

**О.М. Юрченко, Ж.О. Кормош**

**ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ**

**методичні рекомендації до лабораторних робіт  
для студентів хімічного факультету  
за напрямом 6.051301 – хімічна технологія**

**Луцьк 2017**

СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ  
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра аналітичної хімії та екотехнологій

**О.М. Юрченко, Ж.О. Кормош**

**ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ**

**методичні рекомендації до лабораторних робіт  
для студентів хімічного факультету  
за напрямом 6.051301 – хімічна технологія**

**Луцьк  
2017**

УДК 541(075)

ББК 24.6

М83

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки  
(протокол №6 від 15.03.2017 р.)*

**Укладачі: к.ф.-м.н. Юрченко О.М., к.х.н. Кормош Ж.О.**

*Рецензенти: кандидат технічних наук, доцент кафедри туризму та цивільної безпеки Луцького національного технічного університету Федорчук-Мороз В.І.  
кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної та біоорганічної хімії СНУ імені Лесі Українки Сливка Н.Ю.*

М83

Поверхневі явища та дисперсні системи. Методичні рекомендації до лабораторних робіт для студентів хімічного факультету за напрямом 6.051301 – хімічна технологія. / Укладачі: Юрченко О.М., Кормош Ж.О. – Луцьк: Вежа друк. – 124 с.

Анотація: дані методичні рекомендації містять пояснювальну записку, навчальну програму курсу, лабораторні роботи, контрольні запитання, список цитованої літератури.

Рекомендовано студентам хімічного факультету за напрямом підготовки 6.051301 “хімічна технологія”.

УДК 541(075)

ББК 24.6

М83

© Юрченко О.М., Кормош Ж.О., 2017

## Передмова

Призначення даних методичних вказівок полягає в тому, щоб допомогти студентам не тільки добре засвоїти основні закони поверхневих явищ, дисперсних систем, вивчити будову, методи отримання дисперсних систем, в т.ч. колоїдних розчинів, їх оптичні, молекулярно – кінетичні і електричні властивості, але й познайомитись з експериментальними методами їх дослідження.

В процесі виконання лабораторних робіт студент повинен спостерігати за ходом експерименту, слідкувати за показами приладів, відмічати його особливості і т.д. Результати спостережень записують в лабораторний журнал, дотримуючись певної послідовності:

- 1) назва лабораторної роботи, дата виконання;
- 2) мета роботи;
- 3) теоретичні відомості відносно даної роботи;
- 4) рисунок пристрою або схему установки з коротким описом важливих вузлів;
- 5) результати експерименту необхідно внести в таблиці;
- 6) розрахункова частина (формули, графіки, таблиці);
- 7) висновки.

## Пояснювальна записка

**Метою** вивчення навчальної дисципліни «Поверхневі явища та дисперсні системи» є дати студенту основні поняття про дисперсні системи; показати відмінності та спільні риси фізико-хімії гомогенних та мікрогетерогенних систем, дати характеристику особливостям колоїдного стану речовини і основних законів, які описують властивості речовини в дисперсному стані.

**Основними завданнями** вивчення дисципліни «Поверхневі явища та дисперсні системи» є:

- сформулювати в студентів уявлення про дисперсні системи, місце колоїдної хімії серед інших наук, про значення і області її застосування;
- сформулювати теоретичні основи, принципи та закони сучасної колоїдної хімії та фізико-хімії поверхневих явищ;
- навчити розумінню та аналізу процесів та явищ, які спостерігаються при проведенні колоїдно-хімічних операцій, методам розрахунку для визначення властивостей поверхонь розділу, дисперсних систем, зокрема їх стабільності, а також методам проведення експериментальних досліджень властивостей дисперсних систем та міжфазних поверхонь та аналізу експериментальних даних.

Згідно з вимогами освітньо-професійної програми студенти повинні:

**знати :**

- основи вчення про дисперсний стан речовини, особливості властивостей поверхневих шарів і поверхневих явищ в дисперсних системах;
- методи отримання дисперсних систем, методи очистки дисперсних систем та умови забезпечення їх стійкості;
- властивості дисперсних систем.

**вміти :**

- давати визначення основним поняттям хімії поверхневих явищ та колоїдної хімії;
- застосовувати теоретичні знання при розв'язуванні практичних задач із використанням дисперсних систем;
- вміти отримувати дисперсні системи та керувати їхніми властивостями.

## Програма навчальної дисципліни

### Змістовий модуль 1. Вступ. Поверхневі явища. Сорбція.

#### Тема 1. Дисперсні системи. Предмет колоїдної хімії.

Предмет колоїдної хімії та її значення. Основні етапи розвитку.

Дисперсні системи. Дисперсна фаза і дисперсійне середовище. Ступінь дисперсності. Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності, за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища, за відсутністю чи наявністю взаємодії дисперсної фази з дисперсійним середовищем.

#### Тема 2. Поверхневі явища. Адсорбція на межі рідина-газ

Поверхневі явища та їх значення у фармації. Поверхнева енергія і поверхневий натяг. Змочування. Крайовий кут. Коефіцієнт гідрофільності. Інверсія змочування. Практичне значення явища змочування.

Сорбційні процеси і їх класифікація. Адсорбція: основні поняття та визначення. Термодинамічне рівняння адсорбції Гіббса.

Адсорбція на межі поділу рідина-газ. Поверхневий натяг розчинів. Поверхнево-активні і поверхнево-інактивні речовини. Ізотерма поверхневого натягу розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР). Рівняння Шишковського. Поверхнева активність, її визначення. Правило Дюкло-Траубе.

Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра, його виведення і аналіз. Будова мономолекулярного шару. Визначення розмірів молекули ПАР.

Теорія полімолекулярної адсорбції (БЕТ, Поляні).

#### Тема 3. Явища змочування та адсорбція на межі розділу тверде тіло – рідина (Т-Р).

Адсорбція на межах поділу тверде тіло-газ і тверде тіло-розчин. Експериментальне визначення адсорбції на цих межах поділу. Емпіричне рівняння адсорбції Фрейндліха. Фактори, що впливають на адсорбцію газів і розчинених речовин. Правило зрівнювання полярності (П. О. Ребіндер). Гідрофільні і гідрофобні адсорбенти. Адсорбція електролітів. Адсорбція йонів на твердій поверхні. Правило Панета-Фаянса. Йонообмінна адсорбція. Іоніти, їх класифікація і застосування.

Поняття про хроматографію (М. С. Цвет). Класифікація хроматографічних методів за технікою виконання і за механізмом процесу. Застосування хроматографії.

## **Змістовий модуль 2. Колоїдні системи, їх властивості, методи отримання та очищення.**

### **Тема 4. Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості колоїдно-дисперсних систем.**

Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем. Броунівський рух (рівняння Ейнштейна), дифузія (рівняння Фіка), осмотичний тиск. В'язкість ліофобних золів. Седиментаційна рівновага. Ультрацентрифугування, застосування для дослідження колоїдних систем. Розсіювання та поглинання світла (рівняння Релея). Ультрамікроскоп і електронна мікроскопія колоїдних систем. Нефелометрія. Визначення форми, розмірів і міцелярної маси колоїдних частинок.

### **Тема 5. Реологічні властивості дисперсних систем.**

Реологія. В'язкість, текучість. Види течій. Ньютонівські і неньютонівські рідини. Рівняння Пуазейля. Неньютонівські рідини. Класифікація. В'язкість. Види в'язкості. Визначення в'язкості. В'язкість колоїдних розчинів. Аномалія в'язкості.

### **Тема 6. Електричні властивості колоїдних розчинів. Будова колоїдної міцели. Електрокінетичні явища**

Механізм виникнення електричного заряду колоїдних частинок. Будова подвійного електричного шару. Будова міцели. Електротермодинамічний та електрокінетичний потенціали. Вплив різних факторів на товщину дифузійного шару протийонів і на величину електрокінетичного потенціалу. Явище перезарядки колоїдних частинок. Електрокінетичні явища: електрофорез, електроосмос, потенціал протікання, потенціал осідання. Зв'язок між електрокінетичним потенціалом і електрофоретичною швидкістю колоїдних частинок (рівняння Гельмгольца-Смолуховського). Електрофоретичний і електроосмотичний методи визначення електрокінетичного потенціалу.

### **Тема 7. Методи одержання та очищення колоїдних систем.**

Конденсаційні методи одержання колоїдних систем. Диспергаційні методи одержання колоїдних систем. Очищення колоїдних систем: діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація, електроультрафільтрація.

### **Тема 8. Стійкість і коагуляція колоїдних розчинів.**

Стійкість колоїдних розчинів. Фактори стійкості. Коагуляція і фактори, що її викликають. Коагуляція: повільна та швидка. Поріг коагуляції та його визначення. Правило Шульце-Гарді. Теорія коагуляції ДЛФО. Нейтралізаційна та концентраційна коагуляція. Теоретичне обґрунтування правила Шульце-Гарді за допомогою теорії ДЛФО. Коагуляція золів сумішшю електролітів. Взаємна коагуляція. Явище звикання. Колоїдний захист. Пептизація.

## **Змістовий модуль 3. Мікрогетерогенні системи**

### **Тема 9. Суспензії. Емульсії. Колоїдні поверхнево-активні речовини (ПАР).**

Суспензії: одержання та властивості. Стійкість суспензій. Седиментаційний аналіз суспензій (М. А. Фігуровський). Пасти.

Емульсії: методи одержання і властивості. Типи емульсій. Емульгатори і механізм їх дії. Обернення фаз емульсій. (Застосування емульсій та суспензій.

Колоїдні ПАР: мила, детергенти, дубильні речовини, барвники. Міцелоутворення в розчинах колоїдних ПАР. Критична концентрація міцелоутворення та її визначення. Солюбілізація та її значення.

### **Тема 10. Піни. Аерозолі. Порошки.**

Піни. Кратність піни. Класифікація пін. Стійкість і дисперсність. Стабілізація пін. Гасіння пін.

Аерозолі: класифікація, одержання, властивості. Агрегативна стійкість і фактори, що її визначають. Методи руйнування аерозолів. Застосування аерозолів.

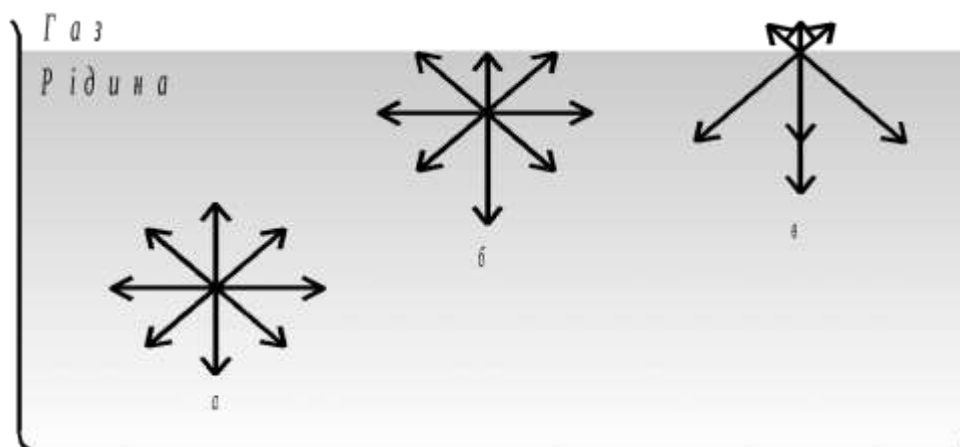
Порошки та їх властивості. Злежування, грануляція та розпилування порошоків.



## ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА Й АДСОРБЦІЯ

### *Поверхневий натяг. Змочування*

Властивості молекул на межі фаз відрізняються від властивостей молекул в об'ємі. Якщо молекула міститься всередині гомогенної фази рідини, вона рівномірно притягається з усіх боків такими ж молекулами. Силове поле міжмолекулярної взаємодії повністю зрівноважується (рис. 1, а). На молекули, які перебувають поблизу поверхні, діють слабкі сили притягання з боку межі фаз (рис. 1, б). Положення таких молекул енергетично некомпенсоване. При потраплянні молекули рідини на поверхню розділу фаз (рис. 1, в) некомпенсованість молекулярної взаємодії зростає. Це зумовлено тим, що інтенсивність взаємодії між молекулами рідини значно вища, ніж взаємодія між молекулами рідин та газу. На рис. 1 особливості взаємодії показані стрілками різної довжини.



*Рис. 1. Міжмолекулярна взаємодія в об'ємі рідини і на межі рідина – газ:  
а – силове поле повністю скомпенсоване; б – некомпенсоване силове поле в  
поверхневому шарі поблизу межі розділу; в – некомпенсоване силове поле на  
межі розділу*

Енергетична некомпенсованість молекул на межі розділу фаз призводить до втягування молекул, розташованих на поверхні, у глибину рідини. Внаслідок цього виникає сила, під дією якої поверхня рідини на межі розділу рідина – газ зменшується до мінімальних розмірів, а молекули поверхні наближаються до молекул нижчих поверхневих шарів. При цьому відстань між молекулами поверхневого шару менша, ніж між молекулами внутрішніх шарів.

Молекули, розташовані на поверхні, не повністю реалізують свою здатність до взаємодії і тому мають некомпенсований надлишок енергії,

який називають вільною поверхневою енергією  $E$ . Відношення надлишку вільної поверхневої енергії до одиниці площі розділу фаз називають поверхневим натягом  $\sigma$ . Поверхневий натяг – це запас вільної поверхневої енергії даної системи. Поверхневий натяг можна визначити як роботу при оборотному ізотермічному процесі, яку треба виконати для збільшення межі фаз на одиницю поверхні. Поверхневий натяг вимірюється або в одиницях сили на одиницю довжини (Н/м, дин/см), або величиною енергії на одиницю площі (Дж/м<sup>2</sup>, ерг/см<sup>2</sup>).

Поверхневий натяг на межі двох рідин, які не змішуються, називається міжфазовим поверхневим натягом. За правилом Антонова, міжфазовий поверхневий натяг двох рідин, які перебувають у рівновазі, пов'язаний з поверхневим натягом кожної з них співвідношенням:

$$\sigma_{ab} = \sigma_a - \sigma_b, (1),$$

де  $\sigma_{ab}$  – поверхневий натяг на межі двох рідин;  $\sigma_a, \sigma_b$  – відповідно поверхневі натяги рідин  $a$  і  $b$  на межі рідина – повітря.

**Методи визначення поверхневого натягу** можуть бути розділені на дві групи: статичні і динамічні.

Статичні методи:

1. Підняття чи опускання рідини в капілярній трубці або між двома пластинками – метод капілярного підняття.
2. Зважування краплі, що падає з циліндричної трубки – метод зважування крапель.
3. Визначення максимального тиску бульбашки газу в рідині – метод тиску бульбашки.
4. Прямий відрив від поверхні рідини кільця чи розрив пов'язаної з ним плівки – метод кільця.
5. Вимірювання розмірів кривизни рідких поверхонь чи бульбашок – метод висячої або нерухомої краплі.
6. Диференційний метод Ленгмюра для тонких нерозчинних плівок на рідких поверхнях.

Динамічні методи:

1. Метод капілярних хвиль.
2. Метод струменя рідини, що коливається.
3. Визначення швидкості витікання рідини в капілярних трубках.

**Поверхневий натяг на межі трьох фаз.** Якщо на тверду поверхню 3 (рис.2) нанесена крапля води 1 і дві поверхні граничать з газом 2, то крапля утворює з твердою поверхнею крайовий кут змочування  $\theta$ . За рівнянням Лапласа

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

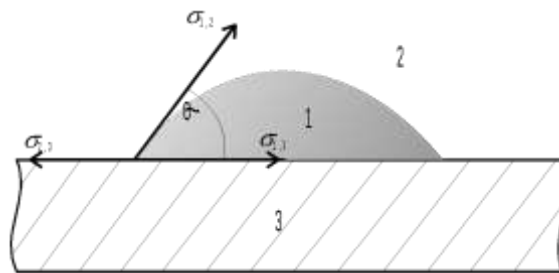
де індекси  $\sigma$  вказують межі фаз.

Залежно від значень рівноважного крайового кута розрізняють три види змочування:

1. незмочування – крайовий кут тупий:  $180^\circ > \theta > 0^\circ$ . Приклад: вода на парафіні;
2. обмежене змочування – крайовий кут гострий:  $90^\circ > \theta > 0^\circ$ .

Приклад: вода на металі, покритому оксидною плівкою;

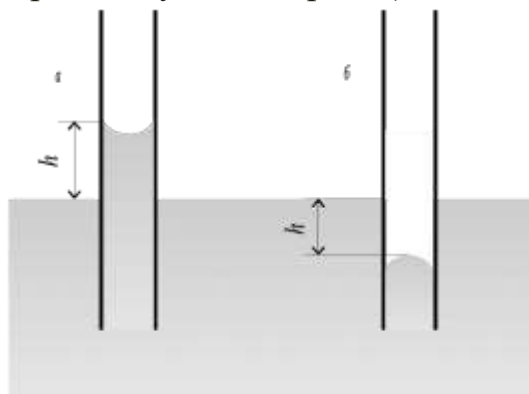
3. повне змочування. Рівноважний крайовий кут не встановлюється, крапля розтікається в тонку плівку. Приклад: ртуть на поверхні свинцю, очищеній від оксидної плівки.



**Рис. 2.** Змочування на межі трьох фаз:

1 – вода; 2 – середовище; 3 – тверда поверхня

**Капілярний тиск.** Капілярний тиск виникає через викривлення поверхні рідини. Якщо поверхня рідини опукла, то молекули втягуються всередину рідини слабше, ніж з плоскої поверхні, а з увігнутої – сильніше, ніж з плоскої поверхні. Тому між викривленою і плоскою поверхнею існує різниця молекулярних тисків, яка називається капілярним тиском  $p$ . Викривлення поверхні характеризують радіусом кривизни  $r$ , направленим всередину рідини при опуклій поверхні (в цьому випадку  $r$  вважається позитивним) і назовні при увігнутій поверхні ( $r$  негативний).



**Рис. 3.** Капілярне підняття (а) і опускання (б) рідини

Для плоскої поверхні  $r = \infty$ . За рівнянням Лапласа

$$p = 2\sigma/r \quad (3),$$

звідки видно, що для плоскої поверхні  $p=0$ , для опуклої  $p>0$  і для ввігнутої  $p<0$ ; ці тиски  $p$  сумуються з зовнішнім тиском.

При опусканні тонкого скляного капіляра у воду (рис. 3, *a*) крайовий кут змочування близький до нуля, і тому меніск увігнутий. Тиск  $p$  при цьому менший, ніж тиск біля плоскої поверхні. В результаті меніск піднімається на висоту  $h$ , при якій вага піднятого стовпа рідини зрівноважує різницю тисків між двома поверхнями. При опусканні капіляра в незмочувану рідину (рис. 3, *б*) відбувається опускання рівня рідини в капілярі.

На опуклій поверхні молекули можуть легше перейти в пару, ніж на плоскій чи ввігнутій. Тиск пари рідини на опуклій поверхні більший, а на ввігнутій – менший, ніж нормальний тиск пари на плоскій поверхні. Ця залежність виражається рівнянням Томсона:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2M}{RT\rho r}, \quad (4)$$

де  $\frac{\Delta p}{p}$  – відносна зміна тиску насиченої пари порівняно з нормальним;  $M$  – молекулярна маса;  $\rho$  – густина рідини;  $r$  – радіус капіляра чи краплі рідини.

### **Адсорбція. Фізична і хімічна адсорбції. Адсорбційна рівновага**

Вільна поверхнева енергія  $E$  дорівнює добутку поверхневого натягу  $\sigma$  на величину поверхні фаз  $S$  і визначається рівнянням:

$$E = \sigma S, \quad (5)$$

Збільшення поверхні фаз завжди підвищує вільну поверхневу енергію системи.

Згідно з другим законом термодинаміки, будь яка система прагне зменшити свою вільну енергію. Цим прагненням до зменшення вільної поверхневої енергії пояснюється кулеподібна форма краплі рідини, самочинне зливання крапель при їх контакті, підняття рідини в капілярах тощо.

Прагнення до зменшення поверхні, зумовлене надлишком поверхневої енергії, має місце і в твердих тілах. Але поверхня твердих тіл самочинно не зменшується, вона постійна. Тому самочинне зменшення поверхневої енергії може бути лише результатом зниження поверхневого натягу при поглинанні молекул газу чи розчиненої речовини поверхнею твердого тіла.

Поглинання будь-якою речовиною інших речовин називається сорбцією. Якщо процес сорбції йде лише на поверхні, то його називають *адсорбцією*, яка представляє собою збільшення концентрації речовини на

межі фаз. Якщо поглинута речовина дифундує вглибину і розподіляється по об'єму, то це явище називається *абсорбцією*.

Речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція, називається *адсорбентом*, а речовина, яка поглинається – *адсорбатом*. Адсорбцію  $\Gamma$  як правило виражають відношенням адсорбату  $x$ , що припадає на одиницю площі адсорбента  $S$  (в кмоль/м<sup>2</sup>):

$$\Gamma = x/S. \quad (6)$$

Якщо адсорбентом є тверде пористе тіло, загальну поверхню якого визначити неможливо, то адсорбція  $\Gamma$  належить до одиниці маси адсорбента (в кмоль/кг):

$$\Gamma = m/S. \quad (7)$$

Адсорбція може відбуватися на межі фаз: газ – тверде тіло, розчин – тверде тіло, газ – розчин.

Адсорбція поділяється на фізичну і хімічну.

*Фізична адсорбція* виникає за рахунок вандерваальсівських взаємодій, характеризується оборотністю, відсутністю стехіометричних співвідношень, зменшенням адсорбції при підвищенні температури, близькістю ефектів адсорбції до теплот зріджування чи випаровування (10–80 кДж/моль). Приклад: адсорбція благородних газів на вугіллі.

*Хімічна адсорбція* (хемосорбція) здійснюється шляхом хімічної взаємодії, майже необоротна, тепловий ефект близький до енергії утворення хімічних сполук. Оскільки хемосорбція є хімічним процесом, що потребує енергії активації порядку 40–120 кДж/моль, то підвищення температури сприяє хемосорбції на відміну від фізичної адсорбції. Прикладом такої адсорбції є адсорбція кисню на вольфрамі чи сріблі при підвищених температурах.

При хімічній адсорбції молекули адсорбату, пов'язані з адсорбентом міцними хімічними зв'язками, не можуть переміщуватись по поверхні останнього (локалізована адсорбція). При фізичній адсорбції можлива і нелокалізована адсорбція, коли молекули адсорбату можуть переміщатися по поверхні адсорбента, і локалізована адсорбція. З підвищенням температури локалізована фізична адсорбція може переходити в нелокалізовану.

Фізична адсорбція проходить самочинно, і цей процес є динамічним: разом з адсорбцією відбувається зворотний процес – десорбція, яка характеризується видаленням адсорбованих молекул з поверхні адсорбента. Швидкість адсорбції з часом зменшується, а десорбції – зростає. Ці зміни відбуваються доти, доки не настане адсорбційна рівновага:

### *Адсорбція $\Leftrightarrow$ Десорбція.*

Адсорбційна рівновага є гетерогенною хімічною рівновагою. Тому кожному стану газу чи пари з певним тиском і температурою відповідає деяка кількість адсорбованої речовини, яка змінюється зі зміною параметрів, що визначають стан газу.

### **Теорії адсорбції.**

На сьогодні не існує загальної теорії, яка описувала б усі види адсорбції на різних адсорбентах і різних поверхнях розділу фаз. Розглянемо найбільш поширені теорії, які дозволяють на якісному рівні отримати уявлення про адсорбцію.

**Теорія молекулярної адсорбції Ленгмюра.** В основі цієї теорії лежать такі положення.

1. Адсорбція є локалізованою і викликається силами, близькими до хімічних.

2. Адсорбція молекул адсорбату відбувається на активних центрах. Адсорбційні центри – це дефекти кристалічної ґратки, біля яких утворюються особливо інтенсивні силові поля.

3. Кожен активний центр адсорбує лише одну молекулу адсорбтиву, тому на поверхні адсорбенту утворюється тільки мономолекулярний шар адсорбату.

4. Адсорбовані молекули утримуються даним активним центром лише протягом певного проміжку часу. Потім молекули відриваються від активного центра і переходять у газову фазу. Замість цих молекул активні центри можуть адсорбувати нові молекули, які в свою чергу десорбуються, і т. д. Час перебування молекул на активних центрах значно залежить від температури.

5. Сили взаємодії між адсорбованими молекулами не враховуються. Тому час перебування молекули на активному центрі не залежить від того, зайняті молекулами газу сусідні активні центри чи ні.

На основі цих положень було виведене рівняння ізотерми локалізованої адсорбції, придатне для опису адсорбції газів і розчинених речовин:

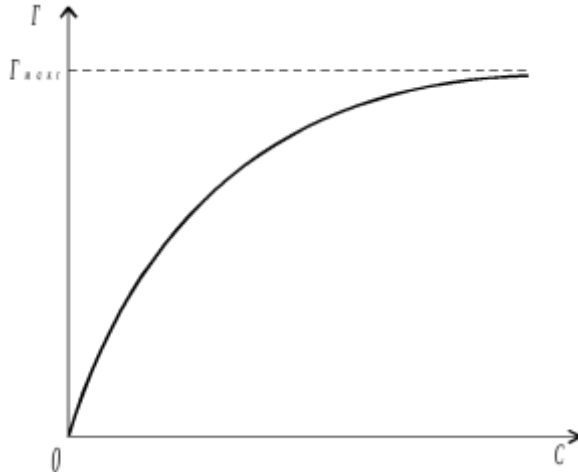
$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{C}{C+a}, \quad (8)$$

де  $\Gamma$  – адсорбція;  $\Gamma_{max}$  – максимальна адсорбція при повному заповненні поверхні;  $C$  – рівноважна концентрація газу або розчиненої речовини;  $a$  – відношення констант швидкостей десорбції і адсорбції або константа десорбційної рівноваги.

При малих концентраціях ( $C \ll a$ ) адсорбція пропорційна концентрації:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{C}{a} = KC, \quad (9)$$

а при великих концентраціях ( $C \gg a$ ) адсорбція прагне до граничного значення  $\Gamma_{max}$  (рис. 4). При адсорбції газів молярна концентрація  $C$  може бути замінена пропорційною їй величиною тиску газу.



**Рис. 4.** Ізотерма адсорбції Ленгмюра

**Рівняння Фрейндліха.** За Г. Фрейндліхом, поверхня більшості адсорбентів неоднорідна, між адсорбованими частинками існує взаємодія, і адсорбція часто не обмежується утворенням мономолекулярного шару. І в цьому випадку рівняння ізотерми ускладнюється. Фрейндліх припустив, що маса адсорбованого газу чи розчиненої речовини, що припадає на одиницю маси адсорбенту, повинна бути пропорційна рівноважному тиску (для газу) чи рівноважній концентрації (для розчину) в певному дробовому степені. Це припущення виражається емпіричним рівнянням:

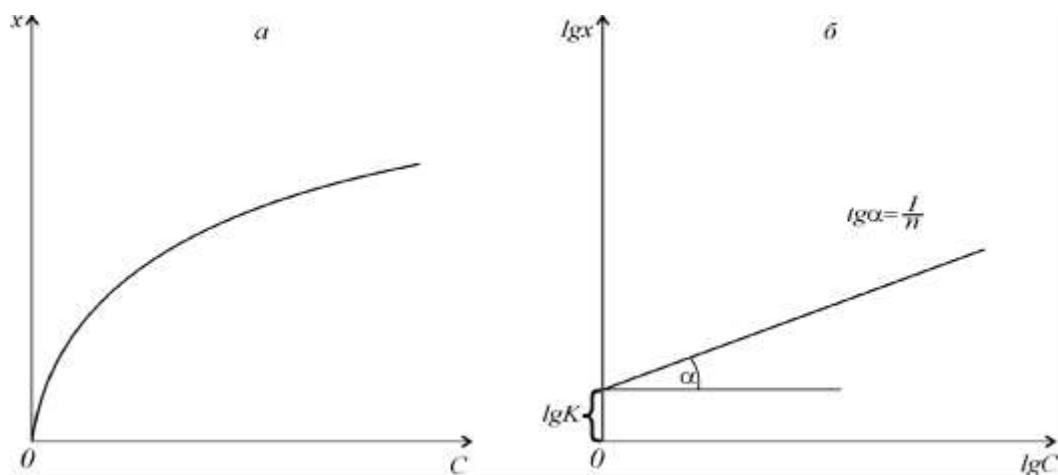
$$x = Kp^{1/n} \text{ або } x = KC^{1/n} \quad (10)$$

де  $x$  – маса адсорбованої речовини, що припадає на 1 г адсорбенту, г;  $p$  – рівноважний тиск;  $C$  – рівноважна концентрація;  $K$  і  $n$  – константи.

В логарифмічній формі:

$$\lg x = \frac{1}{n} \lg C + \lg K. \quad (11)$$



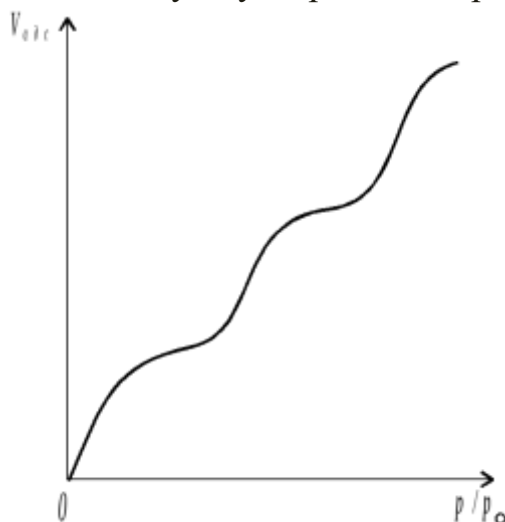


**Рис. 5.** Ізотерми адсорбції Фрейндліха, побудовані в координатах  $x - C$  (а) та  $lgx - lgC$  (б)

Залежність  $lgx$  від  $lgC$  виражається прямою лінією, тангенс нахилу якої дорівнює  $\frac{1}{n}$ , і яка відтинає на осі ординат відрізок довжиною  $lgK$  (рис. 5). Ізотерма адсорбції Фрейндліха відрізняється від ізотерми Ленгмюра відсутністю зони насичення.

Рівняння Фрейндліха збігається з дослідними даними лише для малих і середніх концентрацій, для великих концентрацій воно не справджується.

**Теорія полімолекулярної адсорбції.** Експерименти виявили, що на практиці зустрічаються ізотерми, права частина яких різко піднімається вгору (рис. 6), що свідчить про взаємодію адсорбованих шарів молекул з адсорбатом, коли адсорбовані молекули утворюють шари.



**Рис. 6.** Ізотерма полімолекулярної адсорбції

Для пояснення цього явища й опису так званих S-подібних ізотерм адсорбції М. Полянці запропонував теорію полімолекулярної адсорбції. В основі цієї теорії лежать такі положення.



1. Адсорбція створюється винятково фізичними силами.
2. На поверхні адсорбента немає активних центрів, а адсорбційні сили діють поблизу поверхні адсорбенту, утворюючи неперервне силове поле.
3. Силове поле, що зумовлює адсорбцію, діє на відстані більші, ніж розміри окремих молекул адсорбату, тобто біля поверхні адсорбенту існує так званий адсорбційний об'єм, який заповнюється при адсорбції молекулами адсорбату.
4. Притягання молекули адсорбата поверхнею адсорбенту не залежить від наявності в адсорбційному об'ємі інших молекул, внаслідок чого можлива полімолекулярна адсорбція.
5. Адсорбційні сили не залежать від температури, отже зі зміною температури адсорбційний об'єм не змінюється.

**Узагальнена теорія Брунауера – Еммета – Теллера (БЕТ).** Ця теорія узагальнила уявлення Ленгмюра і Поляні й описала ізотерми різної форми за допомогою одного рівняння. Основні положення цієї теорії такі.

1. На поверхні адсорбенту є певне число рівноцінних в енергетичному відношенні активних центрів.
2. Взаємодія сусідніх адсорбованих молекул у першому й останньому шарах відсутня.
3. Кожна молекула попереднього шару може бути активним центром для адсорбції наступного адсорбційного шару.
4. Припускається, що всі молекули в другому і більш далеких шарах поведуться як молекули рідини.

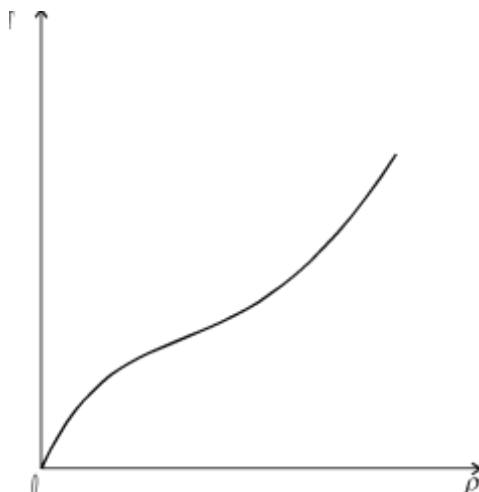
Рівняння БЕТ:

$$\frac{p}{V(p-p_0)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C-1}{V_M C} \frac{p}{p_0}, \quad (12)$$

де  $p_0$  – тиск насиченої пари;  $V$  – об'єм адсорбованого газу при даному тиску газу  $p$ ;  $V_M$  – об'єм адсорбованого газу в моношарі;  $C$  - стала, що характеризує енергію взаємодії сконденсованого адсорбату з поверхнею адсорбента ( $C = e^{\Delta\varepsilon/RT}$ , де  $\Delta\varepsilon$  – чиста теплота адсорбції, котра визначається як різниця між теплотою адсорбції газу в першому шарі і теплотою зрідження газу).

Знаходячи залежність лівої частини рівняння (12) від  $\frac{p}{p_0}$  отримують на графіку пряму лінію, тангенс нахилу кута якої становить  $\frac{C-1}{V_M C}$ , а відрізок на осі ординат  $\frac{1}{V_M C}$ . Звідси можна визначити значення  $V_M$  і  $C$ .

**Капілярна конденсація.** При сорбції пари на пористих твердих адсорбентах можлива капілярна конденсація. Спочатку пара адсорбується на стінках пор (капілярів) адсорбенту, а потім конденсується в рідину. Шари цієї рідини з'єднуються, заповнюючи частково найтонші капіляри рідиною і утворюючи увігнутий меніск. Тиск насиченої пари над увігнутим меніском завжди менший за тиск пари над плоскою поверхнею рідини, тому пара починає конденсуватися над увігнутим меніском і капіляри повністю заповнюються рідиною. Ізотерма сорбції при капілярній конденсації має S-подібну форму (рис. 7). При малих тисках крива є звичайною ізотермою адсорбції, при наближенні до межі адсорбції вона різко піднімається вгору. Ця ділянка відповідає масі сорбованої речовини в результаті капілярної конденсації.



**Рис. 7.** Ізотерма сорбції при капілярній конденсації

### Адсорбція на межі розчин – газ.

#### Поверхнево-активні і поверхнево-неактивні речовини

Вільна поверхнева енергія  $E$  може бути зменшена не лише за рахунок зменшення площі поверхні  $S$ , але і за рахунок пониження поверхневого натягу  $\sigma$ ; відповідно  $E$  може бути збільшена за рахунок зростання  $\sigma$ , що досягається в розчинах зміною їх складу.

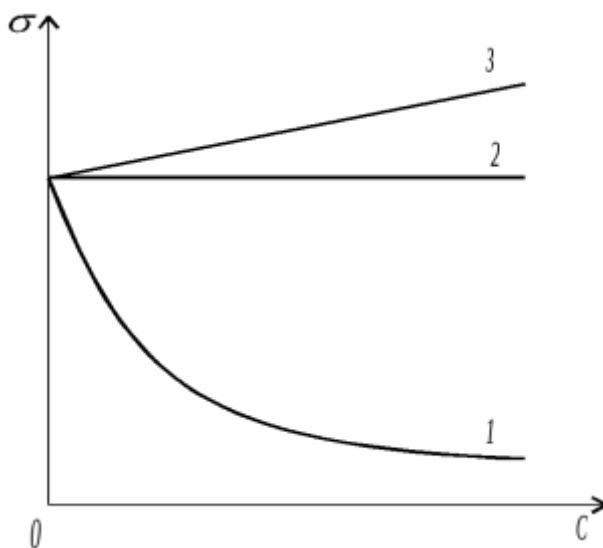
Якщо в розчині міститься речовина, перенесення якої в поверхневий шар вимагає менше енергії, ніж перенесення в поверхневий шар молекул розчинника, то буде відбуватися нагромадження цих молекул у поверхневому шарі, тобто відбуватиметься адсорбція і розчиненої речовини в

поверхневому шарі стане більше, ніж у шарі такої ж товщини всередині розчину. Якщо в розчині міститься речовина, перенесення якої в поверхневий шар вимагає більше енергії, ніж перенесення молекул розчинника, то буде відбуватися зменшення цієї речовини в поверхневому шарі і розчиненої речовини в поверхневому шарі стане менше, ніж у шарі такої ж товщини всередині розчину.

Кількісне відношення між адсорбцією  $\Gamma$  розчиненої речовини (моль/м<sup>2</sup>) і зміною поверхневого натягу  $\sigma$  з концентрацією розчину  $C$  визначається рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}. \quad (13)$$

З рівняння (13) випливає, що напрям процесу – концентрування речовини в поверхневому шарі чи перехід її в об'єм рідкої фази – визначається знаком похідної  $\frac{d\sigma}{dC}$ . При  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$  речовина зосереджується в поверхневому шарі ( $\Gamma > 0$ ), а при  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$  зменшується її кількість в поверхневому шарі ( $\Gamma < 0$ ). Величину  $(\frac{d\sigma}{dC})_{C \rightarrow 0}$  називають поверхневою активністю.



**Рис. 8.** Залежність поверхневого натягу різних речовин від концентрації водних розчинів: 1 – ПАР; 2 – ПНР; 3 – ПІР

На рис. 8 представлені три можливі випадки зміни поверхневого натягу з ростом концентрації. Речовини типу 1 знижують поверхневий натяг розчинника, типу 2 – не впливають на поверхневий натяг, а типу 3 – трохи підвищують його. Речовини, додавання яких до розчинника призводить до зниження поверхневого натягу, називаються поверхнево-активними (ПАР – до них належать органічні сполуки, що містять полярні групи – спирти,

жирні кислоти, аміни, мила). Речовини типу 3 називаються поверхнево-інактивними (ПІР – до них належать неорганічні електроліти: кислоти, луги, солі). Речовини типу 2 зустрічаються дуже рідко і їх називають поверхнево-неактивними (ПНР).

Досліджуючи поверхневий натяг водних розчинів органічних речовин, Траубе встановив правило: в будь-якому гомологічному ряду при малих концентраціях подовження вуглецевого ланцюга на  $\text{CH}_2$  групу збільшує поверхневу активність у 3-3,5 рази.

Дослідження водних розчинів жирних кислот показало, що для них залежність поверхневого натягу від концентрації виражається емпіричним рівнянням Шишковського:

$$\Delta\sigma = b \ln\left(\frac{c}{K} + 1\right), \quad (14)$$

де  $b$  і  $K$  – емпіричні сталі. При цьому значення  $b$  однакове для всього гомологічного ряду, а  $K$  збільшується в 3-3,5 рази для кожного наступного члена ряду згідно з правилом Траубе (інколи його називають правилом Дюкло – Траубе).

## Лабораторна робота №1

### Визначення поверхневого натягу рідини сталагмометричним методом. Парахор

**Мета роботи:** визначення поверхневого натягу сталагмометричним методом та розрахунок парахору для трьох органічних речовин, які пропонує викладач, та встановлення структурних формул досліджуваних речовин.

**Прилади і реактиви:** сталагмометр; гумова груша, пікнометри; аналітична вага; піпетки; дистильована вода; три органічних речовини із вказаними брутто-формулами.

#### Теоретичні відомості.

Поверхневий натяг визначається як робота, яку необхідно виконати, щоб збільшити площу поверхні рідини на  $1 \text{ м}^2$ . З термодинамічної точки зору, поверхневий натяг – це робота або зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу при збільшенні поверхні на одиницю площі:

$$\sigma = \Delta G; \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (15)$$

Поверхневий натяг рідин залежить від температури. Як встановив Д.І.Менделєєв, поверхневий натяг з підвищенням температури зменшується за лінійним законом і дорівнює нулю при критичній температурі. А.І.Бучинський та Сагден встановили, що між поверхневим натягом рідини, густиною рідини  $d_p$  і густиною її пари  $d_n$ , яка перебуває у рівновазі з рідиною при температурі вимірювання, існує залежність:

$$\sigma = c (d_p - d_n)^4, \quad (16)$$

де  $c$  – коефіцієнт пропорційності, який не залежить від температури, а залежить від властивостей речовини. Виходячи з того, що густина речовини при температурах, далеких від критичної, значно більша від густини насиченої пари, останньою можна знехтувати і записати рівняння (16) у вигляді:

$$\sigma = c d_p^4, \quad (17)$$

звідки

$$c = \sigma / d_p^4. \quad (18)$$

Якщо знайти корінь четвертого степеня з обох частин рівняння і домножити на молекулярну масу, то одержана величина  $c^{1/4}M$  є постійною і незалежною від температури. Ця величина називається **парахором**. Розмірність її в СІ –  $\text{Дж}^{1/4} \cdot \text{м}^{5/2}/\text{моль}$ , а в СГСЕ –  $\text{ерг}^{1/4} \cdot \text{см}^{5/2}/\text{моль}$ .

$$P = c^{1/4} \cdot M = \sigma^{1/4} \cdot M / d_p. \quad (19)$$

Парахор є адитивною функцією складу і будови молекул:

$$P = \sum n_i P_{i,am} + \sum m_i P_{i,зв} + \sum l_i P_{i,ц}, \quad (20)$$

де  $P_{i,am}$ ,  $P_{i,зв}$ ,  $P_{i,ц}$  – паракори атомів, кратних зв'язків, циклів;  $n_i$ ,  $m_i$ ,  $l_i$  – кількість атомів, кратних зв'язків, циклів.

$$P = \sigma^{1/4} \cdot M / d_p = V_m \sigma^{1/4}. \quad (21)$$

Отже, паракор дорівнює молярному об'єму рідини, коли поверхневий натяг рівний 1.

Визначення паракорів поряд з іншими методами має значення для встановлення будови молекул органічних речовин. Інкременти паракору для елементів, зв'язків та угруповань приведені у таблиці 2. Порівнюючи значення паракору, розрахованого із цих складових за формулою (20) із значенням, яке одержалось при розрахунку  $P$  за вимірами (19), можна судити про структуру молекули органічної речовини.

Приклад. Загальна формула речовини  $C_6H_{12}$ . Визначити будову (лінійна чи циклічна).

За формулою (18)  $P = 241,5$ . Визначимо  $P$  як суму атомних складових (табл.1.2):

$$P = 6P_C + 12P_H = 6 \cdot 9,0 + 12 \cdot 15,5 = 240,0$$

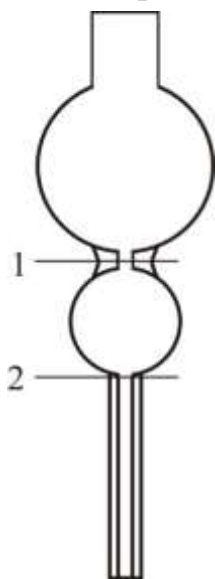
Отже, структурна складова  $P_{зв} + P_{цикл} = 1,5$ . Дане значення наближається до інкременту шестичленного кільця (0,8). Хімічні властивості показують, що речовина – циклогексан.

## Послідовність виконання роботи

1. **Визначення густини досліджуваної речовини.** Попередньо зважений сухий пікнометр заповнити рідиною і витримати при постійній температурі 5 хв. Після цього довести рівень рідини до мітки. При потребі витерти зовні пікнометр фільтрувальним папером, а потім зважити його, заповнивши рідиною. Визначити густину рідини як відношення маси до об'єму. Визначення бажано провести 3 рази з одним і тим же пікнометром і взяти середній результат.

2. **Визначення поверхневого натягу сталагмометричним методом.** Для визначення поверхневого натягу досліджувану рідину засмоктують у сталагмометр (рис.9) вище верхньої мітки 1 і спостерігають за її витіканням. Коли меніск рідини опуститься до мітки 1, починають рахувати краплі.

Підрахунок ведуть до тих пір, поки меніск не дійде до нижньої мітки 2. Таким чином визначають число крапель, утворених при витіканні певного об'єму рідини, обмеженого двома мітками. Об'єм краплі тим більший, а число крапель  $n$  тим менше, чим більший поверхневий натяг рідини  $\sigma$  та менша її густина  $d$ .



За допомогою сталагмометра найчастіше проводять порівняльне визначення поверхневого натягу, тобто визначають  $\sigma_2$  досліджуваної рідини за відомим поверхневим натягом стандартної рідини  $\sigma_1$ . У якості стандартної рідини застосовують, як правило, воду. Значення поверхневого натягу та її густину наведено для води за різних температур в табл. 1.

Рис. 9. Сталагмометр.

Вага однієї краплі пропорційна поверхневому натягу та радіусу капіляра:

$$p = 2\pi r \sigma, \quad (22)$$

де  $r$  – радіус капіляра. З іншого боку, вагу однієї краплі можна розрахувати за формулою:

$$p = V d g / N, \quad (23)$$

де  $d$  – густина,  $g$  – прискорення вільного падіння,  $9,8 \text{ м/с}^2$ . Якщо прирівняти праві частини формул (1.22) та (1.23), то одержимо:

$$V \cdot d \cdot g / N = 2\pi r \sigma \quad (24)$$

Звідси випливає, що для різних об'ємів двох рідин з густинами  $d_1$  і  $d_2$  відповідно, які витікають з одного отвору, справедливе співвідношення:

$$\sigma_1 / \sigma_2 = N_2 d_1 / N_1 d_2 \quad (25)$$

Сталагмометр закріпити у штативі у вертикальному положенні та засмоктати рідину шприцем або гумовою грушею так, щоб вона зупинилась вище верхньої мітки. Коли при витіканні рідини рівень дійде до верхньої мітки, почати рахувати краплі і рахувати доти, доки рівень рідини не дійде до нижньої мітки.

Вимірювання кількості крапель провести 3 рази і записати середній результат. Визначити  $N_1$  – число крапель при витіканні стандартної рідини (води) і число крапель  $N_2$  при витіканні досліджуваної рідини.

Використовуючи формулу (1.25), за відомим значенням поверхневого натягу  $\sigma_1$  та густини  $d_1$  води при температурі вимірювання (табл. 1), числом крапель води  $N_1$ , числом крапель  $N_2$  та густиною  $d_2$  досліджуваної рідини обчислити поверхневий натяг досліджуваної рідини  $\sigma_2$ .

**3. Розрахунок парахору.** Парахори досліджуваних речовин визначають за формулою (21) та за сумою парахорів атомів, зв'язків та циклів (табл. 1.2), що можуть входити до складу досліджуваних речовин, брутто-формулу яких вказує викладач. Співставляючи розраховані за формулою (1.21) та на основі правила адитивностей за формулою (1.22) значення парахору для всіх можливих ізомерів, студент повинен визначити структурні формули досліджуваних органічних речовин. Розмірність парахору подавати в міжнародній системі одиниць СІ та в системі одиниць СГСЕ.

Таблиця 1.

Густина та поверхневий натяг води при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{erg/cm}^2, \cdot 10^3$ $\text{Н/м}$	$d, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{erg/cm}^2, \cdot 10^3$ $\text{Н/м}$	$d, \text{г/см}^3$
12	73,9	0,9996	21	72,6	0,9980
14	73,6	0,9993	22	72,4	0,9978
15	73,5	0,99913	23	72,3	0,9975
16	73,3	0,9990	24	72,1	0,9974
17	73,2	0,9988	25	72,0	0,99707
18	73,0	0,9985	26	71,8	0,9968
19	72,9	0,9984	28	71,5	0,9963
20	72,7	0,9982	30	71,2	0,9957



## Парахори атомів, зв'язків та циклів

Атом, група атомів, зв'язок або цикл	$P_{CI} \cdot 10^7, Дж^{1/4} \cdot м^{5/2}/моль$	$P_{CGSE}, ерг^{1/4} \cdot см^{5/2}/моль$
N	31,11	17,5
H(C)	27,56	15,5
H(O)	17,78	10,0
H(N)	22,22	12,65
O	35,20	19,8
O (в пероксидах)	37,87	21,3
C	16,00	9,0
CH <sub>2</sub>	71,12	40,0
Cl	98,15	55,2
Подвійний зв'язок	33,78	19,0
Потрійний зв'язок	67,56	38,0
П'ятичленний цикл	5,33	3,0
Шестичленний цикл	1,42	0,8

**Контрольні запитання**

1. На чому базується вимірювання поверхневого натягу сталагмометричним методом?
2. Запишіть вираз для парахору. Як відрізняються значення парахору, виражені в одиницях CI та CGSE?
3. Чи залежить парахор від температури досліду? Які величини, що використовуються для розрахунку парахору, повинні бути виміряні при одній і тій самій температурі?
4. Яка формула виражає адитивну властивість парахору?
5. Як впливає кривизна поверхні і природа рідини на її внутрішній тиск? Які причини підняття (опускання) рідини в капілярах?
6. Чим обумовлена сферична форма крапель в умовах невагомості?
7. Поясніть, чому в капілярах пара конденсується при тисках більш низьких, ніж на плоскій поверхні.
8. Що таке крайовий кут змочування? Покажіть зв'язок між величиною цього кута і поверхневим натягом на межі трьох фаз.
9. За яких умов відбувається розтікання однієї речовини по поверхні іншої?
10. Сформулюйте правило Антонова. Що таке міжфазовий поверхневий натяг?

## Лабораторна робота №2

### Дослідження впливу концентрації поверхнево-активних речовин на коефіцієнт поверхневого натягу рідин.

**Мета роботи:** дослідити залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР; побудувати ізотерму поверхневого натягу та ізотерму адсорбції..

**Прилади і матеріали:** сталагмометр; гумова груша, пікнометри; аналітична вага; піпетки; дистильована вода; розчини ПАР різної концентрації.

### Теоретичні відомості

Речовини за їх здатністю адсорбуватися на межі поділу фаз і впливати на поверхневий натяг розчинника  $\sigma$  поділяють на поверхнево-активні, поверхнево-неактивні і поверхнево-інактивні (рис.8).

ПАР адсорбуються, в основному, на поверхні поділу фаз, зменшуючи поверхневий натяг  $\sigma$ . Адсорбція – це процес аномально високої концентрації речовини (адсорбата) з газоподібного чи рідкого середовища на поверхні його поділу з рідиною чи твердим тілом (адсорбентом). Поверхневий натяг ПАР менший поверхневого натягу розчинника. Характерною особливістю молекул ПАР є їх дифільність, тобто вони складаються з полярної групи і неполярного вуглеводневого або ароматичного радикала. Дифільна структура молекул ПАР обумовлює їх високу адсорбційну активність. Полярна група, яка має значний дипольний момент і добре гідратується, зумовлює спорідненість ПАР до води. Гідрофобний вуглеводневий радикал спричинює понижену розчинність цих сполук.

Поверхнево-інактивні речовини концентруються переважно в об'ємі розчинника, тобто для них спостерігається від'ємна адсорбція. Розчинність цих речовин висока, поверхневий натяг  $\sigma$  в них більший від коефіцієнта поверхневого натягу розчинника. До поверхнево-інактивних по відношенню до води належать всі неорганічні електроліти (кислоти, луги, солі). Молекули цих речовин не мають гідрофобної частини і легко розпадаються у воді на іони, які добре гідратуються.

Поверхневий натяг  $\sigma$  рідини залежить від концентрації ПАР. Спочатку  $\sigma$  різко спадає. Це зумовлено тим, що при малих концентраціях ПАР їхні молекули практично повністю зосереджуються в поверхневому шарі і зменшують  $\sigma$ . Поступове заповнення поверхневого шару молекулами ПАР затрудняє їхню дальшу адсорбцію, що призводить до сповільнення

зменшення  $\sigma$ , а при утворенні мономолекулярного шару  $\sigma$  не залежить від зростання концентрації ПАР.

Вивчаючи будову поверхневих плівок, Д. Релей, І.Ленгмюр, Н. К.Адам показали, що розташування адсорбованих молекул ПАР в поверхневому шарі залежить від концентрації. При малих концентраціях молекули ПАР розташовані переважно горизонтально з досить сильною взаємодією полярних і неполярних груп з молекулами води. З ростом концентрації ПАР утворюється більш щільна упаковка молекул, при якій полярні групи повернуті до води, а неполярні вуглеводневі радикали нахилені, при насиченні – розміщені вертикально («частокіл» Ленгмюра).

Адсорбція ПАР на межі фаз "розчин-повітря" може бути описана ізотермою адсорбції Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}, \quad (26)$$

де  $\Gamma$  – гіббсова (надлишкова) адсорбція при рівноважній концентрації ПАР у розчині, рівній  $c$ ;  $\Gamma_{\infty}$  – гранична гіббсова адсорбція;  $K$  – константа адсорбційної рівноваги.

Адсорбцію  $\Gamma$  можна знайти на підставі експериментальної залежності поверхневого натягу  $\sigma$  від рівноважної концентрації  $c$  (ізотерма поверхневого натягу), користуючись рівнянням Гіббса (13).

## Послідовність виконання роботи

**1. Визначення поверхневого натягу сталагмометричним методом.** Дистильовану воду засмоктують у сталагмометр (рис.9) вище верхньої мітки. При витіканні води, коли її меніск опуститься до мітки 1, рахують кількість крапель доти, доки меніск не дійде до нижньої мітки 2. Вимірювання провести 3 рази і взяти середній результат. Аналогічно визначити кількість крапель при витіканні досліджуваних розчинів ПАР різної концентрації.

Густину рідин визначають як відношення маси до об'єму, зважуючи сухий пікнометр і пікнометр з досліджуваною рідиною.

Використовуючи формулу (25), за відомим значенням поверхневого натягу  $\sigma_1$  та густини  $d_1$  води при температурі вимірювання (табл. 1), числом крапель води  $N_1$ , числом крапель  $N_2$  та густиною  $d_2$  досліджуваної рідини обчислити поверхневий натяг досліджуваної рідини  $\sigma_2$ .

$$\sigma_2 = \sigma_1 N_1 d_2 / N_2 d_1 \quad (25a)$$

## 2. Побудова ізоТЕРМИ поверхневого натягу та ізоТЕРМУ адсорбції ПАР.

Побудувати графік залежності поверхневого натягу від концентрації ПАР (ізоТЕРМУ поверхневого натягу) (рис. 10).

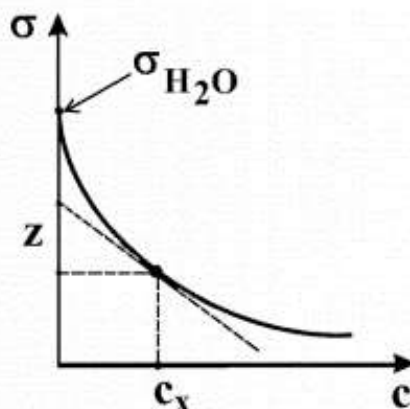


Рис. 10. ІзоТЕРМА поверхневого натягу розчинів ПАР

На отриманій кривій  $\sigma=f(C)$  вибирають довільну точку, що відповідає певній концентрації  $C_x$  і проводять через цю точку дотичну. З графіка визначають величину  $z$  – довжину відрізка, що відсікає на осі ординат горизонтальна пряма, проведена через точку дотику, і дотична до кривої у цій точці дотику. Можна легко показати, що

$$z = -C_x \frac{d\sigma}{dc}. \quad (27)$$

Тоді з урахуванням (13) отримуємо рівняння:

$$\Gamma = \frac{z}{RT}. \quad (28)$$

Обчислюють надлишкову адсорбцію  $\Gamma$  за рівнянням (28). Проводять дотичні у інших довільно вибраних точках на кривій (5-7 точок) і аналогічно обчислюють  $\Gamma$  для різних концентрацій ПАР.

Отримані дані занести до таблиці.

$T_{\text{(досліду)}} = \dots^\circ\text{C}$		$d_1 = \dots \text{ г/см}^3$	$N_1 =$	$\sigma_1 = \dots \text{ Дж/м}^2$	
$C, \text{ моль/м}^3$	$N_2$	$d_2$	$\sigma_2, \text{ Дж/м}^2$	$Z, \text{ Дж/м}^2$	$\Gamma, \text{ моль/м}^2$

Будують ізоТЕРМУ адсорбції ПАР у координатах  $\Gamma=f(C)$  (рис.11)

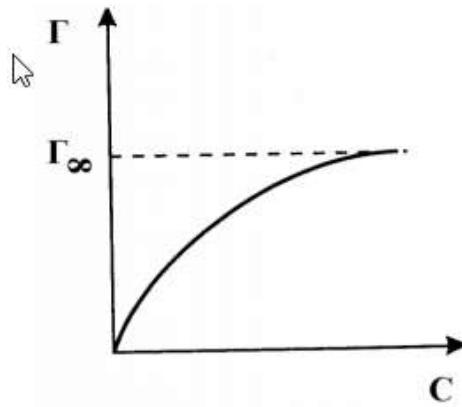


Рис. 11. Ізотерма адсорбції ПАР на межі "розчин-повітря"

### 3. Визначення параметрів ізотерми адсорбції Ленгмюра.

Ізотерму адсорбції Ленгмюра  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}$  (26), можна перетворити у лінійну форму:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} c + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \quad (29)$$

Для кожної точки, у якій визначені величини  $\Gamma$ , обчислюють значення  $\frac{c}{\Gamma}$ . Будується графік у координатах  $(\frac{c}{\Gamma})=f(c)$  (рис. 12). Відповідно до (29) тангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ , а довжина відрізка, що відтинає пряма на осі ординат  $a_0$ , рівна  $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K}$ . Таким чином, знаходять значення граничної адсорбції і константу адсорбційної рівноваги в адсорбційному рівнянні Ленгмюра:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{\text{tg} \alpha}, \quad (1.30) \quad K = \frac{1}{\Gamma_{\infty} a_0}. \quad (31)$$

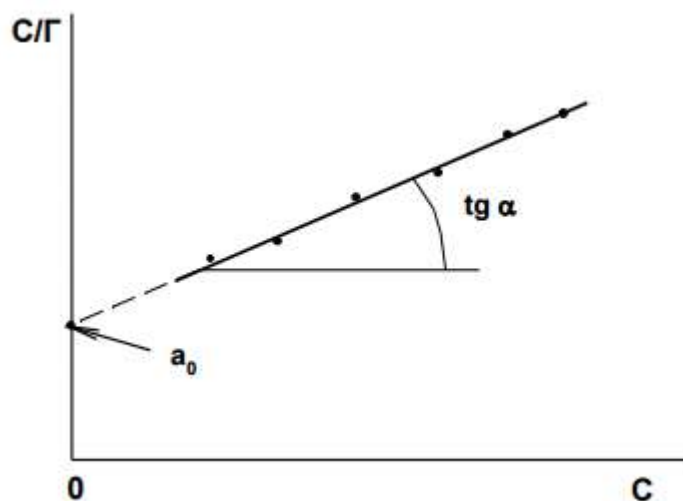


Рис. 12. Ізотерма адсорбції ПАР в лінійній формі

#### 4. Визначення площі, яку займає молекула адсорбату в насиченому адсорбційному шарі і товщини адсорбційного шару.

Площа, яку займає молекула адсорбату в насиченому адсорбційному шарі  $S_0$  і товщину адсорбційного шару  $\delta$ :

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} \quad (31) \quad \delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{d}, \quad (32)$$

де  $\Gamma_{\infty}$  – гранична адсорбція (моль/м<sup>2</sup>);  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро;  $M$  – молярна маса адсорбату (кг/моль);  $d$  – густина адсорбату (кг/м<sup>3</sup>).

#### Контрольні запитання

1. Що таке поверхневий натяг? Від яких чинників і як залежить його величина?
2. Які методи вимірювання поверхневого натягу ви знаєте? В чому їх суть?
3. Що таке адсорбція? Як можна виміряти адсорбцію на підставі експериментальних даних, скориставшись фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса?
4. Сформулюйте основні положення адсорбційної теорії Ленгмюра.
5. Виведіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра та проаналізуйте його.
6. Як графічно визначають константи в ізотермі адсорбції Ленгмюра.
7. Будова молекул ПАР. Що таке поверхнева активність? Як її можна визначити? Як залежить поверхнева активність ПАР від довжини вуглеводневого ланцюга?

## Лабораторна робота №3

### Вивчення адсорбції органічної кислоти на межі розділу тверде тіло-рідина

**Мета роботи:** Вивчити адсорбцію  $\text{CH}_3\text{COOH}$  з водних розчинів на активованому вугіллі, побудувати ізотерму адсорбції, обчислити константи рівняння Ленгмюра.

формул досліджуваних речовин.

**Прилади і реактиви:** активоване вугілля, розчин оцтової кислоти; 0,02 та 0,1 М розчин NaOH конічні колби на 250 мл, гумова груша, аналітична вага; піпетки; бюретка, дистильована вода; фільтрувальний папір, розчин фенолфталеїну.

#### Теоретичні відомості.

Адсорбція – самочинний процес зміни концентрації одного з компонентів гетерогенної системи на поверхні поділу фаз. Сполука, на поверхні якої відбувається адсорбція, називається адсорбентом. Сполука, яка адсорбується, називається адсорбтивом або адсорбатом.

Адсорбція виражається у моль/см<sup>2</sup> (г/г, моль/г). Величина адсорбції залежить від хімічної природи адсорбента і адсорбату, концентрації адсорбату, температури тощо.

Адсорбцію на межі поділу тверде тіло (активоване вугілля) – розчин кислоти вивчають за зміною концентрації оцтової кислоти в процесі адсорбції. Залежність молекулярної рівноважної адсорбції від концентрації адсорбату характеризується ізотермою адсорбції і для достатньо розведених розчинів описується рівнянням Ленгмюра (26)

$$G = G_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (26)$$

де  $G$  – адсорбція (кількість молів кислоти, адсорбованих одним грамом активованого вугілля), моль/см<sup>2</sup>, моль/г;  $G_{\infty}$  - гранична адсорбція (кількість молів кислоти, що покриває один грам поверхні адсорбента щільним мономолекулярним шаром), моль/см<sup>2</sup>, моль/г;  $C$  – рівноважна концентрація адсорбату у розчині, моль/дм<sup>3</sup>;  $K$  – константа адсорбційної рівноваги (стала рівняння Ленгмюра), дм<sup>3</sup>/моль.

Гранична адсорбція і константа адсорбційної рівноваги залежать від природи системи і не залежать від концентрації (тиску) адсорбтиву і температури.

Рівняння Ленгмюра може бути приведено до лінійної форми

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K C}. \quad (33)$$

Використавши останнє, можна визначити графічно  $\Gamma_{\infty}$  і  $K$ .

На величину адсорбції сильно впливає питома поверхня твердого адсорбента.

$$S_{\text{пит.}} = \frac{S}{m}, \quad (34)$$

де  $S_{\text{пит.}}$  – це поверхня 1г адсорбента, м<sup>2</sup>/г;  $S$  – сумарна поверхня даної маси адсорбента, м<sup>2</sup>;  $m$  – маса адсорбента, г.

Питома поверхня ефективного адсорбента становить 400 – 1000 м<sup>2</sup>/г.

### **Послідовність виконання роботи**

Із вихідного розчину оцтової кислоти готують розчини різної концентрації шляхом розбавлення вдвічі. Для цього в 5 сухих колб на 250 мл наливають піпеткою по 50 мл дистильованої води. Потім 50 мл вихідного розчину наливають у першу колбу, добре перемішують, ополіскують піпетку приготованим розчином (кілька разів набирають і випускають) відбирають 50 мл і переносять у наступну колбу, добре перемішують, ополіскують піпетку розчином. Потім беруть 50 мл для приготування наступного розчину і так далі, доки не отримають 6 розчинів, включаючи вихідний.

У колби насипати попередньо зважене на терезах активоване вугілля (1 – 2г), щільно закрити та струшувати через 5 – 6 хвилин протягом 45 – 60 хвилин для встановлення рівноваги між адсорбційним шаром та об'ємом розчину.

Початкову концентрацію розчину кислоти встановити триразовим титруванням 10 мл розчину кислоти 0,1 М розчином NaOH у присутності фенолфталеїну. Після встановлення адсорбційної рівноваги в колбах, вугілля відокремити від розчину фільтруванням, а концентрацію розчинів кислоти після адсорбції визначити вказаним вище способом. Для розчинів з більш низькою концентрацією (починаючи з третьої колби) беруть розчин луку з меншою концентрацією (0,02 М).

Результати титрування занести до таблиці а.



## Експериментальні дані титрування

№ р-ну кислоти	Об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування 10 мл розчину оцтової кислоти після адсорбції, см <sup>3</sup>			
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>сер.</sub>
1				
...				

## Обробка експериментальних даних

За даними таблиці визначити початкову концентрацію (C<sub>o</sub>) розчинів оцтової кислоти та концентрацію їх після встановлення адсорбційної рівноваги (C) за рівнянням

$$C_{к-ти} V_{к-ти} = C_{лугу} V_{лугу} . \quad (35)$$

Визначити адсорбцію кислоти для всіх її концентрацій за рівнянням

$$\Gamma = \frac{(C_o - C)V}{1000 \cdot m}, \quad (36)$$

де  $\Gamma$  – адсорбція кислоти, моль/г; V – об'єм розчину кислоти, з якого відбувається адсорбція (50 см<sup>3</sup>); m – наважка активованого вугілля, г.

Обчислити величини 1/ $\Gamma$  і 1/C. Одержані дані занести в таблицю б.

Таблиця б.

## Розрахункові дані

№ розчину кислоти	C <sub>o</sub> , моль/л	C, моль/л	C <sub>o</sub> -C, моль/л	$\Gamma$ , моль/г	1/ $\Gamma$ , г/моль	1/C, л/моль
1						
...						
8						

Побудувати графік ізотерми адсорбції в координатах  $\Gamma = f(C)$  (рис.13) та графік у координатах  $1/\Gamma = f(1/C)$  (рис.14).

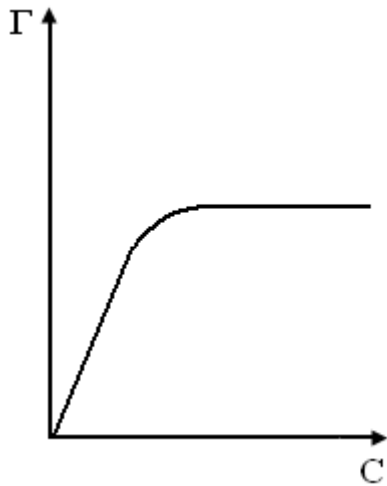


Рис. 13. Ізотерма адсорбції кислоти

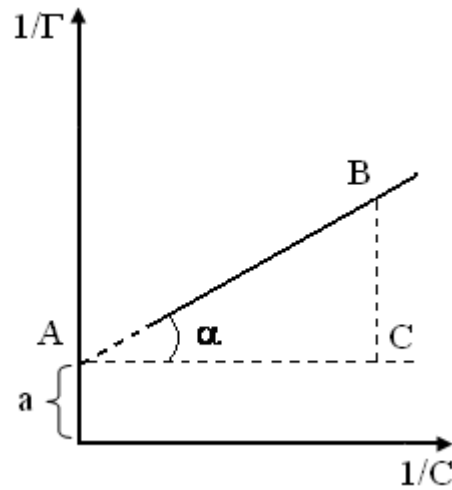


Рис. 14. Залежність  $(1/\Gamma)$  від розведення кислоти  $(1/C)$

З останнього графіка визначити граничну адсорбцію ( $\Gamma_\infty$ ) та сталу адсорбційної рівноваги ( $K$ ) в рівнянні Ленгмюра, скористувавшись наступними рівняннями

$$\frac{1}{\Gamma_\infty} = \alpha, \quad (37) \quad \text{звідки } \Gamma_\infty = \frac{1}{\alpha}; \quad (38)$$

$$\frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K} = \text{tg}\alpha, \quad (39) \quad \text{звідси } K = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot \text{tg}\alpha}; \quad (40) \quad \text{tg}\alpha = \frac{BC}{AC} = \frac{\frac{1}{\Gamma_2} - \frac{1}{\Gamma_1}}{\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1}}. \quad (41)$$

Обчислити питому поверхню адсорбента за рівнянням

$$S_m = \Gamma_\infty N_A S_o, \quad (42)$$

де  $N_A$  - число Авогадро;  $S_o$  - площа, яку займає молекула оцтової кислоти (взяти як таку, що дорівнює  $20,5 \text{ \AA}^2$ ). Результат подати в  $\text{см}^2/\text{г}$ .

### Контрольні запитання

1. Які явища називають сорбцією, адсорбцією, абсорбцією?
2. Яку речовину називають адсорбентом, адсорбатом?.
3. Особливості фізичної та хімічної адсорбції.
4. Наведіть чинники, що впливають на величину адсорбції.
5. Наведіть визначення граничної адсорбції та проаналізуйте вплив чинників на її величину.
6. Наведіть і проаналізуйте рівняння Ленгмюра.
7. Поясніть, як за графіком  $1/\Gamma = f(1/C)$  можна визначити граничну адсорбцію та сталу адсорбційної рівноваги в рівнянні Ленгмюра.
8. Як впливає температура на фізичну адсорбцію? На хімічну адсорбцію?
9. Визначте величину адсорбції азоту на цеоліті при рівноважному тиску 120 Па, якщо гранична адсорбція дорівнює  $4 \cdot 10^{-8}$  кг/кг, а константа адсорбційної рівноваги  $0,2 \text{ Па}^{-1}$ .
10. При тисках 6650; 13300; 26000 Па адсорбція етану на цеоліті при 298К відповідно дорівнює 0,0020; 0,00237 і 0,00253 кмоль/кг. Використовуючи графічний метод, визначте граничну адсорбцію та константу адсорбційної рівноваги в рівнянні Ленгмюра.
11.  $25 \text{ см}^3$  0,3н. розчину оцтової кислоти змішали з 2г активованого вугілля. Після досягнення адсорбційної рівноваги на титрування  $5 \text{ см}^3$  розчину кислоти пішло  $10 \text{ см}^3$  0,05н. розчину NaOH. Визначте величину адсорбції оцтової кислоти на поверхні 1г вугілля.

## Міцелоутворення в розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР)

Поверхнево-активні речовини (ПАР) – хімічні речовини, які знижують поверхневий натяг рідин, полегшуючи розтікання і знижуючи міжфазний натяг на межі двох рідин. Це речовини, молекули або іони яких концентруються (адсорбуються) біля поверхні поділу фаз і знижують поверхневу енергію.

ПАР зазвичай – амфифільні органічні сполуки (містять як гідрофільні, так і гідрофобні групи). Вони розчиняються як у неполярних жирах і органічних розчинах, так і в полярній воді. ПАР сприяють змочуванню тіл водою, впливають на стійкість суспензій, емульсій і пін, мають високу миючу дію. Тому їх використовують як миючі засоби, стабілізатори водяних дисперсій, пластифікатори у виробництві пластмас, будматеріалів тощо.

За типом утворених у розчинах часток поверхнево – активні речовини розподіляють на два класи:

1) іоногенні ПАР (катионактивні ПАР, аніонактивні, амфолітні) - речовини дифільного характеру з несиметричними молекулами, тобто сполуки, що мають гідрофільну “голову” (одну або декілька полярних груп, наприклад,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOMe}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) і гідрофобний “хвіст” (як правило аліфатичний ланцюг, який іноді включає ароматичну групу);

2) неіоногенні ПАР - високомолекулярні речовини, молекули яких побудовані симетрично.

Здатність ПАР до утворення міцел значною мірою залежить від довжини вуглеводневого ланцюга ПАР. Так, ПАР з невеликими ланцюгами (нижчі спирти, кислоти та їх солі) знаходяться в розчині у молекулярно-дисперсному стані за будь-яких концентрацій. Такі ПАР називають істинно розчинними. Вони застосовуються як змочувальні речовини, диспергатори, піноутворювачі. ПАР, здатні утворювати міцели в розчинах, називають колоїдними. Вони мають великі вуглеводневі ланцюги радикалів, від довжини яких залежить концентрація, вище якої виникають міцели (критична концентрація міцелоутворення). Чим довший вуглеводневий ланцюг радикалу, тим нижча розчинність і тим менша ККМ.

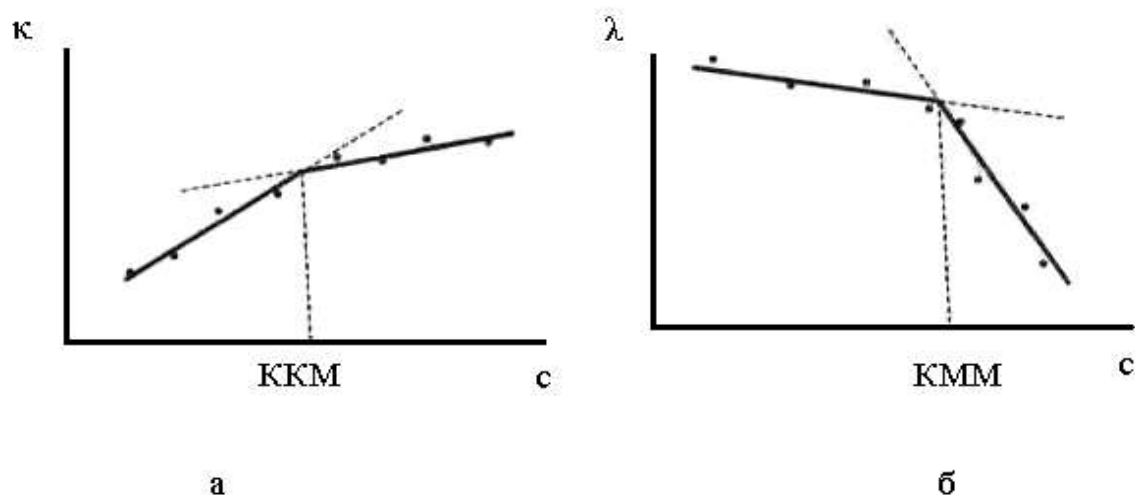
При концентраціях, трохи більших за ККМ, міцели мають сферичну форму. З ростом концентрації виникають більш великі міцели циліндричної, дископодібної, паличкоподібної або пластівчастої форми. Після цього можуть виникати рідинно-кристалічні структури.

Розчини колоїдних ПАР здатні до солюбілізації, тобто в них швидко зростає розчинність речовин, які до того у цьому розчиннику майже не розчинялись. Розчинність збільшується завдяки проникненню молекул розчиненої речовини в середину міцели (явище солюбілізації).

Значення ККМ зменшується також із зменшенням гідратації протионів (якщо ПАР - електроліт).

Існує багато способів визначення ККМ. Усі вони базуються на зміні фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР при утворенні міцел.

Методи визначення ККМ ґрунтуються на різкій зміні фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР при переході від молекулярного розчину до міцелярного. Відомі десятки методів визначення ККМ, і для даної ПАР різні методи при умілому їх застосуванні дають приблизно однакові значення ККМ. Для визначення ККМ іоногенних ПАР можна застосувати кондуктометричний метод, що ґрунтується на вимірюванні концентраційної залежності питомої електричної провідності. При концентрації, яка відповідає ККМ, на графіках залежності спостерігається злам, зумовлений утворенням міцел (рис.15).



**Рис 15.** Залежність питомої (а) та молярної (б) електричної провідності розчину ПАР

ККМ — це мінімальна концентрація розчиненої поверхнево-активної речовини, при якій можна експериментально виявити колоїдно-дисперсну фазу.

На початковій стадії міцелоутворення, при концентраціях поблизу ККМ, міцели звичайно сферичні і колоїдна система практично монодисперсна. При більш високих концентраціях ПАР можливе зростання міцел і зміна їх форми. Кількість мономерів ПАР, пов'язаних в асоціат, називається числом агрегації ( $N_{agr}$ ).

$N_{agr}$  для міцел, що утворюються поблизу ККМ, становить від 20-30 до 100-200, але іноді досягає декількох тисяч.

Розглянемо міцелоутворення в розчині н-додецилсульфат натрію. При концентрації, нижчій за ККМ, н-додецилсульфат натрію існує у вигляді іонів, оскільки ця іоногенна ПАР, що є «колоїдним електролітом», повністю дисоціює. Навколо довгого вуглеводневого радикала відбувається ущільнення ажурної структури води і створюється «льодоподібна» область (рис. 16).

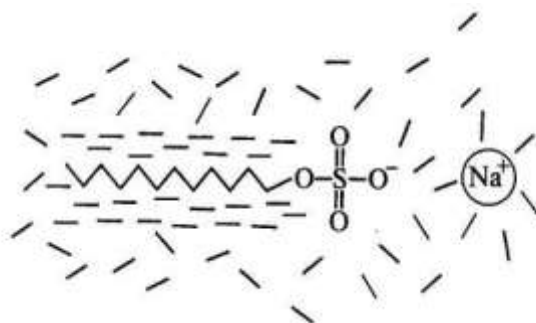
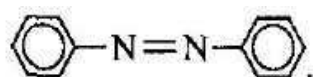


Рис. 16. Мономер н-додецилсульфат натрію у воді: «льодоподібна» область води навколо вуглеводневого радикала

Якщо вуглеводневий радикал досить довгий, то стає можливою асоціація мономерів ПАР у міцели, у яких вуглеводневі радикали «сховані» від води і сольватують один одного. Порції ПАР, що додається, йдуть на утворення нових міцел, а в ряді випадків і на укрупнення вже існуючих.

Важливою властивістю міцелярних розчинів ПАР у воді є їх здатність до сольобілізації (колоїдного розчинення) практично нерозчинних у воді речовин. Сольобілізацією називається самочинне розчинення міцелярною фазою ПАР речовин (твердих, рідких і газоподібних), практично не розчинних при звичайних умовах у дисперсійному середовищі, з утворенням термодинамічно стабільного ізотропного розчину. Так, наприклад, хоч розчинність октану у воді дуже мала (усього 0,0015 %), вона зростає в тисячу разів у 10 %-му розчині олеата натрію. Розчинність багатьох газів, у тому числі  $O_2$  і  $CO_2$ , у міцелярних розчинах ПАР помітно вища, ніж у воді.

Сольобілізація відбувається в тому випадку, коли в розчині є міцели ( $c_{ПАР} > ККМ$ ). Колоїдна ПАР у цьому випадку називається сольобілізатором, а колоїдно-розчинена речовина — сольобілізатом. Міцелярні розчини колоїдних ПАР добре сольобілізують бензол, гептан, мінеральні масла, гас та інші малополярні органічні сполуки і їх суміші, у тому числі маслорозчинні (жиророзчинні) азосполуки, наприклад, барвник судан III або азобензол:



Розчин ПАР при контакті з барвником забарвлюється, коли  $C_{\text{ПАР}}$  перевищує ККМ.

Бензол, толуол, гексан, октан та інші вуглеводневі розчинники сольобілізуються міцелами ПАР досить добре, і «набряклі» міцели завдяки масляній «начинці» вже починають нагадувати емульсії. Проте такі дисперсії, є ліофільними, їх називають мікроемульсіями. Термодинамічна стійкість їх досягається за рахунок великої кількості ПАР; оптимальним є використання суміші ПАР зі спиртами, обмежено розчинними у воді (звичайно з н-бутанолом або н-пентанолом). Розміри сферичних частинок таких мікроемульсій на порядок більші за розміри сферичних міцел ПАР.

Міцели колоїдних ПАР, а також краплі мікроемульсій можуть впливати на перебіг різних хімічних реакцій. Однією з областей застосування колоїдних ПАР є так званий міцелярний каталіз. При цьому важливу роль відіграє відносна дешевизна найчастіше використовуваних ПАР, оскільки у багатьох випадках маса ПАР, необхідна для прискорення різних реакцій, набагато менша, ніж маса необхідного для тієї ж мети органічного розчинника, який дорого коштує (наприклад, диметилсульфоксиду, диметилформаміду або ацетону). Явище міцелярного каталізу обумовлене зміною концентрацій субстрату і реагентів унаслідок зв'язування їх міцелами (концентрування), а також впливом міцел на константи швидкості і рівноваги, унаслідок зміни «мікрооточення» реагентів у порівнянні з водною фазою. Константи швидкості деяких реакцій збільшуються в тисячі разів. Звичайно реакції протікають на поверхні міцел.

Колоїдні ПАР можуть утворювати міцелярні розчини не тільки у воді. У малополярних розчинниках — гексані, циклогексані, октані, інших аліфатичних вуглеводнях, бензолі, толуолі, хлороформі, чотиріхлористому вуглеці — утворюються зворотні, або обернені міцели, у яких вуглеводневі хвости молекул ПАР орієнтовані у бік малополярної фази, а гідрофільні (вони ж — олеофобні, ліпофобні) групи утворюють внутрішню частину міцел, екрановану вуглеводневими радикалами від контакту з неводним середовищем.

Обернені міцели в малополярних розчинниках можуть утворюватися звичайними колоїдними ПАР, розглянутими вище. Важливою властивістю обернених міцел є їх здатність до зворотної сольобілізації, тобто до колоїдного розчинення води. Молекули води локалізуються в гідрофільній частині міцел, що призводить до «набухання» останніх.



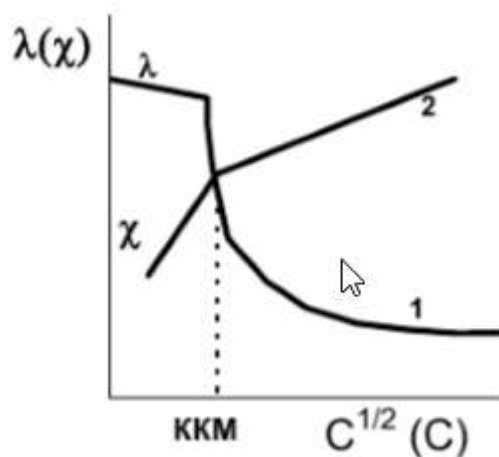
## Лабораторна робота №4. Визначення ККМ в розчинах ПАР кондуктометричним методом

**Мета роботи:** визначити критичну концентрацію міцелоутворення ПАР.

**Прилади і матеріали:** кондуктометр, кондуктометрична комірка, мірні колби на 50 чи 100 мл, піпетки, гумова груша, 0,02 М розчин КСІ, 0,02 М розчин йоногенної ПАР.

### Теоретичні відомості

Кондуктометричне визначення ККМ ґрунтується на вимірюванні концентраційної залежності електропровідності розчинів йоногенних ПАР. В області концентрацій до ККМ залежності питомої та еквівалентної електропровідності від концентрації ПАР відповідають аналогічним залежностям для розчинів середніх за силою електролітів. При концентрації, що відповідає ККМ, на графіках залежності спостерігається злам, обумовлений утворенням сферичних іонних міцел. Рухливості іонних міцел менші рухливості іонів і, крім того, значна частина протиіонів знаходиться в щільному шарі Гельмгольца, що істотно зменшує електропровідність розчину ПАР. Тому при збільшенні концентрації ПАР більше ККМ, еквівалентна електропровідність більш різко зменшується, а зростання питомої електропровідності значно послаблюється. По зміні питомої електропровідності можна також визначити ККМ. На кривій залежності еквівалентної електропровідності ( $\lambda$ ) водних розчинів ПАР від  $C^{1/2}$  чітко фіксуються три області (рис.16).



**Рис. 16.** Криві залежності еквівалентної ( $\lambda$ ) і питомої електропровідності ( $\chi$ ) від концентрації розчину ПАР: 1 -  $\lambda = f(C^{1/2})$ ; 2 -  $\chi = f(C)$ .

Різкий злам в падаючій лінії кривої 1 викликаний тим, при цій концентрації (порядку декількох мілімолей на літр) починається формування іонних міцел, що супроводжується утворенням хмар з протиіонів, пов'язаних



з міцелами. Рухливість поверхнево-активних іонів, загальне число провідних частинок і заряд в системі при цьому зменшуються і еквівалентна електропровідність знижується при зростанні концентрації легше, ніж до ККМ. Подальше зростання електропровідності після мінімуму цієї кривої (1) пояснюється звільненням частини противоіонів в результаті перекривання іонних атмосфер при зближенні мицелл із збільшенням їх розмірів із зростанням концентрації ПАР. Таким чином, графічна обробка результатів вимірювань дозволяє визначити, по-перше, ККМ - концентрацію, що відповідає початку утворення міцел (при цьому точка зламу особливо різко виражена на графіку залежності  $\chi$  від  $C$  (рис.16, крива 2); по-друге ККМ<sub>2</sub> - концентрацію, при якій відбувається перекривання подвійних електричних шарів міцел при збереженні їх сферичної форми.

Для цього будується графік  $\lg\chi = f(\lg C)$  (рис. 17).

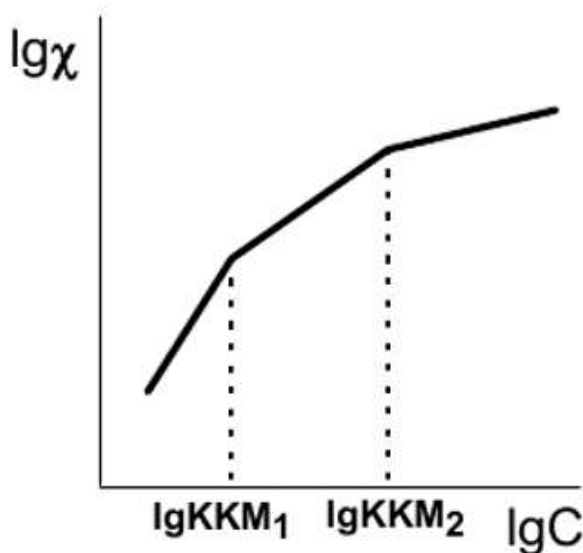


Рис. 17. Графічне визначення ККМ1 і ККМ2.

### Послідовність виконання роботи

Опір стовпчика рідини зв'язаний із довжиною і площею поперечного перетину співвідношенням:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (43)$$

де  $l$  — довжина стовпчика рідини між електродами;  $S$  — площа електродів.

Враховуючи, що величина  $1/\rho$  є питомою електричною провідністю  $\chi$ , отримуємо

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S} = \frac{\beta}{\kappa}, \quad \chi = \frac{\beta}{R}, \quad (44)$$

де  $\beta = l/S$  — постійна вимірювальної комірки.

Постійну комірки  $\beta$ , знаходять із вимірювань опору розчинів КСІ з відомим значенням питомої електричної провідності. У табл. 3 наведено значення питомої електричної провідності к розчинів КСІ при 298 К.

Таблиця 3

Питома електрична провідність ( $\chi$ ) водних розчинів КСІ при 298 К

С, моль/л	$\chi \cdot 10^2$ , См/м	С, моль/л	$\chi \cdot 10^2$ , См/м
0,5	0,05940	0,02	0,002767
0,2	0,02482	0,01	0,001413
0,1	0,01208	0,005	0,0007177
0,05	0,006668	0,001	0,0001469

1. Виміряти опір 0,02 М. розчину КСІ.
2. З вихідного розчину ПАР шляхом послідовного розведення вдвічі готують 10 розчинів. Оскільки розчини ПАР здатні до гідролізу, то їх готують безпосередньо перед вимірюванням.
3. Виміряти опір цих розчинів (дивись інструкцію до приладу), отримані результати занести до таблиці.

№ р-ну	С, моль/л	$C^{1/2}$	$\lg C$	R, Ом	$\chi$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\lg \chi$	$\lambda$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup> /Г-екв

4. За значеннями R розчинів ПАР розрахувати питому та еквівалентну електропровідність кожного розчину, користуючись значеннями R та  $\chi$  стандартного розчину КСІ:

$$\chi = \frac{R(KCl) \cdot \chi(KCl)}{R} \quad (45)$$

$$\lambda = \chi / C. \quad (46)$$

5. Побудувати графіки залежності  $\chi$  від C,  $\lambda$  від  $C^{1/2}$  і  $\lg \chi$  від  $\lg C$ . За зломом кривих визначають ККМ<sub>1</sub> и ККМ<sub>2</sub>.

### Контрольні запитання

1. Як класифікують ПАР.
2. Що являє собою міцела ПАР?
3. Що таке ККМ? На чому ґрунтуються методи визначення ККМ?
4. Які умови перебігу процесу міцелоутворення?
5. Чому після міцелоутворення поверхневий натяг, осмотичний тиск та опір практично не змінюються, а каламутність швидко зростає?
6. Які фактори впливають на ККМ?
7. Від яких чинників залежить форма міцел у розчинах колоїдних ПАР?
8. Що таке солюбілізація?. Чим зумовлене це явище? Де і як його використовують?
9. За даними таблиці обчислити ККМ та число агрегації міцели олеату калію за даними осмотичного методу (на осі абсцис краще відкладати  $\sqrt{C}$ ).

$C \cdot 10^2, \text{ кмоль/м}^3$	1,6	6,4	14,4	25,6	40
Осмотичний коефіцієнт ( $f_0$ )	0,9	0,26	0,18	0,13	0,10

## **Дисперсні системи. Колоїдні розчини.**

Дисперсні системи – системи, що складаються з множини малих частинок, розподілених в рідкому, твердому або газопо-дібному середовищі. До дисперсних систем належать також капілярно-пористі матеріали (грунти, гірські породи, спресовані порошки, поглиначі, каталізатори і т.п.). Поняття “дисперсний” походить від лат. *dispersus* – роздрібнений, розсіяний.

Гетерогенність дисперсних систем проявляється в тому, що вони складаються з двох (або більше) фаз: дисперсної фази і дисперсійного середовища. Дисперсна фаза – це подрібнена фаза. Вона складається з частинок нерозчинної тонко подрібненої речовини, розподілених по всьому об’єму дисперсійного середовища.

Поняття “дисперсна система” значно ширше, ніж поняття “колоїдна система”. Власне до колоїдних систем відносять дисперсні системи з найвищим ступенем подрібненості речовини дисперсної фази. Однак колоїдна хімія вивчає дисперсні системи і з крупнішими частинками (емульсії, суспензії, аерозолі, порошки і т.д.).

Виділення систем із певним розміром частинок в особливий клас колоїдних систем не є суто формальним. Висока дисперсність надає речовинам нові якісні ознаки: підвищену реакційну здатність і розчинність, інтенсивність забарвлення, світлорозсіювання тощо. Різка зміна властивостей речовини з підвищенням дисперсності пов’язана зі швидким збільшенням сумарної поверхні розділу між частинками і середовищем. Велика поверхня розділу створює в колоїдних системах великий запас поверхневої енергії Гіббса, який робить колоїдні системи термодинамічно нестійкими, надзвичайно реакційно здатними. У цих системах легко протікають самочинні процеси, які призводять до зниження запасу поверхневої енергії: адсорбція, коагуляція (злипання дисперсних частинок), утворення макроструктур і т.п. Таким чином дві найважливіші риси будь-якої дисперсної системи – гетерогенність і висока дисперсність – повністю визначають властивості й поведінку цих систем.

### **Класифікація дисперсних систем**

Дисперсні системи класифікують за розміром частинок, за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища, за характером взаємодії частинок дисперсійної фази між собою і з середовищем.

#### **Класифікація за розміром частинок (дисперсністю)**

Дисперсність  $D$  є основна характеристика дисперсної системи і міра подрібненості речовини. Математично дисперсність системи визначають як величину, обернену до розміру частинки:

$$D = 1/a, \quad (47)$$

де  $a$  – розмір частинки,  $m^{-1}$  (діаметр або довжина ребра). Інша характеристика ступеня подрібненості – величина питомої поверхні

$$S_{num} = S/V \quad (48) \quad \text{або} \quad S_{num} = S/m. \quad (49)$$

Розмірність питомої поверхні –  $m^{-1}$  або  $m^2/kg$  відповідно. Між питомою поверхнею, що має розмірність  $m^{-1}$  та дисперсністю існує прямо пропорційна залежність

$$S_{num} = K \cdot D, \quad (50)$$

де  $K$  – коефіцієнт пропорційності.

За дисперсністю системи поділяються на:

- 1) грубодисперсні (грубі зависі, суспензії, емульсії, порошки) з радіусом частинок  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  м;
- 2) колоїдно-дисперсні (золі) з розміром частинок від  $10^{-7}$  до  $10^{-9}$  м;
- 3) молекулярні та іонні розчини з розміром частинок менше  $10^{-9}$  м.

Колоїдні системи за розміром частинок займають проміжне положення між грубодисперсними і молекулярними системами.

### **Властивості дисперсних систем різних типів**

Грубодисперсні – непрозорі, відбивають світло; частинки не проходять через паперовий фільтр; затримуються ультрафільтрами (целофан, пергамент); гетерогенні; нестійкі кінетично і термодинамічно; старіють з часом; видимі в оптичний мікроскоп.

Колоїдні (ультрамікрогетерогенні) системи – прозорі опалесценціюючі, розсіюють світло, дають конус Тіндаля; проходять через паперовий фільтр; затримуються ультрафільтрами; гетерогенні; відносно стійкі кінетично; старіють у часі; частинки видно в електронний мікроскоп, в ультрамікроскоп.

Молекулярні і іонні (істинні) розчини – прозорі неопалесцеючі, конус Тіндаля не спостерігається; частинки проходять через паперовий фільтр і ультрафільтри; гомогенні; стійкі кінетично і термодинамічно; не старіють; не видно в сучасні мікроскопи.

Високодисперсні колоїдні розчини типу Т/Р називаються золями. Золі, в яких дисперсійне середовище вода, – гідрозолі, в яких органічна рідина, – органозолі

## Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом фаз

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Умовне позначення системи	Приклади дисперсних систем
Рідина	Газ	Р/Г	Туман, хмари, аерозолі рідких ліків
Тверде тіло	Газ	Т/Г	Дим, пил, порошки, аерозолі твердих речовин
Газ	Рідина	Г/Р	Піни, газові емульсії
Рідина	Рідина	Р/Р	Емульсії (молоко)
Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Суспензії, колоїдні розчини
Газ	Тверде тіло	Г/Т	Тверді піни, хліб, пемза, силікагель
Рідина	Тверде тіло	Р/Т	Капілярні системи, гелі
Тверде тіло	Тверде тіло	Т/Т	Кольорове скло, мінерали, сплави

### Класифікація за відсутністю або наявністю взаємодії між частинками дисперсної фази

За кінетичними властивостями дисперсної фази всі дисперсні системи можна поділити на два класи: вільнодисперсні, в яких частинки дисперсної фази не зв'язані між собою і можуть вільно переміщатися (ліозолі, аерозолі, суспензії, емульсії), і зв'язнодисперсні, в яких одна з фаз структурно закріплена і не може переміщуватися вільно. До цього класу відносять гелі і студні, піни, капілярно-пористі тіла (діафрагми), тверді розчини і ін.

### Класифікація за ступенем взаємодії дисперсної фази з дисперсійним середовищем

Для характеристики взаємодії між речовиною дисперсної фази і рідкого дисперсійного середовища служать поняття “ліофільність” і “ліофобність”. Під взаємодією фаз дисперсних систем розуміють процеси сольватації (гідратації), тобто утворення сольватних (гідратних) оболонок з молекул дисперсійного середовища навколо частинок дисперсної фази. Системи, в яких сильно виражена взаємодія частинок дисперсної фази з розчинником називаються ліофільними (відносно води – гідрофільними).

Якщо частинки дисперсної фази складаються з речовини, яка слабо взаємодіє із середовищем, системи є ліофобними (відносно води – гідрофобними). Термін “ліофільний” походить від гр. *luo* – розчиняю і *philia* – любов. Ліофобний – не мають розчинятися.

Ліофільні дисперсні системи, які добре сольватуються, утворюються шляхом самовільного диспергування. Такі системи термодинамічно стійкі завдяки тому, що утворення об’ємних сольватних оболонок навколо частинок дисперсної фази перешкоджає зростанню енергії Гіббса  $\Delta G$ . Приклади таких систем – дисперсії деяких глин і поверхнево-активних речовин (ПАР), розчини високомолекулярних сполук.

У гідрофобних золів частинки складаються з важкорозчинних сполук, відсутня або слабо виражена спорідненість дисперсної фази до розчинника. Такі частинки погано сольватовані. До цього типу систем відносять типові колоїдні розчини – золі металів (золота, срібла і ін.), аргентум галогенідів; арсен сульфідів і т. п. Гідрофобні золі є основним класом колоїдних розчинів, в яких яскраво виражені гетерогенність і висока дисперсність.

## Лабораторна робота №5

### Визначення розміру частинок та фракційного складу дисперсної системи методом седиментаційного аналізу

**Мета роботи:** Вивчити кінетику седиментації полідисперсної системи методом безперервного зважування осаду, визначити розміри частинок та фракційний склад дисперсної фази суспензії.

**Прилади і матеріали:** седиментаційні ваги; чашка для збору і зважування осаду, циліндр для суспензії з діаметром, у 2–3 рази більшим від діаметра чашки; мішалка; секундомір; термометр; порошки MgO чи CaCO<sub>3</sub>; лінійка з міліметровими поділками.

### Теоретичні відомості

Суспензії – це системи, що складаються з твердої дисперсної фази та рідкого дисперсійного середовища. Розміри частинок у суспензії становлять 10<sup>-5</sup>–10<sup>-7</sup> м, а іноді навіть досягають десятих долей міліметра. Це середньо-, та грубодисперсні системи. Вони седиментаційно нестійкі; молекулярно-кінетичні властивості у них виявляються слабо.

Дисперсність систем характеризують розміром частинок дисперсної фази. Оскільки розміри частинок неоднакові, то для повного уявлення про дисперсність необхідно мати криву розподілу дисперсної фази за розмірами частинок, яку будують за даними дисперсійного аналізу. Аналіз здійснюють седиментаційним методом.

Суть седиментаційного методу аналізу суспензій полягає у вивченні зміни маси осаду, що накопичується на чашці ваг при осіданні частинок дисперсної фази під дією сили тяжіння.

Швидкість осідання  $v$  залежить від різниці густин частинок дисперсної фази  $\rho$  і дисперсійного середовища  $\rho_0$ , в'язкості середовища  $\eta$  і радіуса частинок  $r$ :

$$r = k\sqrt{v}, \quad (51)$$

$$k = \sqrt{\frac{9\eta}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}}, \quad (52)$$

$$v = \frac{h}{t}, \quad (53)$$

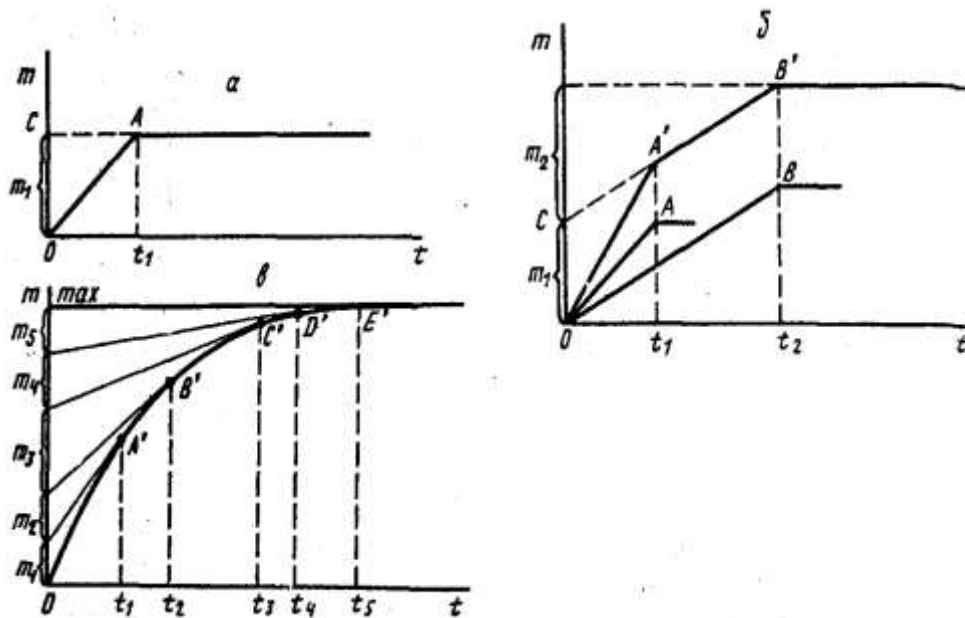
де  $g$  – прискорення сили тяжіння, рівне 9,81 м/с<sup>2</sup>;  $h$  – відстань, яку частинка проходить за час  $t$ .

На рис. 18 показана залежність маси осаду  $m$  від часу осідання  $t$  для різних систем. Для монодисперсної системи (рис. 18, а) маса осаду прямо



пропорційна часу осідання. У точці  $A$  осідання всіх частинок закінчилася, далі маса осаду не змінюється. Час  $t_1$ , що відповідає точці  $A$ , є часом проходження частинками шляху  $h$  від поверхні суспензії до чашечки (рис. 19). За величинами  $h$  і  $t_1$  розраховують  $v$  за рівнянням (53), а потім  $r_1$  за (51).

Нехай дисперсна система складається з двох монодисперсних систем. Процес осадження кожної фракції представлений прямими  $OA$  і  $OB$  (рис. 18, б). Сумарну криву осадження отримують графічним додаванням ординат прямих  $OA$  і  $OB$ . Сумарна крива має злами в точках  $A'$  і  $B'$ . Абсциса точки  $A$  відповідає часу осідання більших частинок  $t_1$ , а час  $t_2$  відповідає осіданню дрібніших частинок. Відрізок  $OC$ , що відтинається на осі ординат продовженням прямої  $A'B'$ , відповідає масі важчої фракції  $m_1$ ; відрізок  $m_2$  відповідає масі легшої фракції.



**Рис. 18.** Залежність маси осаду суспензій від часу для монодисперсної (а), бідисперсної (б) і полідисперсної (в) систем

Графік седиментації полідисперсної системи (рис. 18, в) – це плавна крива з безмежно великою кількістю зламів. Для кількісного аналізу полідисперсної системи вісь абсцис графіка седиментації розбивають на частини, що відповідають часу осадження різних фракцій. Чим більше число фракцій буде обрано для дослідження, тим точнішою буде отримана крива розподілу полідисперсної системи. З точок кривої  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ,  $O'$  і  $E'$ , що відповідають моментам повного осадження фракцій, проводять дотичні до кривої до їхнього перетину з віссю ординат (рис. 18, в). Отримані відрізки ординат показують маси певних фракцій. Наприклад, фракція, радіус частинок якої може бути розрахований за часом її повного осадження  $t_1$ , має

масу  $m_1$  і т. д. Визначивши маси окремих фракцій, а також масу осаду на чашці після повного осадження суспензії  $m_{\text{макс}}$ , розраховують процентний вміст окремих фракцій:

$$Q_i = \frac{m_i}{m_{\text{макс}}} , \quad (54)$$

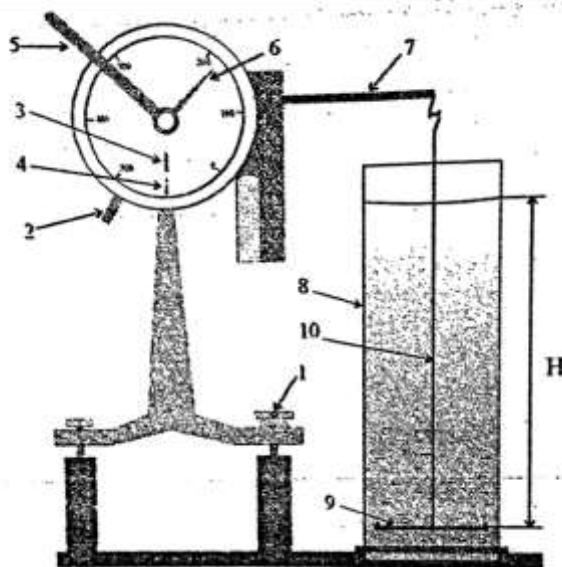
де  $Q_i$  – вміст фракції, %;  $m_i$  – маса фракції, мг,  $m_{\text{макс}}$  – загальна маса осаду на чашці після повного осадження частинок суспензії, мг.

Величину  $Q_i$  зручніше розраховувати, якщо замість значень мас  $m_i$  і  $m_{\text{макс}}$  у формулу (48) підставити пропорційні їм довжини відрізків ординати в міліметрах.

При побудові кривої седиментації полідисперсної системи рекомендується масштаб: вісь ординат – у 1 см 10 мг; вісь абсцис – у 1 см 60 с.

### Послідовність виконання роботи

У скляний циліндр наливають воду і в неї занурюють тарілочку, яка прикріплена до торсійних терезів. Необхідно стежити, щоб тарілочка знаходилась на рівній відстані від стінок циліндра. Зважують саму тарілочку у воді.



**Рис. 19.** Схема пристрою для седиментаційного аналізу суспензій:  
торсійні ваги: 1 – рівень; 2 – аретир; 3 – позначка шкали; 4 – показник рівноваги;  
5 – важіль; 6 – стрілка; 7 – коромисло;  
8 – скляний циліндр; 9 – тарілочка; 10 – скляна нитка.

Для цього на заздалегідь встановлених горизонтально за допомогою рівня 1 терезах (рис. 19) переводять аретир 2 у положення відчинено. Переміщенням важеля 5 суміщають показчик 4 із рискою 3 на шкалі терезів. Стрілка 6 вказує на масу в міліграмах. Позначають рівень води у циліндрі та його положення на підставці, виймають тарілочку та виливають воду.

Готують суспензію. Для цього 1 - 2,5 г запропонованого викладачем порошку поміщають у порцелянову ступку, зволожують та розтирають протягом 5 хв. Одержану пасту кількісно переносять у колбу на 250 мл, додають 200 мл води та енергійно струшують кілька хвилин. Одержану суспензію вливають у мірний циліндр седиментометра, що встановлений на раніш позначене місце, до поміченого рівня і ретельно перемішують мішалкою. Швидко занурюють тарілочку в суспензію, прикріплюють її до торсійних ваг і відразу вмикають секундомір. Відразу проводять перше зважування. Необхідно це перше зважування зробити якомога швидше, щоб помітити осідання найбільших частинок, які присутні в системі. Далі зважування проводять через інтервали часу, які спочатку рівні 15-30 с, а потім збільшуються залежно від зменшення швидкості накопичення осаду.

Вимірювання продовжують до того часу поки вся суспензія не проясниться або показання ваг не будуть змінюватись протягом 10 хв.

Після закінчення вимірювань тарілочку виймають, змивають з неї осад і у суспензію вводять визначений викладачем розчин електроліту, перемішують і проводять усі виміри, як описано вище. Одержані результати записують у табл. 1.

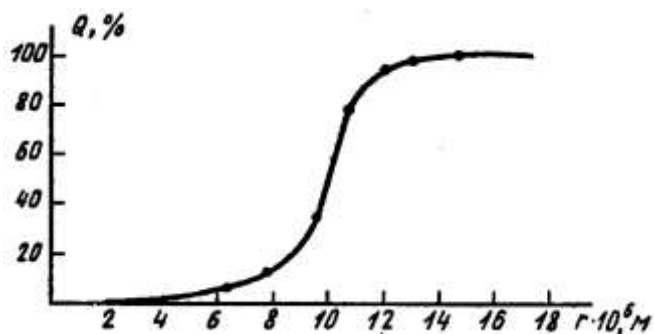
### **Обробка результатів експерименту**

Будують графік залежності маси осаду від часу (див. рис. 18, в). За рівняннями (51) – (53) знаходять  $r$  частинок для кожної фракції, за рівнянням (54) процентний вміст фракції ( $Q_i$ ); число точок, з яких потрібно проводити дотичні до кривої, та інтервал між точками, задаються варіантою.

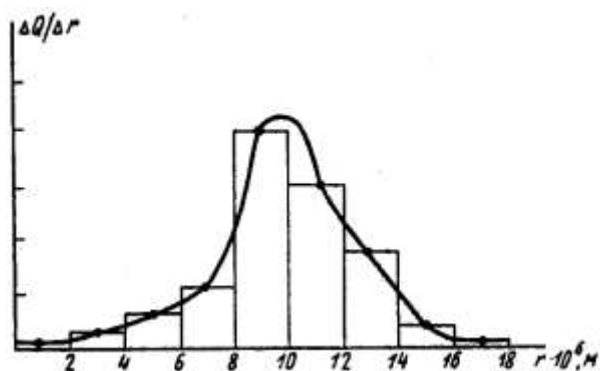
Будують інтегральну криву розподілу частинок (рис. 20), відкладаючи на осі ординат  $Q_i$  всіх фракцій з розміром частинок  $r_1, r_2$  і т.д. до  $r_{\text{макс}}$ . Наприклад, якщо  $r_1=6,2 \cdot 10^{-6}$  м, а  $Q_1=7\%$ , то по осі ординат відкладають 7%, по осі абсцис –  $6,2 \cdot 10^{-6}$  м. Якщо  $r_2=7,8 \cdot 10^{-6}$  а  $Q_2=5\%$ , то по осі ординат відкладають  $7+5=12\%$ , а по осі абсцис –  $7,8 \cdot 10^{-6}$  м і т. д.

На основі інтегральної кривої будують диференціальну криву розподілу частинок за розмірами. Для цього обчислюють величини приросту процентного вмісту частинок  $\Delta Q$  через рівні інтервали радіусів (в даному випадку через  $2 \cdot 10^{-6}$  м). Потім обчислюють величини  $\Delta Q/\Delta r$  і відкладають їх в залежності від радіусу частинок у вигляді прямокутників (рис. 21). Основа

прямокутника дорівнює  $\Delta r$ , а його висота –  $\Delta Q/\Delta r$ . Плавною кривою сполучають середини прямокутників і отримують криву розподілу частинок за розмірами. Максимум на кривій розподілу відповідає радіусу частинок, процентний вміст яких в даній системі є найбільшим.



**Рис. 20.** Інтегральна крива розподілу частинок за радіусами



**Рис. 21.** Диференціальна крива розподілу частинок за радіусами

У звіті вказати температуру дослід (К); густину дисперсійного середовища ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ); в'язкість дисперсійного середовища ( $\text{Па} \cdot \text{с}$ ); густину дисперсної фази ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ); віддаль від поверхні суспензії до дна чашки (м); масу порожньої тарілки в дисперсійному середовищі (мг); результати дослідів і розрахунки у вигляді таблиць.

Таблиця а

Маса пустої тарілочки, $m = \dots$ мг					
Суспензія .... у воді			Суспензія ... в ... М розчині електроліту...		
$\tau, c$	Маса тарілочки з часточками, що осіли $P + m, \text{мг}$	Маса частинок що, осіли $P, \text{мг}$	$\tau, c$	Маса тарілочки з часточками, що осіли $P + m, \text{мг}$	Маса частинок що, осіли, $P, \text{мг}$
$\tau_1$			$\tau_1$		
...			...		
$\tau_{k-1}$			$\tau_{k-1}$		
$\tau_k$			$\tau_k$		

Таблиця б

$T_{\text{(досліду)}} = \dots \text{ } ^\circ\text{C}; \eta_{\text{(води)}} = \dots \text{Па}\cdot\text{с};$ $\rho_{\text{(дисперсної фази)}} = \dots \text{кг/м}^3; \rho_{0\text{(дисперсійного середовища)}} = \dots \text{кг/м}^3;$ $g = 9,8 \text{ м/с}^2; H_{\text{(осідання)}} = \dots \text{м}; K = 9\eta H/2 (\rho - \rho_0)g = \dots \text{ м}^2\cdot\text{с}.$									
Суспензія .... у воді					Суспензія ... в ... М розчині електроліту...				
Час осідання $\tau, c$	Радіус частинок, мкм	Інтервал радіусів частинок фракції, мкм	Довжина ординати між дотичними, мм	Вміст фракції в системі, %	Час осідання $\tau, c$	Радіус частинок, мкм	Інтервал радіусів частинок фракції, мкм	Довжина ординати між дотичними, мм	Вміст фракції в системі, %
...			...			...			...

Суспензія ... у воді				Суспензія ... в ... М розчині електроліту...			
Радіус частинок, мкм	Сумарний процентний вміст фракції, %	Приріст вмісту фракції, $\Delta Q$	$\Delta Q/\Delta r$	Радіус частинок, мкм	Сумарний процентний вміст фракції, %	Приріст вмісту фракції, $\Delta Q$	$\Delta Q/\Delta r$

### Контрольні запитання

1. Дайте визначення суспензії. Наведіть приклади.
2. Седиментаційно – дифузійна рівновага. Основні рівняння.
3. В чому суть седиментаційного аналізу? Основне рівняння седиментаційного аналізу.
4. Що таке дисперсність і як вона визначається?
5. Що таке полідисперсна і монодисперсна суспензії?
6. Седиментаційна крива для монодисперсної та бідисперсної системи.
7. Седиментаційна крива для полідисперсної системи.
8. Що таке питома поверхня? Наведіть формули для розрахунку питомої поверхні.
9. Поясніть принцип побудови диференціальної кривої розподілу частинок за радіусами.
10. Поясніть принцип побудови інтегральної кривої розподілу частинок за радіусами.
11. Обчислити і порівняти швидкості осідання в повітрі частинок аерозолію алюміній хлориду радіусом  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$  м; густина дисперсної фази  $\rho = 1500 \text{ кг/м}^3$ , густиною повітря можна знехтувати; в'язкість дисперсійного середовища (повітря)  $\eta = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ; температура  $T = 293 \text{ К}$ .

## Лабораторна робота № 6

### Одержання і властивості дисперсних систем

**Мета роботи.** Ознайомлення з методами отримання дисперсних систем та деякими їх властивостями, написання формул міцел, визначення заряду колоїдних частинок.

### Теоретичні відомості

#### Будова міцел

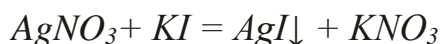
Згідно з міцелярною теорією будови колоїдних розчинів золь складається з двох частин: міцел (дисперсної фази) та інтерміцелярної рідини (дисперсійного середовища).

Інтерміцелярна рідина - це дисперсійне середовище, яке розділяє міцели і в якому розчинені електроліти, неелектроліти та ПАВ, які є стабілізаторами колоїдної системи.

Міцели – це сольватовані частинки дисперсної фази золя.

Міцели ліофобних золів складаються з ядра (мікрокристал), оточеного адсорбційно-сольватним шаром молекул дисперсійного середовища і стабілізатора. В гідрозоліях стабілізованих електролітами, адсорбційно-сольватний шар – подвійний електричний шар. Частинки дисперсної фази ліофобного золю мають складну структуру, що залежить від умов одержання золів.

Припустимо, що золь йодиду срібла утворюється за реакцією:



При цьому основу колоїдної частинки складають мікрокристали важкорозчинної солі  $AgI$ , що містять  $m$  молекул  $AgI$ . Ці мікрокристали називаються *агрегатом*. Поверхня агрегату в даному випадку є тією поверхнею, на якій виникає ПЕШ. Вона активна і адсорбує іони електроліту, що знаходяться у дисперсійному середовищі.

Адсорбція відбувається згідно з правилом Паннета - Фаянса: вибірково адсорбуються іони, які здатні прийняти участь у побудові кристалічних ґраток твердої фази.

Якщо реакція відбуватиметься в надлишку  $KI$ , то на поверхні агрегату адсорбується шар потенціалвизначальних іонів - негативно заряджених іонів йоду  $I^-$ . Агрегат разом з потенціал визначальними іонами є частинкою твердої фази і її називають *ядром*. Під дією електростатичних сил до ядра будуть притягуватися проти іони - іони калію  $K^+$ , які компенсують заряд ядра. Частина протиіонів ( $n-x$ ) міцно утримується біля ядра і утворює адсорбційний шар протиіонів. Ядро разом з протиіонами адсорбційного шару називається



колоїдною частинкою, або гранулою. Решта протіонів, які слабше зв'язані з ядром, утворюють дифузійний шар. Таке утворення називається *міцелою*. Числа  $m$ ,  $n$  та  $x$  можуть змінюватися в широких межах залежно від умов одержання.

Міцели золів завжди електронейтральні. Структуру міцели ліофобного золю можна показати схематично або записати формулою (рис.22).

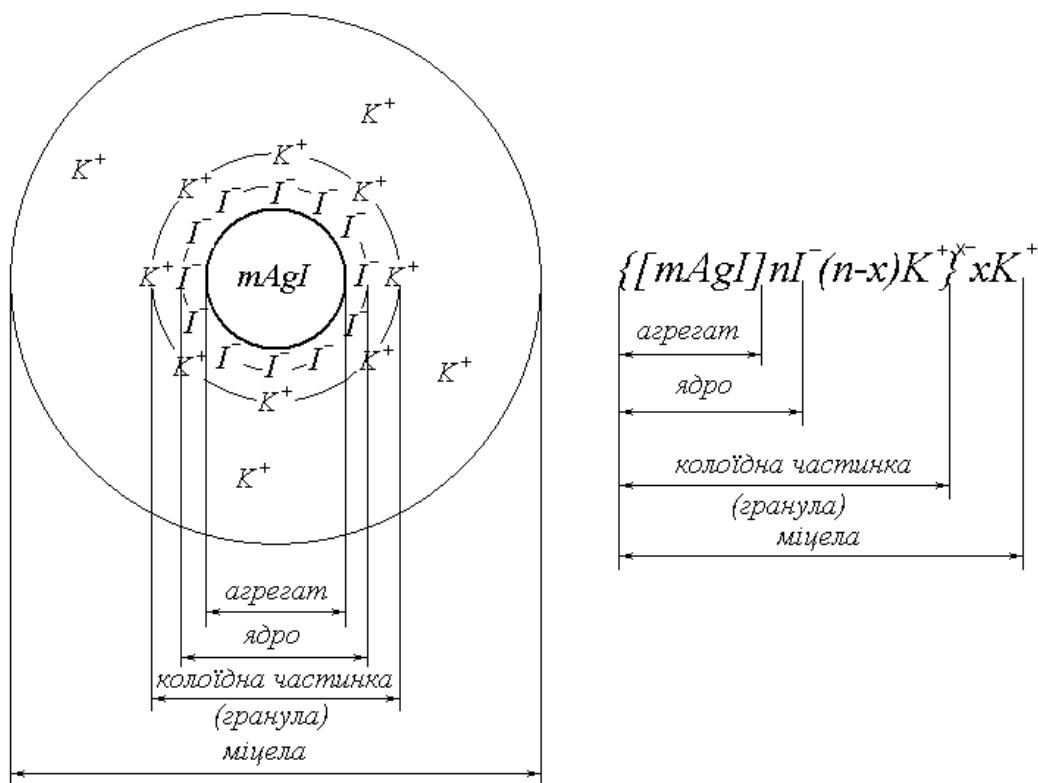


Рис. 22. Схема будови та формула міцели золю  $AgI$  в розведеному розчині  $KI$ .

### Методи одержання і очистки колоїдних систем

*Конденсаційні методи одержання колоїдних систем.* Шляхи одержання колоїдних розчинів пов'язані з тим, що колоїдні розчини займають проміжне положення за розміром частинок між молекулярними і грубодисперсними системами. Шлях укрупнення частинок при агрегації молекул або іонів носить назву конденсаційного методу. Інший шлях полягає в подрібненні великих частинок до колоїдної дисперсності, його здійснюють методом диспергування.

Конденсація може протікати як хімічний і як фізичний процес. Метод конденсації базується на утворенні в гомогенному середовищі нової фази, яка має колоїдну дисперсність. Загальною умовою утворення нової фази є стан пересичення розчину або пари. При виникненні місцевих пересичень у деяких ділянках розчину утворюються агрегати з декількох молекул, які і стають зародками нової фази. Роль зародків можуть виконувати пилінки,



невеликі добавки готового золю, які стають центрами криста-лізації. Чим більше число центрів кристалізації і менша швидкість росту кристалів, тим вища дисперсність одержуваних золів.

У випадку хімічної конденсації нова фаза виникає при протіканні реакцій, які приводять до утворення нерозчинних у даному середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окиснення, обміну, гідролізу. Для різних хімічних реакцій при одержанні золів умови утворення і росту зародків підбирають дослідним шляхом. Високодисперсні золі одержують внесенням у розведений розчин одного з реактивів невеликої кількості концентрованого розчину іншого реактиву при інтенсивному перемішуванні.

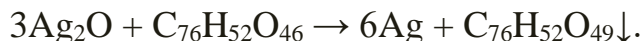
Реакції відновлення можуть проводитися із застосуванням захисних колоїдів або без них. Як захисні колоїди використовують високомолекулярні речовини, які адсорбуються на поверхні колоїдних частинок і утворюють захисні плівки. Одержання золю золота:



Склад міцели золота:  $\{m \cdot [\text{Au}] \cdot n \cdot \text{AuO}_2^- \cdot (n-x) \cdot \text{K}^+\}^x \cdot x \cdot \text{K}^+$ .

Колоїдна частинка має негативний заряд, що дорівнює  $x^-$ .

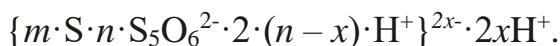
Одержання золю металічного срібла:



Будова міцели золю:  $\{m \cdot \text{Ag} \cdot m' \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot n \cdot \text{AgO}^- \cdot (n-x) \cdot \text{K}^+\}^x \cdot x \cdot \text{K}^+$ .

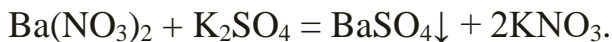
Процеси окиснення.

Одержання золю сірки:

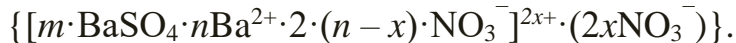


Реакції подвійного обміну.

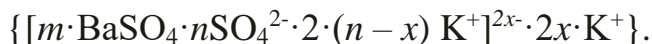
Золі важкорозчинних сполук:



При надлишку  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  міцела має таку будову:



При надлишку  $\text{K}_2\text{SO}_4$  золь матиме міцели такого складу:



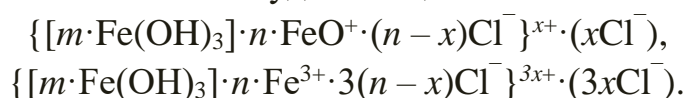
Методи гідролізу.

Одержання золів гідроксидів важких металів.

Золь ферум (III) гідроксиду:



Ступінь гідролізу зростає з ростом температури і зі збільшенням розведення. Можливі такі схеми будови міцел золю:



Заміна розчинника. Розчин речовини добавляють потроху до рідини, котра добре змішується з розчинником, в якому розчинена речовина настільки мало розчинена, що виділяється у вигляді високодисперсної фази. Приклади, гідрозолі сірки, холестерину або каніфолі, що одержуються вливанням спиртових розчинів цих речовин у воду.

Конденсація пари. Стійкі золі можуть утворюватися при пропусканні пари якої-небудь простої речовини в рідину в результаті конденсації. Електричні методи одержання дисперсій металів, які розпилюються під водою або в органічній рідині в вольтовій дузі (метод Бредіга) і в іскровому високочастотному розряді (метод Сведберга). Стабілізаторами для одержуваних при конденсації пари дисперсій служать оксиди цих же металів, які утворюються як побічні продукти в процесі розпилення. Оксиди адсорбуються на частинках металу і створюють захисний шар.

Методи диспергування. Тонке подрібнення твердих матеріалів або рідин і розподіл їхніх частинок в рідкому або газоподібному середовищі, в результаті чого утворюються дисперсні системи: порошки, суспензії, емульсії, аерозолі.

Методи подрібнення крупних утворень до колоїдного стану поділяються на механічні, фізичні і фізико-хімічні.

Механічне диспергування. Здійснюють за допомогою різних способів подрібнення. Використовують механізми для попереднього подрібнення і машини кінцевого (точного) помолу. Кінцеве подрібнення – порошоквання (тонкий помел) здійснюють за допомогою млинів різної конструкції: вальцевих, дискових, молоткових, різних дезінтеграторів, струменевих подрібнювачів. Ефективнішими є кульові млини. Надтонкий помол здійснюють у вібромлинах і колоїдних млинах. Для підвищення дисперсності емульсій застосовують спеціальні апарати-гомогенізатори. Дія гомогенізаторів базується на протискуванні емульсій під високим тиском через вузькі канали і щілини. Ультразвукове диспергування є прикладом використання фізичних методів подрібнення.

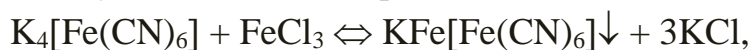
Фізико-хімічне диспергування або пептизація. Свіжий осад переводять у золь шляхом обробки пептизаторами: розчином електроліта, розчином поверхнево-активної речовини або розчинником. Під поняттям “свіжий осад” розуміється осад рухливої структури, між частинками якого є прошарки

дисперсійного середовища незалежно від тривалості існування осаду. Злежані осад з частинками, що злиплися, не піддаються диспергуванню шляхом пептизації. Фактично пептизація – це не диспергування, а дезагрегація наявних частинок. Є три способи пептизації:

- адсорбційна пептизація;
- диссолюційна (або хімічна) пептизація;
- промивання осаду розчинником (дисперсійним середовищем).

Вибір способу пептизації визначається умовами одержання і властивостями осаду. Результатом пептизації в усіх випадках повинно бути роз'єднання частинок і розподіл їх по всьому об'єму дисперсійного середовища.

Для того, щоб утворився золь із осаду берлінської блакиті, одержаної при стехіометричному співвідношенні реагентів:

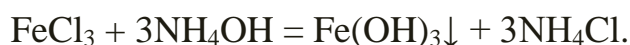


необхідно обробити осад розчином електроліту, в складі якого є іон-пептизатор, здатний до вибіркової адсорбції (згідно з правилом Панета – Фаянса). Це може бути розчин  $\text{FeCl}_3$  або  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . У розчині  $\text{FeCl}_3$  іон-пептизатором є іон  $\text{Fe}^{3+}$ , у розчині  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – іон  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Кожен з цих іонів може адсорбуватися на кристалах  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , добудовуючи їх кристалічну решітку і утворюючи шар потенціалутворюючих іонів. При цьому адсорбція іонів  $\text{Fe}^{3+}$  заряджає частинки осаду позитивно, а адсорбція іонів  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  – негативно. Золь утворюється в обох випадках. Будова міцели золю:

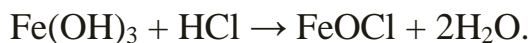
1.  $\{m\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{Fe}^{3+} \cdot 3 \cdot (n-x) \cdot \text{Cl}^- \}^{3x+} \cdot 3x\text{Cl}^-$ ,
2.  $\{m\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \cdot 4 \cdot (n-x)\text{K}^+ \}^{4x-} \cdot 4x\text{K}^+$ .

Для осадів, в яких нема на частинках подвійного електричного шару, застосовується диссолюційна або хімічна пептизація. В цьому випадку осад на фільтрі обробляють невеликою кількістю реагента, який розчиняє поверхневий шар зерен осаду, в результаті утворюється деяка кількість електроліту, необхідного для пептизації решти осаду.

Осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  може бути одержаний при стехіометричному співвідношенні реагентів:



Для утворення електроліта-пептизатора осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  слід обробити невеликою кількістю розчину  $\text{HCl}$ . При цьому протікає реакція:



FeOCl дисоціює на іони FeO<sup>+</sup> і Cl<sup>-</sup> і служить пептизатором. Пептизатор переводить частинки Fe(OH)<sub>3</sub> в завислий стан за рахунок утворення подвійного електричного шару (ПЕШ).

Будова міцели:  $\{m[\text{Fe}(\text{OH})_3] \cdot n\text{FeO}^+ \cdot (n-x)\text{Cl}^- \}^{x+} \cdot x\text{Cl}^-$ .

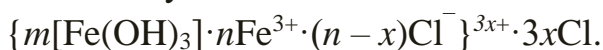
Кількість HCl має бути незначною, щоб не розчинити осад повністю.

Третій спосіб пептизації – промивання розчинником – застосовують до осадів, які були одержані в присутності значного надлишку одного з реагентів. У цьому випадку на частинках осаду є ПЕШ, кулонівські сили відштовхування між частинками осаду не проявляються. Для відновлення сил електростатичного відштовхування частинок і нормальної структури ПЕШ необхідно знизити концентрацію електроліту в осаді. Осад на фільтрі промивають чистим розчинником (дисперсійним середовищем). Надлишок електроліту виливається і через фільтр починає проходити стійкий золь.

Формула міцели Fe(OH)<sub>3</sub> до промивання осаду:



а після промивання осаду:



### Методи очистки колоїдних розчинів

Очистку золів від грубодисперсних завислих частинок проводять за допомогою звичайних паперових фільтрів. Для відділення колоїдних систем від розчинів неелектролітів і електролітів найчастіше застосовують два методи: діаліз і ультрафільтрацію.

*Діаліз* полягає у вилученні із золів низькомолекулярних речовин чистим розчинником за допомогою напівпроникної плівки (мембрани), через яку не проходять колоїдні частинки. Замінюючи розчинник у приладі для діалізу - діалізаторі, можна практично повністю вилучити з колоїдного розчину домішки електролітів та низькомолекулярних неелектролітів.

*Електродіаліз* -це процес діалізу, який проводять в постійному електричному полі. Електродіалізатор - це ємність, розділена мембранами на три камери. Середню камеру заповнюють колоїдним розчином, з якого необхідно видалити домішки. В бокові камери занурюють електроди, до яких підводять постійний електричний струм та забезпечують підведення та виведення розчинника (води). Під дією електричного поля відбувається перенос катіонів із середньої камери в катодну, а аніонів - в анодну. Таким чином розчин в середній камері можна очистити від домішок за короткий проміжок часу.

Як ультрафільтри застосовують керамічні або виготовлені з інших матеріалів ультратонкопористі мембрани, які не пропускають частинок колоїдних розмірів. Процес звичайно проводять під тиском або при відкачуванні повітря з посудини під мембраною. Відфільтровану колоїдну масу швидко переносять у чистий розчинник і збовтують. Щоб відділити дисперсну фазу від дисперсійного середовища, можна також використовувати ультрацентрифуги. Часто діаліз сполучають з ультрафільтрацією, тобто діаліз ведуть при підвищеному тискові в посудині з золям.

### **Послідовність виконання роботи.**

#### **Метод фізичної конденсації.**

##### **Дослід 1. Одержання золю сірки.**

1 мл насиченого розчину сірки в ацетоні або каніфолі наливають в пробірку з 10 мл дистильованої води і збовтують.

##### **Дослід 2. Одержання золю каніфолі.**

До 2мл води в пробірці додають при збовтуванні 1-2 краплі 2%-го розчину каніфолі в ацетоні.

#### **Метод хімічної конденсації.**

##### **Дослід 3. Одержання золю йодиду срібла (реакція подвійного обміну).**

До 10мл води додають 1 мл 1,7%-го розчину  $\text{AgNO}_3$ , а потім по краплях при перемішуванні 1,7%-го розчину  $\text{KI}$ . Утворюється золь голубого кольору. При зміні порядку змішування розчинів утворюється золь з частинками іншого знака заряду. До 10 мл води додають 1 мл 1,7%-го розчину  $\text{KI}$ , а потім по краплях при перемішуванні 1,7%-го розчину  $\text{AgNO}_3$ . Утворюється золь голубого кольору.

#### **Одержання золів методом пептизації.**

##### **Дослід 4. Одержання золю гідроксиду заліза (III) методом пептизації.**

Відміряти в склянку 10 мл дистильованої води і 0,5 мл 5%-го розчину  $\text{FeCl}_3$ . В отриманий жовтий розчин додати поступово з піпетки 5%-ний розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При цьому випадає бурий осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Аміак додають доти, поки рідина над осадом не буде безбарвною. Тоді почекати поки осад відстоїться, декантувати, тобто перехиливши склянку, обережно злити прозорий розчин, намагаючись не скаламутити осад. До осаду склянки додають 30 мл дистильованої води, збовтати, дати відстоятися і знову злити розчин над осадом. Таке промивання осаду декантацією проробити тричі.

Помитий осад потім розділити на 2 частини і перенести в 2 пробірки. У першу додати 10 мл води, а в другу – 3 мл води та 2 мл 5%-го хлорного заліза. Що відбувається у другій пробірці? Пояснити, чому осад переходить у колоїдний розчин (механізм пептизації).

#### **Дослід 5. Одержання золю берлінської лазурі.**

До 5 мл 2%-го розчину  $\text{FeCl}_3$  додати 1 мл насиченого розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Одержаний осад берлінської лазурі відфільтрувати і промити дистильованою водою. Потім, підставивши під лійку чисту пробірку, злити осад на фільтрі 0,1н щавлевою кислотою (пептизатор). При цьому утворюється синій золь берлінської лазурі.

**Дослід 6. Очищення золь діалізом.** В колоїдний мішечок налити гарячий золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Підвісити мішечок на скляній паличці і занурити в склянку з гарячою дистильованою водою. Підвищена температура сприяє прискоренню процесу. Через 10-15 хвилин визначити присутність іонів  $\text{Cl}^-$  та відсутність забарвлення в воді, що омиває мішечок. Визначити за забарвленням, чи пройшли міцели золю через мембрану.

**Дослід 7. Визначення знаку заряду частинок.** В забарвлених золях знак заряду частинок можна визначити методом капілярного аналізу. Він базується на тому, що целюлозні стінки капілярів фільтрувального паперу заряджаються негативно, а вода, що просочує папір, позитивно. На листок паперу нанести краплю досліджуваного золю. Після всмоктування краплі золь з позитивно зарядженими частинками адсорбується на папері і дає забарвлену в центрі і безбарвну по краях пляму; золь з негативно зарядженими частинками не адсорбується папером і утворює рівномірно забарвлену пляму.

**Дослід 8. Спостереження світлорозсіяння.** Залити золь в кювету з плоскопаралельними стінками. Пропустити крізь нього світловий промінь від проекційного ліхтаря. Спостерігати збоку світлорозсіяння (конус Тіндаля). Паралельно цей самий дослід зробити з водою. Відмітити різницю світлорозсіяння обома розчинами.

#### **Дослід 9. Отримання емульсій.**

Приготуйте три пробірки і налейте в першу 5мл води, в другу – 5мл розчину мила, а в третю – 5мл розчину білка. Додайте в кожен пробірку по 3-5 крапель олії і збовтайте. Спостерігайте утворення і відносну швидкість руйнування емульсій.

#### **Дослід 10. Отримання пін.**

Налійте в колбочку 10-15мл води і через капілярну трубочку продувайте повітря. Повторіть дослід, замінивши воду розчином мила.



Вякому випадку утворюється піна? До отриманої піни додайте 1-2 краплі ізоамілового спирту. Як це вплинуло на стійкість піни? Поясніть, чому у чистій воді піна не утворюється, а утворюється у розчині мила? Яка роль ізоамілового спирту?

У звіті для всіх отриманих золів вказати спосіб одержання і хімізм процесу, скласти формулу міцели, вдітити колір золю, вказати заряд частинок.

### **Контрольні запитання.**

1. Колоїдний стан речовини. Дисперсні системи.
2. Охарактеризуйте методи одержання колоїдних систем. У чому їхня суть?
3. Методи диспергування одержання дисперсних систем.
4. Методи конденсації одержання дисперсних систем.
5. Фізико-хімічне диспергування (пептизація). Умови проведення пептизації.
6. Золь аргентум броміду отриманий під час змішування 20мл розчину аргентум нітрату концентрацією 0,008 моль/л та 30 мл розчину калій броміду концентрацією 0,006 моль/л. Напишіть формулу міцели золю.

## Лабораторна робота №7

### Визначення порогу коагуляції золю ферум (III) гідроксиду

**Мета роботи.** Визначити поріг коагуляції золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  під час дії на нього таких електролітів  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; розрахувати відношення порогів коагуляції; перевірити виконання правила Шульце – Гарді.

### Теоретичні відомості

#### Стійкість і коагуляція колоїдних систем

**Стійкість колоїдних систем.** Під стійкістю дисперсної системи розуміють постійність у часі її стану і основних властивостей: дисперсності, рівномірного розподілу частинок дисперсної фази в об'ємі дисперсійного середовища і характеру взаємодії між частинками.

Основний клас колоїдних систем – ліофобні колоїди, термо-динамічно нестійкі, тобто здатні до коагуляції. *Коагуляція* – процес злипання (злиття) частинок дисперсної фази при втраті системою агрегативної стійкості. Для того, щоб стабілізувати системи, потрібні спеціальні методи. Тільки при таких умовах можливе одержання і використання багатьох цінних матеріалів, продуктів, інших виробів.

Розрізняють два види стійкості дисперсних систем: седимента-ційну (кінетичну) і агрегативну. *Седиментаційна стійкість* дає змогу зберігати в системі рівномірний розподіл частинок в об'ємі, тобто протидіяти діям сил тяжіння і процесам осідання або спливання частинок. Основні умови кінетичної стійкості – висока дисперсність і участь частинок дисперсної фази в броунівському русі. *Агрегативна стійкість* дисперсних систем – це здатність протистояти агрегації частинок.

*Дисперсні системи поділяють на:*

– термодинамічно стійкі, або ліофільні, – колоїди, які самочинно диспергуються та існують без додаткової стабілізації (міцелярні розчини ПАР, розчини ВМС тощо.), при утворенні цих систем вільна енергія Гіббса системи зменшується ( $\Delta G < 0$ );

– термодинамічно нестійкі, або ліофобні (золі, суспензії, емульсії), для них  $\Delta G > 0$ .

Є ще поняття конденсаційної стійкості. Конденсаційно стійкі системи утворюють нестійкі агрегати (флокули) або пористі осади, в яких частинки втрачають свою індивідуальну рухливість, але зберігаються протягом тривалого часу. Цьому сприяють прошарки дисперсійного середовища між частинками дисперсної фази.



Конденсаційно нестійкими є системи, що утворюють агрегати зі стійкою структурою. До цього призводять безпосередні фазові контакти частинок одна з одною, процеси кристалізації, зростання частинок і т.п.

#### Фактори стійкості дисперсних систем.

Агрегативна стійкість дисперсних систем дуже різна. Гідрофобні колоїдні системи є дуже нестійкими, для них характерна слабка взаємодія між частинками дисперсної фази і дисперсійним середовищем.

Фактори стійкості є термодинамічні й кінетичні.

*Термодинамічні фактори:*

– електростатичний – сприяє створенню електростатичних сил відштовхування, що зростають при збільшенні потенціалу поверхні частинок ( $\varphi$ ) і особливо електрокінетичного потенціалу ( $\zeta$ );

– адсорбційно-сольватний – призводить до зменшення міжфазового натягу і зниження енергії Гіббса поверхні розділу;

– ентропійний – додатковий до двох перших і діє в високо-дисперсних системах, частинки дисперсної фази яких беруть участь у броунівському русі; сприяє рівномірному розподілу частинок по об'єму системи.

*Кінетичні фактори стійкості* – такі, що зменшують швидкість агрегації частинок дисперсної фази:

– структурно-механічний – пов'язаний з утворенням на поверхні частинок захисних шарів (плівок), які мають механічну міцність і пружність, є стійкими до руйнування;

– гідродинамічний – знижує швидкість агрегації внаслідок зміни в'язкості середовища, густини дисперсної фази і дисперсійного середовища.

У реальних системах агрегативна стійкість звичайно зумовлюється одночасною дією кількох факторів. При цьому основну роль відіграють два фактори агрегативної стійкості: електростатичний бар'єр, створюваний силами відштовхування, і адсорбційно-сольватний бар'єр, який оточує частинку і механічно перешкоджає її зближенню з іншими частинками.

**Теорії стійкості і коагуляції.** Усі теорії підрозділяються на адсорбційні і електростатичні.

*Адсорбційна теорія Г. Фрейндліха.* Вихідне положення: при коагуляції золів іони-коагулятори адсорбуються колоїдними частинками у відповідності з ізотермою адсорбції  $A = K \cdot c^{1/n}$ . Фрейндліх вважав, що коагуляція настає при однаковому зниженні  $\zeta$ -потенціалу, яке досягається при адсорбції еквівалентних кількостей різних іонів. Зниження  $\zeta$ -потенціалу до критичного значення адсорбційна теорія пояснювала зменшенням числа зарядів потенціалвизначальних іонів внаслідок нейтралізації їх іонами-коагуляторами,

що адсорбуються. Однак наступні дослідження показали, що ця теорія має обмежене застосування, бо далеко не завжди спостерігались еквівалентність адсорбції різних електролітів і збіг ізотерм різних іонів. Крім того, в багатьох випадках коагуляція зв'язана зі змінами лише в дифузійному шарі, а заряд потенціалвизначальних іонів залишається сталим.

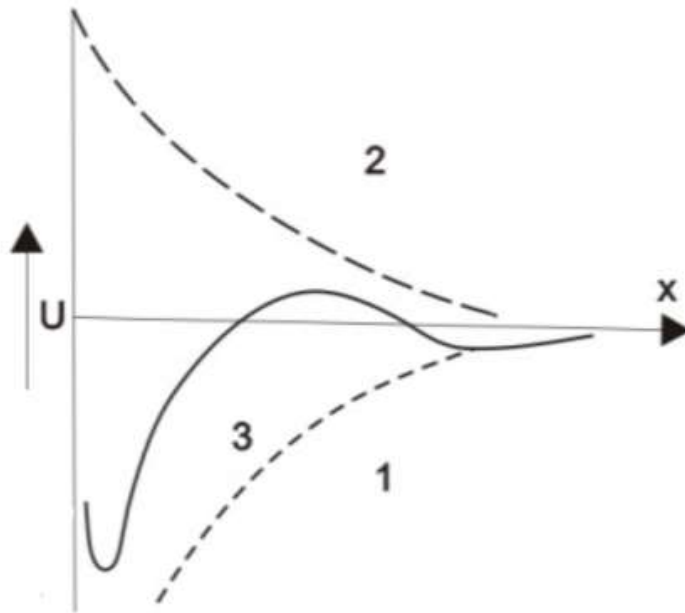
*Електростатична теорія коагуляції Г. Мюлера.* Вихідне положення: введення електроліта в золь не змінює загального заряду в подвійному шарі частинки, а викликає стиснення дифузійного шару. Зменшення товщини іонної атмосфери приводить до зниження  $\zeta$ -потенціалу. Це зменшення товщини може бути обчислене на основі теорії сильних електролітів Дебая – Хюкеля. Внаслідок зниження  $\zeta$ -потенціалу зменшується стабільність золю. Теорія Мюлера не враховувала адсорбції введених іонів і їх входження в структуру подвійного шару.

*Теорія стійкості гідрофобних дисперсних систем ДЛФО.* Сучасна теорія стійкості колоїдних систем розвинута Б. В. Дерягіним, Л. Д. Ландау, Е. Фервеєм, Я. Овербеком (1941). Між будь-якими частинками при їх зближенні виникає розклинюючий тиск розділяючого рідкого прошарку в результаті дії сил притягання і відштовхування. Стан системи залежить від балансу енергії притягання і енергії відштовхування. Переважання енергії відштовхування призводить до стійкості системи; переважання енергії притягання викликає порушення агрегативної стійкості, тобто коагуляцію.

Зміна енергії взаємодії між двома частинками при їх зближенні зображена на рис. 23. Сумарна енергія системи з двох частинок одержується додаванням енергії відштовхування і енергії притягання:

$$U = U_{\text{відшт.}} + U_{\text{пр.}} = Ve^{\chi h} - \frac{A}{h^2}, \quad (55)$$

де  $U_{\text{відшт.}}$ ,  $U_{\text{пр.}}$  – енергії відштовхування і притягання;  $V$  – множник, що залежить від значень електричних потенціалів подвійного електричного шару, властивостей середовища, температури;  $e$  – основа натурального логарифму;  $\chi$  – величина, обернена до товщини дифузійного шару;  $h$  – віддаль між частинками;  $A$  – константа молекулярних сил притягання.



**Рис. 23.** Зміна енергії взаємодії залежно від віддалі між двома частинками:

1 – енергія притягання; 2 – енергія відштовхування; 3 – результуюча крива

Природа сил притягання і відштовхування різна, тому залежності енергії притягання і енергії відштовхування від віддалі мають різний характер. Енергія притягання зумовлена силами Ван-дер-Ваальса і змінюється обернено пропорційно квадрату віддалі між частинками.

Сили відштовхування, згідно з теорією ДЛФО, мають електростатичний характер. Вони проявляються, коли дві однойменно зарядженні частинки зближаються настільки, що їх дифузійні шари взаємно перекриваються. Енергія відштовхування спадає з відстанню за експоненціальним законом.

Оскільки доданки розклинюючого тиску мають різні знаки ( $U_{\text{відшт.}} > 0$ ,  $U_{\text{пр.}} < 0$ ), то знак сумарного розклинюючого тиску залежить від переважання певної із взаємодій.

Аналіз результуючої потенціальної кривої дозволяє виділити на ній такі характерні ділянки: в області малих відстаней на кривій є глибокий первинний мінімум (потенціальна яма), що вказує на значне переважання енергії притягання. В області середніх відстаней на кривій є максимум, і якщо він розташований над віссю абсцис, то з'являється потенціальний енергетичний бар'єр сил відштовхування  $\Delta U_{\delta}$ . Величина  $\Delta U_{\delta}$  тісно пов'язана з агрегативною стійкістю системи.

Частинки дисперсної фази мають певну кінетичну енергію ( $kT$ ), за рахунок якої вони можуть зближуватися на ту чи іншу відстань. Залежно від

висоти енергетичного бар'єру і глибини потенціальних ям можливі такі варіанти поведінки частинок при зближенні.

1. Високий енергетичний бар'єр ( $\Delta U_\delta \gg kT$ ) і відсутність або неглибокий вторинний мінімум ( $\Delta U_\gamma \leq kT$ ) означають, що частинки не можуть подолати бар'єр і розходяться без взаємодії. У цьому випадку система агрегативно стійка.

2. При малій висоті бар'єру і неглибокому вторинному мінімумі, коли  $\Delta U_\delta \approx \Delta U_\gamma \leq kT$ , броунівський рух може зблизити частинки до таких малих віддалей, що вони попадуть у першу потенціальну яму, при цьому частинки вступають у ближню взаємодію, тобто безпосередньо стикаються і відбувається елементарний акт коагуляції.

3. При помірно глибокому вторинному мінімумі ( $\Delta U_\gamma \gg kT$ ) і наявності помітного енергетичного бар'єру [ $\Delta U_\delta = (5 \div 10) kT$ ] має місце дальня взаємодія двох частинок, при якій частинки не можуть розійтися (їх утримують сили притягання) і не можуть наблизитися впритул, бо цьому перешкоджають сили відштовхування. При таких умовах утворюються структуровані системи – гелі, в яких, однак, зберігаються прошарки середовища між частинками.

Якщо частинки гідрофобного золю мають високий електро-кінетичний потенціал і достатньої товщини дифузійний шар, то при перекриванні ПЕШ двох частинок енергія електростатичної взаємодії (відштовхування) переважає енергію міжмолекулярного притягання. Виникає енергетичний бар'єр, який перешкоджає злипанню частинок. Частинки, які зближуються, знову віддаляються одна від іншої. Отже, система є агрегативно стійкою. Стиснення дифузійного шару, наприклад, при добавці електролітів, приводить до того, що відстань  $h$  між твердими частинками виявляється дуже малою. На цій відстані енергія притягання значна і переважає енергію відштовхування. При таких умовах енергетичний бар'єр дуже малий і система агрегативно нестійка, тому золь коагулює.

Дисперсійна система агрегативно стійка тільки при високому енергетичному бар'єрі сил відштовхування. Тому, всі ті фактори, які знижують величину енергетичного бар'єру  $\Delta U_\delta$ , неминуче знижують агрегативну стійкість системи.

**Коагуляція гідрофобних золів.** Процес укрупнення частинок (*коагуляція*) протікає самочинно, тому що він призводить до зменшення питомої поверхні й зниження поверхневої енергії Гіббса. Якщо дисперсна фаза складається з крапельок рідини, то процес їхнього злиття називають *коалесценцією*.

Збільшення розміру частинок може відбуватися як за рахунок коагуляції, тобто злипання часток, так і за рахунок ізотермічної перегонки, чи ефекту Кельвіна. Цей ефект полягає в тому, що речовина з дрібних частинок переходить у великі, в яких значення хімічного потенціалу є меншим. Поступово дрібні частинки зникають, а великі збільшуються. Коагуляція й ізотермічна перегонка викликають порушення седиментаційної стійкості і поділ фаз (утворення пластівців, випадання осадів, розшарування). У концентрованих системах коагуляція може призвести до утворення просторових структур і не супроводжуватися розділенням фаз.

Коагуляція супроводжується зміною фізико-хімічних властивостей систем: з'являється мутність, знижується осмотичний тиск, змінюються електрична провідність і характер в'язкості. На зміні фізико-хімічних властивостей базуються методи дослідження і вивчення процесу коагуляції.

Фактором, що викликає коагуляцію, може бути будь-який агент, що порушує агрегативну стійкість системи, наприклад, зміна температури (сильне нагрівання чи охолодження аж до замерзання), механічний вплив (інтенсивне струшування, пере-мішування, перекачування по трубах), дія світла і різного роду випромінювань, дія електричних розрядів. Однак найбільш важливим фактором є дія електролітів. Електроліти, що додаються до золів, надзвичайно швидко і різко впливають на товщину ПЕШ і на  $\xi$ -потенціал, що є одним з головних факторів стійкості гідрофобних колоїдних систем.

**Правило Шульце – Гарді. Коагулюючу дію має той іон електроліту, що має заряд, протилежний заряду гранули; коагулююча дія тим сильніша, чим вищий заряд іона-коагулятора (правило значності).**

Критичне значення концентрації, при якому даний електроліт викликає коагуляцію, називають *порогом коагуляції* ( $C_k$ ). Його виражають у ммоль/л чи моль/л.

Величину, обернену до порогу коагуляції, називають *коагулюючою здатністю* і позначають  $V_k$ : ( $V_k = 1/C_k$ )

Енергетичний бар'єр між колоїдними частинками зникає при досягненні критичної концентрації ( $C_k$ ), що обернено пропорційна заряду іона-коагулятора в шостому степені:

$$C_k = C \frac{\varepsilon(kT)^5}{A^2 e^6 z^6} s = const/z^6, \quad (56)$$

де  $C$  – константа, що залежить від числа зарядів катіона й аніона;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність розчину;  $A$  – константа сил притягання;  $e$  – заряд електрона.

Співвідношення порогів коагуляції одно-, дво- і тризарядних іонів має вигляд

$$c_k^I : c_k^{II} : c_k^{III} = \left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 729:64:1. \quad (57)$$

Правило Шульце – Гарді на підставі практичних даних дає для одно-, дво- і тризарядних іонів співвідношення

$$c_k^I : c_k^{II} : c_k^{III} = 500:25:1.$$

### Послідовність виконання роботи.

Готують золь ферум (III) гідроксиду за реакцією гідролізу. Для цього 100 мл дистильованої води доводять до кипіння у конічній колбі і додають 10 – 12 крапель насиченого розчину  $FeCl_3$ . Утворюється золь вишневого кольору. Золь охолоджують до кімнатної температури.

Готують три серії пробірок по 4 в кожній. В кожну пробірку наливають по 5 мл охолодженого золю, і згідно з табл. 5, відповідні кількості дистильованої води і розчину електроліту.

Таблиця а

Результати дослідження коагуляції золю ферум (III) гідроксиду

№ пробірки	Золь, мл	Вода, мл	Електроліт, мл	Помутніння через 20 хв.		
				KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
1	5	4,5	0,5			
2	5	4	1			
3	5	3	2			
4	5	1	4			

Змішують, струшуючи суміш розчину електроліту і золю. Одержують чотири розчини, в яких концентрація золю однакова, а концентрація електроліту в кожній наступній пробірці більша, ніж у попередній в 2 рази. Через 20 хв. відмічають, в яких пробірках відбулась помітна коагуляція (помутніння). За наявності помутніння ставлять в таблиці знак “+”. Відмічають також мінімальну концентрацію кожного електроліту, яка необхідна для коагуляції дисперсної системи.

Для уточнення порогів коагуляції, потрібно приготувати для кожного електроліту другу серію із чотирьох розчинів. Концентрації електроліту у цих розчинах підібрати в інтервалі між концентрацією електроліту в пробірці, де відбулась коагуляція і в найближчій до неї, де помутніння



відсутнє. Через 20 хв. визначити чи відбулась коагуляція. Результати досліду також занести до таблиці.

Пороги коагуляції для досліджуваних електролітів (ммоль/л) розраховують за рівнянням:

$$C_K = \frac{cv}{\omega + v + V_{\text{води}}} 1000, \quad (58)$$

де  $c$  – концентрація електроліту, моль/л;

$v$  – найменший об'єм розчину електроліту, достатній для коагуляції, мл;

$\omega$  – об'єм золю, мл;

$V_{\text{води}}$  – об'єм води, доданої в пробірку, мл;

У звіті вказують йони, які викликають коагуляцію і зазначають виконання правила Шульце – Гарді. Також обраховують співвідношення порогів коагуляції для трьох досліджуваних електролітів.

### Контрольні запитання.

1. Агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсних систем.
2. Розклинювальний тиск. Основні складові розклинювального тиску та їхня характеристика.
3. Теорія ДЛФО. Основні криві енергії парної взаємодії частинок.
4. Що таке коагуляція? Якими чинниками можна викликати коагуляцію? Чим завершується процес коагуляції?
5. Швидка (за Смолуховським) та повільна (за Фуксом) коагуляції дисперсних систем.
6. Нейтралізаційна та концентраційна коагуляція ліофобних золів електролітами.
7. Поріг коагуляції. Методи визначення.
8. Правило Шульце – Гарді. Співвідношення порогів коагуляції для електролітів із різними зарядами коагулюючих йонів.
9. На коагуляцію гідрозолу аргентум йодиду з  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$  стічних вод витратили  $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$  10% розчину натрій хлориду ( $\rho = 1,07 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ). Розрахувати поріг коагуляції.

## **Лабораторна робота №8**

### **Колоїдний захист дисперсних систем**

**Мета роботи:** ознайомитись з методами колоїдного захисту, здійснити захист колоїдного розчину.

**Прилади і реактиви:** 10% розчин NaCl; 0,01 М розчин Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 % розчин желатину; штатив з пробірками, мірні колби на 100 мл, мірні циліндри, бюретка, піпетки.

### **Теоретичні відомості**

Стабілізація золів відносно електролітів шляхом додавання невеликої кількості ВМС називається колоїдним захистом, а речовини, які її викликають - захисними. Захисну функцію можуть виконувати у водному середовищі природні високомолекулярні сполуки (біополімери): білки (желатин, альбумін), полісахариди (крохмаль, декстран, гепарин), а також деякі поверхнево-активні речовини (ПАВ) тощо. Молекули ВМС адсорбуються на поверхні колоїдних частинок розташовуючись таким чином, що їх гідрофільні ділянки, покриті гідратною оболонкою, повернені до води. В результаті міцели набувають додаткового фактору агрегативної стійкості. Захищений таким чином золь піддається концентруванню і навіть випаровуванню насухо. Утворені осади при додаванні води можуть розчинятися з утворенням колоїдного розчину.

Захисна дія ВМС залежить від природи колоїдного розчину, який захищається, його дисперсності, від природи самого ВМС, від рН і т.д. Різні ВМС захищають колоїдні розчини неоднаково. Для кількісної характеристики їх дії використовують так зване «золоте», «срібне» «рубінове», «залізне» та інші числа. Всі вони мають лише відносне значення і характеризують захисну здатність розчину ВМС по відношенню до даного золю.

Здатність захищати золі від коагуляції кількісно виражається “захисним числом”, що дорівнює числу міліграмів сухої ВМС, яка захищає 10 мл золю від коагуляції при доливанні до золю 1мл 10%-го розчину NaCl. Найсильнішою захисною дією володіють білки: желатин, казеїнат натрію (захисні числа 0,01 – 0,1), а слабшою – крохмаль, декстрин (захисні числа 20 – 45).

### **Послідовність виконання роботи.**

1. **Добування золів.** Добути по 100 мл золю AgI та золю берлінської блакиті методами, описаними у лабораторній роботі №5.



2. **Визначення впливу колоїдного захисту желатином на порого коагуляції золів.** Беруть 5 пронумерованих пробірок. У чотири з них (№2–№5) наливають по 1 мл води. У пробірки №1 і №2 наливають по 1 мл розчину желатину (розчин ВМС). Суміш у пробірці №2 ретельно перемішують і 1 мл переносять у пробірку №3. Після перемішування розчину 1 мл із пробірки №3 переносять у пробірку №4, звідкіля 1 мл суміші після перемішування видаляють. Таким чином, у всіх пробірках виявляється по 1 мл рідини, причому в перших чотирьох пробірках концентрація желатину послідовно зменшується. У пробірці №5 розчин желатину відсутній. Потім в усі п'ять пробірок наливають по 5мл мл золю і струшують, після чого приступають до визначення порога коагуляції, починаючи з незахищеного золю в пробірці №5. Поріг коагуляції визначають методом, описаним в лабораторній роботі №6.

3. **Визначення порогу коагуляції.** Беруть 10 пронумерованих пробірок, у 9 з них (№2–№10) наливають по 1 мл дистильованої води. У пробірки №1 і №2 вносять по 1 мл вихідного розчину желатину. Суміш у пробірці №2 перемішують і 1 мл переносять у пробірку №3 (повторюють до пробірки №9). З пробірки №9 після перемішування 1 мл відкидають. Потім в усі десять пробірок наливають по 5 мл золю і струшують протягом 5 хв. Після цього у перші дев'ять пробірок вносять розчин електроліту-коагулятора кількістю, що відповідає порогу коагуляції; у пробірку №10 наливають такий самий об'єм води (контрольна пробірка). Записують час приливання розчину електроліту. Через 5 хв. відзначають, у яких пробірках змінилось забарвлення золя чи з'явилося помутніння. Експериментальні дані заносять у таблицю.

Таблиця

Експериментальні дані для визначення захисного числа

№ пробірки	Розчин ВМС		Об'єм золя, мл	Об'єм, мл		С <sub>к</sub>	Наявність коагуляції
	об'єм, мл	маса, мг		води	електроліту		

4. **Визначення захисного числа.** Розраховують поріг коагуляції за формулою

$$C_k = \frac{cv}{\omega + v},$$

де  $c$  – концентрація електроліту, моль/л;  $v$  – найменший об'єм розчину електроліту, достатній для коагуляції, мл;  $\omega$  – об'єм золю, мл;

За отриманими результатами будують графік залежності порога коагуляції  $C_K$  від концентрації желатина. Відрізок, що відтинається на осі ординат, відповідає порогу коагуляції незахищеного золю. Якщо захисна дія желатину не виявляється, то крива є рівнобіжною осі абсцис. З початком прояву колоїдного захисту на графіку з'явиться висхідна ділянка, тому що пороги коагуляції будуть підвищуватися. Точка перетину горизонтальної і висхідної ділянок відповідає захисному числу желатину, яке знаходять, опустивши перпендикуляр на вісь абсцис (вісь, на якій відкладено концентрації). Захисне число для 10 мл золю визначають як подвоєне середнє арифметичне між масою ВМС, що виявляє колоїдний захист, і найближчою до неї найменшою масою ВМС, що не виявляє захисної дії.

### **Контрольні запитання.**

- 1 Що називають колоїдним захистом?
- 2 У чому полягає роль захисних речовин?
- 3 Як визначають захисне число?
- 4 Вплив ВМС на стійкість дисперсних систем.

## Лабораторна робота 9

### Отримання та вивчення властивостей емульсій

**Мета роботи:** ознайомитись з методами отримання та стабілізації емульсій, визначення їх типу, обернення фаз емульсії.

**Прилади і матеріали:** натрій олеат натрію, Судан III, метиленовий синій, розчин NaCl, вуглеводи (октан, гептан, толуол, бензол), 5% розчин CaCl<sub>2</sub>, магнітна мішалка, склянки місткістю 100 мл, скляні палички, фільтрувальний папір, піпетки, бюретки для води й органічної рідини, біологічний мікроскоп чи лупа.

### Теоретичні відомості

Емульсія – це дисперсна система, що складається з двох взаємно нерозчинних рідин, одна з яких (дисперсна фаза) рівномірно розподілена в іншій (дисперсійному середовищі) у вигляді дрібних крапель, розмір яких змінюється в межах від таких, які можна розглянути навіть неозброєним оком до частинок колоїдного ступеня дисперсності:  $10^{-4}$  –  $10^{-6}$  м. Для емульсій спочатку називають дисперсну фазу, а потім вказують дисперсійне середовище, наприклад вода в бензені, бензен у воді.

Найчастіше, одна із фаз емульсії – вода. Іншою фазою може бути будь-яка органічна рідина, що не змішується з водою – масло, бензол, керосин, тощо. Цю другу рідину прийнято називати олією (позначають літерою O, а воду – В).

Емульсії поділяються на 2 основні типи:

1. *прямі*, з краплями неполярної рідини в полярному середовищі (типу «олія у воді», O/V);
2. *зворотні* (типу «вода у олії», V/O).

Залежно від концентрації дисперсної фази розрізняють емульсії:

1. *розведені* – містять не більше 0,1% дисперсної фази;
2. *концентровані* – вміст дисперсної фази не більше 74%; у частинок зберігається форма сфери, але вони наближаються одна до одної;
3. *висококонцентровані* – вміст дисперсної фази більше 74%. При високій концентрації відбувається деформування краплин, вони набувають форми багатогранників, розділених тонкими плівками дисперсійного середовища. Під мікроскопом такі емульсії нагадують бджолині соти. Висококонцентровані емульсії мають властивості гелів. Вони не течуть і не здатні до седиментації.

Ліофільні емульсії утворюються самочинно і термодинамічно стійкі. Ліофобні емульсії виникають при механічному, акустичному або

електричному емульгуванні, а також внаслідок конденсаційного утворення крапель дисперсної фази у перенасичених розчинах чи розплавах. Вони термодинамічно нестійкі і тривало можуть існувати лише в присутності емульгаторів.

Емульгатори (стабілізатори емульсій) – це розчинні ПАР та ВМС, чи нерозчинні порошкоподібні речовини, додавання яких до емульсій робить їх стійкими.

При додаванні деяких речовин емульсії типу «масло у воді» можуть перетворюватися в емульсії типу «вода в маслі» і навпаки. Це явище отримало назву «обернення фаз емульсії». Його можна викликати, наприклад, введенням в емульсію емульгатора, який стабілізує протилежний тип емульсії. Емульгатори різних типів при одночасному застосуванні діють антагоністично. Обернення фаз при введенні емульгатора протилежного типу відбувається поступово: спочатку руйнується вихідна емульсія і виникає нестійка система, в якій одночасно присутні частинки і початкової, і зворотньої емульсії. Лише після енергійного перемішування і введення достатньої кількості емульгатора відбувається повне обернення фаз.

Визначення типу емульсії:

1) Кондуктометричне визначення. Для емульсії типу О/В електропровідність має певне визначене значення, а для емульсії В/О – близька до нуля.

2) Методом фарбування (за допомогою водорозчинних чи жиророзчинних барвників). При додаванні водорозчинного барвника (наприклад, метиленового синього) для емульсії В/О на безбарвному фоні будуть забарвлені кульки дисперсної фази, а для емульсії О/В – безбарвні кульки на забарвленому фоні. При додаванні жиророзчинного барвника (наприклад, Судану III) для емульсії О/В на безбарвному фоні спостерігатимуться забарвлені олії, а для емульсії В/О – безбарвні кульки на забарвленому фоні.

3) Методом розведення. До емульсії додають один з компонентів системи, наприклад, воду. Якщо при перемішуванні суміші досить швидко утворюється однорідна більш текуча маса, то це буде емульсією олії у воді. При перемішуванні такої емульсії з добавкою олії однорідної маси не утворюється.

Практично це визначають у такий спосіб: якщо краплю досліджуваної емульсії помістити на предметне скло і поруч помістити краплю води - злиття краплі буде в тому випадку, якщо емульсія типу олія-вода (О/В). В іншому досвіді поруч із краплею емульсії наносять краплю олії, краплі

зіллюються, якщо випробувана емульсія буде типу вода в олії (В/О). Можна цей досвід проробити в пробірках.

4) Змочуванням фільтрувального паперу. Якщо при нанесенні краплі емульсії на папір рідина швидко поширюється по поверхні, залишаючи в центрі невелику краплю, то в більшості випадків це означає водне дисперсійне середовище. Однак, такий метод непридатний для емульсій води в бензені і в ряді інших сполук.

5) Метод парафінованої пластинки. Якщо нанести краплю випробовуваної емульсії на скляну пластинку, покриту шаром парафіну, крапля буде розтікатися, якщо дисперсійним середовищем буде олія, отже це емульсія типу В/О, і не розтікатися, якщо такий є вода (емульсія типу О/В).

### **Послідовність виконання роботи.**

#### **1. Добування гранично концентрованої емульсії типу В/О.**

У склянку об'ємом 100 мл вносять піпеткою (0,5 – 1,5) мл 5% водного розчину олеату натрію. Водний розчин є дисперсійним середовищем емульсії. У розчин опускають мішалку. Включають мішалку й додають із бюретки краплями рідину, що диспергується (бензол або толуол), і яка утворить дисперсну фазу. Число оборотів мішалки повинне відповідати швидкості подачі рідини, що диспергується, щоб остання встигала пройти емульгацію. Момент одержання гранично концентрованої емульсії виявляють за появою великих крапель і прожилок рідини, що є дисперсійною фазою.

#### **2. Визначення типу емульсії.**

Для визначення типу емульсії поміщають (3 – 5) мл емульсії в склянку і розбавляють водою удвічі. Другу таку ж порцію розбавляють органічною рідиною ("олією"). Рідину для розведення вводять повільно із бюретки, обережно перемішуючи колоподібними рухами. Якщо емульсія належить до типу О/В, вона добре розбавляється водою. І навпаки, емульсія типу В/О легко змішується з органічними рідинами.

#### **3. Обернення фаз емульсії.**

У пробірку наливають 2 мл бензолу, що зафарбований барвником Судан III, додають такий самий об'єм води й пробірку сильно струшують. Переконаються, що емульсія нестійка й швидко розшаровується. Додають 0,5 мл 10% розчину олеату натрію, пробірку струшують. Краплю емульсії поміщають на предметне скло й розглядають під мікроскопом. За забарвленням фаз визначають тип емульсії. Після цього додають 1 мл 5 % розчину хлориду кальцію і 3 мл вуглеводу (суміш струшують). Розглядають

краплю емульсії під мікроскопом, переконуються, що відбулося обернення фаз.

**Контрольні запитання.**

- 1 Наведіть основні способи добування емульсій.
- 2 Що таке обернення емульсії? Поясніть механізм цього явища.
- 3 Назвіть ознаки, за якими класифікують емульсії.
- 4 Як визначити тип емульсії?
- 5 Від чого залежить утворення емульсії першого (другого) роду?

## Лабораторна робота 10

### Отримання та вивчення властивостей пін

**Мета роботи:** ознайомитись з методами отримання та стабілізації пін, визначення їх типу, обернення фаз емульсії.

**Прилади і матеріали:** розчин натрій олеату (або рідке мило), мірний циліндр на 50-100 мл з корком, секундомір, стакан на 50 см<sup>3</sup>; кільце з мідного дроту діаметром 15—20 мм, секундомір.

### Теоретичні відомості

Піни - це грубодисперсні системи, в яких дисперсною фазою є газ речовина, а дисперсійним середовищем - рідина чи тверде тіло. Розміри пухирців газу досить значні ( $10^{-3}$ — $10^{-2}$  м), а товщина рідкої плівки може бути різною, проте не менше ніж  $10^{-8}$  м. Плівка меншої товщини руйнується.

Структура піни визначається її кратністю  $\beta$  - відношенням об'єму піни до об'єму рідини, що входить до її складу ( до об'єму вихідного розчину піноутворювача).

Вологі піни, в яких  $\beta=1-10$ , складаються з кулястих бульбашок газу, розділених товстими прошарками рідини. Сухі піни складаються з газових пухирів, розділених тонкими плівками рідини. В сухих пінах ( $\beta=500-1000$ ) пухирці тиснуть один на одного і деформуються, набираючи сотоподібної структури.

Сутність процесу піноутворювання полягає в тому, що бульбашки газу оточуються адсорбційним шаром ПАР, спливають до верху, де також є шар піноутворювача, розтягують його та таким чином утворюють двобічну плівку. Якщо ці плівки достатньо міцні, спливаючі бульбашки утворюють піну.

Для добування стійкої піни (як і емульсії) необхідний третій компонент – стабілізатор, що зменшує поверхневу енергію. Такими речовинами є сапонін, фенол, мило, білок і ін. Вони адсорбуються на поверхні поділу газ – розчин, утворюючи шар орієнтованих молекул, який володіє значною механічною міцністю.

Піни, як і всі дисперсні системи, є термодинамічно нерівноважні та агрегативно нестійкі. Стійкість пін можна охарактеризувати за часом руйнування стовпа піни певної висоти, а також за часом життя окремої газової бульбашки або плівки, що утворена даною системою на дротовій петлі.



## Послідовність виконання роботи

### 1. Визначення кратності та стійкості піни за часом руйнування стовпа певної висоти.

У мірний циліндр із притертою пробкою місткістю 50—100 мл наливають 10 мл водного розчину піноутворювача (1% розчину натрій олеату  $C_{17}H_{33}COONa$  чи 1 мл рідкого мила) і струшують протягом 15-30 с. Після припинення струшування відмічають максимальний об'єм утвореної піни та його зміну з часом. Для цього відмічають об'єм піни кожні 10 с. Аналогічні досліди проводять із розчином піноутворювача, розведеним у 2, 4, 8, 16, 32 рази (до тих концентрацій, коли піноутворювач не зможе давати стійку піну, оскільки піна миттєво руйнується). Результати дослідів заносять у таблицю: Температура досліду, °С...

Концентрація піноутворювача							
$c_1$		$c_2 = c_1 / 2$		$c_3 = c_1 / 4$		$c_4 = c_1 / 8$	
Час, сек.	Об'єм піни V, см <sup>3</sup>	Час, сек.	Об'єм піни V, см <sup>3</sup>	Час, сек.	Об'єм піни V, см <sup>3</sup>	Час, сек.	Об'єм піни V, см <sup>3</sup>

Обчислюють кратність піни.

За отриманими даними будують такі графічні залежності:

- отриманого максимального об'єму піни  $V_{\text{макс}}$  від концентрації піноутворювача  $C$ ;
- кінетичні криві, що характеризують руйнування піни (зменшення об'єму піни з часом);
- залежності часу існування піни від концентрації піноутворювача.

### 2. Визначення часу життя піни методом руйнування плівки.

Готують розчини, як у досліді 1. Досліджуваний розчин наливають у стаканчик на 50 см<sup>3</sup> і перемішують. Потім в нього занурюють кільце, виготовлене з мідної дротини. Кільце обережно виймають з рідини і за секундоміром відмічають час з моменту утворення плівки до її руйнування. Для кожного з приготованих розчинів проводять 20 – 30 відліків часу життя елементарної піни і обчислюють середню величину.

Будують графік залежності часу життя від концентрації розчину.

#### Контрольні запитання.

- Що таке кратність піни? Як її визначають.
- Чому піни нестійкі? Як стабілізують піни?
- Як визначають час життя піни?
-



## Високомолекулярні сполуки

**Класифікація високомолекулярних сполук. Структура, форма і гнучкість молекул.** Розчини високомолекулярних сполук (ВМР) – гомогенні, термодинамічно стійкі, оборотні системи, які утворюються самочинно і за своєю природою є істинними молекулярними розчинами. Однак при всіх відмінностях їх об'єднує з колоїдними системами така важлива риса, як розмір частинок. Молекули ВМР – макромолекули. Як і колоїдні частинки, вони складаються з багатьох тисяч атомів. Із цим пов'язані подібність оптичних властивостей, мала швидкість дифузії, низький осмотичний тиск.

До ВМР відносять сполуки з молекулярною масою понад 10000. Вони можуть бути природного походження (білки, вищі полісахариди, пектини, натуральний каучук) або одержуватися синтетично в процесах полімеризації і поліконденсації (пластмаси, синтетичні волокна).

Молекули ВМР надзвичайно великі і носять назву макромолекул. Природні ВМР (біополімери) характеризуються постійним значенням молекулярної маси. На відміну від них синтетичні полімери завжди є полідисперсними системами, бо складаються із суміші макромолекул, різних за довжиною і масою. Тому молекулярна маса таких полімерів являє собою середнє значення молекулярної маси  $M$ .

Кількісна зміна молекулярної маси призводить до якісного стрибка – появи нових властивостей полімеру, яких не було в низькомолекулярного полімеру: високої пластичності та еластичності.

Практично важливі властивості ВМР тісно пов'язані з їх будовою. Розрізняють три основних типи структури ланцюгів: лінійний, розгалужений і просторовий.

Лінійні полімери (натуральний каучук) побудовані з довгих ланцюгів одномірних елементів.

Розгалужені полімери мають ланцюги з бічними розгалуженнями. Так побудовані молекули крохмалю.

Просторові полімери являють собою тримірну сітку, яка утворюється при сполученні відрізків ланцюгів хімічними зв'язками (наприклад, фенолформальдегідні смоли). З просторових полімерів в особливу групу виділяють полімери зі зшитою структурою, ланцюги яких зшиті короткими містковими хімічними зв'язками через атоми сульфуру або кисню. Таку структуру має, наприклад, гума (рис. 24).

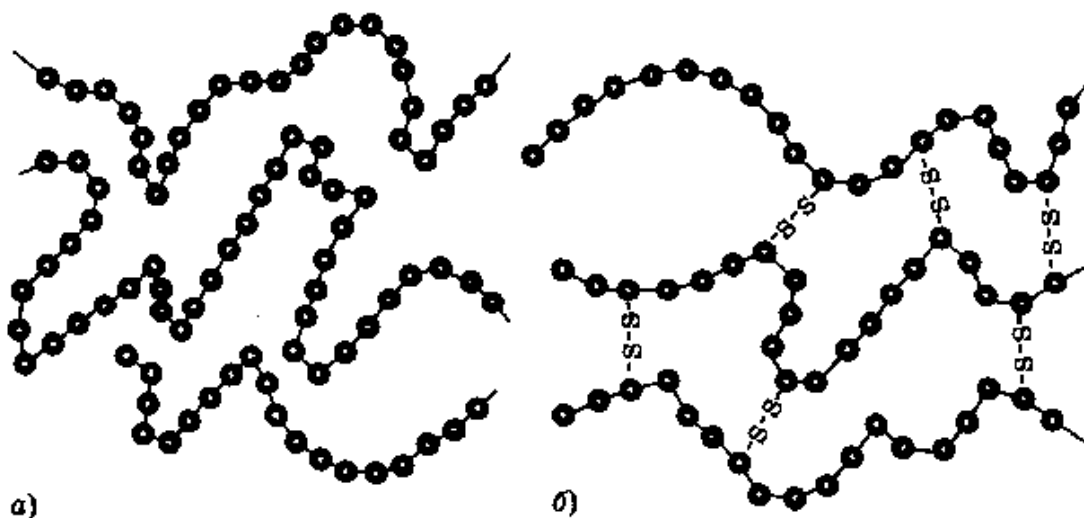


Рис. 24. Структура каучука (а) і вулканізованої гуми (б)

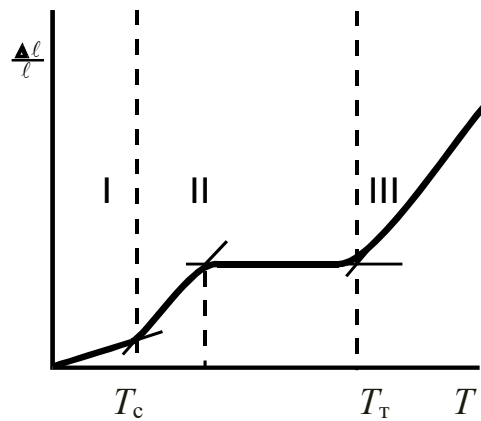
Специфічні властивості полімерів зумовлені, головним чином, двома особливостями: існуванням двох типів зв'язків – хімічних і міжмолекулярних, які утримують макромолекулярні ланцюги один біля одного, та гнучкістю ланцюгів, пов'язаною з внутрішнім обертанням ланок.

Найбільшою гнучкістю ланцюгів характеризуються полімери, утворені із неполярних незаміщених вуглеводнів. Введення полярних замісників (-CONH-, -CO-NH<sub>2</sub>-, -COOH, -OH, -Cl та ін.) збільшує жорсткість ланцюгів. Таким чином, гнучкість ланцюгів полімерів залежить від хімічної будови ланцюга, числа ланок у ланцюзі. Крім того, гнучкість ланцюгів полімерів залежить від температури, природи розчинника і міжмолекулярних взаємодій макромолекул.

**Фазові стани ВМР.** Фазовий стан для полімеру означає певну його структуру і характер взаємного розташування молекул. У полімерів відсутній газоподібний стан у зв'язку зі значними розмірами молекул, які не можуть випаровуватися. Тверді полімери існують у кристалічному або аморфному стані.

Аморфний фазовий стан лінійного полімеру залежить від температури, має три фізичних стани: природнотвердий (склоподібний), високоеластичний (каучукоподібний) і пластичний (в'язкотекучий). Взаємні переходи цих станів супроводжуються зміною механічних властивостей полімеру і зображаються у вигляді термомеханічних кривих.

У стані **I** полімер є жорстким і майже не деформується. Ланки не мають обертального руху. Стан **II** – обертання ланок навколо С-С зв'язку. Ланцюги гнучкі. Стан **II** характеризується еластичністю.



**Рис. 25.** Фазові стани ВМР:

I – склоподібний; II – високоеластичний; III – в'язкотекучий;  
 $T_c$ ,  $T_t$  – відповідно температури склування та текучості

*Еластичність* – здатність до оборотної деформації. Властивість еластичності пов'язана з тим, що між ланцюгами полімеру зберігаються міжмолекулярні зв'язки по всій його довжині. Гнучкість зумовлена рухливістю окремих ділянок ланцюга. Для різних полімерів інтервал  $T_c$ - $T_t$  і абсолютні значення  $T_c$  і  $T_t$  неоднакові. Між тим температура склування характеризує таку властивість, як морозостійкість. Для натурального каучука  $T_c = -73$  °С, для нейлону  $T_c = 47$  °С.

При дальшому нагріванні зразка полімеру він досягає температури текучості  $T_t$ , яка означає перехід у в'язкотекучий стан (область III). Це зумовлено ослабленням міжмолекулярної взаємодії ланцюгів у результаті підвищення їх кінетичної енергії. Під впливом навантаження макромолекули взаємно зміщуються і після зняття навантаження не повертаються в вихідний стан. Полімер деформується необоротно.

Здатність полімеру до необоротної деформації називають *пластичністю*. Необоротну деформацію, яка полягає в поступовому переміщенні ланцюгів окремими ділянками відносно один одного, називають *пластичною текучістю*.

Характер термомеханічних кривих залежить не тільки від природи полімеру, але і від його молекулярної маси, тобто від числа ланок у макромолекулі.

Температура склування майже не залежить від довжини ланцюга. Проте від числа ланок у макромолекулі залежить температура текучості.

**Властивості розчинів ВМР.** ВМР можуть утворювати як істинний, так і колоїдний розчини (дисперсії). Характер розчину залежить від спорідненості ВМР до розчинника. В розчинах, полярність яких відповідає полярності ВМР, відбувається істинне розчинення з утворенням

молекулярних розчинів (наприклад, агар-агар і желатин у воді або каучук у неполярному розчиннику). При невідповідності полярності розчинника і ВМР утворюються золі або дисперсії.

Істинному розчиненню полімерів часто передує процес набухання. Цей процес полягає в збільшенні об'єму і маси полімеру за рахунок поглинання ним деякої кількості розчинника. При контакті полімеру з розчинником починається взаємна дифузія молекул розчинника в полімер, а макромолекул полімеру – в розчинник. Однак швидкість дифузії в одному і іншому напрямках буде відрізнятися в тій же пропорції, що і розміри, а також рухливості частинок. Різка відмінність у рухливостях молекул розчинника і макромолекул ВМР є причиною набухання. Кількісною мірою набухання є ступінь набухання  $\alpha$ , який може мати об'ємний або масовий вираз:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (59) \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (60)$$

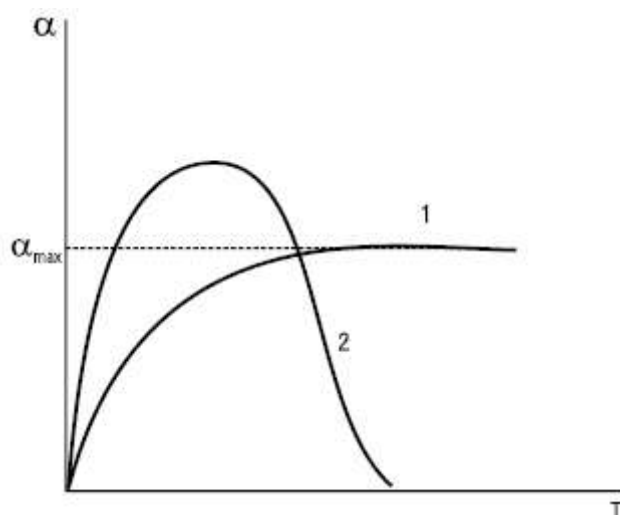
де  $V_0$  і  $V$ ,  $m_0$  і  $m$  – відповідно об'єми та маси вихідного полімеру до і після набухання.

Точнішим є визначення  $\alpha$  за її масовим виразом, оскільки в цьому випадку результати вимірювань не залежать від явища контракції. Явище контракції полягає в тому, що об'єм розчину (суміші) двох рідин виявляється меншим, ніж сума об'ємів взятих рідин.

Залежно від структури полімеру і температури набухання може бути обмеженим або необмеженим.

При обмеженому набуханні  $\alpha$  досягає граничного значення, після чого набухання не залежить від часу (так набухає желатин у холодній воді або гума в бензолі). Для необмеженого набухання характерна залежність (крива 2), яка проходить через максимум, після чого  $\alpha$  падає до нуля в результаті поступового розчинення полімеру (желатин у гарячій воді).

В основі процесу набухання лежить сольватація макромолекулярних ланцюгів. Про такий механізм набухання свідчить виділення теплоти набухання і контракція (зменшення загального об'єму системи). Причиною контракції є орієнтація молекул розчинника в сольватних шарах. Набухання, як і сольватація, специфічне, бо полімер набухає в розчиннику, який відповідає його природі.



**Рис. 26.** Кінетичні криві набухання: 1 – обмежене, 2 – необмежене

Процес набухання включає дві стадії. На першій відбувається виділення теплоти набухання  $\Delta H$ , спостерігається контракція системи, однак  $\alpha$  не досягає високих значень. Залежність між  $\Delta H$  і  $\alpha$  виражає емпірична формула

$$\Delta H = \frac{a \cdot \alpha}{b + \alpha}, \quad (60)$$

де  $a$  і  $b$  – константи.

Друга стадія майже не супроводжується контракцією і виділенням теплоти, але характеризується збільшенням  $\alpha$  й об'єму полімеру, що набухає.

Самочинне набухання і розчинення полімеру супроводжується зменшенням  $\Delta G$  ( $\Delta G < 0$ ). Це можливо в двох випадках:

1. Якщо розчинення протікає з виділенням теплоти ( $\Delta H < 0$ ). Це має місце при розчиненні полярних полімерів у полярних розчинниках. Енергія сольватації полярних груп полімеру більша, ніж затрати енергії на подолання сил зчеплення макромолекул між собою.

2. При умові, що  $\Delta S > 0$ . Для процесів розчинення зміна ентропії завжди позитивна. Завдяки великій величині  $\Delta S$  змішування деякі полімери здатні розчинятися навіть з поглинанням теплоти, бо вільна енергія може зменшуватися за рахунок ентропійного фактору.

*Фактори стійкості розчинів полімерів.* Розчини полімерів у добрих для них розчинниках агрегативно стійкі. Порушити стійкість розчинів полімерів можна шляхом погіршення розчинності ВМР – введенням електролітів або нерозчинників (тих рідин, які погано розчиняють даний полімер). Так, наприклад, для білків і полісахаридів нерозчинниками є етанол, ацетон.

Під впливом електролітів і нерозчинників відбувається процес виділення ВМР із розчину, що називається *висолюванням*. Ззовні такий процес подібний

до коагуляції, однак якщо для коагуляції золів потрібні незначні кількості електроліту і процес коагуляції необоротний, то для руйнування розчину ВМР потрібна велика концентрація електроліту, при цьому протікає оборотний процес і спостерігається непідкорення правила Шульце – Гарді. В основі механізму висолювання ВМР лежить процес дегідратації. Іони введеного електроліту і молекули спирту ніби віднімають більшу частину розчинника від макромолекул полімеру. Концентрацію електроліту, при якій настає швидке осадження полімеру, називають *порогом висолювання ВМР*.

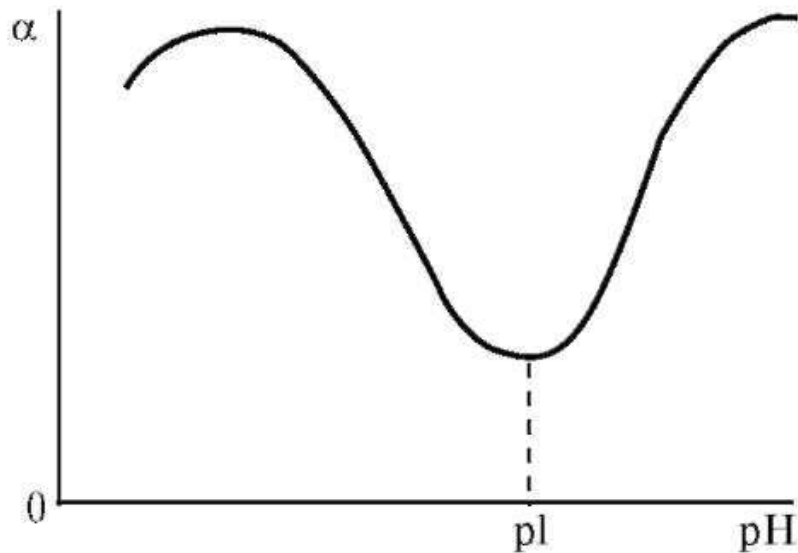
Сильніший висолюючий ефект викликають аніони, які розташовуються в ліотропний ряд:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$ . Ряд для катіонів має вигляд:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ . Висолююча дія іонів змінюється відповідно до їх гідратованості.

Характерна властивість розчинів ВМР – їх старіння, яке проявляється в поступовій самочинній зміні в'язкості розчинів при стоянні.

**Поліелектроліти.** ВМР, які мають іоногенні групи. Існує три групи за характером іонів, які утворюються:

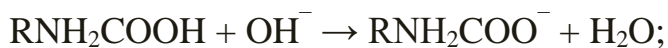
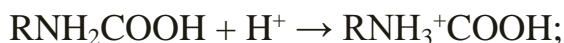
1. Поліелектроліти кислотного типу, що містять групи  $-\text{COO}^-$  (гуміарабік, альгінати, розчинний крохмаль або  $-\text{OSO}_3^-$  (агар-агар).
2. Основного типу, які мають, наприклад, групу  $-\text{NH}_3^+$ . Такі полімери одержують синтетичним шляхом.
3. Поліамфоліти (білки з групами  $-\text{COO}^-$  і  $\text{NH}_3^+$  та синтетичні полімери).

Найповніше вивчені властивості розчинів білків. Залежно від рН розчину макроіони білків мають позитивний заряд (в кислому середовищі за рахунок груп  $-\text{NH}_3^+$ ) або негативний (в лужному середовищі за рахунок груп  $-\text{COO}^-$ ). Між цими станами білка існує стан, при якому число іонізованих основних груп дорівнює числу іонізованих кислотних груп. Цей рівнозарядний стан називають *ізоелектричним*, а значення рН, яке відповідає цьому стану – *ізоелектричною точкою* (ІЕТ).



**Рис. 27.** Залежність набухання білка від рН середовища

Дисоціація білка в кислому, лужному середовищах і в ізоелектричній точці:



Для ІЕТ характерне згортання макромолекул білка в клубки; в зарядженому стані ланцюги білків мають витягнуту форму. В ІЕТ зменшується в'язкість розчинів білків, гірше йде набухання, зменшується розчинність, падає до нуля електрична рухливість. Ізоелектричну точку можна визначити із залежності в'язкості від рН (рис. 27)

**Осмотичний тиск розчинів ВМР.** На відміну від золів осмотичний тиск ВМР-розчинів значний. Вимірювання осмотичного тиску використовують для визначення молекулярної маси ВМР. При однаковій масовій концентрації осмотичний тиск ( $\pi = cRT/M$ ) змінюється обернено пропорційно кубу радіуса частинки:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}. \quad (61)$$

З підвищенням концентрації ВМР їх осмотичний тиск перестає підкорятися закону Вант-Гоффа і росте швидше. Причиною відхилень від закону Вант-Гоффа є гнучкість ланцюгів ВМР, які поводять себе як декілька коротких молекул. У зв'язку з цим було запропоновано більш загальне рівняння для осмотичного тиску реальних розчинів (Галер):



$$\pi = \frac{cRT}{M} + bc^2, \quad (62)$$

де  $b$  – константа, яка характеризує відхилення від закону Вант-Гоффа. Вона залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, але не залежить від молярної мари розчиненої речовини.

Останній вираз представляють у вигляді рівняння прямої

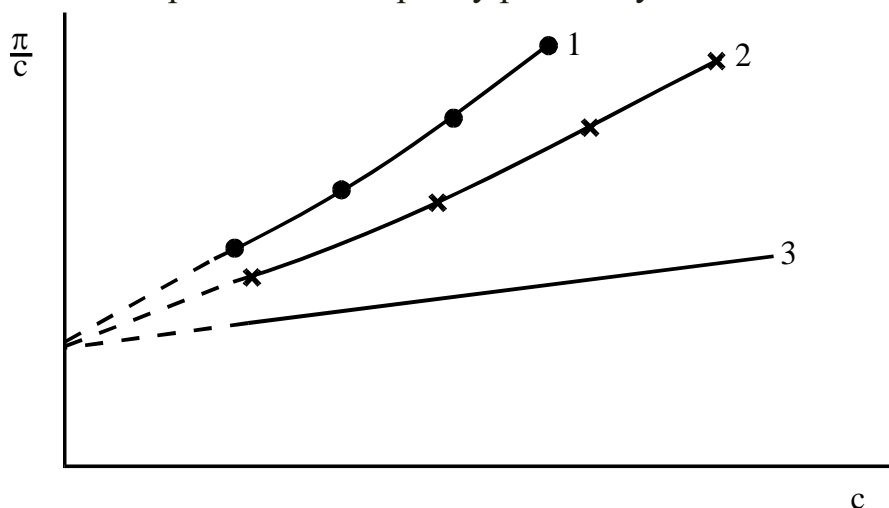
$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + bc. \quad (63)$$

Обчислюють  $\frac{\pi}{c}$  при різних  $c$  і екстраполяцією на  $c = 0$  визначають  $\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$ .

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT}{M}, \quad (64)$$

звідси знаходять молекулярну масу  $M$ .

Метод осмометрії є найбільш точним і широко застосовуваним для визначення середньої молекулярної маси полімерів-неелектролітів. Однак вимірювання осмотичного тиску розчинів ВМР-поліелектролітів можуть бути зв'язані з помилками, викликаними присутністю електролітів. Для уникнення помилок вводять поправки на мембранну рівновагу.



**Рис. 28.** Залежність  $\pi/c$  від  $c$ : 1 і 2 – розчини одного і того ж лінійного полімеру в двох різних розчинниках; 3 – розчин глобулярної ВМР з такою ж молекулярною масою

*Мембранною рівновагою Доннана* називають рівновагу, яка встановлюється в системі розчинів, розділених мембраною, непроникливою хоча б для одного виду присутніх у системі іонів.

Іон, який затримується мембраною, називається іоном, що недіалізує. Присутність недіалізованого іона призводить до нерівномірного розподілу



іонів по обидві сторони мембрани при рівноважному стані системи й істотно впливає на величину вимірюваного осмотичного тиску.

**В'язкість розчинів ВМР.** Високу в'язкість мають полімери з довгими лінійними макромолекулами (каучук). Розчини полімерів з тією ж молекулярною масою, але сферичною формою молекул (глобулярні ВМР) мають меншу в'язкість. Звідси випливає, що в'язкість розчинів полімерів зростає пропорційно асиметрії їх молекул. В'язкість залежить також від концентрації полімеру і міжмолекулярних сил взаємодії. Згідно з рівнянням Марка–Хаувінка–Куна

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (62)$$

де  $[\eta]$  – характеристична в'язкість;  $K$  – константа, яка залежить від природи полімеру та розчинника,  $\alpha$  – параметр, який характеризує форму макромолекули в розчині та гнучкість ланцюгів і також залежить від природи розчинника ( $\alpha \rightarrow 1$ , коли молекула жорстка, згортається в клубок;  $\alpha \rightarrow 0$ , коли молекула розгорнута).

## Лабораторна робота № 11

### Визначення молекулярних мас методом віскозиметрії

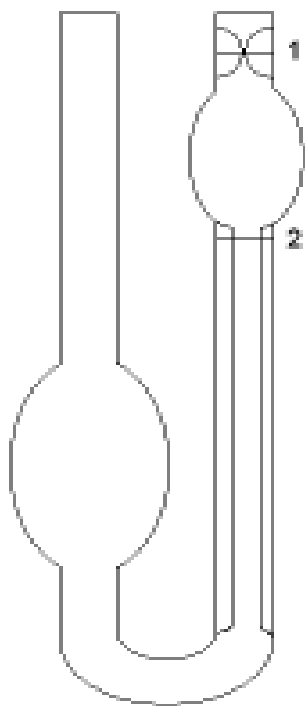
**Мета роботи:** освоєння методики визначення молекулярних мас методом віскозиметрії.

**Прилади і реактиви:** віскозиметр, секундомір, розчини полімеру.

### Теоретичні відомості

Віскозиметрія – найпростіший і найдоступніший метод визначення молекулярних мас полімерів. Цей метод непрямий і вимагає попереднього знання констант в рівнянні, щр виражає залежність в'язкості від молекулярної маси. Для визначення в'язкості розчину полімеру вимірюють час витікання рівних об'ємів розчину –  $\tau$  та розчинника –  $\tau_0$  через капіляр віскозиметра при заданій постійній температурі.

Віскозиметр Оствальда, що являє собою U-подібну трубку з розташованими на різних рівнях кульками. В одне з колін трубки впаяний капіляр, через який досліджувана рідина перетікає з верхньої кульки в друге коліно. За допомогою гумової трубки і груші зтягують рідину з нижньої кульки в верхню так, щоб при заповненні меніск рідини піднявся декілька вище позначки 1. За допомогою секундоміра при вільному витіканні відраховують час, за який меніск рідини від позначки 1 проходить до позначки 2.



**Рис.29.** Віскозиметр Оствальда.

Поділивши час витікання розчину полімеру на час витікання розчинника, одержимо відносну в'язкість.

$$\eta_{відн} = \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (63)$$

Питома в'язкість виражається як:

$$\eta_{пит} = \eta_{відн} - 1 = \frac{\tau}{\tau_0} - 1. \quad (64)$$

Приведеною в'язкістю називається відношення питомої в'язкості розчину полімеру до його концентрації

$$\eta_{прив} = \eta_{нит} / c . \quad (65)$$

Характеристичною в'язкістю  $[\eta]$  називається граничне відношення приведеної в'язкості при концентрації розчину, що прямує до нуля. Визначають  $[\eta]$  шляхом екстраполяції залежності  $(\eta_{прив}) = f(c)$  на вісь ординат.

Для розведених розчинів залежність характеристичної в'язкості від молекулярної маси  $M$  виражається рівнянням Марка-Хаувіна-Куна:

$$[\eta] = kM^\alpha , \quad (66)$$

де  $k$  і  $\alpha$  – константи для даної системи полімер–розчинник при заданій температурі. Значення  $k$  і  $\alpha$  визначені для багатьох систем полімерів і характеризують природу і фракційний склад полімеру та природу розчинника. Значення констант  $k$  і  $\alpha$  для деяких систем наведені в таблиці 5.

Таблиця 5.

Константи  $K$  і  $\alpha$  для деяких систем

Полімер	$\alpha$	Розчинник	T, К	$K \cdot 10^4$ , дл/г
Полівініловий спирт	0,53	Вода	298	5,95
Полістирол	0,72	Толуен	298	–
Полістирол	0,72	Бензен	293	1,23
Полівінілацетат	0,72	Ацетон	308	1,02
Поліметилметакрилат	0,73	Толуен	298	0,71
Поліакрилонітрил	0,767	Диметилформамід	308	3,0

### Послідовність виконання роботи

Виготовити за допомогою піпеток п'ять розчинів полімеру шляхом розведення вихідного розчину вдвоє, втриє, в п'ять і десять разів (об'єм розчинів має бути не меншим 20 мл).

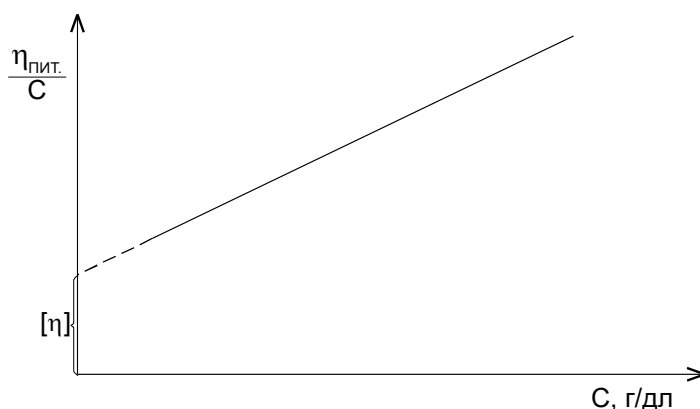
За допомогою гумової груші зтягнути розчинник у віскозиметр трохи вище верхньої поділки. Грушу зняти і визначити час витікання розчинника від верхньої поділки до нижньої з точністю до сотих секунди (вимірювання повторити 2-3 рази і вибрати середнє значення).

Після цього у віскозиметр зтягнути найбільш розведений розчин полімеру і визначити час витікання розчину від верхньої поділки до нижньої з точністю до 1 сек. (вимірювання повторити 2-3 рази і вибрати середнє значення). Аналогічно виміряти час витікання більш концентрованих

розчинів полімеру.

Після проведення всіх вимірювань віскозиметр багато разів ополоскують розчинником. Експериментальні дані записують в таблицю.

№ п/п	С <sub>пол.</sub> г/дл	Час витікання, с				$\eta_{\text{пит}}$	$\eta_{\text{прив}}$
		$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_{\text{сер.}}$		
1	0						
2	0,10						
3	0,20						
4	0,33						
5	0,50						
6	1,00						



Значення  $[\eta]$  знаходять із графічної залежності, наведеної на рис.30.

**Рис. 30.** Визначення характеристичної в'язкості полімеру

Молекулярну масу  $M$  визначають із формули (66). Значення  $k$  і  $\alpha$  беруть з таблиці 5.

### Контрольні запитання

1. Класифікація ВМР. Структура, форма і гнучкість макромолекул.
2. Особливості властивостей розчинів ВМР.
3. Поліелектроліти. Класифікація та властивості. Ізоелектрична точка.
4. Набування полімерів. Види набування.
5. Осмотичні властивості розчинів. Осмометричний метод визначення молекулярної маси.
6. Види в'язкості.

7. Віскозиметричні властивості розчинів ВМР. Рівняння Марка–Хувінка–Куна.

8. Метод віскозиметричного визначення молекулярних мас ВМР.

9. Обчислити молярну масу полістиролу, якщо характеристична в'язкість його розчину в толуені при 20 °С становить 0,12 дл/моль.

10. Розрахувати масову концентрацію гідрозолу диоксиду кремнію, якщо відомо, що його в'язкість на 10% більша в'язкості дисперсійного середовища. Частинки  $\text{SiO}_2$  мають сферичну форму, густина їх – 2,7 г/см<sup>3</sup>, густина дисперсійного середовища 1г/см<sup>3</sup>.

## Електрокінетичні властивості дисперсних систем

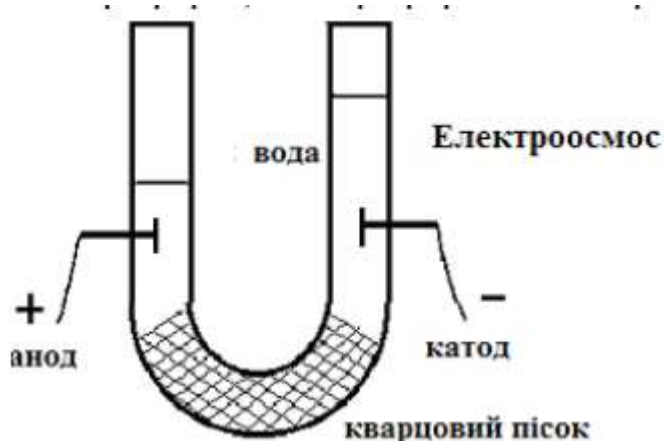
**Електрокінетичними** називають явища, які полягають в тому, що частинки або рідина рухаються під дією різниці потенціалів, або, навпаки, різниця потенціалів виникає внаслідок руху частинок або рідини.

Електрокінетичні явища класифікуються таким чином:

1) *електрокінетичні явища першого роду* — відносно переміщення фаз під дією різниці потенціалів, до них належать електрофорез та електроосмос;

2) *електрокінетичні явища другого роду* — виникнення різниці потенціалів внаслідок вимушеного відносного руху фаз, до них належать потенціал седиментації та потенціал протікання.

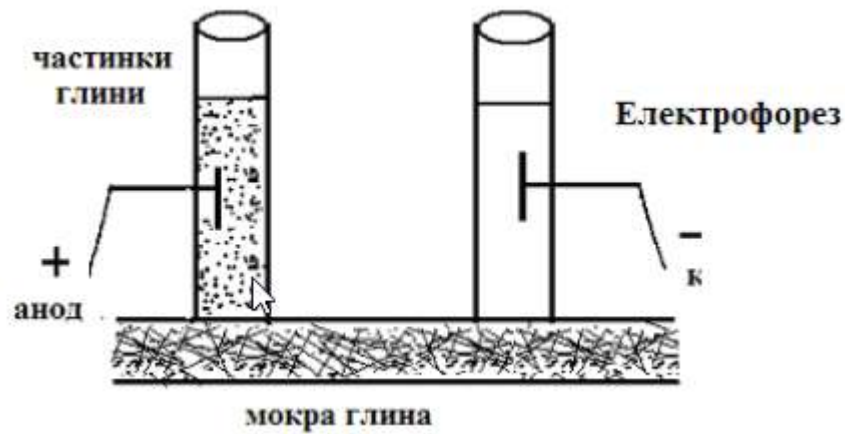
*Електроосмос* — явище переміщення дисперсного середовища (тобто розчинника) відносно нерухомої дисперсної фази. Електроосмос можна спостерігати при проходженні електричного струму крізь U-подібну скляну трубку, заповнену кварцовим піском та водою. В катодній частині трубки спостерігається підняття рівня води (Рис.31).



**Рис. 31.** Схема приладу для електроосмосу.

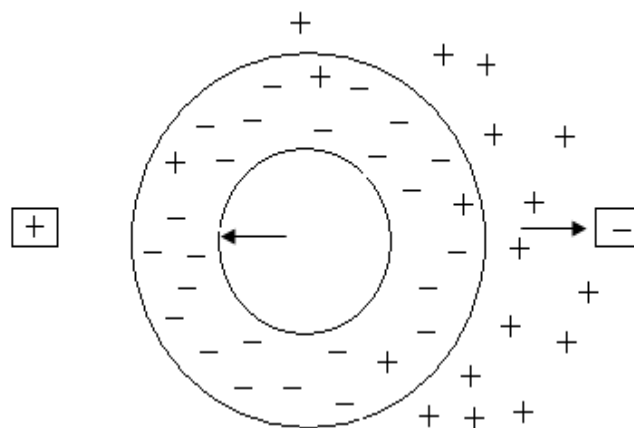
*Електрофорез* — явище переміщення колоїдних частинок відносно дисперсного середовища (розчинника), під впливом постійного електричного струму.

У 1808 році професор Московського університету Ф. Ф. Рейсе провів два цікавих експерименти, які лягли в основу дослідження електричних властивостей дисперсних систем. Він у мокру глину занурив дві скляні трубки, заповнив їх водою і помістив в них електроди. При пропусканні сталого струму частинки глини рухались до позитивного електрода (рис.32). Це явище назвали електрофорезом.



**Рис. 32.** Схема приладу для електрофорезу.

Механізм електрофорезу полягає в тому, що під дією електричного поля подвійний шар іонів розривається на межі ковзання, частинка набуває заряду і рухається до протилежно зарядженого електрода (рис. 33), протиіони дифузного шару рухаються у протилежний бік.



**Рис. 33.** Схема руху колоїдної частинки і протиіонів при електрофорезі

Експериментальне електрофорез досліджують шляхом спостереження за переміщенням окремих частинок в електричному полі при допомозі мікроскопа (мікроелектрофорез), або за зміщенням межі поділу колоїдна система—дисперсійне середовище до одного із електродів (макроелектрофорез). Останній метод називається *методом рухомої межі*.

За цим методом електрофорез провадять в *U*-подібній градуйованій трубці, що має внизу кран з'єднаний гумовим шлангом зі скляною лійкою в яку наливають досліджуваній золь. В *U*-подібну трубку наливають необхідну кількість (~ 1/3 трубки) бокової рідини (ультрафільтрат золь, або розчин електроліту з електричною провідністю, рівною провідності золь), вставляють електроди і, обережно відкриваючи кран, домагаються чіткої межі золь—бокова рідина. Після занурення електродів у рідину кран

закривають і вимірюють час  $t$ , за який межа під дією електричного поля підніметься на певну відстань  $h$ .

Електрофорез широко використовують на практиці для отримання електрофоретичних покриттів і електрокоагуляції суспензій.

*Потенціал протікання* – поява електричного потенціалу при протіканні розчинника відносно нерухомої дисперсної фази.

*Потенціал седиментації* – виникнення різниці потенціалу між електродами, які встановлені на різній висоті циліндра, в якій відбувається осадження дисперсної фази.



## Лабораторна робота №12

### Визначення електрокінетичного потенціалу золю

**Мета роботи:** Ознайомити студентів з електричними властивостями колоїдних розчинів, сутністю електрофореза, навчити визначати електрокінетичний потенціал золю.

**Прилади та матеріали:** прилад для електрофорезу, джерело постійного струму, вольтметр, золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , лінійка, годинник.

### Теоретичні відомості.

Електрокінетичні явища в колоїдних розчинах можна пояснити наявністю на поверхні дисперсної фази подвійного електричного шару. Подвійний електричний шар на поверхні колоїдної частки виникає або за рахунок вибіркової адсорбції йонів певного знаку, або в результаті дисоціації поверхневих молекул агрегату. Колоїдні частинки, що мають певний електричний заряд, електростатично притягують еквівалентну кількість йонів протилежного знаку, які утворюють дифузійний шар завдяки тепловому руху. Товщина дифузійного шару залежить від концентрації і валентності йонів у розчині.

При русі колоїдної частинки під дією зовнішнього електричного поля відносно дисперсійного середовища виникає потенціал внаслідок того, що разом з колоїдною часткою рухається тільки частина протиіонів, що міцно зв'язані з нею (рис. 33). Цей потенціал називається електрокінетичним потенціалом або  $\xi$ -потенціалом. Він характеризує агрегативну стійкість колоїдних часток, тобто їх здатність зберігати постійний ступінь дисперсності.

Розглянемо деякі, найбільш характерні, властивості електрокінетичного потенціалу. Передусім, його величина залежить від концентрації електролітів, присутніх у розчині. Збільшення концентрації іонів у розчині призводить до зменшення товщини дифузійного шару і супроводжується зменшенням величини електрокінетичного потенціалу, в той час як величина поверхневого потенціалу  $\phi_0$  залишається незмінною. Із цього факту стає зрозумілою суть ізоелектричного стану системи, коли дифузійний шар під впливом збільшення концентрації електролітів стискається до товщини  $\delta$  і  $\zeta$ -потенціал стає рівним нулю.

Величина електрокінетичного потенціалу залежить не тільки від концентрації іонів електроліту, але і від їх валентності, причому, виключну роль в цьому випадку грають протиіони, тобто іони, заряд яких протилежний заряду твердої поверхні або самої частинки. Здатність протиіонів знижувати

величину  $\zeta$ -потенціалу швидко зростає з валентністю протиіона. Розряджаюча здатність іонів однакової валентності також різна. Так, катіон впливає тим більше, чим більший його об'єм. Для іонів лужних металів отримуємо такий ряд:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ . Це пояснюється тим, що із збільшенням об'єму іона збільшується його поляризованість, що дозволяє йому ближче підійти до поверхні. Збільшення радіуса іона також призводить до зменшення його ступеню гідратації, що сприяє входженню іона в гельмгольцівський адсорбційний шар. Особливо великий вплив на  $\zeta$ -потенціал виявляють одновалентні органічні катіони (основних барвників та алкалоїдів). Вони легко поляризуються, що зумовлює можливість їх переважного входу в гельмгольцівський шар та зниження  $\zeta$ -потенціалу.

При розведенні колоїдного розчину  $\zeta$ -потенціал збільшується, але разом з тим при розведенні можуть десорбуватися потенціалвизначаючі іони, що призводить до зменшення  $\phi_0$  і відповідно  $\zeta$ -потенціалу. Такий самий вплив чинить і підвищення температури: внаслідок зростання інтенсивності теплового руху товщина дифузного шару збільшується, але одночасно зростає і десорбція потенціалвизначаючих іонів.

В залежності від знаку заряду частки переміщуються до одного з електродів. В зв'язку з цим знак заряду частки легко визначити, спостерігаючи, до якого електрода вони рухаються.

При накладенні електричного поля йони дифузійного шару починають зміщуватись по відношенню до частки. Відбувається безперервна зміна йонної атмосфери довкола частки. Сама частка з частиною міцно зв'язаних протиіонів рухається до протилежно зарядженого електрода. Так, негативно заряджена частка рухається до електрода з позитивним зарядом, а протиіони – до електрода з негативним зарядом.

Експериментальні методи вивчення електрофорезу ґрунтуються на вимірюванні лінійної швидкості руху межі поділу колоїдний розчин – дисперсійне середовище (макроелектрофорез) або лінійної швидкості руху часток в суспензіях (мікроелектрофорез).

Знаючи швидкість руху часток і градієнт потенціалу електричного поля, можна визначити електрофоретичну рухливість колоїдних часток -  $U$ . Електрофоретичну рухливість часток використовують для порівняння здатності різних дисперсних систем до електрофорезу. Електрофоретична рухливість – це лінійна швидкість руху часток при одиничному градієнті потенціалу зовнішнього електричного поля. Її можна розрахувати за рівнянням

$$U = \frac{S}{H \cdot \tau}, \quad (67)$$

де  $S$  – шлях, що пройшла забарвлена межа, см;  $\tau$  – час, с;  $H$  – градієнт потенціалу зовнішнього електричного поля, В/см.

Градієнт потенціалу зовнішнього електричного поля розраховують за рівнянням

$$H = \frac{E}{l}, \quad (68)$$

де  $E$  – різниця потенціалів, В;  $l$  – відстань між електродами, см.

У відповідності до рівняння Гельмгольца – Смолуховського електрофоретична рухливість прямо пропорційна електрокінетичному потенціалу і зворотно пропорційна в'язкості рідини.

$$U = \frac{\xi \cdot \varepsilon}{4 \cdot \pi \cdot \eta}, \quad (69)$$

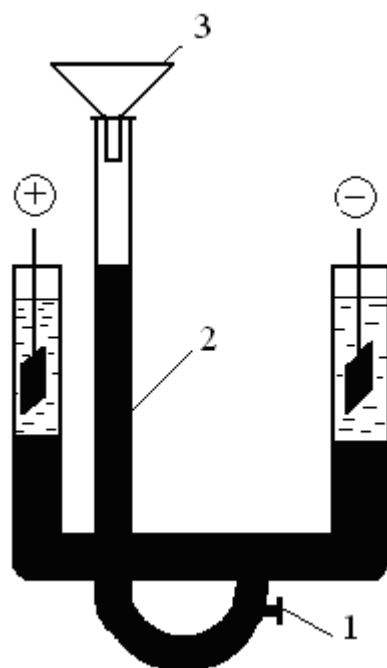
де  $\varepsilon$  – діелектрична проникність рідини;  $\eta$  – в'язкість рідини, Па·с.

Звідси

$$\xi = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot U}{\varepsilon}. \quad (70)$$

Для розрахунку електрокінетичного потенціалу в вольтах рівняння приймає вигляд

Вимірювання швидкості електрофорезу методом рухомої межі проводять за допомогою приладу, схема якого представлена на рис. 34.



**Рис. 34.** Схема приладу для вимірювання швидкості електрофорезу методом рухомої межі

Прилад складається з U – подібної трубки, обидва коліна якої мають градуйовану шкалу в одиницях довжини. До U – подібної трубки припаяна вузька скляна трубка (2), що має кран (1), з лійкою (3), яка потрібна для заповнення приладу золью, що аналізується. Нижня частина U – подібної трубки заповнюється забарвленим колоїдним розчином, верхня – допоміжною рідиною, що називається бічною рідиною, в яку занурюють електроди. Електроди підключають до джерела постійного струму.

Бічна рідина підбирається таким чином, щоб її електрична провідність була однаковою з електричною провідністю колоїдного розчину. Це необхідно для того, щоб падіння потенціалу було рівномірним по всій довжині провідника.

#### **Послідовність виконання роботи.**

Залити в U – подібну трубку дистильовану воду, яка відіграє роль бічної рідини, приблизно на 7 – 8см. При закритому крані (1) заповнити лійку (3) золью без бульбашок повітря. Якщо бульбашки повітря з'являються, то необхідно перемішати золь тоненьким дротом. В обидва коліна U – подібної трубки занурити електроди, заздалегідь ретельно очищені і промиті водою. Потім обережно відкрити кран (1), щоб золь повільно протікав в U – подібну трубку. Золь треба вводити обережно і повільно, щоб отримати чітку межу поділу між забарвленим золью і водою. Закрити кран (1), коли межа золь – вода буде на відстані 2 – 3см від нижнього краю електродів. Електроди повинні знаходитись у воді. Підключити електроди до випрямляча,

відмітивши при цьому полюси в обох колінах U – подібної трубки. Включити випрямляч. Заміри положення межі поділу золь – вода робити через 15 хвилин на протязі двох годин. Отримані дані занести в таблицю.

Зміна положення межі поділу золь – вода в залежності від часу

№ п/п	Час, хв	Положення межі поділу біля анода, см	Покази вольтметра, В
1			
2			
3...			
8			

### Обробка експериментальних даних

1. Визначити знак заряду колоїдних часток, спостерігаючи за переміщенням положення межі поділу золь – вода.

2. Розрахувати електрофоретичну рухливість за рівнянням

$$U = \frac{S \cdot l}{\tau \cdot E} \quad (71)$$

3. Розрахувати електрокінетичний потенціал за рівнянням ( 70)

### Контрольні запитання

1. Які явища називаються електрокінетичними?
2. Яке явище називається електрофорезом?
3. Чим пояснюються електричні властивості колоїдних розчинів?
4. Поясніть будову подвійного електричного шару.
5. Поясніть причину виникнення електрокінетичного потенціалу.
6. Дайте визначення поняття електрофоретична рухомість колоїдних часток.
7. Які чинники впливають на величину електрофоретичної рухливості часток?
8. Назвіть чинники, від яких залежить величина  $\xi$  – потенціалу.
9. Які електрокінетичні явища характерні для колоїдних розчинів?
10. Поясніть схему приладу для вивчення електрофорезу.
11. Яку рідину називають бічною і як її підбирають?
12. На чому ґрунтуються експериментальні методи вивчення електрофорезу?
13. Практичне значення електрофорезу.

## Задачі

1. Обчисліть поверхневу активність ацетатної кислоти (в  $\text{Нм}^2/\text{моль}$ ), якщо її розчини з концентрацією 0,01 і 0,1 моль/л при 298 К мають поверхневий натяг відповідно 0,07002 і 0,06688 Н/м.
2. Яка поверхнева активність луку (в  $\text{Нм}^2/\text{моль}$ ) при 293 К, якщо при зміні концентрації розчину з 1,3 до 2,8 моль/л поверхневий натяг змінився з  $74,610^{-3}$  до  $77,310^{-3}$  Н/м.
3. Обчисліть адсорбцію (в моль/м<sup>2</sup>) масляної кислоти (0,1 М розчин) при 298 К, якщо її поверхнева активність дорівнює  $2,9010^{-4}$   $\text{Нм}^2/\text{моль}$ .
4. Обчисліть величину адсорбції (в моль/м<sup>2</sup>) пропанолу при 288 К із водного розчину з концентрацією 0,12 моль/л, якщо його поверхневий натяг дорівнює  $63,310^{-3}$  Н/м.
5. Обчисліть величину адсорбції (в моль/м<sup>2</sup>) пропіонової кислоти при 288 К із водного розчину з концентрацією 0,5 моль/л, якщо його поверхневий натяг дорівнює  $54,110^{-3}$  Н/м.
6. Обчисліть величину адсорбції (в моль/м<sup>2</sup>) фенолу при 293 К, якщо для його водних розчинів з концентрацією 0,0156 і 0,0625 моль/л поверхневий натяг відповідно дорівнює  $58,210^{-3}$  і  $43,310^{-3}$  Н/м.
7. Обчисліть величину адсорбції (в моль/м<sup>2</sup>) ізовалеріанової кислоти при 288 К, якщо для її водних розчинів з концентрацією 0,0312 і 0,25 моль/л поверхневий натяг відповідно дорівнює  $57,510^{-3}$  і  $35,010^{-3}$  Н/м.
8. Обчисліть величину адсорбції (в моль/м<sup>2</sup>) капронової кислоти при 273 К, якщо для її водних розчинів з концентрацією 0,005 і 0,01 моль/л поверхневий натяг відповідно дорівнює  $65,8310^{-3}$  і  $60,0510^{-3}$  Н/м.
9. Обчисліть величину адсорбції їдкового натру (в моль/м<sup>2</sup>) у 20-процентному розчині густиною  $1219 \text{ кг/м}^3$  при 293 К, якщо поверхневий натяг розчину дорівнює  $85,810^{-3}$  Н/м.
10. До 200 мл розчину ацетатної кислоти певної концентрації при 295 К додали 5 г активованого вугілля. При титруванні 25 мл розчину кислоти до і після адсорбції витрачено відповідно 22,45 і 14,4 мл 0,1 н. розчину луку. Визначити величину адсорбції кислоти (в г) на 1 г адсорбенту.
11. Обчисліть рівноважну концентрацію аскорбінової кислоти (в ммоль/л) за рівнянням Фрейндліха, якщо 1 г активованого вугілля адсорбує 3,76 ммоль цієї речовини, а константи  $K$  і  $n$  відповідно дорівнюють 2,82 і 2,44.

12. Обчисліть рівноважну концентрацію ацетатної кислоти (в моль/л), якщо величина адсорбції за рівнянням Фрейндліха  $x/m$  дорівнює 0,012 моль/л, а константи  $K$  і  $n$  відповідно дорівнюють 0,25 і 3,10.
13. Обчисліть рівноважну концентрацію масляної кислоти в ммоль/г, якщо 2,35 ммоль її адсорбувалось на 5 г карболену. Константи  $K$  і  $n$  у рівнянні Фрейндліха відповідно дорівнюють 3,85 і 1,33.
14. Колоїдний розчин камфори містить в 1 мл 200 млн кульок камфори діаметром  $110^{-6}$  м. Обчисліть загальну площу поверхні частинок камфори (в  $m^2$ ), що містяться в 200 мл розчину.
15. Куб, довжина ребра якого дорівнює  $110^{-2}$  м, розділили на кубики з довжиною ребра  $110^{-10}$  м. Визначити число одержаних кубиків і їх сумарну поверхню (в  $m^2$ ).
16. Обчисліть питому поверхню (в  $m^{-1}$ ) і сумарну площу поверхні (в  $m^2$ ) частинок золю золота, одержаного в результаті подрібнення 0,5 г золота на частинки кулястої форми з діаметром  $710^{-9}$  м. Густина золота дорівнює  $19320 \text{ кг/м}^3$ .
17. Яка сумарна площа поверхні (в  $m^2$ ) 3 г платини, подрібненої на правильні кубики з довжиною ребра  $110^{-7}$  м, якщо густина платини дорівнює  $21400 \text{ кг/м}^3$ ?
18. Обчисліть сумарну поверхню (в  $m^2$ ) кулястих частинок золю ртуті з діаметром  $2,510^{-8}$  м, якщо золь одержаний подрібненням 5,2 г ртуті, густина якої  $13546 \text{ кг/м}^3$ .
19. Обчислити товщину мономолекулярного шару (в м) масляної кислоти на поверхні розділу вода – повітря, якщо площа, яку займає одна молекула в поверхневому шарі дорівнює  $3,210^{-19} m^2$ , а густина та молярна маса масляної кислоти відповідно  $978 \text{ кг/м}^3$  і  $88 \text{ г/моль}$ .
20. Розрахуйте питому адсорбцію оцтової кислоти на вугіллі (в г/г вугілля), якщо  $25,00 \text{ см}^3$   $0,198 \text{ М}$  розчину оцтової кислоти вzbовтували із 3 г вугілля і після встановлення адсорбційної рівноваги на його титрування пішло  $11,00 \text{ см}^3$   $0,050 \text{ М}$  розчину NaOH.
21. Залежність поверхневого натягу від концентрації валеріанової кислоти при  $80^\circ\text{C}$  описується рівнянням:  $\sigma = 62,6 \cdot 10^{-3} - 17,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,72c)$ . Визначте адсорбцію валеріанової кислоти на межі з повітрям і розчином, концентрація якого дорівнює  $0,05 \text{ кмоль/м}^3$ .
22. Для водного розчину пропілового спирту знайдено такі значення констант рівняння Шишковського (при  $293 \text{ К}$ ):  $a = 14,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 6,6$ . Обчислити поверхневий натяг розчину концентрацією  $1 \text{ кмоль/м}^3$ . Поверхневий натяг води  $\sigma_0 = 72,53 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ .



23. При розгляді гідрозолу золота під ультрамікроскопом у видимому об'ємі  $12 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3$  нараховано 5 частинок. Вважаючи частинки сферичними, обчислити їх середній радіус. Концентрація золю становить  $30 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$ , густина золота –  $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .
24. При дослідженні гідрозолу золота методом потокової ультрамікроскопії в об'ємі  $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$  нараховано 70 частинок. Обчислити середній радіус частинок золю, вважаючи їх кубічними. Масова концентрація золю становить  $7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$ , а густина –  $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .
25. Яка сумарна площа поверхні кулястих частинок ртуті з діаметром  $25 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ , якщо золь одержаний подрібненням 5,2 г ртуті, густина якої  $13546 \text{ кг/м}^3$ .
26. Визначити швидкість осідання частинок аерозолу  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , радіус яких становить  $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ , якщо в'язкість повітря  $1,76 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$  густина  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дорівнює  $1,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Густиною повітря знехтувати.
27. Під дією електричного струму, напругою 180 В, золь за 1200 с перемістився на 0,036 м. Відстань між електродами становить 0,3 м. В'язкість води  $0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , діелектрична стала – 81. Обчислити електрокінетичний потенціал золю.
28. Золь  $\text{AgI}$  отримано при додаванні 8 мл водного розчину  $\text{KI}$  концентрацією 0,05 моль/л до 10 мл водного розчину  $\text{AgNO}_3$  концентрацією 0,02 моль/л. Напишіть формулу міцели, утвореного золю. Яким методом можна визначити цей заряд?
29. Розрахуйте швидкість електрофорезу колоїдних частинок берлінської блакиті в воді, якщо електрокінетичний потенціал дорівнює 0,058 В, напруженість зовнішнього поля  $5 \cdot 10^2 \text{ В/м}$ , в'язкість середовища  $0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , діелектрична стала – 81.
30. Зразок гуми об'ємом  $3,15 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  через 5 годин витримування у тетрахлоретані при 298 К набрав об'єму  $5,31 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ . Обчисліть ступінь набрякання полімеру.
31. При дослідженні гідрозолу золота методом потокової ультрамікроскопії в об'ємі  $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$  нараховано 70 часточок. Обчислити середній радіус часточок золю, вважаючи їх кубічними. Масова концентрація золю становить  $7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$ , а густина –  $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .
32. Обчислити коефіцієнт дифузії золю сульфїду миш'яку з радіусом часточок  $20 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ , якщо в'язкість середовища становить  $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , а температура 288 К.



33. Визначте коефіцієнт дифузії  $D$  і середньоквадратичний зсув  $\bar{\Delta}$  частинки гідрозолу за час  $\tau = 10$  секунд, якщо радіус часточки – 50 нм, температура досліду – 293 К, в'язкість середовища –  $10^{-3}$  Па·с.
34. Обчисліть радіус часточок гідрозолу золота, якщо після встановлення дифузійно-седиментаційної рівноваги при 293 К на висоті  $h = 8,56$  см концентрація частинок змінюється в  $e$  разів. Густина золота  $19,3$  г/см<sup>3</sup>, води –  $1,0$  г/см<sup>3</sup>.
35. Обчисліть осмотичний тиск 30%-го (за масою) гідрозолу  $\text{SiO}_2$  при 293 К, якщо питома поверхня часточок  $s_{\text{пит.}} = 2,7 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>/кг. Густина часточок гідрозолу рівна  $2,2$  г/см<sup>3</sup>, густина середовища –  $1,15$  г/см<sup>3</sup>.
36. В об'ємі розчину  $2 \cdot 10^{-11}$  м<sup>3</sup> методом потокової ультрамікроскопії виявлено 100 часточок золю сірки. Концентрація золю становить  $6,5 \cdot 10^{-5}$  кг/м<sup>3</sup>, густина  $1 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Обчислити середній радіус часточок, вважаючи їх сферичними.
37. Порівняти інтенсивності світлорозсіювання емульсій бензину у воді (показник заломлення дорівнює 1,38) і тетраліну у воді (показник заломлення 1,54) при 293 К. Показник заломлення води становить 1,33. Розмір часточок і концентрації емульсій однакові.
38. Обчислити середнє зміщення колоїдних часточок гідроксиду заліза (III) при 293 К за 4 с, якщо радіуси часточок дорівнюють  $10^{-8}$  м, а в'язкість води –  $10^{-3}$  Па·с.
39. До 100 мл 0,05н розчину калій хлориду додали 125 мл 0,1% розчину аргентум нітрату ( $\rho = 1,002$  г/см<sup>3</sup>). Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі.
40. Золь сульфату барію одержаний змішуванням 40 мл 0,05М розчину хлориду барію і 30 мл 0,04н розчину сульфату калію. Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі.
41. Обчисліть дзета-потенціал для суспензії кварцу у воді, використавши такі дані: швидкість зміщення часточки рівна  $2,5 \cdot 10^{-4}$  м/с; довжина трубки, в якій знаходиться суспензія, дорівнює 0,2 м; різниця потенціалу 200 В; в'язкість середовища  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; діелектрична стала 81. Форма часточок – куляста.
42. Визначте градієнт потенціалу, якщо дзета-потенціал часточок золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  дорівнює 52,5 мВ, електрофоретична швидкість часточок дорівнює  $3,74 \cdot 10^{-4}$  см/сек., в'язкість середовища  $1,005 \cdot 10^{-3}$  Па·с, діелектрична постійна 81. Форма часточок куляста.

43. Обчисліть дзета-потенціал часточок золю  $As_2S_3$ , якщо при вимірюванні електрофоретичної швидкості частинки переміщуються за 10 хвилин на відстань 14,36 мм. Відстань між електродами 30 см, в'язкість середовища  $1,005 \cdot 10^{-3}$  Па·с. Форма часточок – циліндрична.
44. Обчисліть електрофоретичну швидкість часточок золю сульфату миш'яку, якщо дзета-потенціал дорівнює 89,5 мВ, різниця потенціалів між електродами 240 В, відстань 20 см, в'язкість 0,001 Па·с, діелектрична проникність 81. Форма часточок циліндрична.
45. Під дією електричного струму напругою 180В золь за 1200 секунд переміщується на 0,036 м. Відстань між електродами складає 30 см. В'язкість води –  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, а діелектрична постійна 81. Обчисліть електрокінетичний потенціал золю.
46. Злили розчини: 25 мл 0,5% нітрату срібла ( $\rho = 1,012$  г/см<sup>3</sup>) і 40 мл 0,012н броміду калію. Одержали колоїдний розчин. Запишіть будову міцели, визначте заряд гранули та напрям її руху при електрофорезі.
47. Золь броміду срібла одержано змішуванням 10 мл 0,0095М розчину броміду калію і 20 мл 0,0045н розчину нітрату срібла. Запишіть будову міцели золю.
48. Золь йодиду срібла одержали змішуванням 20 мл 0,001М розчину нітрату срібла та 25 мл 0,02н розчину йодиду калію. Напишіть формулу міцели золю, визначте напрям руху гранули золю при електрофорезі.
49. До 10 мл 0,5% розчину KCl ( $\rho = 1,093$  г/см<sup>3</sup>) добавили 25 мл 0,01н розчину  $AgNO_3$ . Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі.
50. Золь, одержаний зливанням розчинів нітрату срібла ( $c = 0,02$  моль/л,  $V = 35$  мл) і йодиду калію ( $c = 0,03$  моль/л,  $V = 30$  мл). Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі.
51. Дано золь гідроксиду заліза(III) і сульфиду сурми(III). Для коагуляції цих золів використали розчини однакової молярної концентрації еквівалента наступних солей: нітрату кальцію, хлориду алюмінію, сульфату натрію, гексаціаноферату(III) калію. Якого розчину використали для коагуляції кожного золю найбільшу і найменшу кількість?
52. Золь йодиду срібла одержали змішуванням 20 мл 0,001М розчину нітрату срібла та 25 мл 0,02н розчину йодиду калію. Який із електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: гексаціаноферат(II) калію, хлорид алюмінію, гідрофосфат натрію?

53. Золь сульфату барію одержали змішуванням 25 мл 0,03М розчину хлориду барію і 20 мл 0,02н розчину сульфату калію. Який з наведених нижче електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: хромат натрію, нітрат алюмінію, гексаціаноферат(III) калію?
54. Визначте градієнт потенціалу, якщо дзета-потенціал часточок золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  дорівнює 52,5 мВ, електрофоретична швидкість часточок дорівнює  $3,74 \cdot 10^{-4}$  см/сек., в'язкість середовища  $1,005 \cdot 10^{-3}$  Па·с, діелектрична постійна 81. Форма часточок куляста.
55. До  $1 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup> 0,3% розчину KCl добавили  $2,5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup> 0,01н розчину  $\text{AgNO}_3$ . Одержали колоїдний розчин. Для вивчення процесу коагуляції до одержаного колоїдного розчину добавили електроліти: хлорид барію, хромат амонію, бромід калію, нітрат алюмінію. Який з наведених електролітів має найменший поріг коагуляції?
56. До  $2 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup> 0,03% розчину KCl добавили  $2,5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup> 0,02н розчину  $\text{AgNO}_3$ . Одержали колоїдний розчин. До одержаного колоїдного розчину добавили електроліти: хлорид барію, хромат амонію, гексаціано-(III)-феррат калію, хлорид амонію. Який з названих електролітів має найменший поріг коагуляції? Відповідь мотивуйте.
57. Злили розчини: 25 мл 0,5% нітрату срібла ( $\rho = 1,012$  г/см<sup>3</sup>) і 40 мл 0,012н броміду калію. Одержали колоїдний розчин. Визначте заряд гранули та напрям її руху при електрофорезі. Який з наведених нижче розчинів має найбільший поріг коагуляції: хлорид барію, сульфат алюмінію, гексаціано-(II)-феррат калію? Відповідь мотивуйте.
58. Золь броміду срібла одержано змішуванням 10 мл 0,0095М розчину броміду калію і 20 мл 0,0045н розчину нітрату срібла. Який з електролітів: хлорид алюмінію, сульфат магнію, бромід амонію буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю?
59. Золь броміду срібла одержують змішуванням 10 мл 0,0095М розчину нітрату срібла і 20 мл 0,0045н розчину броміду калію. Який з електролітів: гексаціано-(III)-феррат калію, хлорид алюмінію, сульфат магнію буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю? Відповідь мотивуйте.
60. Золь броміду срібла одержують, змішуючи рівні об'єми 0,0095М розчину броміду калію і 0,012н розчину нітрату срібла. Визначте напрям руху гранули одержаного золю при електрофорезі. Який з електролітів: гексаціано-(III)-феррат калію, гексаціано-(II)-феррат калію, хлорид магнію буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю? Відповідь мотивуйте.

61. Золь йодиду срібла одержали змішуванням 20 мл 0,001М розчину нітрату срібла та 25 мл 0,02н розчину йодиду калію. Напишіть формулу міцели золь, визначте напрям руху гранули золь при електрофорезі. Який із електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золь: гексаціаноферат (II) калію, хлорид алюмінію, гідрофосфат натрію?
62. Золь сульфату барію одержали змішуванням 25 мл 0,03М розчину хлориду барію і 20 мл 0,02н розчину сульфату калію. Зобразіть формулу міцели одержаного золь. Який з наведених нижче електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золь: хромат натрію, нітрат алюмінію, гексаціано-(III)-феррат калію?
63. Золь сульфату барію одержали змішуванням рівних об'ємів розчинів 0,025н  $K_2SO_4$  та 0,02М  $BaCl_2$ . Зобразіть формулу міцели одержаного золь та напрям руху гранули при електрофорезі. Вкажіть, який з наведених нижче електролітів буде мати найбільший поріг коагуляції: хлорид магнію, гексаціано-(III)-феррат калію, сульфат алюмінію.
64. Золь сульфату барію одержаний змішуванням 40 мл 0,05М розчину хлориду барію і 30 мл 0,04н розчину сульфату калію. Напишіть формулу міцели одержаного золь, визначте напрям руху гранули при електрофорезі. Який з електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золь: нітрат стронцію, хлорид алюмінію, гексаціано-(III)-феррат калію?
65. Золь сульфату барію одержують змішуванням 25 мл 0,03М розчину хлориду барію та 30 мл 0,02н розчину сульфату калію. Який з електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золь: хромат натрію, нітрат алюмінію, гексаціано-(III)-феррат калію? Відповідь мотивуйте.
66. Золь сульфату барію, одержаний змішуванням 20мл 0,02М розчину сульфату натрію і 30 мл 0,05М розчину нітрату барію. Зобразіть формулу міцели золь. Який з електролітів матиме найменший поріг коагуляції: хромат натрію, хлорид стронцію, хлорид амонію?
67. Золь хлориду срібла одержаний змішуванням однакових об'ємів 0,0095М розчину хлориду калію і 0,012н розчину нітрату срібла. Який з електролітів: гексаціано-(III)-феррат калію, гексаціано-(II)-феррат калію, сульфат магнію буде мати найбільший поріг коагуляції для даного золь? Відповідь мотивуйте
68. Обчисліть дзета-потенціал для суспензії кварцу у воді, використавши такі дані: швидкість зміщення часточки рівна  $2,5 \cdot 10^{-4}$  м/с; довжина

- трубки, в якій знаходиться суспензія, дорівнює 0,2 м; різниця потенціалу 200 В; в'язкість середовища  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; діелектрична стала 81. Форма часточок – куляста.
69. Обчисліть дзета-потенціал часточок золю  $As_2S_3$ , якщо при вимірюванні електрофоретичної швидкості частинки переміщуються за 10 хвилин на відстань 14,36 мм. Відстань між електродами 30 см, в'язкість середовища  $1,005 \cdot 10^{-3}$  Па·с. Форма часточок – циліндрична.
70. Обчисліть електрофоретичну швидкість часточок золю сульфату миш'яку, якщо дзета-потенціал дорівнює 89,5 мВ, різниця потенціалів між електродами 240 В, відстань 20 см, в'язкість 0,001 Па·с, діелектрична проникність 81. Форма часточок циліндрична.
71. Під дією електричного струму напругою 180В золь за 1200 секунд переміщується на 0,036 м. Відстань між електродами складає 30 см. В'язкість води –  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, а діелектрична постійна 81. Обчисліть електрокінетичний потенціал золю.
72. Поріг коагуляції розчину біхромату калію молярної концентрації еквівалента 0,02 моль/л по відношенню до золю гідроксиду алюмінію дорівнює 1,26 моль/л. Визначте об'єм розчину електроліту, необхідний для коагуляції цього золю об'ємом 15 мл.
73. Поріг коагуляції розчину дихромату натрію молярної концентрації еквівалента 0,02 моль/л по відношенню до золю оксиду алюмінію дорівнює 1,26 моль/м<sup>3</sup>. Визначте об'єм розчину електроліту, необхідний для коагуляції цього золю об'ємом 25 мл.
74. Пороги коагуляції електролітів для золю сульфідіду миш'яку (III) становлять:
75. Щоб викликати коагуляцію золю сульфідіду миш'яку (III) об'ємом 10 мл потрібно в кожному випадку прилити розчин хлориду натрію об'ємом 0,25 мл молярної концентрації 2 моль/л, розчин хлориду кальцію об'ємом 1,3 мл молярної концентрації еквівалента 0,01 моль/л та розчин хлориду алюмінію об'ємом 2,7 мл молярної концентрації еквівалента 0,001 моль/л. Який заряд має гранула?
76. Електрокінетичний потенціал часточок гідрозолю, знайдений методом електрофорезу, дорівнює 0,05 В, а відстань між електродами – 0,4 м. Обчисліть електрофоретичну швидкість часточок золю, враховуючи, що в'язкість води  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, а діелектрична постійна – 81. Напруга на електродах дорівнює 240 В.
77. Обчисліть напругу на електродах, якщо електрокінетичний потенціал часточок золю гідроксиду заліза (III) дорівнює 0,0525 В, а



електрофоретична швидкість частинок дорівнює  $3,74 \cdot 10^{-6}$  м/с. В'язкість середовища складає  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, а діелектрична постійна – 81. Відстань між електродами – 0,4 м.

78. Золь, одержаний зливанням розчинів нітрату срібла ( $c = 0,02$  моль/л,  $V = 35$  мл) і йодиду калію ( $c = 0,03$  моль/л,  $V = 30$  мл). Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі. Який з електролітів буде мати найбільший поріг коагуляції для даного золю: хромат натрію, нітрат кальцію, хлорид алюмінію? Відповідь мотивуйте.

79. Золь сульфату барію одержаний змішуванням 15 мл 0,01М розчину сульфату натрію і 20 мл 0,005н розчину хлориду барію. Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі. Який з електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: хромат калію, хлорид кальцію, бромід алюмінію? Відповідь мотивуйте.

80. Золь сульфату барію одержаний змішуванням 20 мл 0,02М розчину сульфату натрію і 30 мл 0,005н розчину нітрату барію. Напишіть формулу міцели одержаного золю, визначте напрям руху гранули при електрофорезі. Який з електролітів буде мати найменший поріг коагуляції для даного золю: хромат калію, хлорид кальцію, бромід алюмінію?

81. До 10 мл 0,5% розчину KCl ( $\rho = 1,093$  г/см<sup>3</sup>) добавили 25 мл 0,01н розчину AgNO<sub>3</sub>. Одержали колоїдний розчин. Для вивчення процесу коагуляції до одержаного колоїдного розчину добавили електроліти: нітрат барію, хлорид алюмінію, бромід амонію, хромат калію. Який з наведених електролітів має найбільшу коагулюючу дію? Відповідь мотивуйте.

82. Пороги коагуляції електролітів для золю сульфідіу миш'яку (III) становлять:

$$C(\text{NaBr}) = 6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$$

$$C(\text{MgCl}_2) = 2,88 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$$

$$C(\text{AlCl}_3) = 3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/см}^3$$

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5,86 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{моль/см}^3$$

Визначте заряд гранули золю сульфідіу миш'яку і відношення коагулюючої здатності електролітів. Відповідь мотивуйте.

83. Пороги коагуляції електролітів для золю сульфідіу миш'яку (III) становлять:

$$C(\text{NaCl}) = 60 \text{ моль/м}^3$$

$$C(\text{MgCl}_2) = 2,88 \text{ моль/м}^3$$

$$C(\text{AlCl}_3) = 0,3 \text{ моль/м}^3$$

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 59,0 \text{ моль/м}^3$$

- Визначте заряд гранули золю сульфїду миш'яку і вїдношення коагулюючої здатності електролітів. Вїдповїдь мотивуйте.
- 84.Схематично зобразїть будову мїцели йодиду сїрїбла з додатним і вїд'ємним зарядами та зазначте умови, вїд яких залежить вїд заряду гранули.
- 85.Які об'єми 0,029%-го розчину NaCl ( $\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ) і 0,001н розчину AgNO<sub>3</sub> потрібно змїшати, щоб добути незаряджені часточки золю хлориду сїрїбла?
- 86.Використовуючи рївняння Релея, порївняти їнтенсивності свїтлорозсїювання двох емульсїй з однаковими радїусами часточок і концентраціями: бензол у водї (показник заломлення дорївнює 1,50) і н-пентан у водї (показник заломлення 1,36). Показник заломлення води становить 1,33.
- 87.При дослїдженнї гїдрозолю золота методом потокової ультрамїкроскопїї в об'ємї  $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$  нараховано 70 часточок. Обчислити середнїй радїус часточок золю, вважаючи їх кубїчними. Масова концентрація золю становить  $7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$ , а густина –  $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .
- 88.Знайти середнє змїщення часточок диму хлориду амонїю з радїусом  $10^{-6} \text{ м}$  при 273 К за 5 с. В'язкїсть повїтря –  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$ . Чи змїниться змїщення, якщо радїус часточок диму зменшиться до  $10^{-7} \text{ м}$ ?
- 89.Обчислити коефїцієнт дифузїї золю сульфїду миш'яку з радїусом часточок  $20 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ , якщо в'язкїсть середовища становить  $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , а температура 288 К.
- 90.З якою швидкїстю осїдатимуть краплини водяного туману з радїусами часточок  $10^{-4} \text{ м}$ ,  $10^{-6} \text{ м}$ ? В'язкїсть повїтря –  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$ . Густиною повїтря знехтувати.
- 91.Скїльки розчину сульфату алюмїнїю концентрацією 0,01 кмоль/м<sup>3</sup> потрібно для коагуляції  $10^{-3} \text{ м}^3$  золю сульфїду миш'яку? Порїг коагуляції становить  $96 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3$ .
- 92.Для позитивно заряджених часточок золю Fe(OH)<sub>3</sub> коагулюючими йонами є анїони. Пороги коагуляції солей з одновалентними анїонами близькї мїж собою і становлять в середньому  $10,69 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$ . Солї з двовалентними анїонами мають також близькї мїж собою пороги коагуляції –  $2 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3$  золю. У скїльки разів коагулююча здатнїсть двовалентних анїонїв бїльша, нїж одновалентних?
- 93.Обчислити коефїцієнт дифузїї високодисперсного аерозолю з радїусом часточок  $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$  при 293 К, якщо в'язкїсть повїтря  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .



94. Знайти швидкість осідання часточок суспензії каоліну у воді при 288 К. радіус часточок дорівнює  $2 \cdot 10^{-6}$  м, густина каоліну –  $2,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, в'язкість води –  $1,14 \cdot 10^{-3}$  Па·с.
95. Електрофорез золю гідроксиду заліза (III) відбувається при таких умовах: градієнт потенціалу – 500 В/м, переміщення часточок за 600 с – 0,012 м, діелектрична стала води – 81, в'язкість середовища –  $0,001 \cdot 10^{-5}$  Па·с. Обчислити електрокінетичний потенціал часточок золю.
96. Коагуляція негативно зарядженого золю сульфиду миш'яку викликається катіонами. Пороги коагуляції для електролітів KNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> відповідно дорівнюють: 50; 0,72; 0,093 ммоль на 1 л золю. Як відносяться між собою коагулюючі здатності катіонів різної валентності?
97. Вода містить ультрамікроскопічні радіоактивні часточки. Для усунення їх з води вводять електроліти: AlCl<sub>3</sub> або Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Попередньо встановлено, що частинки радіоактивних елементів під час електрофорезу рухаються до катода. Який електроліт вигідніше брати в даному випадку?
98. Вивчення швидкої коагуляції суспензії каоліну підрахунком кількості часточок за допомогою ультрамікроскопа показало, що через 0,105; 180; 255; 335; 420 с після початку процесу загальна кількість часточок в м<sup>3</sup> золю відповідно дорівнювала:  $5,00 \cdot 10^{14}$ ;  $3,90 \cdot 10^{14}$ ;  $3,18 \cdot 10^{14}$ ;  $2,92 \cdot 10^{14}$ ;  $2,52 \cdot 10^{14}$ ;  $2,00 \cdot 10^{14}$ . Обчислити за наведеними даними час напівкоагуляції.
99. Для усунення з води, що надходить у водопровідну мережу, завислих часточок глини і піску добавляють невеликі кількості алюміній сульфату. Чому у цьому випадку спостерігається більш швидко осідання завислих часточок? Відповідь обґрунтувати.
100. В об'ємі розчину  $2 \cdot 10^{-11}$  м<sup>3</sup> методом потокової ультрамікроскопії виявлено 100 часточок золю сірки. Концентрація золю становить  $6,5 \cdot 10^{-5}$  кг/м<sup>3</sup>, густина  $1 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Обчислити середній радіус часточок, вважаючи їх сферичними.
101. Порівняти інтенсивності світлорозсіювання емульсії бензину у воді (показник заломлення дорівнює 1,38) і тетраліну у воді (показник заломлення 1,54) при 293 К. Показник заломлення води становить 1,33. Розмір часточок і концентрації емульсії однакові.
102. Обчислити середнє зміщення колоїдних часточок гідроксиду заліза (III) при 293 К за 4 с, якщо радіуси часточок дорівнюють  $10^{-8}$  м, а в'язкість води –  $10^{-3}$  Па·с.

## Питання на екзамен з курсу «Поверхневі явища та дисперсні системи»

1. Дисперсні системи. Дисперсна фаза і дисперсійне середовище. Ступінь дисперсності. Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності, за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища, за відсутністю чи наявністю взаємодії дисперсної фази з дисперсійним середовищем.
2. Поверхневі явища та їх значення. Поверхнева енергія та поверхневий натяг. Когезія та адгезія.
3. Явище змочування. Крайовий кут змочування. Рівняння Юнга. Вибіркове змочування. Теплота змочування. Коефіцієнт гідрофільності.
4. Сорбційні процеси і їх класифікація. Адсорбція: основні поняття та визначення. Термодинамічне рівняння адсорбції Гіббса.
5. Адсорбція на межі рідина-газ. Поверхневий натяг розчинів. Поверхнево-активні і поверхнево-інактивні речовини.
6. Рівняння Шишковського. Взаємозв'язок між термодинамічною теорією адсорбції Гіббса та молекулярно-кінетичною теорією мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.
7. Поверхнева активність. Правило Дюкло-Траубе. Будова мономолекулярного шару. Визначення розмірів молекули ПАР.
8. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра, його виведення і аналіз.
9. Теорія полімолекулярної адсорбції (БЕТ, Поляні).
10. Адсорбція на межі тверде тіло – газ. Загальні положення та основні теорії. Фактори, що впливають на адсорбцію газів і розчинених речовин.
11. Емпіричне рівняння адсорбції Фрейндліха. Визначення констант рівняння Фрейндліха. Графічним і алгебраїчним методами.
12. Адсорбція на межі тверде тіло – розчин. Молекулярна адсорбція із розчинів. Правило зрівнювання полярності (П. О. Ребіндер). Гідрофільні і гідрофобні адсорбенти.
13. Адсорбція електролітів. Еквівалентна та вибіркова адсорбція сильних електролітів. Правило Панета-Фаянса.
14. Йонообмінна адсорбція. Йоніти, їх класифікація і застосування.
15. Методи очищення золів: діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація, електроультрафільтрація.
16. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем. Броунівський рух (рівняння Ейнштейна), дифузія.
17. Осмотичний тиск колоїдних систем.

18. Оптичні властивості дисперсних систем. Розсіювання і відбивання світла. Рівняння Релея.
19. Ультрамiкроскопiя. Нефелометрiя. Визначення форми, розмірів і міцелярної маси колоїдних частинок.
20. Седиментація в дисперсних системах.
21. Реологічні властивості дисперсних систем. Реологія. В'язкість, текучість. Види течій. Ньютонівські і неньютонівські рідини.
22. Реологічні властивості дисперсних систем. Рівняння Пуазейля. Неньютонівські рідини. Класифікація.
23. Реологічні властивості дисперсних систем. В'язкість. Види в'язкості. Визначення в'язкості. В'язкість колоїдних розчинів.
24. Реологічні властивості дисперсних систем. Аномалія в'язкості.
25. Електричні властивості дисперсних систем. Механізм виникнення електричного заряду колоїдних частинок. Будова подвійного електричного шару. Будова міцели.
26. Електрокінетичні явища. Електрофорез. Електроосмос. Потенціал протікання, потенціал осідання.
27. Теорія будови ПЕШ. Дзета-потенціал. Зв'язок між електрокінетичним потенціалом і електрофоретичною швидкістю колоїдних частинок (рівняння Гельмгольца-Смолуховського).
28. Електрофоретичний і електроосмотичний методи визначення електрокінетичного потенціалу.
29. Будова міцели. Причини виникнення ПЕШ. Ізоелектричний стан.
30. Конденсаційні методи одержання колоїдних систем.
31. Диспергаційні методи одержання колоїдних систем.
32. Очищення колоїдних систем. Діаліз. Ультрафільтрація.
33. Стійкість колоїдних розчинів. Види стійкості.
34. Коагуляція і фактори, що її викликають.
35. Поріг коагуляції та його визначення. Правило Шульце-Гарді. Ліотропні ряди.
36. Теорія коагуляції. Теорія ДЛФО. Теоретичне обґрунтування правила Шульце-Гарді за допомогою теорії ДЛФО.
37. Коагуляція золів сумішшю електролітів. Взаємна коагуляція. Явище звикання.
38. Кінетика коагуляції.
39. Коагуляція і пептизація. Перезарядка золів.
40. Колоїдний захист.
41. Суспензії: одержання та властивості.

42. Стійкість суспензій. Принцип дії стабілізаторів.
43. Седиментаційний аналіз суспензій.
44. Емульсії. Класифікація. Властивості. Методи одержання. Коалесценція. Стабілізація емульсій. Емульгатори і механізм їх дії. Обернення фаз емульсій.
45. Піни. Кратність піни. Класифікація пін. Стійкість і дисперсність.
46. Стабілізація пін. Гасіння пін.
47. Аерозолі: класифікація, одержання, властивості.
48. Кінетична та агрегативна стійкість аерозолів і фактори, що її визначають.
49. Електричні властивості аерозолів.
50. Методи руйнування аерозолів.

## Питання для підготовки до модульного контролю з курсу «Поверхневі явища та дисперсні системи»

1. Що таке поверхнева енергія і поверхневий натяг рідини? Як їх визначають?
2. Які процеси протікають самовільно в дрібнодисперсних системах зі зменшенням вільної енергії (енергії Гіббса)?
3. Що таке сорбція, адсорбція, абсорбція, хемосорбція, адсорбент, адсорбат, адсорбтив?
4. Якими рівняннями описується процес адсорбції газів і парів на твердих адсорбентах при постійній температурі?
5. У чому різниця робочої моделі твердого адсорбента за Ленгмюром і за Полянці?
6. Яка адсорбція, фізична чи хімічна, відрізняється більшою специфічністю і чому? Як вони змінюються з підвищенням температури?
7. Чому хемосорбцію називають активованою адсорбцією? В яких процесах хемосорбція є елементарною стадією?
8. Які подібності і відмінності адсорбції на твердих тілах газів і розчинених у рідині речовин?
9. Які поверхні твердих тіл називають гідрофільними, а які гідрофобними? Чи можна покращити змочування гідрофобної поверхні водним розчином?
10. Як проходить адсорбція на поверхні твердих тіл з розчинів неелектролітів і електролітів?
11. Викладіть особливості адсорбції сильних електролітів на поверхні твердих тіл. Які іони, що знаходяться у водному розчині, найкраще будуть адсорбуватись на кристалі  $\text{AgCl}$  і чому?
12. Що таке обмінна адсорбція? Для яких видів сорбційних явищ вона характерна?
13. Які адсорбенти називають іонітами, катіонітами, аніонітами? Де їх застосовують?
14. Які адсорбційні процеси відбуваються в ґрунтах і яке їх значення в життєдіяльності рослин?
15. У чому полягає суть хроматографічного адсорбційного аналізу?
16. Чому рН водної і сольової витяжки ґрунту відрізняються?
17. Які речовини називають поверхнево-активними і поверхнево-неактивними? Назвіть характерні особливості будови молекул речовин, що є поверхнево-активними по відношенню до води.

18. У чому полягає правило Траубе? При яких концентраціях ПАР, малих чи великих, це правило виявляється більш чітко і чому?
19. У чому полягає ефект Ребіндера?
20. Визначіть предмет та об'єкти колоїдної хімії. Які завдання стоять перед колоїдною хімією?
21. Якими головними факторами визначаються умови існування колоїдних систем?
22. Як класифікують дисперсні системи за агрегатним станом та за розмірами частинок дисперсної фази?
23. За допомогою якого простого фізичного явища можна відрізнити рідку колоїдну систему (золь) від істинного розчину?
24. Що таке броунівський рух, чим він породжується? Яке значення мало вивчення цього явища для розвитку фізики і хімії?
25. За яким рівнянням обчислюють осмотичний тиск золів?
26. Розрахуйте осмотичний тиск золю при температурі 27 °С, якщо частинкова концентрація його становить  $5.0 \cdot 10^{21}$  частинок в 1 л розчину.
27. Поясніть оптичні властивості колоїдних систем.
28. Накресліть принципові схеми колориметра і нефелометра, мікроскопа, ультрамікроскопа і електронного мікроскопа. Викладіть принципи їх роботи.
29. Як на поверхні дисперсних часток утворюється подвійний електричний шар?
30. Намалюйте схему та опишіть дослід Ф.Ф. Рейсса. Що таке електрофорез і електроосмос?
31. Чому електронейтральна міцела в електричному полі починає рухатись?
32. Що таке термодинамічний і електрокінетичний потенціали? Які фактори впливають на ці потенціали? Якими методами визначають знак і величину дзета-потенціалу?
33. Як побудована колоїдна міцела?
34. Який стан колоїдної системи називають ізоелектричним?
35. Якими факторами визначаються умови існування рідких колоїдних систем?
36. Які методи застосовують для одержання колоїдних систем?
37. Які типи хімічних реакцій можна використовувати для одержання колоїдних розчинів (золів) методом конденсації?

38. Накреслити схему будови міцели золю  $\text{AgJ}$ , одержаного при поступовому додаванні розчину  $\text{AgNO}_3$  до розчину  $\text{KJ}$  і, навпаки, розчину  $\text{KJ}$  до розчину  $\text{AgNO}_3$ .

39. Що таке пептизація? За яким принципом підбирають пептизатор?

40. Чим відрізняються методи адсорбційної і дисолуційної пептизації?

41. Які методи використовують для очищення колоїдних систем?

42. Що таке діаліз та електродіаліз? Їх переваги і недоліки?

43. Чому колоїдні системи нестійкі? Що таке коагуляція золів і як вона протікає?

44. Чому в колоїдну хімію були введені поняття про два види стійкості золів – кінетичну і агрегативну? Чи можна, не змінюючи агрегативну стійкість, зменшити кінетичну стійкість колоїдного розчину?

45. Які фактори впливають на кінетичну і агрегативну стійкість колоїдних систем?

46. Опишіть правила коагуляції колоїдних систем розчинами електролітів.

47. Порівняйте, які зміни відбуваються з колоїдною міцелою при електрофорезі та при коагуляції золю розчинами електролітів.

48. Що таке поріг коагуляції і як його визначають? Чому коагулююча здатність електроліту суттєво залежить від валентності іонів-коагулянтів?

49. Чи буде відрізнятися поріг коагуляції золю  $\text{AgJ}$  розчинами  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$  і  $\text{CsCl}$ ?

50. Викладіть основи сучасної теорії коагуляції золів розчинами електролітів.

51. Що таке синергізм і антагонізм іонів?

52. У чому полягає явище перезарядки золів?

53. Як можна захистити колоїдні системи? Яка роль цього явища у природі та техніці?

54. Яке значення мають процеси коагуляції у формуванні ґрунтів?

55. Золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  одержано при додаванні розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  до розчину  $\text{FeCl}_3$ . Який з електролітів –  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  чи  $\text{AlCl}_3$  матиме менший поріг коагуляції? Накресліть схему будови міцели цього золю.

56. Золь  $\text{AgJ}$  одержано в надлишку  $\text{AgNO}_3$ . Обчисліть поріг коагуляції цього золю розчинами  $\text{K}_2\text{SO}_4$  і  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , якщо поріг коагуляції розчином  $\text{CaCl}_2$  дорівнює 120 мг-екв/л. Накресліть схему будови міцели



цього золю. Чи зменшаться співвідношення порогів коагуляції, якщо золь отримати у надлишку КJ?

57. Для коагуляції 50 мл золю гідроксиду заліза витрачено 16,8 мл 4 М розчину KCl або 12,2 мл 0,1 М розчину  $K_2SO_4$ . Обчисліть порогови коагуляції золю вказаними електролітами і накресліть схему будови міцели цього золю.

58. Які системи називають мікрогетерогенними? Як класифікують мікрогетерогенні системи?

59. Що спільного і яка принципова різниця між колоїдними розчинами і суспензіями?

60. Які є шляхи стабілізації суспензій?

61. В яких випадках можуть утворюватись термодинамічно стійкі емульсії?

62. Які фактори сприяють стабілізації емульсій?

63. Що таке прямі (O/B) та обернені (B/O) емульсії?

64. Які є можливості підвищення агрегативної стійкості емульсій?

65. Як співвідношення гідрофільно-гідрофобних властивостей емульгаторів впливає на тип емульсій? Як визначити тип емульсії?

66. Як можна зруйнувати емульсії?

67. Що таке кратність піни? Які піни називають "сухими" і "мокрими"?

68. Як стабілізувати піну? Як зруйнувати піну?

69. В чому суть флотації?

70. Чому аерозолі на кілька порядків менш кінетично стійкі, ніж суспензії?

71. В чому суть таких властивостей аерозолів як термо-, фотофорез та термопреципітація?

72. Яким чином частина аерозолу може набувати електричного заряду? 16. Що є причиною грозових розрядів?

73. Які є методи очистки промислових газових відходів і утилізації цінних речовин?

74. Які є можливості руйнування хмар, туманів, запобігання граду?



### Використана література

1. Янчук О.М., Юрченко О.М., Кучерепа Н.В., Павленко Р.М., Вакулович А.П., Дудчак І.В. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу “Фізична хімія” для студентів хімічного факультету. Частина друга.// Ред.-видавн. відділ “Вежа” Волинськ. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. - Луцьк - 2001.- 58 с.
2. Янчук О.М., Марчук О.В., Дудчак І.В., Кучерепа Н.В., Мазурець І.І., Юрченко О.М. Лабораторний практикум із фізичної та колоїдної хімії. Навчальний посібник для студентів біологічного факультету. // Ред.-видавн. відділ “Вежа” Волинськ. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. - Луцьк -2004.- 126 с.
3. Методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів напрямку підготовки 6.051401 – «Біотехнологія» та 6.051301 – "Хімічна технологія" з дисципліни "Фізична та колоїдна хімія", "Поверхневі явища і дисперсні системи" / укл. В.С. Проценко.- Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2012. - 43 с
4. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу “Поверхневі явища та дисперсні системи” /Укладач Т.П. Мороз. – Суми: Вид-во СумДУ, 2009. – 25с.
5. Ніжніченко Н.М., Магда В.І. Колоїдна хімія: Навчальний посібник. – Полтава, 2007. – 219 с.
6. Фізична та колоїдна хімія. Практикум: навч. посіб. для студ. біол., агробіол. та агрохім. спец. вищ. навч. закл. / М. П. Вовкотруб, Л. П. Олексенко, Ю. М. Вовкотруб ; Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. - К. : Київський університет, 2010. - 335 с.

### Рекомендована література

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. / Ю.Г. Фролов. - М.: Химия, 1989. – 462 с.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
3. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий – М.: Химия, 1975. – 512 с.
4. Щукин Е. Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина – М.: Изд-во «Высшая школа», 2004. – 445 с.
5. Мчедлов-Петросян М.О. Онови колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем / М. О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, С.В. Єльцов, О.М.Дубина, В.Г. Панченко. - Х.: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2004. 300 с.

6. Мчедлов-Петросян М.О. Колоїдна хімія. Підручник для студентів вищих учбових закладів / М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, Глазкова О.М., С.В. Єльцов, О.М. Дубина, В.Г. Панченко. - Х: вид-во „Фоліо”, 2005. – 301 с.
7. Шелудко А. Коллоидная химия: Пер. с болг./ А. Шелудко. – М.: Мир, 1984. – 320 с.
8. Усков И. А. Коллоидная химия / И. А. Усков, Б.В. Еременко, С.С. Пелишенко, В.В. Нижник – К.: Вища шк., 1988. – 167 с.
9. Захарченко В. Н. Коллоидная химия / В.Н. Захарченко. – М.: Высшая школа, 1989. – 238 с.
11. Манк В.В. Колоїдна хімія / В. В. Манк. – К.: Вища школа, 1999. – 238 с.
12. Фролов Ю. Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю. Г.Фролов, А. С. Гродский. – М.: Химия, 1986. – 215 с.
13. Кленин В. И. Практикум по коллоидной химии / В.И. Кленин – М.: Соль, 1996. – 56 с.

## Зміст

1. Передмова	4
2. Пояснювальна записка	5
3 Програма навчальної дисципліни	6
4. Поверхневі явища та адсорбція	9
5. Лабораторна робота №1. Визначення поверхневого натягу рідини сталагмометричним методом. Парахор.	21
6. Лабораторна робота №2. Дослідження впливу концентрації поверхнево-активних речовин на коефіцієнт поверхневого натягу рідин.	26
7. Лабораторна робота №3. Вивчення адсорбції органічної кислоти на межі розділу тверде тіло-рідина	31
8. Міцелоутворення в розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР)	36
9. Лабораторна робота №4. Визначення ККМ в розчинах ПАР кондуктометричним методом	40
10. Дисперсні системи. Колоїдні розчини.	45
11. Лабораторна робота №5. Визначення розміру частинок та фракційного складу дисперсної системи методом седиментаційного аналізу	48
12. Лабораторна робота №6. Одержання і властивості дисперсних систем	55
13. Лабораторна робота №7. Визначення порогу коагуляції золю ферум (III) гідроксиду	64
14. Лабораторна робота №8. Колоїдний захист дисперсних систем	72
15. Лабораторна робота №9. Отримання та вивчення властивостей емульсій	75
16. Лабораторна робота №10. Отримання та вивчення властивостей пін	79
17. Високомолекулярні сполуки	81
18. Лабораторна робота №11. Визначення молекулярних мас методом віскозиметрії	90
19. Електрокінетичні властивості дисперсних систем	94
20. Лабораторна робота №12. Визначення електрокінетичного потенціалу золю	97
21. Задачі	102
22. Питання на екзамен з курсу «Поверхневі явища та дисперсні системи»	113
23. Контрольні питання для підготовки до модульного контролю з курсу «Поверхневі явища та дисперсні системи»	116
24. Використана література	120
25. Рекомендована література	120

Для нотаток

Навчально-методичне видання

Автори: **Юрченко** Оксана Миколаївна  
**Кормош** Жолт Олександрович

**Поверхневі явища та дисперсні системи**

*Методичні рекомендації до лабораторних робіт  
для студентів хімічного факультету  
за напрямом підготовки 6.0501301 “хімічна технологія”*

Друкується в авторській редакції