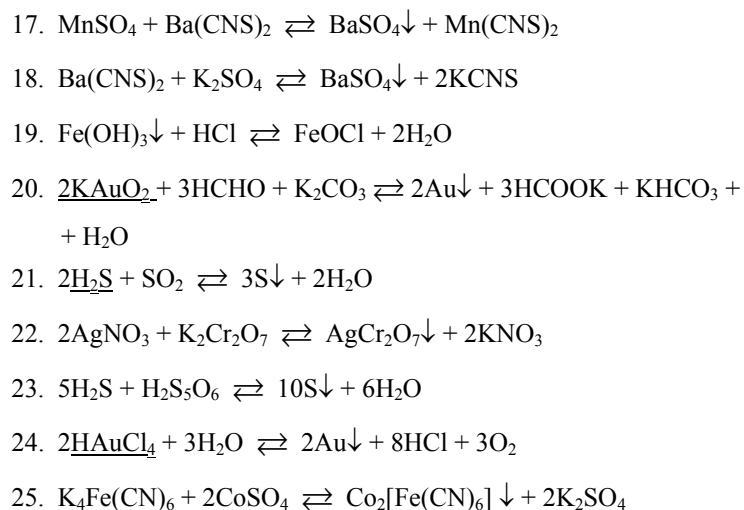
ДОДАТКИ

Додаток А. Формула міцели золю

Написати формулу міцели золю для відповідної реакції при надлишку одного з реагентів.

Указати, який іон-коагулятор для такої міцели буде мати найменший поріг коагуляції.





Додаток Б. Варіанти розрахунково-графічного завдання

Номер варіанта	Тема	Завдання	Питання	Тема	Завдання	Питання	Тема	Завдання	Питання
1	1.2	1; 25	1; 25	2.2	1; 25	1; 25	3.2	1; 25	1; 25
	4.2	1; 25	1; 25	5.2	1; 25	1; 25	6.2	1; 25	1; 25
2	1.2	2; 24	2; 24	2.2	2; 24	2; 24	3.2	2; 24	2; 24
	4.2	2; 24	2; 24	5.2	2; 24	2; 24	6.2	2; 24	2; 24
3	1.2	3; 23	3; 23	2.2	3; 23	3; 23	3.2	3; 23	3; 23
	4.2	3; 23	3; 23	5.2	3; 23	3; 23	6.2	3; 23	3; 23
4	1.2	4; 22	4; 22	2.2	4; 22	4; 22	3.2	4; 22	4; 22
	4.2	4; 22	4; 22	5.2	4; 22	4; 22	6.2	4; 22	4; 22
5	1.2	5; 21	5; 21	2.2	5; 21	5; 21	3.2	5; 21	5; 21
	4.2	5; 21	5; 21	5.2	5; 21	5; 21	6.2	5; 21	5; 21
6	1.2	6; 2	6; 2	2.2	6; 2	6; 2	3.2	6; 2	6; 2
	4.2	6; 2	6; 2	5.2	6; 2	6; 2	6.2	6; 2	6; 2
7	1.2	7; 19	7; 19	2.2	7; 19	7; 19	3.2	7; 19	7; 19
	4.2	7; 19	7; 19	5.2	7; 19	7; 19	6.2	7; 19	7; 19
8	1.2	8; 18	8; 18	2.2	8; 18	8; 18	3.2	8; 18	8; 18
	4.2	8; 18	8; 18	5.2	8; 18	8; 18	6.2	8; 18	8; 18
9	1.2	9; 17	9; 17	2.2	9; 17	9; 17	3.2	9; 17	9; 17
	4.2	9; 17	9; 17	5.2	9; 17	9; 17	6.2	9; 17	9; 17
10	1.2	10; 16	10; 16	2.2	10; 16	10; 16	3.2	10; 16	10; 16
	4.2	10; 16	10; 16	5.2	10; 16	10; 16	6.2	10; 16	10; 16
11	1.2	11; 15	11; 15	2.2	11; 15	11; 15	3.2	11; 15	11; 15
	4.2	11; 15	11; 15	5.2	11; 15	11; 15	6.2	11; 15	11; 15
12	1.2	12; 14	12; 14	2.2	12; 14	12; 14	3.2	12; 14	12; 14
	4.2	12; 14	12; 14	5.2	12; 14	12; 14	6.2	12; 14	12; 14
13	1.2	13; 1	13; 1	2.2	13; 1	13; 1	3.2	13; 1	13; 1
	4.2	13; 1	13; 1	5.2	13; 1	13; 1	6.2	13; 1	13; 1
14	1.2	14; 2	14; 2	2.2	14; 2	14; 2	3.2	14; 2	14; 2
	4.2	14; 2	14; 2	5.2	14; 2	14; 2	6.2	14; 2	14; 2

Закінчення додатка Б

15	1.2	15; 3	15; 3	2.2	15; 3	15; 3	3.2	15; 3	15; 3
	4.2	15; 3	15; 3	5.2	15; 3	15; 3	6.2	15; 3	15; 3
16	1.2	16; 4	16; 4	2.2	16; 4	16; 4	3.2	16; 4	16; 4
	4.2	16; 4	16; 4	5.2	16; 4	16; 4	6.2	16; 4	16; 4
17	1.2	17; 5	17; 5	2.2	17; 5	17; 5	3.2	17; 5	17; 5
	4.2	17; 5	17; 5	5.2	17; 5	17; 5	6.2	17; 5	17; 5
18	1.2	18; 6	18; 6	2.2	18; 6	18; 6	3.2	18; 6	18; 6
	4.2	18; 6	18; 6	5.2	18; 6	18; 6	6.2	18; 6	18; 6
19	1.2	25; 13	25; 13	2.2	25; 13	25; 13	3.2	25; 13	25; 13
	4.2	25; 13	25; 13	5.2	25; 13	25; 13	6.2	25; 13	25; 13
20	1.2	24; 12	24; 12	2.2	24; 12	24; 12	3.2	24; 12	24; 12
	4.2	24; 12	24; 12	5.2	24; 12	24; 12	6.2	24; 12	24; 12
21	1.2	23; 11	23; 11	2.2	23; 11	23; 11	3.2	23; 11	23; 11
	4.2	23; 11	23; 11	5.2	23; 11	23; 11	6.2	23; 11	23; 11
22	1.2	22; 1	22; 1	2.2	22; 1	22; 1	3.2	22; 1	22; 1
	4.2	22; 1	22; 1	5.2	22; 1	22; 1	6.2	22; 1	22; 1
23	1.2	21; 9	21; 9	2.2	21; 9	21; 9	3.2	21; 9	21; 9
	4.2	21; 9	21; 9	5.2	21; 9	21; 9	6.2	21; 9	21; 9
24	1.2	20; 8	20; 8	2.2	20; 8	20; 8	3.2	20; 8	20; 8
	4.2	20; 8	20; 8	5.2	20; 8	20; 8	6.2	20; 8	20; 8
25	1.2	19; 5	19; 5	2.2	19; 5	19; 5	3.2	19; 5	19; 5
	4.2	19; 5	19; 5	5.2	19; 5	19; 5	6.2	19; 5	19; 5

Навчальне видання

НЕКРАСОВ Олександр Павлович
ВЕРЕТЕНЧЕНКО Борис Анатолійович

ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА І ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Навчальний посібник
для студентів технологічних спеціальностей
всіх форм навчання

Роботу до друку рекомендував проф. *Сахненко М. Д.*
Редактор *М. П. Єфремова*

План 2017, п. 80

Підп. до друку 08.01.2018 р. Формат 60 × 84 1/16. Папір офісний.
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 6,5. Наклад 50 прим.
Зам. № 10. Ціна договірна

Видавець і виготовлювач
Видавничий центр НТУ «ХП»,
вул. Кирпичова, 2, м. Харків-2, 61002

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 5478 від 21.08.2017 р.