

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
МИКОЛАЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Факультет агротехнологій

Кафедра ґрунтознавства та агрохімії

Фізична і колоїдна хімія

Частина II

конспект лекцій

для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти ОПП «Харчові технології» спеціальності G13/181 «Харчові технології» денної форми здобуття вищої освіти

МИКОЛАЇВ
2026

УДК 544+544.77
Ф48

Друкується за рішенням науково-методичної комісії факультету агротехнологій Миколаївського національного аграрного університету від 12 лютого 2026 р., протокол № 5.

Укладач:

- С.Ф. Присташ – канд. тех. наук, старший викладач кафедри ґрунтознавства та агрохімії, Миколаївський національний аграрний університет
- О.А. Бабич – асистент кафедри ґрунтознавства та агрохімії, Миколаївський національний аграрний університет

Рецензенти:

- О.І. Петрова – канд. с.-г. наук, доцентка, в.о. завідувачки кафедри переробки продукції тваринництва та харчових технологій, Миколаївський національний аграрний університет.
- С.С. Мельничук – канд. біол. наук, доцент, доцент кафедри екології та природоохоронних технологій, Національний університет кораблебудування ім. адм. Макарова.

© Миколаївський національний аграрний університет, 2026

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
Лекція №1. Характеристика і класифікація дисперсних систем.....	6
Лекція №2. Одержання дисперсних систем.....	13
Лекція №3. Поверхнева енергія й поверхневі явища. Адгезія. Адгезія розчинів. Змочування.....	22
Лекція №4. Адсорбція. Теорії адсорбції.....	32
Лекція №5. Окремі випадки адсорбції.....	42
Лекція №6. Стійкість дисперсних систем. Коагуляція.....	53
Лекція №7. Електричні властивості дисперсних систем.....	66
Лекція №8. Властивості дисперсних систем. Оптичні і молекулярно-кінетичні властивості.....	78
Лекція №9. Структурно-механічні властивості дисперсних систем.....	87
Лекція №10. Мікрогетерогенні системи.....	94
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	109

ВСТУП

Методичні рекомендації для опанування лекційного матеріалу «**Фізична і колоїдна хімія. Частина II**» складено згідно ОПП «Харчові технології» спеціальності 181/G13 «Харчові технології».

Рекомендації містять три модулі «Дисперсні системи та їх властивості», «Фізико-хімія поверхневих та сорбційних явищ» та «Стійкість та властивості дисперсних систем».

У першому модулі вивчається будова, класифікації та основні фізико-хімічні властивості дисперсних систем. Розглядаються типи дисперсних систем залежно від розміру частинок і агрегатного стану фаз, методи їх одержання (дисперсійні та конденсаційні). Вивчаються оптичні, кінетичні та електричні властивості колоїдів, такі як ефект Тіндалля, броунівський рух, дифузія, седиментація, електрофорез і електроосмос.

У другому модулі розглянуті процеси, що відбуваються на межі поділу фаз. Основна увага приділяється поверхневій енергії, поверхневому натягу та явищам змочування. Розглядаються механізми адсорбції, типи сорбційних процесів, ізотерми адсорбції, а також властивості поверхнево-активних речовин і їх роль у зниженні поверхневого натягу та утворенні міцел.

У третьому модулі розглядаються фактори, що визначають стабільність колоїдних систем. Вивчаються види стійкості (агрегативна та седиментаційна), будова подвійного електричного шару та значення ζ -потенціалу. Розглядаються процеси коагуляції і пептизації, вплив електролітів, рН і температури на стабільність систем, а також методи стабілізації дисперсних систем за допомогою поверхнево-активних речовин і стабілізаторів.

Ці методичні рекомендації дозволяють спеціалістові розуміти суть процесів у різних галузях харчових виробництв, використовувати фізико-хімічні методи аналізу для оцінки якості та ідентифікації сировини; кваліфіковано керувати технологічним процесом, науково його

обґрунтовувати та вдосконалювати з метою отримання високоякісних продуктів та раціонального використання перероблюваної сировини.

Об'єм дисципліни складає 150 години або 5,0 кредитів, в тому числі 38 – лекційних, 16 – практичних, 74 – лабораторних та 22 години – самостійних занять.

Лекція 1.

Характеристика і класифікація дисперсних систем.

Поверхневі явища та дисперсні системи є предметами вивчення колоїдної хімії.

У свою чергу, колоїдна хімія є розділом фізичної хімії.

Визначення колоїдної хімії в редакції Ребіндера П.А. звучить у такий спосіб: «Колоїдна хімія» - розділ фізичної хімії, у якому розглядаються процеси утворення й руйнування дисперсних систем, а також їхні характерні властивості, зв'язані в основному з поверхневими явищами на межі розділу фаз у цих системах.

Термін «колоїдна хімія» пов'язаний з тим, що за традицією колоїдами називають високодисперсні системи із гранично розвиненою поверхнею розділу фаз.

При описі цих систем внесок, обумовлений поверхневими властивостями й ефектами, переважає над внеском об'ємних властивостей.

Предмет колоїдної хімії дуже широкий. Він може бути представлений як область, що описує процеси в системах, у яких головну роль грають поверхневі явища.

Основна умова існування колоїдної частки - наявність у неї границі розподілу з дисперсійним середовищем.

Разом з тим, частинка має бути утворена з великої кількості молекул, для того щоб до неї можна було застосовувати термодинамічне визначення фаз.

Значення колоїдної хімії

Сучасна колоїдна хімія відіграє величезну роль у всій матеріальній культурі людства, оскільки матеріальна основа сучасної цивілізації й самого існування людини пов'язані з дисперсними системами.

Всі живі системи є високодисперсними, що робить вивчення колоїдної хімії необхідним для біолога. Волокна, м'язові й нервові клітини, кров, клітинні мембрани, протоплазма, гени, віруси - все це колоїдні утворення.

Колоїдна хімія важлива для вивчення ґрунту. Між колоїдно-хімічним станом ґрунту і її родючістю існує зв'язок. Фактори колоїдної хімії мають вирішальне значення в процесах утворення ґрунтів, їхнього засолення, зрошення, обробки, внесення добрив.

У геології й у геофізиці процеси колоїдної хімії також важливі, оскільки з ними зв'язані всі теорії будови геологічних структур і їхнього генезису.

Технології багатьох промислових виробництв безпосередньо пов'язані з колоїдною хімією, а науки про ці виробництва практично являють собою прикладну колоїдну хімію.

Так емульсії, суспензії, студні, піни, порошки широко використовуються як у харчовій, так і в текстильній, хімічній, будівельній промисловості, вони є товарною формою косметичних засобів.

Установлення зв'язку між властивостями цих систем й технологічними параметрами дозволяє технологам правильно використовувати вихідні матеріали, грамотно будувати технологічний процес, розробляти науково обґрунтовані методи створення продукції із заданими властивостями.

Контроль якості продукції - найважливіша ланка кожного виробництва. Колоїдна хімія дозволяє розробити ефективну систему технологічного контролю.

Таким чином, знання основ колоїдної хімії дуже важливо для технологів, що працюють у різних галузях промисловості.

Слід зазначити велике значення колоїдної хімії для захисту навколишнього середовища і очищення стічних вод.

Методи очищення водних середовищ від дисперсних часток засновані на закономірностях колоїдної хімії.

Основні ознаки дисперсних систем

Дисперсними системами називають системи, що складаються із часток однієї фази, що розподілена в іншій.

Подрібнення речовини однієї фази в іншій називають **диспергуванням**.

Поняття “дисперсний” походить від латинського “dispersus”-роздроблений.

Це може бути тверда речовина, подрібнена в рідкому або газоподібному середовищі.

Фазу, що складається із часток роздробленої речовини, називають **дисперсною фазою**, а середовище, у якій розподілені частки – **дисперсійним середовищем**.

Будь-яка дисперсна система, незалежно від агрегатного стану речовини, складається з дисперсної фази й дисперсійного середовища.

Одним з характерних ознак дисперсної системи є **гетерогенність**, що вказує на наявність міжфазної поверхні.

Дисперсні системи мають сильно розвинену міжфазну поверхню.

До другої ознаки дисперсних систем слід віднести розмір часток або величину, йому зворотно – **дисперсність**. Чим менше розмір часток, тим більше дисперсність.

Таким чином, для всіх дисперсних систем характерні дві основні ознаки:

1. Дисперсність, тобто висока роздробленість;
2. Гетерогенність (неоднорідність), система складається з 2-х і більше фаз.

Зі зменшенням розміру часток при дробленні речовини збільшується питома поверхня, тобто поверхня, що доводиться на одиницю об'єму дисперсної речовини.

Дані табл. 1.1 показують, як змінюється питома поверхня 1 см^3 речовини при дробленні його на частки (кубики) меншого розміру.

Таблиця 1.1

Зміна питомої поверхні при дробленні 1 см^3 речовини

Довжина грані кубика, см	Число кубиків	Питома поверхня, см^2
1	1	6
$1 \cdot 10^{-1}$ (1мм)	$1 \cdot 10^3$	60
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-5}$ (0,1мкм)	$1 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^5$
$10 \cdot 10^{-7}$ (1нм)	$1 \cdot 10^{21}$	$6 \cdot 10^7$

Завдяки високій питомій поверхні дисперсних систем, у них найбільш сильно проявляються поверхневі явища, що протікають на границі розподілу фаз і визначають їхні особливі властивості.

Таким чином основна ознака колоїдної системи складається в розмірному факторі, але є інші ознаки цих систем, що є функцією ступеня дисперсності.

До одного з таких ознак відносяться поверхневі явища, що грають визначальну роль у властивостях дисперсних систем.

Відповідно Воюцькому, до колоїдних систем відносять такі, у яких поперечний розмір частки (для сферичних – діаметр, а для часток, що мають форму куба – ребро куба) перебувають у межах 1-100 нм (10^{-7} - 10^{-5} см).

Верхня межа обумовлена тим, що при подальшому дробленні частки в системі будуть перебувають вже окремі молекули, а не їхні агрегати, тобто губиться властивість фази.

Нижня межа дисперсності визначається зниженням інтенсивності теплового руху часток з поперечним розміром більше 100 нм.

У курсі колоїдної хімії розглядаються звичайно й більш грубодисперсні системи, які називають мікрогетерогенними, оскільки властивості таких систем багато в чому збігаються із властивостями колоїдних систем.

До мікрогетерогенних систем відносять порошки, емульсії, піни й ін., що мають велике практичне значення. У цих системах вирішальний внесок у властивості вносять поверхневі явища.

Класифікація дисперсних систем

Класифікацію дисперсних систем проводять на основі різних ознак, а саме: за розміром часток, за агрегатним станом дисперсної фази й дисперсійного середовища, за характером взаємодії часток дисперсної фази й дисперсійного середовища.

Класифікація за розміром часток (дисперсності)

При цій класифікації використовується поняття дисперсність або ступінь дисперсності D - це міра роздробленості речовини.

$$D = \frac{1}{a};$$

де: a – розмір частки (діаметр або довжина ребра), m^{-1} .

З іншого боку, для характеристики ступеня роздробленості служить величина питомої поверхні $S_{\text{пит.}}$ – відношення поверхні частки до її об'єму V або маси m :

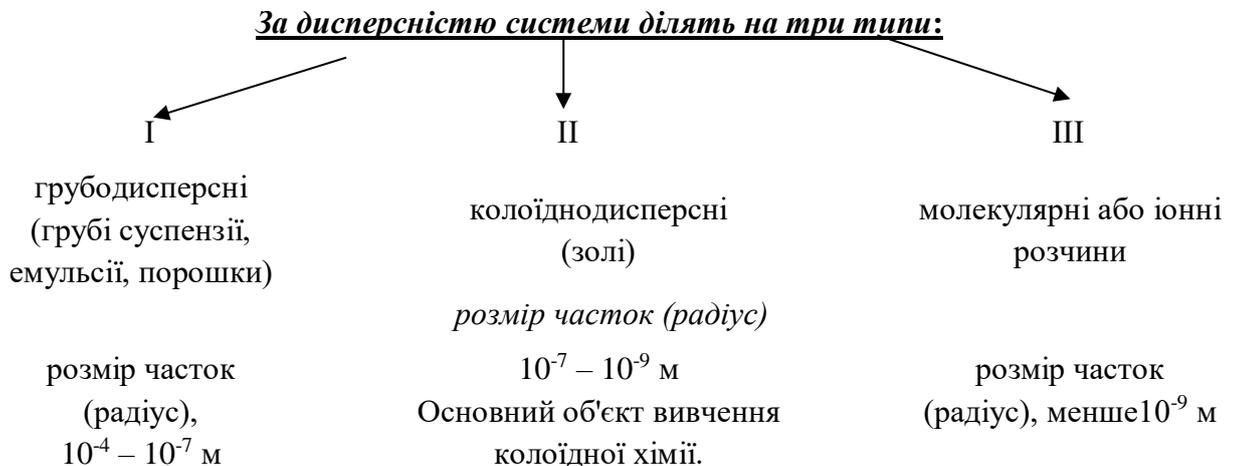
$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{V}, m^{-1}; S_{\text{від}} = \frac{S}{m}, m^2 / \text{кг}$$

$S_{\text{пит}}$ і D пов'язані між собою прямопропорційною залежністю:

$$S_{\text{пит}} = K \cdot D$$

де: K - коефіцієнт пропорційності.

Фізичний зміст поняття «питома поверхня» - це сумарна поверхня всіх часток, загальний об'єм яких становить 1 м^3 або загальна маса яких дорівнює 1 кг .



Зі зміною розмірів часток змінюються кінетичні, оптичні, каталітичні й інші властивості дисперсних систем:

I	II	III
не прозорі, відбивають світло; не проходять через фільтр; гетерогенні; видні в оптичний мікроскоп; осідають або спливають.	прозорі, що опалесцирують – розсіюють світло; фільтруються; гетерогенні; видні в електронний мікроскоп; осідають поступово.	прозорі; фільтруються; гомогенні; не видні в сучасні мікроскопи, термодинамічно стійкі.

Це розподіл умовний і границі між ними приблизні.

Дисперсні системи із частками колоїдних розмірів називають золями. Частки в колоїдних системах розподіляються по всьому об'ємі рідини або газу.

Класифікація за агрегатним станом дисперсної фази й дисперсійного середовища

Три агрегатних стани (тверде, рідке, газоподібне) дозволяють виділити дев'ять типів дисперсних систем. Їх позначають дробом, чисельник якого вказує на агрегатний стан дисперсної фази, а знаменник - дисперсійного середовища.

Таблиця 1.2

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

Дисперсійне середовище	Дисперсна фаза	Умовне позначення	Назва системи й приклади
1	2	3	4
Тверда	Тверда	Т/Т	Тверді гетерогенні системи: мінерали, сплави, бетон, кольорові суміші, композиційні матеріали. Капілярні системи: ґрунт, рідина в пористих тілах, опал, перли, хризосола. Пористі тіла: пемза, силікагель, активоване вугілля.
	Рідка	Р/Т	
	Газоподібна	Г/Т	
Рідка	Тверда	Т/Р	Суспензії й золі: пасти, суспензії, іл, пульпа. Емульсії: нафта, креми, молоко. Газові емульсії: піни, газувана вода.
	Рідка	Р/Р	
	Газоподібна	Г/Р	
Газоподібна	Тверда	Т/Г	Аерозолі: (пилу, диму), порошки. Аерозолі: тумани, хмари. Атмосфера землі.
	Рідка	Р/Г	
	Газоподібна	Г/Г	

Системи з газовим дисперсійним середовищем незалежно від природи газу називають аерозолями.

Системи з рідким середовищем – ліозолями. Залежно від природи рідини ліозолі ділять на гідрозолі, органозолі, бензозолі й т.д.

Всі дисперсні системи за кінетичними властивостями дисперсної фази діляться на два класи: вільнодисперсні системи, у яких дисперсна фаза рухлива, і зв'язанодисперсні системи – системи із твердим дисперсійним середовищем, у якій частки дисперсної фази не можуть вільно пересуватися.

Класифікація за ступенем взаємодії дисперсної фази з дисперсійним середовищем

За взаємодією дисперсної фази з дисперсійним середовищем розрізняють системи:

1. **Ліофільні (якщо дисперсійне середовище вода – гідрофільні)** – системи, в яких сильно виражена взаємодія часток дисперсної фази з розчинником (від грецького «ліо» – розчиняю; «філіо – любов). Системи термодинамічно стійкі. Дисперсна фаза в таких середовищах може піддаватися мимовільному диспергуванню. (Дисперсії деяких глин; поверхнево-активні речовини (ПАР); розчини високомолекулярних речовин).

2. **Ліофобні (гідрофобні)** – дисперсна фаза слабо взаємодіє з дисперсійним середовищем. Системи термодинамічно нестійкі й вимагають спеціальних методів стабілізації (золі металів, ліозолі, аерозолі, емульсії, піни).

Питання для самоперевірки

1. Що вивчає колоїдна хімія?
2. Яку роль грає колоїдна хімія у житті, у побудові технології?
3. Які системи називають дисперсними?
4. Які особливості мають дисперсні системи?
5. Як змінюються властивості дисперсних систем із зміною ступеня дисперсності?
6. Як класифікують дисперсні системи?
7. Які ознаки мають дисперсні системи?
8. Що таке золі і як вони поділяються?

Лекція 2.

Одержання дисперсних систем.

За розміром часток золі займають проміжне положення між ідеальними розчинами і грубодисперсними системами - порошками, суспензіями, емульсіями.

Тому, всі методи одержання колоїдних систем можна розбити на 2 основні групи:

1. диспергування - дроблення великих часток грубодисперсних систем до розмірів частинок колоїдної дисперсності;
2. конденсація – з'єднання атомів, іонів або молекул у більші частки (агрегати) колоїдних розмірів.

Істинний розчин (10^{-8} см та $<$)	→	Колоїдний розчин (10^{-7} - 10^{-5} см)	←	Грубодисперсні системи ($> 10^{-5}$ см)
<i>Методи конденсації</i>			<i>Методи диспергування</i>	

Незалежно від методів, що застосовуються для одержання колоїдних систем, до загальних умов їхнього одержання відносяться наступні:

1. Нерозчинність речовини дисперсної фази в дисперсійному середовищі.
2. Досягнення колоїдної дисперсності частинками дисперсної фази.
3. Наявність у системі, у якій утворюються частинки дисперсної фази, третього компонента - стабілізатора, що надає системі агрегативну стійкість (найчастіше ПАВ (поверхнево-активні речовини), у тому числі високомолекулярні сполуки).

Молекули стабілізатора створюють навколо частинок дисперсної фази захисний шар, що охороняє частинки від агрегації. Так одержують дисперсії полімерів у воді, емульсії, піни, суспензії.

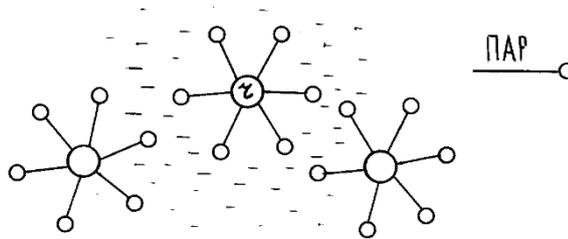


Рис. 2.1. Стабілізація колоїдної системи за допомогою ПАЕ

При дотриманні цих умов синтезу КС будь-яку речовину можна одержати в колоїдному стані.

Наприклад, натрій хлорид можна одержати в колоїдному стані при диспергуванні його в бензолі, у якому він не розчиняється й не дає істинного розчину.

Сірка, що добре розчиняється в етанолі з утворенням істинного розчину, у воді дає колоїдний розчин, тому що вона в ній не розчиняється.

Методи конденсації

Засновані на створенні умов, коли майбутнє дисперсійне середовище перенасичується речовиною майбутньої дисперсної фази.

Розрізняють наступні методи:

- 1) фізичної конденсації;
- 2) хімічної конденсації.

Методи фізичної конденсації

Метод конденсації з пари

Один з методів конденсації запропонований С.З. Рогінським і А.І. Шальніковим: заснований на конденсації пари у вакуумі на поверхні посудини, охолодженої рідким повітрям.

У відростках 1 і 3 приладу, піддаються випарюванню одночасно диспергуюча речовина (наприклад, натрій) і дисперсійне середовище (наприклад, бензол) при $T = 673 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

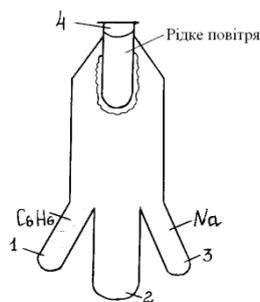


Рис. 2.2. Схема приладу Рогінського і Шальнікова

Пари речовин конденсуються на поверхні посудини 4, охолоджуваної рідким повітрям до 193°C - охолоджений твердий бензол містить затверділий натрій. Після видалення з посудини 4 рідкого повітря температура підвищується, суміш бензолу з натрієм, що розмерзлася, попадає у відросток 2 - отримано колоїдний розчин натрію в бензолі.

Цим методом одержують розчинну каву, солодку «вату», фарбують тканини.

Метод заміни розчинника

Розчинена речовина, в іншому середовищі, в якому вона не розчиняється, конденсується з утворенням частинок дисперсної фази.

Наприклад, мастика, розчинена в спирті і внесена у воду, у якій нерозчинна, утворить колоїдні частки.

У такий спосіб одержують золі багатьох речовин.

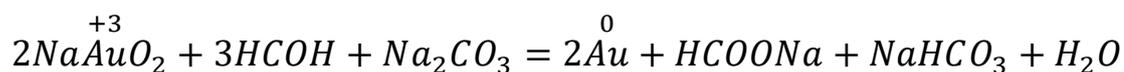
Методи хімічної конденсації

Засновані на проведенні в розчині хімічних реакцій, що супроводжуються утворенням нерозчинних або важкорозчинних речовин.

Це можуть бути реакції: відновлення, окиснення, розкладання, гідролізу й ін.

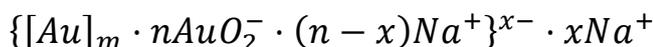
1. Відновлення: одержують золі металів.

Червоний золь золота - реакція відновлення солі золота (аурата натрію) формальдегідом:



На часточках, що утворюються (мікрокристалах золота) адсорбуються AuO_2^- -іони - потенціалутворюючі іони. Протиіонами є Na^+ .

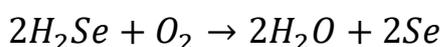
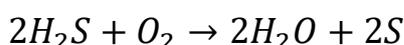
Будову частинок можна представити схемою:



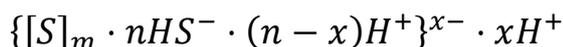
Частки золота мають негативний заряд.

Цим же способом можна одержати з нітратів срібла (дуже розведеного розчину) жовто-коричневий золь срібла.

2. Окиснення: одержують золі сірки і селену дією кисню та оксиди металів:



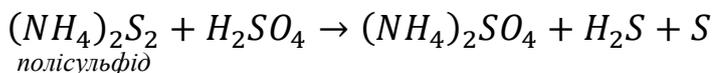
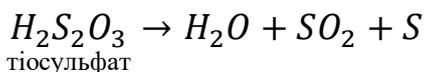
будову золя сірки можна представити схемою:



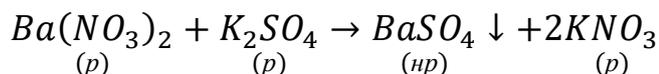
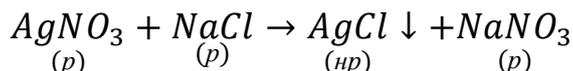
Оксид Zn, який є основним високодисперсним компонентом фарби – цинкові білила – одержують окисненням парів цинку повітрям при $T=300^\circ C$.

Окисненням вуглеводнів одержують різні види сажі, які використовують у виробництві фарб. (Спалюють вуглеводні у формі газу або рідини в умовах недостачі кисню).

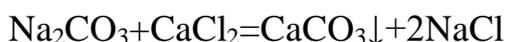
3. Розкладання: одержання золю сірки розкладанням тіосульфатів і полісульфідів:



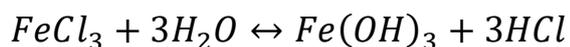
4. Подвійний обмін: дозволяє одержувати багато золів важкорозчинних сполук:



Зубний порошок одержують шляхом реакції обміну:

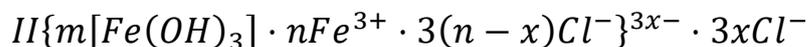
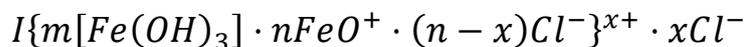


5. Гідроліз: одержують золі гідроксидів важких металів:



Ступінь гідролізу зростає з підвищенням температури і зі збільшенням розведення.

Можливі наступні схеми будови міцел золя:



За допомогою гідролізу можуть бути отримані золі кремнієвої, вольфрамової, титанової та іншої кислот, нерозчинних у воді.

Методи диспергування

Диспергування – тонке подрібнення твердих матеріалів або рідин і розподіл їхніх часток у рідкому або газоподібному середовищі.

У результаті утворюються порошки, суспензії, аерозолі, емульсії.

Механічне диспергування

Для одержання колоїдних розчинів цим методом проводиться розтирання й подрібнення твердих тіл у спеціальних машинах - колоїдних млинах.

Перший колоїдний млин сконструйовано російським інженером К. Плаусоном (1920 р.). Це герметично закритий, швидко обертовий механізм ударної дії.

В основу дії машин-подрібнювачів покладені принципи роздавлювання, розколювання, стирання, удару і т.д. - процес ведуть зазвичай в присутності ПАР.

Метод електричного розпилення: через яке-небудь дисперсійне середовище (наприклад, воду) пропускають електричний струм між електродами, виготовленими з матеріалу, колоїдний розчин якого хочуть одержати – один електрод розпорошується. Одержують колоїдні розчини золота, срібла, платини та інших металів.

Ультразвукове розпилення: ультразвукові хвилі із частотою від 20 тисяч до 1 млн. коливань у секунду одержують за допомогою п'єзоелектричних осциляторів.

Суспензія грубодисперсної речовини, що підлягає подрібненню, під дією ультразвукових хвиль подрібнюється до колоїдного стану.

У такий спосіб одержують колоїдні розчини смол, гіпсу, графіту, металів, барвників, крохмалю і т.д.

Хоча методи диспергування усе більше вдосконалюються, проте для одержання максимальної дисперсності (10^{-7} , 10^{-9} м) придатні тільки методи конденсації (вони до того ж менш енергоємні).

У той же час, диспергаційні методи мають більш важливе практичне значення.

Електрогідролітичний удар – новий спосіб одержання дисперсних систем, що забезпечує високий ступінь дисперсності при мінімальних витратах часу.

Електрогідролітичні технології - результат фундаментальних і прикладних досліджень, дослідно-конструкторських розробок і дослідно-промислових перевірок устаткування, проведених Інститутом імпульсних процесів і технологій НАН України (м. Миколаїв). ІПТ НАН України - єдина у світі організація, що спеціалізується на вивченні фізико-технічних аспектів імпульсних процесів і на створенні імпульсних технологій.

Метод пептизації

Переведення осаду в золь шляхом обробки пептизаторами - розчинами електролітів, ПАВ або розчинником. При пептизації не відбувається зміни ступеня дисперсності частинок.

Результатом пептизації є роз'єднання частинок і розподіл їх по всьому об'єму дисперсійного середовища.

Розрізняють два види пептизації:

Безпосередня або адсорбційна:

на поверхні частинок перед їх поділом адсорбується безпосередньо доданий пептизатор. Характеризується повною відсутністю яких-небудь хімічних процесів між речовиною, що пептизується і пептизатором.

Посередня або дисолуційна:

охоплює всі випадки, коли пептизація сполучена з хімічною реакцією поверхово розташованих молекул колоїдних частинок.

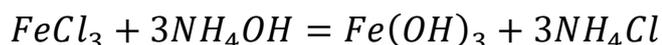
На поверхні частинок адсорбується продукт взаємодії пептизатора з речовиною дисперсної фази (іони знову отриманого пептизатора).

Таким чином, процес дисолуційної пептизації складається з 2-х фаз:

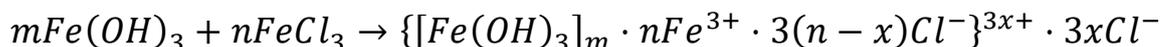
1 - утворення шляхом хімічної реакції розчинного електроліту-пептизатору;

2 - адсорбційна взаємодія коагелю з пептизатором, що приводить до утворення міцел і пептизації гелю.

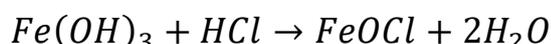
Розглянемо на прикладі: одержимо студенистий осад гідроксиду заліза:



Безпосередня пептизація: діємо розчином $FeCl_3$. Іони заліза, адсорбуючись на поверхні частинок, надають їм позитивний заряд, однойменно заряджені частинки відштовхуються і переходять із осаду в розчин:



Посередня пептизація: діємо розведеною хлоридною кислотою. Частина молекул $Fe(OH)_3$ взаємодіє із HCl із утворенням хлороксиду заліза $FeOCl$. Іони знову отриманого пептизатора FeO^+ адсорбуються на поверхні частинок осаду $Fe(OH)_3$, переводять його в колоїдний стан:



У багатьох випадках процес пептизації має змішаний характер.

На пептизацію впливають: структура осаду, вік осаду (коагелю), концентрація пептизатора, механічний вплив, температура.

Свіжеосаджені, сильно гідратовані осади найбільш легко пептизуються. Процеси старіння коагеля негативно впливають на його

пептизуємість (з часом старіння коагель ущільнюється). У старих осадів здатність до пептизації часто зникає зовсім. Перемішування сприяє пептизації. З підвищенням температури швидкість пептизації зростає.

Очищення колоїдних розчинів

Колоїдні розчини, отримані будь-якими методами, зазвичай мають ряд домішок (вихідні речовини чи побічні продукти). Всі ці речовини змінюють властивості колоїдних систем і тому повинні бути видалені.

Діаліз: процес очищення (звільнення колоїдних розчинів) заснований на властивості напівпроникної мембрани пропускати домішки іонів і молекул малих розмірів і затримувати колоїдні частинки.

Прилад для очищення колоїдів називається діалізатором.

Електродіаліз знаходить промислове застосування: цим методом видаляють солі з молочної сироватки. Очищена від солей сироватка містить велику кількість лактози і білків, використовується для отримання дієтичного харчування.

Ультрафільтрація – це спосіб концентрування ДС, фільтрування колоїдних розчинів через напівпроникну мембрану під тиском або у вакуумі. При цьому колоїдні частинки залишаються на фільтрі (мембрані), а фільтрат, що містить низькомолекулярні речовини переходить в розчинник.

Для прискорення ультрафільтрацію проводять під тиском (іноді у вакуумі). Мембрани – особливі полімерні плівки, розмір пор яких дорівнює $10^{-5} \div 10^{-6}$ см. Спосіб ультрафільтрації використовують для концентрування золь шляхом відділення дисперсної фази від дисперсійного середовища, яке містить в собі низькомолекулярні речовини.

Електроультрафільтрація – ультрафільтрація в електричному полі.

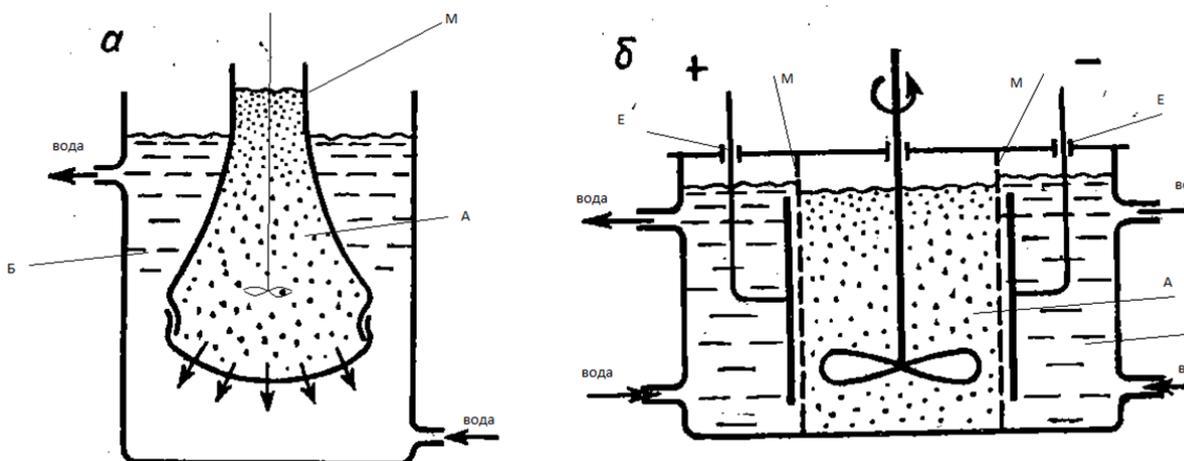


Рис. 2.3. Схеми діалізатора (а) і електродіалізатора (б)

Діалізатор:
 А – колоїдний розчин;
 Б – розчинник (вода);
 М – мембрана.

Безперервно або періодично замінюючи розчинник в діалізаторі добиваються повного очищення колоїдного розчину. Недолік звичайного діалізатора – велика тривалість процесу очищення (іноді тижні, місяці).

Електродіалізатор:
 А – колоїдний розчин;
 Б – розчинник (вода);
 М – мембрана;
 Е – електроди.

Електродіаліз – процес діалізу, який пришвидшено завдяки застосуванню електричного струму. Під дією електричного поля відбувається перенос катіонів із середньої камери в катодну камеру, аніонів – в анодну. Видаляються навіть сліди електролітів, що за допомогою звичайного діалізатора не досягається. Час очищення значно скорочується (години, хвилини).

Питання для самоперевірки:

1. Назвіть основні методи одержання дисперсних систем.
2. Назвіть загальні умови одержання дисперсних систем.
3. Поясніть роль ПАВ в одержанні дисперсних систем.
4. Поясніть, як одержати дисперсну систему шляхом фізичної конденсації.
5. Наведіть приклади одержання дисперсних систем шляхом хімічної конденсації.
6. Поясніть, що таке пептизація.
7. Як очищують дисперсні системи?

Лекція 3.

Поверхнева енергія й поверхневі явища. Адгезія. Адгезія розчинів. Змочування

Поверхневий шар рідини, що стикається з іншим середовищем, перебуває в особливих умовах у порівнянні з основною масою рідини.

Ці особливі умови виникають тому, що молекула поверхневого шару на відміну від молекул внутрішніх шарів піддається не однаковому притяжінню молекулами рідини й газу (рис. 3.1).

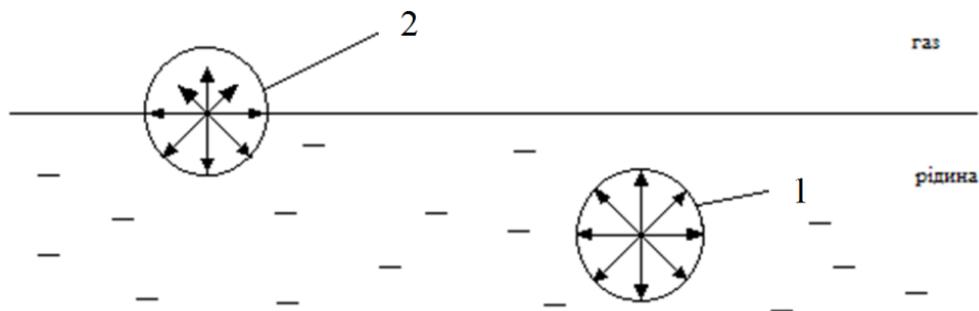


Рис. 3.1 Схема дії міжмолекулярних сил усередині рідини й на її поверхні.

У результаті сили притяжіння компенсуються й рівнодіюча сил для молекули 1 дорівнює 0. У молекул поверхневого шару (молекула 2) одна частина сфери дії міжмолекулярних сил перебуває в рідині, інша - у газовій фазі. Внаслідок того, що щільність газу менше щільності рідини, сили притяжіння молекул газу дуже малі й рівнодіюча всіх сил притяжіння буде спрямована усередину рідини перпендикулярно її поверхні.

Цим пояснюється куляста форма краплі рідини (куля має мінімальну поверхню).

При збільшенні поверхні, наприклад при розтяганні рідкої плівки, деяке число молекул із внутрішньої області рідини переходить на поверхню. Цей перехід молекул з рівноважного стану в особливий стан молекул поверхневого шару вимагає витрати зовнішньої роботи.

Робота, затрачувана на збільшення площі поверхні рідини, переходить

у потенційну енергію молекул поверхневого шару - поверхневу енергію (ПЕ).

Поверхнева енергія, віднесена до одиниці поверхні, називається поверхневим натягом (ПН): $\sigma = \frac{G}{S}$,

де: σ - поверхневий натяг;

G - поверхнева енергія;

S - площа поверхні.

Інакше кажучи, поверхневий натяг - це робота створення одиниці площі поверхні.

В одиницях СІ ПН вимірюється в Дж/м² або Н/м, тому що Дж = Н·м, тобто одиниця вимірювання ПН – це енергія на одиницю площі або сила на одиницю довжини контуру площі.

Одиниця вимірювання ПН Н/м відповідає уявленню про ПН як про силу, віднесену до одиниці довжини контуру поверхні, що спрямована уздовж поверхні й прагне її зменшити.

ПН визначається роботою створення одиниці площі поверхні, що витрачається на розрив міжмолекулярних зв'язків, тому чим міцніше міжмолекулярні зв'язки, тим більше ПН рідини. (Приклад: вода, ПН_в = 71,95 мН/м, бензол – 28,2 мН/м при 25⁰С).

З підвищенням температури ПН знижується, тому що послабляються міжмолекулярні зв'язки.

Таким чином, ПЕ - це прямий прояв міжмолекулярних взаємодій.

Проявляє себе ПЕ як сила, що прагне зменшити площу поверхні до мінімально можливої величини (дослід Дю-Нуї). Для більшості розчинів поверхневий натяг залежить від концентрацій речовин. Залежність ПН від концентрації речовини називається ізотермою (при $T = \text{const}$).

У твердих тілах рухливість молекул на поверхні відсутня, тому ПЕ тут не може спостерігатися у вигляді поверхневого натягу. Вимірювати вільну енергію можна лише непрямими методами.

Додаткова вільна енергія на поверхні розділу двох конденсованих фаз

називається міжфазним натягом (МН).

ПН і міжфазний натяг є важливими характеристиками, тому що вони визначають хід технологічних процесів і їх кінцевий результат. Міжфазний натяг, наприклад, визначає міцність дубльованого матеріалу, міцність покриттів.

Ці показники важливі для стійкості дисперсій, суспензій, емульсій і інших дисперсних систем.

Методи оцінки ПН

Існує безліч різних методів визначення ПН, кожний з яких має як свої переваги, так і недоліки, свої труднощі й обмеження, тому в кожному окремому випадку повинно бути наведене обґрунтування застосування конкретного методу й ступінь точності виміру, що коливається від 0,01 до 0,001 мН/м.

У зв'язку із цим, дотепер методи дослідження ПН не стандартизовані.

Вибір методу для визначення ПН є компромісом між точністю, легкістю визначення й придатністю результатів.

Існує ряд незалежних методів оцінки ПН, серед яких розрізняють статистичні й динамічні, непрямі й безпосередні.

У статистичних поверхня перебуває в рівновазі й не рухається в момент вимірювання (не руйнується в момент вимірювання). До статистичних методів відносяться методи підняття в капілярі; пластинки, що втягується; висячої й лежачої краплі.

У динамічних методах поверхня розділу фаз, що вимірюється, або руйнується, або рухається. До таких відносяться методи відриву кільця, рахунок крапель, максимального тиску пухирця й інші.

Коротка характеристика методів, які найбільш часто застосовуються для визначення ПН, наведена в методичних вказівках до виконання лабораторних робіт (лабораторія 424, корп. 1).

Оцінка ПН рідин із споріднених характеристик

Оскільки ПН є прояв дії міжмолекулярних сил, ця характеристика пов'язана з іншими властивостями, в основі яких лежить дія міжмолекулярних сил, наприклад, з енергією когезії ($e_{\text{ког.}}$).

Відомо емпіричне співвідношення між ПН і густиною енергії когезії ($e_{\text{ког.}}$):

$$\sigma \approx e_{\text{ког.}}^{\frac{2}{3}} \approx \delta^{\frac{4}{3}},$$

де: δ - параметр розчинності.

Зв'язок між ПН, енергією когезії й мольним об'ємом для низькомолекулярних сполук установлює співвідношення:

$$W_{\text{ког.}} = 2\sigma N_A^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}},$$

де: N_A – число Авогадро;

$W_{\text{ког.}}$ - робота когезії;

V – мольний об'єм.

Розрахунок ПН із аддитивної функції через парахор: $\sigma = \left(\frac{P}{V}\right)^4$.

P (парахор) і V (мольний об'єм) знаходять по групових внесках за довідковими таблицями.

Парахор - аддитивна величина, це поняття ввів Сагден.

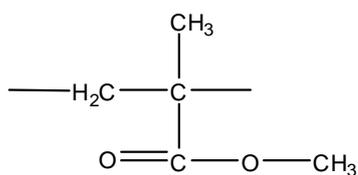
Парахор дорівнює: $P = \sigma^{\frac{1}{4}} V$.

Визначення σ через парахор дає наближене значення ПН, однак для технологів цього буває досить, щоб спрогнозувати результат. Відношення до цих способів оцінки ПН неоднозначні.

Цей метод оцінки ПН становить інтерес у тому випадку, якщо відсутні експериментальні дані. Розраховані значення задовільно відповідають експериментальним даним. Так, розраховане значення ПН твердого поліметилметакрилату – 42 мн/м, а експериментальне значення – 40,5 мн/м.

Розрахунок ПН поліметилметакрилату (ПММА) (приклад):

Мономерна ланка ПММА:



Користуючись довідковими даними (табл. 3.1) про значення групових внесків у парохор і мольний об'єм знаходимо:

Складаючі ланки	P_i	V_i
1 (—CH ₂ —)	39,0	15,85
1 $\left(\begin{array}{c} \\ \text{---C---} \\ \end{array} \right)$	4,8	4,6
2 —CH ₃	112,2	47,8
1 —COO—	64,8	18,25
	220,8	86,5

$$\text{Отже } \gamma = \left(\frac{P}{V}\right)^4 = \left(\frac{220,8}{86,5}\right)^4 = 2,55^4 = 42,5 \text{ (мДж/м}^2\text{)}.$$

Адгезія. Адгезія розчинів. Змочування.

Міжфазний натяг на поверхні розділу *тверде тіло – рідина*

Рідка крапля на поверхні твердого тіла може поводитися по-різному.

Розглянемо рис. 3.2.

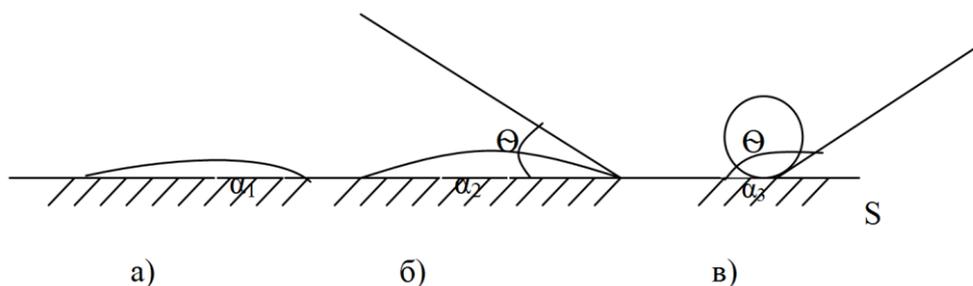


Рис. 3.2. Контактні кути, утворені рідинами на поверхні твердого тіла:
 S – тверде тіло; α – рідина; θ – крайовий кут змочування.

Крайовий кут змочування θ є мірою змочування. Він визначається як кут між твердою поверхнею й дотичною в точці дотику трьох фаз. Кут θ

відлічується убік рідкої фази.

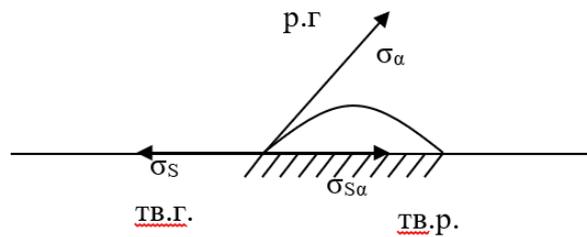


Рис. 3.3. Дія трьох сил ПН.

Якщо рідина змочує тверде тіло (рис. 3.2 а), вона прагне розтектися по поверхні й контактний кут дорівнює 0 , а $\cos \theta = 1$. Тобто при повному змочуванні контактний кут $\theta = 0$.

У випадку рідини 2 (рис. 3.2 б) тенденція до розтікання по поверхні менш виражена, кут $\theta > 0$, але $< 90^\circ$.

У третьому випадку рідина не змочує поверхню (рис. 3.2 в) і контактний кут перевищує 90° . Рідина прагне зменшити площу контакту із твердим тілом.

$$\text{У стані рівноваги: } \cos \theta = (\sigma_s - \sigma_{s\alpha}) / \sigma_\alpha$$

Цей вираз відомий як закон Юнга, його математичне вираження (1805 рік).

Величина $\sigma_\alpha \cdot \cos \theta$ відома як величина, яка носить назву адгезійний натяг. Вона дорівнює: $\sigma_\alpha \cdot \cos \theta = \sigma_s - \sigma_{s\alpha}$

Це рівняння відоме як співвідношення Юнга-Дюпре. Воно встановлює умову рівноваги сил, прикладених перпендикулярно до одиниці довжини периметра змочування й діючих по дотичній до відповідних поверхонь (рис. 3.3).

Зі співвідношення Юнга-Дюпре визначають ПН твердого тіла σ_s або міжфазний натяг $\sigma_{s\alpha}$.

Змочуванню сприяють:

- низька вільна енергія поверхні рідини;
- висока поверхнева енергія твердого тіла;

- низька вільна енергія поверхні розділу.

Величини σ_α і θ визначаються експериментально, а σ_s і $\sigma_{s\alpha}$ - розрахунковим шляхом.

Використовують такі непрямі методи їхнього визначення через роботу молекулярних сил.

Розрізняють молекулярні сили адгезії й молекулярні сили когезії.

Когезія – злипання – діє між молекулами усередині фази.

Адгезія – прилипання – дія молекулярних сил у різних фазах.

Робота когезії W_k визначається як сила, необхідна для розриву однорідної об'ємної фази, віднесена до одиниці площі розриву.

Оскільки при цьому утвориться дві нові поверхні рідини, W_k дорівнює:

$$W_k = 2\sigma_\alpha.$$

Робота адгезії W_a , що також відноситься до одиниці площі, визначається як робота розриву. Витрачається ця робота на утворення двох нових поверхонь, при цьому зникає вихідна міжфазна межа σ_{sa} :

$$W_a = \sigma_\alpha + \sigma_s - \sigma_{sa};$$

Оскільки частина рівняння $\sigma_s - \sigma_{sa}$ зі співвідношення Юнга-Дюпре дорівнює $\sigma_\alpha \cdot \cos\theta$, то одержуємо:

$$W_a = \sigma_\alpha + \sigma_\alpha \cdot \cos\theta = \sigma_\alpha(1 + \cos\theta)$$

(Вільна енергія зменшується за рахунок роботи сил взаємодії).

Із цих двох рівнянь виводять рівняння, відоме як рівняння Дюпре:

$$W_a = \sigma_\alpha(1 + \cos\theta)$$

За цим рівнянням визначаємо W_a , експериментально знаходимо σ_α і θ .

Чим більше адгезія, тим більше $\cos\theta$, тобто змочування. У такий спосіб сили міжфазної взаємодії (адгезійні сили) визначають змочування, вони прагнуть розтягти краплю, а сили когезії стягають краплю й перешкоджають розтіканню. Найбільші труднощі представляє визначення σ твердого тіла.

Існує 3 методи визначення $\sigma_{тв.т.}$

1. Шляхом вимірювання контактного кута між твердим тілом і різними

рідинами.

При цьому використовується рівняння Юнга-Дюпре:

$$\sigma_{\alpha} \cdot \cos \theta = \sigma_s - \sigma_{s\alpha}$$

Але тому що в цьому рівнянні 2 невідомих, Ван-Кревелен пропонує проводити розрахунки за рівнянням:

$$\sigma_s = \sigma_{\alpha} \frac{(1 + \cos \theta)^2}{4\Phi^2}$$

запропонованим для оцінки натягу:

$$\sigma_{s\alpha} = \sigma_{\alpha} + \sigma_s - 2\Phi\sqrt{\sigma_s \cdot \sigma_{\alpha}}.$$

Тут Φ – емпіричний параметр, який можна визначити через мольні об'єми:

$$\Phi = \frac{4(V_{\alpha} \cdot V_s)^{\frac{1}{3}}}{\left(V_{\alpha}^{\frac{1}{3}} + V_s^{\frac{1}{3}}\right)^2}.$$

2. Метод екстраполяції даних з ПН розплавів полімерів до кімнатної температури.

3. За допомогою $\sigma_{крит}$ – критичного ПН змочування.

Поняття $\sigma_{крит}$ ввів Зисман. Ця величина визначається як значення σ_{α} у точці перетину графіка залежності $\cos \theta$ від σ_{α} з горизонтальною лінією, що відповідає $\cos \theta = 1$.

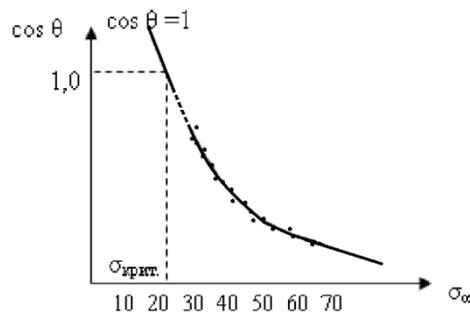


Рис. 3.4. Визначення $\sigma_{тв.т.}$ за Зисманом

Рідина з σ_{α} менше $\sigma_{крит}$ розтікається по поверхні твердого тіла.

Чисельно $\sigma_{крит}$ прирівнюється $\sigma_{тв.т.}$.

Як визначити на практиці міжфазний натяг?

За рівнянням Джирифалко і Гуда:

$$\sigma_{s\alpha} = \sigma_\alpha + \sigma_s - 2\Phi\sqrt{\sigma_s \cdot \sigma_\alpha}$$

Можна розрахувати міжфазний натяг для різних випадків, однак необхідно підсумувати вільну енергію поверхні й представляти її із внесків різних сил: дисперсійних і водневих:

$$\sigma_{s\alpha} = \sigma_\alpha + \sigma_s - 2\Phi\sqrt{\sigma_s^\delta \cdot \sigma_\alpha^\delta} - 2\Phi\sqrt{\sigma_s^\epsilon \cdot \sigma_\alpha^\epsilon}$$

Це універсальне рівняння для всіх систем: для двох рідин, для двох твердих поверхонь, для твердих поверхонь і рідини.

Оуенс і Вендт спростили формулу на підставі того, що $\Phi \approx 1$:

$$\sigma_{s\alpha} = \sigma_\alpha + \sigma_s - 2\sqrt{\sigma_s^\delta \cdot \sigma_\alpha^\delta} - 2\sqrt{\sigma_s^\epsilon \cdot \sigma_\alpha^\epsilon}$$

Для систем, де діють тільки дисперсійні сили, можна використовувати рівняння Джирифалко і Гуда:

$$\sigma_{s\alpha} = \sigma_\alpha + \sigma_s - 2\Phi\sqrt{\sigma_s \cdot \sigma_\alpha}$$

Якщо рівняння переписати у вигляді:

$$2\Phi\sqrt{\sigma_s \cdot \sigma_\alpha} = \sigma_\alpha + \sigma_s - \sigma_{s\alpha}$$

$$\sigma_\alpha + \sigma_s - \sigma_{s\alpha} = W_a$$

Тоді:

$$W_a = 2\Phi\sqrt{\sigma_s \cdot \sigma_\alpha}$$

На практиці часто буває важливо знати, чи є контакт стійким стосовно рідини (тенти, дубльовані ТМ, фарби).

У такому випадку, коли маємо поверхні твердих тіл S_1 і S_2 і рідину з σ_2 , робота адгезії запишеться:

$$W_{ad_2} = \sigma_{s_1\alpha} + \sigma_{s_2\alpha} - \sigma_{s_1s_2}$$

Якщо W_{ad_2} , розрахована за цим методом, негативна, то поділ поверхонь S_1 і S_2 відбудеться мимовільно.

Умова мимовільного поділу (або правило поділу):

$$\sigma_{s_1s_2} > \sigma_{s_1\alpha} + \sigma_{s_2\alpha},$$

тому що система прагне до зменшення вільної енергії, а поділ зменшує вільну енергію.

Тобто, необхідно обчислити значення міжфазних натягів між двома поверхнями, а потім натягу між кожною з поверхонь і рідиною.

Приклад.

Оцінити, чи відбудеться розшарування на межі покриття з поліпропілену, на поверхні якого нанесена плівка із сополімеру вініліденхлориду із ММА, у розчині ПАР.

Відомо:

	Σ	σ^d	σ^e
ПП	37,3	33,5	4,1
Сополімер	53,6	38,9	14,7
Розчин ПАР	37,2	29,0	8,2

Розраховуємо значення МФ натягів:

$$\sigma_{s_1 s_2} = 37.3 + 53.6 - 2(33.5 \cdot 38.9)^{\frac{1}{2}} - 2(4.1 \cdot 14.7)^{\frac{1}{2}} = \frac{3.4 \text{ мН}}{\text{см}}$$

$$\sigma_{s_1 \alpha} = 37.3 + 37.2 - 2(33.5 \cdot 29.0)^{\frac{1}{2}} - 2(4.1 \cdot 8.2)^{\frac{1}{2}} = \frac{0.9 \text{ мН}}{\text{см}}$$

$$\sigma_{s_2 \alpha} = 53.6 + 37.2 - 2(38.9 \cdot 29.0)^{\frac{1}{2}} - 2(14.7 \cdot 8.2)^{\frac{1}{2}} = 1.6 \text{ мН/см}$$

Правило дає: $W_{адг.} = 1,6 + 0,9 - 3,4 = -0.9$. Розшарування відбудеться, оскільки $W_{адг.}$ менше 0.

Питання для самоперевірки:

1. Що таке поверхнева енергія та поверхневий натяг?
2. Як визначити поверхневий натяг рідини?
3. Поясніть, як поверхневий натяг пов'язаний з міжмолекулярними силами.
4. Що таке ізотерма поверхневого натягу?
5. Наведіть схему дії міжмолекулярних сил усередині рідини і на її поверхні.
6. Як діє температура на поверхневий натяг?
7. Напишіть математичний вираз закону Юнга.
8. Напишіть рівняння Юнга-Дюпре.
9. Поясніть різницю між когезією і адгезією.
10. Що є мірою змочування поверхні?
11. Покажіть через схему дію трьох сил поверхневого натягу.
12. Напишіть рівняння для визначення роботи адгезії.
13. Наведіть можливі схеми розташування краплі рідини на поверхні твердого тіла.

тіла.

Лекція 4.

Адсорбція. Теорії адсорбції.

Одним з основних поверхневих явищ у колоїдних системах, що володіють поверхнею, є адсорбція. З адсорбцією пов'язані коагуляція, пептизація, зміна знаку заряду часток і інші явища.

Адсорбцією називається концентрування газоподібної або розчиненої речовини на поверхні розділу фаз.

Розрізняють поняття: сорбція, адсорбція, абсорбція.

Сорбція – поглинання якою-небудь речовиною інших речовин.

Адсорбція – протікання процесу сорбції тільки на поверхні, збільшується концентрація речовини на границі розділу фаз.

Абсорбція – поглинання речовини всім об'ємом іншої речовини. При абсорбції поглинається речовина, що дифундує вглиб абсорбенту.

Речовина, на поверхні якої йде адсорбція, називається адсорбентом, тобто адсорбент – це речовина, що адсорбує іншу речовину.

Речовина, що адсорбується, називається адсорбтивом або адсорбатом.

Загальну термодинамічну теорію адсорбції розробив наприкінці ХІХ століття Гіббс. В ХХ столітті адсорбцію досліджували: Ленгмюр, Поляні, Брунауер, Гурович, Шилов, Дубінін і інші.

Розрізняють адсорбцію фізичну й хімічну.

Фізична адсорбція забезпечується силами Ван-дер-Ваальса та водневими зв'язками, протікає мимовільно, молекули адсорбтива можуть переміщуватися по поверхні (нелокалізована адсорбція), характеризується оборотністю, відсутністю стехіометричних співвідношень, зменшенням адсорбції при підвищенні температури, супроводжується десорбцією. Процеси адсорбції й десорбції перебувають у рівновазі: адсорбція \leftrightarrow десорбція.

Хімічна адсорбція або хемосорбція обумовлена хімічною взаємодією адсорбенту з адсорбтивом. Молекули адсорбтива не можуть переміщуватися

по поверхні адсорбенту. Хімічна адсорбція необоротна. Тепловий ефект близький до енергії утворення хімічного зв'язку. Підвищення температури сприяє хемосорбції.

В залежності від агрегатного стану адсорбенту і адсорбтива розрізняють адсорбцію на межі: тверде тіло і газ (Т-Г),

рідина і газ (Р-Г),

тверде тіло і рідина (Т-Р).

Приклади:

- Адсорбція газів активованим вугіллям Т – Г.
- Адсорбція жирів і білків на межі Р – Г (молоко).
- Очистка рослинних масел від фарбувальних речовин бентонітами: адсорбція Т – Р.

В ході всіх цих процесів відбувається концентрування речовин на межі розділу. Це і є адсорбція – концентрування речовини на межі розділу фаз. Друге визначення – це процес вирівнювання хімічного потенціалу μ .

Схему адсорбції подано на рис. 4.1:

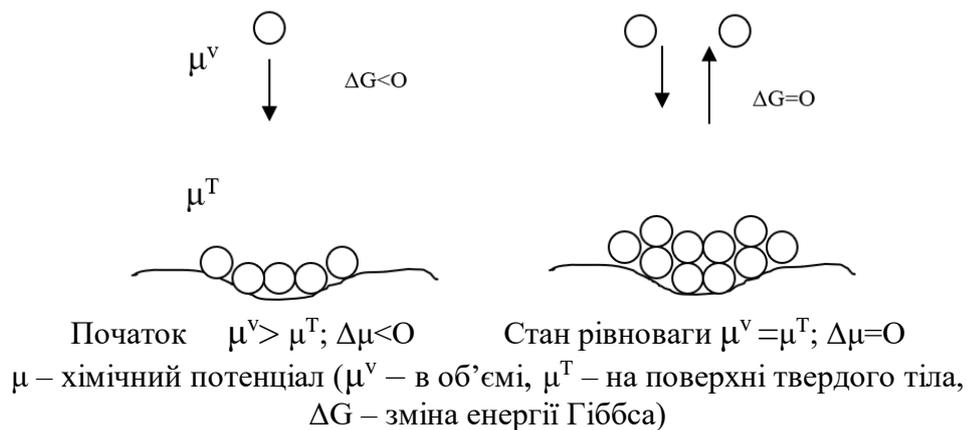


Рис. 4.1. Схема адсорбції.

Адсорбцію виражають в абсолютних і надлишкових величинах.

Абсолютна адсорбція (A) – це кількість адсорбату на одиниці поверхні адсорбенту. Вона дорівнює концентрації адсорбату в поверхневому шарі C^e , помножену на товщину шару h :

$$A = C^e \cdot h$$

Надлишок адсорбату в поверхневому шарі в порівнянні з його початковою кількістю в цьому шарі характеризує надлишкову адсорбцію – або Гіббсівську (Γ). Вона показує, на скільки збільшилась концентрація адсорбату в результаті адсорбції:

$$\Gamma = A - c \cdot h;$$

$$\text{або } \Gamma = A - N,$$

де, c – рівноважна концентрація адсорбтиву в об'ємі;

N – кількість адсорбату в адсорбційному шарі, коли його концентрація на поверхні відповідає концентрації в об'ємі.

У випадку адсорбції на межі розділу рідина – газ і адсорбції на твердих гладких поверхнях величини Γ і A визначають відносно одиниці площі межі розділу фаз:

$$\Gamma = n/S \quad [\text{моль/м}^2]$$

Для твердого і особливо пористого порошку, який має значну поверхню розділу фаз, адсорбцію виражають відносно одиниці маси адсорбенту:

$$\Gamma = n/m$$

в даному випадку розмірність виражається в моль/кг.

Рівняння Гіббса

Адсорбція протікає самодовільно. Концентрування речовини на поверхні розділу фаз відбувається до досягнення рівноваги між процесами адсорбції і десорбції.

Для знаходження умов протікання самодовільного процесу необхідно звернутися до основ хімічної термодинаміки.

Адсорбція проходить самодовільно доки $\Delta G < 0$, тобто коли має місце зменшення енергії Гіббса.

Якщо позначити хімічний потенціал речовини в об'ємі μ^V , а на поверхні адсорбтиву μ^g , то зміна енергії Гіббса визначається за формулою:

$$\Delta G < (\mu^g - \mu^V)/dn,$$

де n – число молей адсорбата.

Виходячи з цієї умови для самодовільного процесу отримаємо:

$$\mu^V > \mu^g,$$

тобто хімічний потенціал речовини в об'ємі повинен бути більшим за хімічний потенціал цієї речовини на адсорбенті.

Процес адсорбції протікає до тих пір, поки ця умова буде дотримуватися, тобто до досягнення стану, коли $\Delta G = 0$, що відповідає умові рівності хімічних потенціалів.

На основі цього процес адсорбції визначають як процес вирівнювання хімічного потенціалу.

Гіббс запропонував рівняння, яке пов'язує поверхневий натяг з процесами, які протікають на межі розділу фаз:

$$\Gamma = - d\sigma/d\mu.$$

Це рівняння відоме як фундаментальне рівняння Гіббса. Воно справедливе для всіх видів адсорбції і показує, що при адсорбції відбувається самодовільне зниження питомої вільної поверхневої енергії (поверхневого натягу) по мірі зміни хімічного потенціалу.

Оскільки хімічний потенціал речовини дорівнює:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C,$$

де μ^0 – стандартний хімічний потенціал,

а $\Delta\mu$ дорівнює: $\Delta\mu = RT(dC/C)$

ми отримаємо рівняння, яке безпосередньо витікає з фундаментального рівняння Гіббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

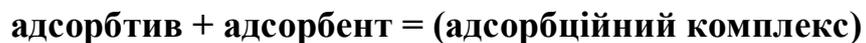
Теорії адсорбції

Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра (американський фізико-хімік, 1915р.)

У теорії Ленгмюра виходять із наступних положень:

1. Адсорбція є локалізованою і забезпечується силами, близькими до хімічних, такими Ленгмюр уважав всі сили, що забезпечують когезійну міцність речовини.
2. Адсорбція протікає на активних центрах поверхні.
3. У результаті адсорбції утвориться мономолекулярний шар адсорбтива на поверхні.
4. Адсорбція супроводжується десорбцією, тобто молекули можуть через час відриватися від поверхні. Їхнє місце займають нові молекули. Час перебування молекул адсорбтива в адсорбованому стані залежить від температури.

Процес адсорбції представляється як утворення адсорбційного комплексу між адсорбентом і адсорбтивом:



Виходячи з наведених положень, Ленгмюр одержав рівняння адсорбції, що має вигляд:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \text{ (гіперболічна функція)}$$

де, Γ - величина адсорбції;

Γ_{∞} - ємність адсорбційна, або число адсорбційних центрів, що припадають на одиницю площі поверхні або на одиницю маси адсорбенту.

Для сорбції газів і пари, рівняння Ленгмюра має вигляд:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p}$$

Типовий вид ізотерми адсорбції Ленгмюра показаний на рис. 4.2.

Рівняння Ленгмюра перетвориться в рівняння прямої:

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

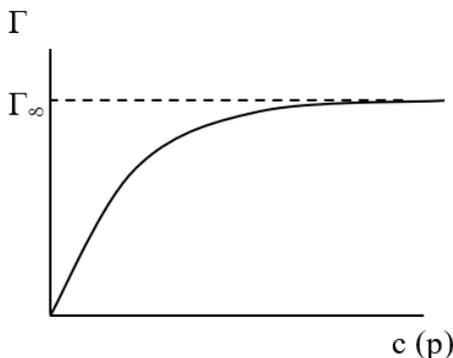


Рис. 4.2. Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Така залежність дозволяє графічно визначити обидва постійні параметри адсорбційної ізотерми. На рис. 4.3 представлена типова ізотерма адсорбції в лінійних координатах. Екстраполяція залежності до осі ординат дає відрізок рівний $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K}$, а тангенс кута нахилу прямої дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$.

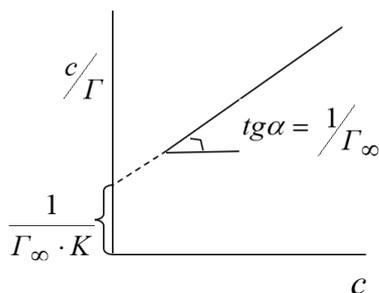


Рис. 4.3. Ізотерма адсорбції Ленгмюра в прямолінійних координатах.

Ізотерма адсорбції може мати сідчастий вигляд:

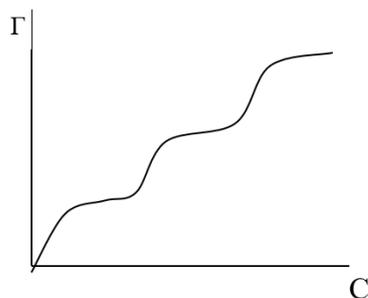


Рис. 4.4. Ізотерма сідчастої адсорбції.

Ізотерма адсорбції Фрейндліха (1880-1941рр., німецький фізико-хімік).

Подання Ленгмюра ідеалізують і спрощують дійсну картину адсорбції. У дійсності поверхня більшості адсорбентів неоднорідна й адсорбція не обмежується утворенням мономолекулярного шару, внаслідок чого рівняння адсорбції ускладнюється.

Фрейндліх припустив, що адсорбція залежить від тиску і концентрації та запропонував емпіричне рівняння, що має вигляд степенної функції:

$$x = \beta \cdot p^{\frac{1}{n}} \text{ або } x = \beta \cdot C^{\frac{1}{n}},$$

де: x - маса адсорбованої речовини, що припадає на 1 г адсорбуючого матеріалу, г;

p - тиск;

C - концентрація;

β і n - константи, які не мають фізичного змісту й відіграють роль підгінних коефіцієнтів. Для більшості випадків $n \approx 0,5$.

У логарифмічній формі рівняння має вигляд:

$$\lg x = \frac{1}{n} \cdot \lg C + \lg \beta,$$

тобто сорбція виражається лінійною залежністю. Нахил прямої прямо пропорційний n , на осі ординат відтинається відрізок, рівний $\lg \beta$.

Пізніше Зельдович теоретично вивів рівняння, емпірично запропоноване Фрейндліхом.

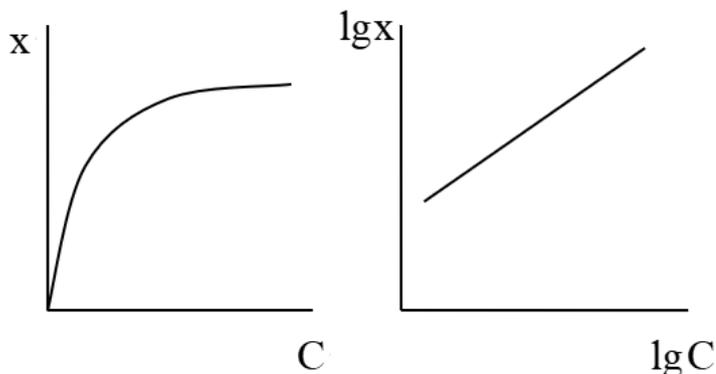


Рис. 4.5. Ізотерми адсорбції Фрейндліха.

Полімолекулярна сорбція

На практиці часто зустрічаються ізотерми, що мають вид:

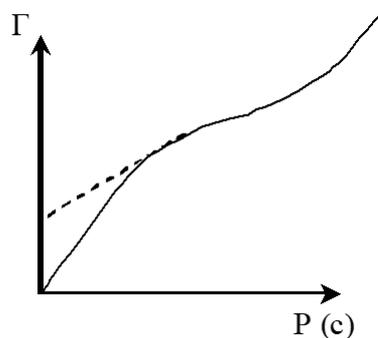


Рис. 4.6. Ізотерма полімолекулярної сорбції.

Такий вид ізотерм свідчить про те, що зв'язування адсорбтива адсорбентом не припиняється після утворення мономолекулярного шару, тобто свідчить про сорбцію.

Теорію адсорбції запропонував Полянї (1915 г).

Вихідні положення цієї теорії:

1. Адсорбція обумовлена чисто фізичними силами.
2. На поверхні адсорбенту немає активних центрів. Адсорбційні сили діють поблизу від поверхні й утворюють біля цієї поверхні *безперервне силове поле*.
3. Адсорбційні сили діють на порівняно більші відстані, завдяки чому утворюється біля поверхні адсорбенту адсорбційний об'єм.
4. Дія адсорбційних сил у міру віддалення від поверхні зменшується й на деякій відстані стає рівною нулю.
5. Притягіння молекули адсорбтива поверхнею не залежить від наявності в адсорбційному просторі інших молекул.
6. Адсорбційні сили не залежать від температури, тобто зі зміною температури адсорбційний об'єм не змінюється.

Силове поле в поверхні по цій теорії порівнюють із гравітаційним полем.

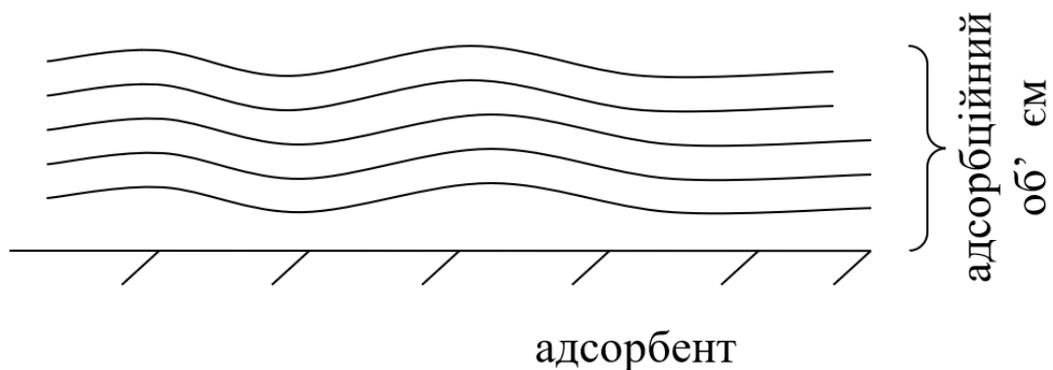


Рис. 4.7. Схема адсорбційного об'єму.

Залежно від умов адсорбції й природи адсорбенту і адсорбтива застосовується теорія Ленгмюра або Полянї. Узагальнена теорія була розвинена Брунауером, Емметом і Теллером (1935-1940 р.). Їхня теорія одержала назву БЕТ.

Основні положення теорії БЕТ:

1. На поверхні адсорбенту є певна кількість рівноцінних в енергетичному відношенні центрів, здатних утримувати молекули адсорбтива.
2. Допускається, що взаємодія між сусідніми адсорбованими молекулами відсутня.
3. Кожна молекула першого шару є активним центром для адсорбції й утворення другого адсорбційного шару, і т.д.
4. Передбачається, що всі молекули в другому й більш далеких шарах мають таку ж суму статичних станів як у рідкому стані, що відрізняється від суми станів першого шару.

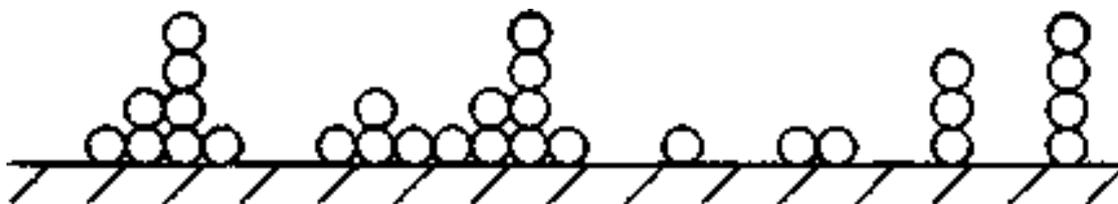


Рис. 4.8. Схема адсорбції, прийнята за теорією БЕТ.

На основі цих положень Брунауер, Еммет і Теллер запропонували рівняння ізотерми адсорбції парів:

$$a = \frac{a_{\infty} \cdot C \cdot \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \cdot \left[1 + (C-1) \cdot \frac{p}{p_s}\right]}$$

де: p – тиск пари;

p_s – тиск насиченої пари при даній температурі;

$\frac{p}{p_s}$ – відносний тиск пари;

C – константа рівноваги адсорбції.

При p далеких від p_s і $C \gg 1$, адсорбція мономолекулярна і рівняння БЕТ переходить у рівняння Ленгмюра.

У міру наближення p до p_s число вільних активних центрів скорочується. При $p = p_s$ відбувається об'ємна конденсація пари.

Рівняння БЕТ легко зводиться до лінійної форми:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_{\infty} \cdot C} + \frac{C-1}{a_{\infty} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s}$$

За нахилом прямої і відрізком, що відтинається на осі ординат, знаходять a_{∞} і C . Знайшовши a_{∞} можна обчислити питому поверхню адсорбенту $S_{num} = S_0 \cdot N_A \cdot a_{\infty}$, де S_0 – площа, займана однією молекулою; N_A – число Авогадро.

S_{num} знайдене за допомогою теорії БЕТ, збігаються зі значеннями, отриманими методами, що свідчить про правильність теорії БЕТ.

Питання для самоперевірки:

1. Поясніть, що таке адсорбція?
2. Чим відрізняється абсорбція від адсорбції?
3. Що таке адсорбент і адсорбат?
4. Наведіть рівняння Гіббса.
5. Наведіть схему процесу адсорбції.
6. Поясніть, чому процес адсорбції можна представити як процес вирівнювання хімічного потенціалу.
7. Наведіть ізотерму адсорбції Ленгмюра.
8. Назвіть основні положення теорії Ленгмюра.
9. Наведіть схему полімолекулярної сорбції.
10. Назвіть вихідні положення теорії Поляні.
11. Наведіть схему адсорбції, прийнятої за теорією БЕТ.

Лекція 5.

Окремі випадки адсорбції.

Розрізняють адсорбцію на поверхні розділу наступних фаз:

1. Газ – тверде тіло;
2. Газ – розчин;
3. Тверде тіло – розчин;
4. Адсорбція на поверхні двох рідин, що не змішуються (рідина - рідина).

Адсорбція на межі рідина-газ

Через однорідність і гладкість поверхні будь-якої рідини при вивченні адсорбції на її поверхні неприйнятні поняття про активні центри (сорбція Ленгмюра). Очевидно, через рівноцінність всіх ділянок поверхні рідини й теплового руху її молекул не можна також говорити про яке-небудь закріплення молекул адсорбтива в певних місцях.

Доцільніше розглядати явища з термодинамічних позицій і зв'язувати адсорбцію розчинної речовини зі зміною вільної енергії поверхні або її поверхневого потенціалу.

Фактором інтенсивності поверхневої енергії є поверхневий натяг, обумовлений некомпенсованим полем міжмолекулярних сил на міжфазній поверхні.

При розгляді поверхневого натягу на границі рідина-газ або рідина-пара, внаслідок великої розрідженості газу або пари, взаємодією між молекулами рідини й газу або пари можна зневажити. Цього не можна зробити у випадку поверхневого натягу на межі рідина-рідина. Наявність над першою рідиною шару іншої, що не змішується з нею, рідини приводить до зниження міжфазного поверхневого натягу, оскільки молекули другої рідини притягають до себе молекули першої й таким чином зменшують дію некомпенсованих сил на поверхні першої рідини.

Вище були розглянуті питання про поверхневий натяг індивідуальних рідин. На поверхневий натяг розчинів сильно впливає адсорбція. Розчини мають відмінний від розчинника поверхневий натяг. Розчинена речовина може знижувати ПН розчинника, підвищувати, а може не змінювати. Якщо розчинена речовина знижує σ , то її концентрація в поверхневому шарі збільшується. Мимовільна зміна концентрації речовини у поверхневому шарі, віднесена до одиниці поверхні, називається адсорбцією, позначається через Γ і виражається в моль/см².

Кількісно співвідношення між адсорбцією розчиненої речовини (у кмоль на 1 м² поверхні) і зміною поверхневого натягу (σ) з концентрацією розчину C (кмоль/м³) визначається рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da}$$

де: a – активність розчину;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура.

Для розведених розчинів активність замінюють концентрацією C :

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

З рівняння видно, що при $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ $\Gamma > 0$, тобто відбувається нагромадження речовини в поверхневому шарі; при $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ $\Gamma < 0$ - зменшення концентрації речовини в поверхневому шарі ($\frac{d\sigma}{dC}$ - поверхнева активність). Отже, адсорбція може бути позитивна і негативна. З рівняння випливає, що тільки ті речовини показують позитивну адсорбцію, з підвищенням концентрації яких ПН знижується, $\frac{d\sigma}{dC} < 0$.

Якщо $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі буде зменшуватися: $\Gamma < 0$.

Всі розчинні речовини по їхній здатності адсорбуватись на границі рідина-повітря можна розділити на дві групи:

- поверхнево-активні речовини ($\Gamma > 0 \frac{d\sigma}{dc} < 0$), умовно - ПАР;
- поверхнево-неактивні речовини ($\Gamma < 0 \frac{d\sigma}{dc} > 0$), умовно - ПНАР.

Поверхнево-активні речовини здатні накопичуватися в поверхневому шарі. Вони повинні мати поверхневий натяг менший поверхневого натягу розчинника (інакше нагромадження речовини на поверхні термодинамічно не вигідно) і володіти порівняно малою розчинністю (інакше вони б прагнули проникнути з поверхні вглиб розчину) – крива 1 на рисунку 5.1. Крива 2 – для поверхнево-неактивних речовин. При підвищенні температури активність ПАР зростає (крива 4 на рис. 5.1).

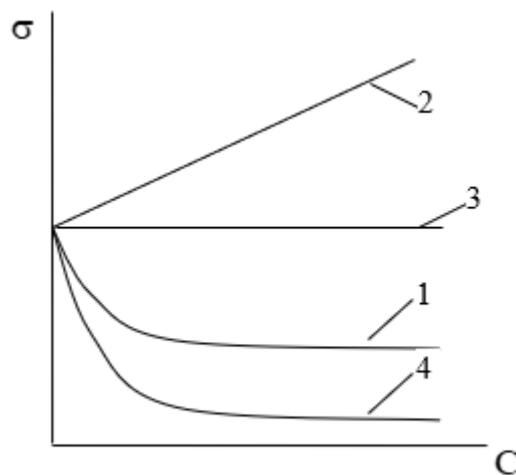


Рис. 5.1. Залежність поверхневого натягу від концентрації розчину:

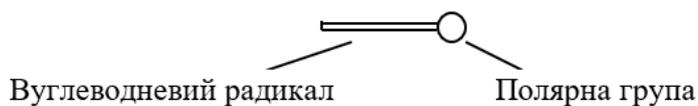
- 1 – для поверхнево-активної речовини;
- 2 – для поверхнево-неактивної речовини;
- 3 – для речовини, яка не впливає на поверхневий натяг розчинника;
- 4 – для поверхнево-активної речовини при підвищенні температури.

Характерною рисою будови ПАР є їх дифільність, тобто молекула складається із двох частин — полярної групи й неполярного вуглеводневого радикалу. Має значний дипольний момент і добре гідратується. Полярна група (ОН, СООН, RН₂) обумовлює спорідненість ПАР до води. Гідрофобний вуглеводневий радикал є причиною неповної розчинності цих сполук.

Характеристикою ПАР є величина ГЛБ (гідрофільно-ліпофільного балансу).

Величина $-\frac{d\sigma}{dc}$ є мірою здатності знижувати поверхневу енергію і називається поверхневою активністю (g), її розмірність – Н/м.

Умовне позначення ПАР:



ПАР щодо води: жирні кислоти, солі жирних кислот, сульфокислоти і їх солі, спирти, аміни.

Поверхнева активність і адсорбуємість залежать від природи полярної групи, будови молекули й довжини радикала (CH_3COOH – оцтова кислота – розчинна; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ – капронова кислота – нерозчинна).

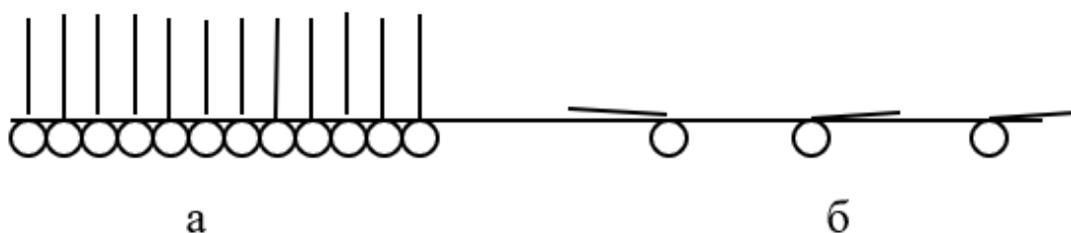


Рис. 5.2. Розташування молекул у поверхневому шарі:
а – висока концентрація ПАР; б – низька концентрація ПАР.

Правило Дюкло-Траубе: у будь-якому гомологічному ряді при малих концентраціях подовження вуглеводневого ланцюга на CH_2 -групу, збільшує поверхневу активність в 3-3,5 рази.

Правило Дюкло-Траубе справедливо при вільному розташуванні адсорбованих молекул у поверхневому шарі паралельно поверхні (рис. 5.2 б).

Для водних розчинів жирних кислот залежність поверхневого натягу від концентрації виражається емпіричним рівнянням Шишковського:

$$\Delta\sigma = \sigma \ln\left(\frac{C}{K} + 1\right),$$

де: v і K - емпіричні постійні, причому v - постійна для всього гомологічного ряду, а K - збільшується в 3-3,5 рази для кожного наступного члена, відповідно до правила Дюкло-Траубе.

Для визначення цієї характеристики будують залежність $\sigma = f(c)$. Використовуючи рівняння Гіббса, будують залежність $\Gamma = f(c)$.

Побудова ізотерми адсорбції на межі розчин – газ

Ізотерма адсорбції описується рівнянням Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \left[\frac{kc}{(1 + kc)} \right]$$

де Γ_{∞} – гранична концентрація речовини, адсорбованої на 1 м² поверхні, кмоль/м²;

k – константа рівноваги, рівна відношенню констант швидкостей процесів десорбції й адсорбції.

Знаючи Γ можна розрахувати площу S , що припадає на 1 молекулу.

Число адсорбованих молекул на 1 м² становить:

$$\Gamma \cdot N_A.$$

Звідси:
$$S = \frac{1}{\Gamma \cdot N_A}.$$

Зі збільшенням Γ величина S зменшується й при Γ_{∞} досягає мінімального значення S_{∞} :

$$S_{\infty} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot N_A.$$

Користуючись Γ_{∞} обчислюють товщину l насиченого поверхневого шару:

$$l = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{d},$$

де M – молекулярна маса;

d – густина адсорбованої речовини.

Будують ізотерму ПН (залежність σ від концентрації ПАР).

По ізотермі ПН розраховують Γ за рівнянням Гіббса.

Для цього до кривої $\sigma = f(c)$ в декількох крапках проводять дотичні до перетину їх з віссю ординат, проводячи також паралельні прямі до перетинання з віссю ординат (рис. 5.3). Із трикутника АВ знаходять $tg\alpha = \frac{AB}{BD}$ або $tg\alpha = -\frac{d\sigma}{dc}$. Знаходять кілька значень $tg\alpha$ для C_1, C_2, C_3 , і будують залежність $\Gamma = f(c)$.

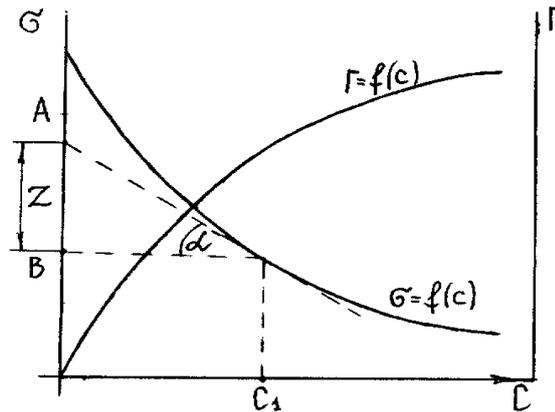


Рис. 5.3. Побудова ізотерми адсорбції за ізотермою поверхневого натягу.

Кожній концентрації C відповідає відрізок Z на осі ординат.

Довжина відрізка, виражена в одиницях ПН, дорівнює: $Z = -c_1 \cdot \left(\frac{d\sigma}{dc}\right)$,

тому що відповідно до побудови $-\left(\frac{Z}{c_1}\right) = \frac{d\sigma}{dc}$.

Підставивши отримані значення Z у рівняння:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc},$$

одержимо:

$$\Gamma = \frac{Z}{RT}.$$

Використовуючи Z для ряду концентрацій, розраховують адсорбцію Γ .

Будують ізотерму адсорбції, відкладаючи по осі абсцис C , а по осі ординат Γ .

Де складно провести дотичну (в інтервалі концентрацій 0,2-0,15 моль/л) розраховують зміну: $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ і $\Delta c = c_2 - c_1$ й визначають $-\frac{d\sigma}{dc}$ для середньої концентрації 0,1 моль/л.

Дані заносять у таблицю:

c	$\sigma, \text{Н/м}$	$Z, \text{Н/м}$	$\Gamma, \text{моль/см}^2$	c/Γ

Значення Γ_∞ визначають графічно за рівнянням Ленгмюра, перетворивши його в рівняння прямої лінії (рис. 5.4):

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{k \cdot \Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty} \cdot c$$

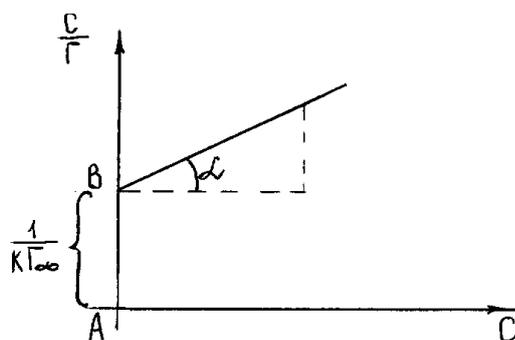


Рис. 5.4. Графік рівняння Ленгмюра в прямолінійних координатах.

Кут α на рис. 5.4 дозволяє визначити Γ_∞ : $\Gamma_\infty = ctg\alpha$.

Відрізок $AB = \frac{1}{k} \cdot \Gamma_\infty$.

Із цього рівняння визначаємо k .

З рівняння $S_\infty = \frac{1}{\Gamma_\infty} \cdot N_A$ обчислюємо S_∞ й із рівняння $l = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{d}$.

Адсорбція на твердих поверхнях. Адсорбція на межі тверде тіло-розчин

Адсорбція з розчину на твердій поверхні найбільш важлива для колоїдної хімії, тому що саме вона лежить в основі таких явищ як утворення й руйнування колоїдних систем, а також їхньої стійкості.

Адсорбція на границі тверде тіло-розчин ускладнюється наявністю третього компонента – середовища (розчинника), молекули якого можуть також адсорбуватись на поверхні адсорбенту і є конкурентами молекул адсорбтива. Таким чином, відбувається адсорбція із суміші. Крім того, адсорбція ускладнюється взаємодією молекул адсорбтива з молекулами середовища.

При адсорбції з розчину на твердому тілі прийнято розрізняти два випадки: адсорбція неелектролітів, коли адсорбуються молекули адсорбтива, і адсорбцію електролітів, коли вибірково адсорбується один з іонів електроліту.

Молекулярна адсорбція з розчинів

Адсорбуються молекули адсорбтива. Кількість речовини A , що молекулярно адсорбує 1 г адсорбенту з розчину, обчислюють за рівнянням (моль/г):

$$A = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V}{m},$$

де C_0, C_1 – початкова і рівноважна концентрації адсорбтива, моль/л;

V – об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція, л;

m – маса адсорбенту, г.

Залежність молекулярної рівноважної адсорбції з розчину на твердому тілі від концентрації адсорбтива характеризується ізотермою адсорбції.

Вплив природи середовища

Так як молекули адсорбтива і середовища є конкурентами, то, мабуть, чим гірше буде сорбуватися середовище на адсорбенті, тим краще буде відбуватися адсорбція розчиненої речовини. Чим більше поверхневий натяг самого середовища, тим менше його молекули здатні до адсорбції на твердому тілі і тим краще на ньому адсорбується розчинна речовина (з водних розчинів сорбція краща, ніж з органічних розчинників).

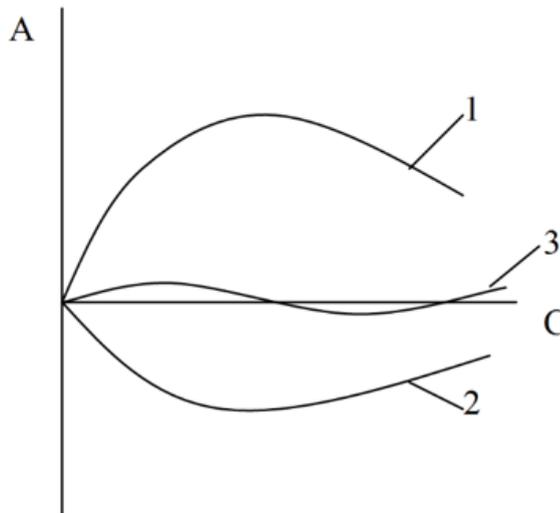


Рис. 5.5. Залежність адсорбції від концентрації адсорбтива:

- 1 – сильна адсорбція адсорбтива і слабка адсорбція розчинника;
- 2 – сильна адсорбція адсорбтива і сильна адсорбція розчинника;
- 3 – слабка адсорбція компонентів.

Іонна адсорбція

Адсорбція електролітів вимагає окремого розгляду, тому що адсорбент може по різному адсорбувати іони, на які розпадається молекула електроліту в розчині.

На адсорбції іонів істотно позначається природа адсорбенту. Іони, здатні поляризуватися, сорбуються зазвичай тільки на поверхнях, що складаються з полярних молекул або іонів. Тому іонну адсорбцію часто називають полярною адсорбцією. Поверхні, що мають певний заряд, адсорбують протилежно заряджені іони. Протилежно заряджені іони безпосередньо не адсорбуються, але під дією сил електростатичного притягання залишаються поблизу адсорбованих іонів, утворюючи з ними на поверхні ПЕШ (подвійний електричний шар).

Іонна адсорбція – адсорбція субстантивних барвників.

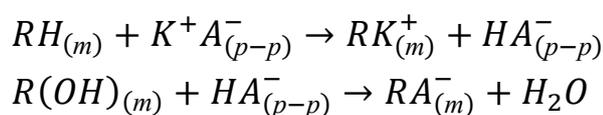
Обмінна адсорбція

Якщо на поверхні адсорбенту вже адсорбовано електроліт, то при контакті цього комплексу з іншим електролітом спостерігається обмін між ПЕШ адсорбенту і середовищем.

При обмінній адсорбції адсорбент поглинає певну кількість яких-небудь іонів, одночасно виділяє в розчин еквівалентну кількість інших іонів, витиснутих з поверхні.

Іонообмінні смоли – іоніти, широко застосовуються у виробництві для одержання демінералізованої води, тобто води, яка не утримує розчинних солей. Іоніти: катіоніти (обмінюють катіони, у т.ч. H^+); аніоніти (обмінюють аніони в т.ч. OH^-).

Для повного знесолення води її послідовно пропускають через катіонітовий і аніонітовий фільтри:



Адсорбція на межі тверде тіло-газ

Адсорбція газів на твердому тілі є найпростішим випадком адсорбції, тому що система газ-тверде тіло складається усього із двох компонентів. Адсорбція газу твердим тілом особливо важлива для теоретичного розгляду явища адсорбції.

Адсорбція газів і пари широко застосовується для витягу окремих компонентів з газових сумішей і для повного розділення сумішей. Зелінський уперше запропонував використовувати активоване вугілля для поглинання отруйних газів.

На практиці у якості адсорбентів, призначених для витягу, розрідження і очищення речовин, застосовують спеціально синтезовані високопористі тіла. Найбільш широке застосування знаходять активоване вугілля, силікагелі, цеоліти.

Утримання газів і пари пористими тілами, тобто їх адсорбційна здатність, залежить як від природи взаємодіючих тіл, так і від структури пористого тіла.

Капілярна конденсація обумовлена наявністю в адсорбенті дрібних пор. Вона може проявлятися за певного ступеня заповнення адсорбенту або

за певного значення тиску пари. До цього моменту поверхнева енергія адсорбенту практично повністю скомпенсована в результаті полімолекулярної адсорбції, а мікропори заповнені адсорбентом.

Питання для самоперевірки:

1. Як розрізняють адсорбцію в залежності від стану фаз?
2. Покажіть на схемі, як впливають на ізотерми поверхневого натягу ПАР різні за активністю.
3. Поясніть причини дифільності ПАР.
4. Покажіть на схемі розташування ПАР на межі рідина – газ.
5. Яку залежність встановлює рівняння Шишковського?
6. Як визначити адсорбцію на межі тверде тіло – розчин?
7. Як визначити адсорбцію на межі рідина – газ?
8. Як впливає на адсорбцію розчин?
9. Які особливості має іонна адсорбція?
10. Що таке обмінна адсорбція?
11. Сформулюйте правило Дюкло-Траубе.

Лекція 6.

Стійкість дисперсних систем. Коагуляція.

Питання стійкості дисперсних систем займають центральне місце в колоїдній хімії, оскільки ці системи в більшості термодинамічно нестійкі.

Під стійкістю системи розуміють сталість у часі її стану й основних властивостей: дисперсності, рівномірного розподілу часток дисперсної фази в об'ємі дисперсійного середовища та характеру взаємодії між частками.

Частинки дисперсної системи, з одного боку, знаходяться під дією земного тяжіння; з іншого боку – дифузії, що прагне вирівняти концентрацію у всіх точках системи. Коли між цими двома силами настає рівновага, частинки дисперсної фази розташовуються певним чином відносно поверхні Землі.

За пропозицією Н.П. Пескова (1920 р.) стійкість дисперсних систем підрозділяють на два види:

- **кінетична** (седиментаційна) стійкість – властивість дисперсних частинок утримуватися у зваженому стані, не осідаючи (протистояння частинок силам ваги). (Умови стійкості – висока дисперсність частинок, участь частинок дисперсної фази в броунівському русі);

- **агрегативна** стійкість – здатність частинок дисперсної фази чинити опір злипанню (агрегації) і тим самим зберігати певний ступінь дисперсності цієї фази в цілому.

Дисперсні системи за стійкістю ділять на два класи:

- термодинамічно стійкі (ліофільні колоїди);
- термодинамічно нестійкі (ліофобні системи).

Перші мимовільно диспергуються й існують без стабілізатора. До них відносяться розчини ПАР, розчини ВМС.

Вільна енергія Гіббса термодинамічно стійкої системи зменшується ($G < 0$).

До термодинамічно нестійких систем відносяться золі, суспензії, емульсії ($G > 0$).

Останнім часом розрізняють також **конденсаційну стійкість**: система утворює неміцні агрегати (флокули) або пухкі осади – частинки втрачають свою індивідуальну рухливість, але зберігаються як такі протягом тривалого часу.

Коагуляція

Ліофобні колоїди є термодинамічно нестійкими системами, що існують завдяки стабілізації за рахунок виникнення захисних іонних або молекулярних шарів. Отже, зміна стану цих шарів може призвести до втрати стійкості й потім до виділення дисперсної фази.

Коагуляція – процес злипання (злиття) колоїдних частинок з утворенням більших агрегатів з наступною втратою кінетичної стійкості.

У загальному значенні під коагуляцією розуміють втрату агрегативної стійкості дисперсної системи.

Прихована стадія коагуляції – дуже швидка – розмір частинок збільшується, але осад не випадає – зміна забарвлення, помутніння.

Явна стадія – випадіння осаду, виділення двох фаз у розчині. Осад називається коагулят.

Кінцевим підсумком коагуляції можуть бути два результати: розділення фаз і утворення об'ємної структури, у якій рівномірно розподілене дисперсійне середовище. Відповідно до двох різних результатів коагуляції розрізняють і методи їхнього дослідження (для першого результату – оптичні, наприклад, для другого – реологічні).

Основні процеси, які можуть відбуватися в дисперсних системах, показані на рис. 6.1.

Зі схеми видно, що поняття коагуляція містить у собі кілька процесів (флокуляція, коалесценція, агрегація, структуроутворення), що йдуть зі зменшенням питомої поверхні системи.

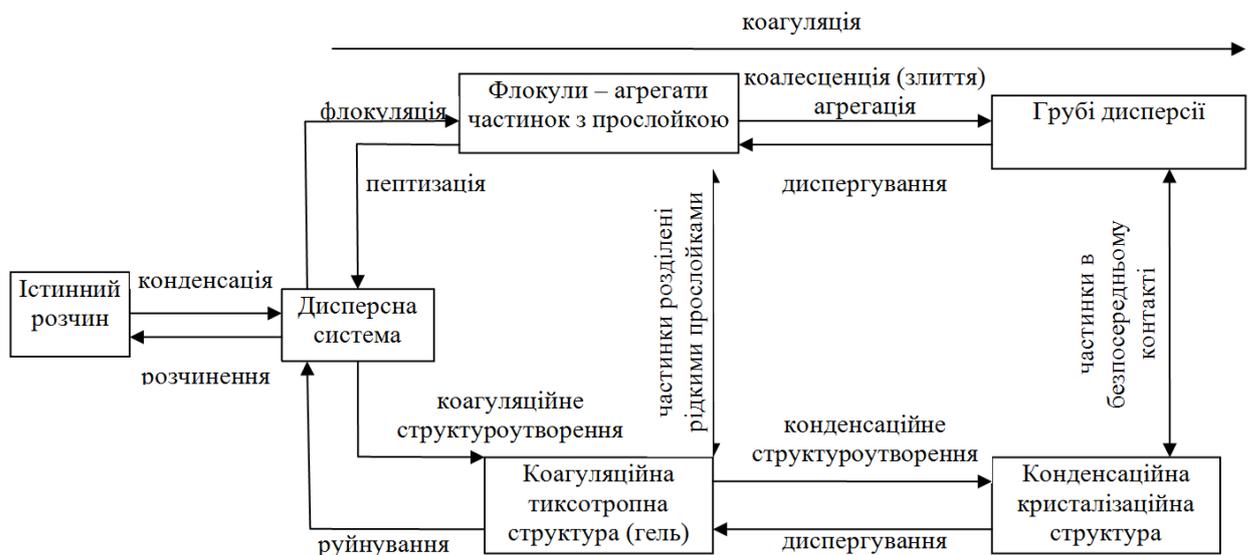


Рис. 6.1. Процеси, що відбуваються в дисперсних системах.

Коагуляція може бути викликана різними факторами:

- введенням електролітів;
- нагріванням або заморожуванням дисперсної системи;
- механічним впливом;
- високочастотними коливаннями;
- ультрацентрифугованням і ін. факторами.

Найбільш важливим і вивченим є вплив електролітів.

Вплив електролітів на коагуляцію

Установлено низку емпіричних закономірностей впливу електролітів, які відомі за назвою **правил коагуляції**:

1. Будь-які електроліти можуть викликати коагуляцію, однак помітний вплив вони створюють при досягненні певної концентрації.

Поріг коагуляції – мінімальна концентрація електроліту, що викликає коагуляцію (γ , моль/л; іноді C_k).

Поріг коагуляції визначають за помутнінням, зміною забарвлення або за початком виділення дисперсної фази в осад.

2. **Правило Шульце-Гарді** (правило значимості, емпіричне): коагулюючою дією володіє той іон електроліту, що має заряд, протилежний

заряду потенціал визначаючих іонів міцели (гранули), причому, коагулююча дія тим сильніше, чим вище заряд.

$$\gamma = \frac{K}{Z^6}$$

де γ – мінімальна концентрація електроліту, що викликає коагуляцію;

K – коагулююча здатність (прийmemo її за одиницю);

Z – заряд йона-коагулятора.

За правилом Шульце-Гарді значення порогів коагуляції для протиіонів із зарядами 1, 2 і 3 співвідносяться як 1:1/20:1/500, тобто чим вище заряд, тим менше потрібно електроліту, щоб викликати коагуляцію.

Наприклад, коагулюємо золь сульфїду миш'яку (As_2S_3) або $Fe(OH)_2$

(As_2S_3)		$Fe(OH)_2$
$NaCl (Na^+) \quad \gamma=5 \text{ моль/л}$		$KBr (Br^-) \quad \gamma=12,5 \text{ моль/л}$
$MgCl_2 (Mg^{2+}) \quad \gamma=0,72 \text{ моль/л}$		$K_2SO_4 (SO_4^{2-}) \quad \gamma=0,205 \text{ моль/л}$
$AlCl_3 (Al^{3+}) \quad \gamma=0,092 \text{ моль/л}$		

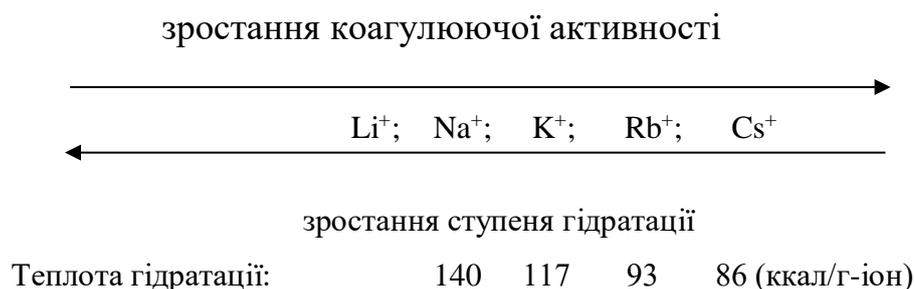
Правило Шульце-Гарді має наближений характер і описує дію іонів лише неорганічних сполук.

3. У ряді органічних іонів коагулююча дія зростає з підвищенням адсорбційної здатності.

4. У ряді неорганічних іонів однакової зарядності їхня коагулююча активність зростає зі зменшенням гідратації.

Ліотропні ряди або ряди Гофмейстера – це порядок розташування іонів за їх здатністю гідратуватись (зв'язувати воду).

Слово "ліотропний" значить "той, що прагне до рідини" (термін, що більше підходить для випадку водних середовищ – гідротропний).



5. Дуже часто початку коагуляції відповідає зниження дзета-потенціалу до критичного значення (близько 0,03 В).

6. В осадах, що одержують при коагуляції електролітами, завжди присутні іони, що викликають її.

Спільна дія електролітів при коагуляції

Суміші електролітів при коагуляції золів рідко діють незалежно. Явища, що при цьому спостерігають можна звести до трьох наступних: **адитивність, антагонізм і синергізм** електролітів. Зазначені явища при використанні сумішей електролітів наведені на рис. 6.2.

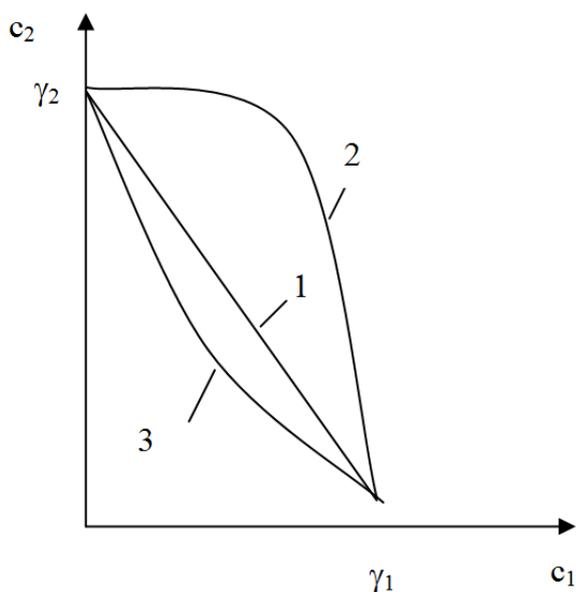
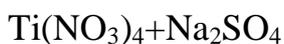
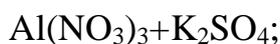


Рис. 6.2. Спільна дія електролітів при коагуляції.

Залежність 1 – характеризує адитивну дію електролітів. Коагулюючу дію у суміші визначають за правилом простого додавання:



Крива 2 – антагонізм електролітів – вміст кожного електроліту в суміші перевищує його власну граничну концентрацію



Синергізм дії електролітів демонструє крива 3: дія кожного з електролітів підсилюється – для коагуляції солей потрібно менше в суміші, ніж кожної окремо.

Теорія стійкості гідрофобних дисперсних систем ДЛФО

Сучасна фізична теорія коагуляції електролітами заснована на загальних принципах статичної фізики, теорії молекулярних сил і теорії розчинів. Її авторами є: Б.В. Дерягін, Л.Д. Ландау (1937-1941 рр.), Э. Фервей, Я. Овербек (по перших буквах – ДЛФО).

Суть теорії: між будь-якими частинками при їхньому зближенні виникає розклинюючий тиск розділяючого рідкого прошарку в результаті дії сил притягіння й відштовхування. Розклинюючий тиск є сумарним параметром, що враховує дію як сил притягіння, так і сил відштовхування.

Стан системи залежить від балансу енергії притягіння ($U_{пр}$) і енергії відштовхування ($U_{від}$). Переважає $U_{від}$ – стійка система. Переважає $U_{пр}$ – порушення агрегативної стійкості – коагуляція.

Зміна енергії взаємодії між двома частинками при їхньому зближенні зображують графічно (рис. 6.3).

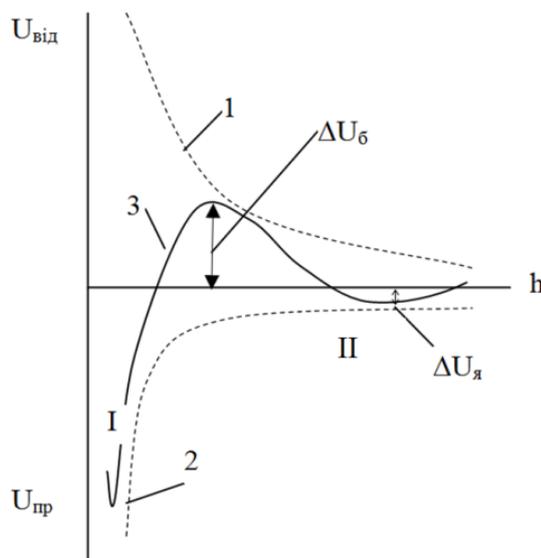


Рис. 6.3. Потенційні криві взаємодії колоїдних частинок:

1 – зміна енергії відштовхування з відстанню; 2 – зміна енергії притягіння; 3 – результуюча крива.

Сумарну енергію системи із двох частинок (крива 3) одержують додаванням $U_{\text{від}}$ і $U_{\text{пр}}$:

$$U = U_{\text{від}} + U_{\text{пр}} = B \cdot e^{-\chi \cdot h} - \frac{A}{h}$$

де B – множник, що залежить від значень електричних потенціалів ПЕШ, властивостей середовища, температури;

e – основа натурального логарифма;

χ – величина, зворотна товщині дифузійного шару;

h – відстань між частинками;

A – константа молекулярних сил притяжіння.

Розглянемо результуючу криву 3 на рис. 6.3. На ній є характерні ділянки:

- В області малих відстаней є глибокий первинний мінімум (потенційна яма) – значно переважає $U_{\text{пр}}$. Первинний мінімум відповідає безпосередньому злипанню частинок (I).

- В області більших відстаней – вторинний неглибокий мінімум (друга потенційна яма, відповідає притяжінню через прошарок середовища). На схемі позначений як (II).

- В області середніх відстаней на кривій є максимум і, якщо він розташований над віссю абсцис, то з'являється енергетичний бар'єр сил відштовхування (ΔU_6).

Результуюча крива 3 може мати різний вигляд залежно від стійкості дисперсної системи (рис. 6.4).

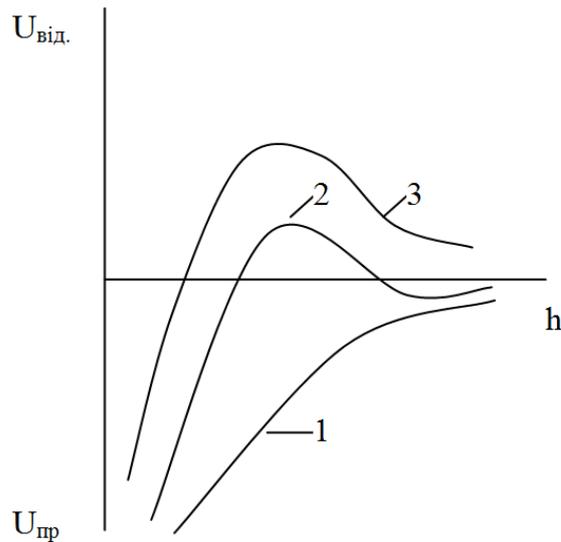


Рис. 6.4. Потенційні криві для певних станів стійкості дисперсної системи:

1 – у системі при будь-якій відстані між частинками переважає енергія притягіння над енергією відштовхування. У такій системі спостерігається швидка коагуляція з утворенням агрегатів;

2 – досить високий потенційний бар'єр і наявність вторинного мінімуму. Частинки взаємодіють, але не мають безпосереднього контакту й розділені прошарками середовища.

3 – система з високою агрегатною стійкістю (високий потенційний бар'єр і відсутність вторинного мінімуму або при його глибині, меншої теплової енергії kT).

Залежно від висоти енергетичного бар'єра і глибини потенційних ям можливі різні варіанти поведінки частинок при зближенні (рис. 6.5), частки мають кінетичну енергію – kT .

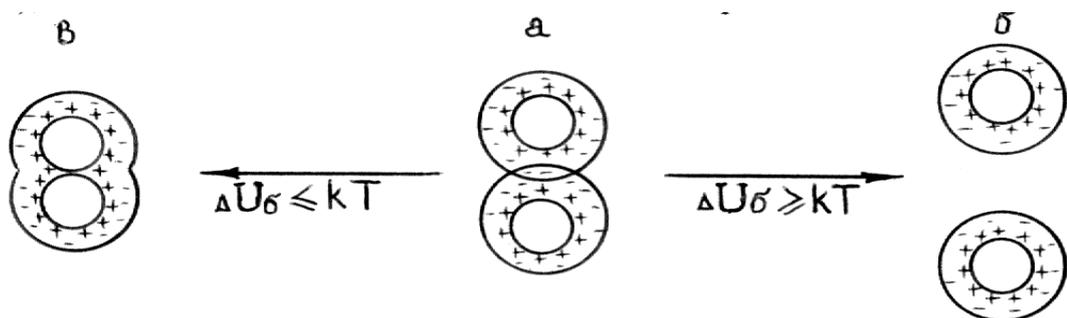


Рис. 6.5. Схеми взаємодії колоїдних часток.

Стан в:
Мала висота бар'єра й неглибокий вторинний мінімум: $\Delta U_б \cong \Delta U_я \leq kT$
частинки вступають у

Стан а:
Характеризується тим, що перекриваються дифузійні шари і збережені прошарки середовища між частинками (гелі).

Стан б:
Високий енергетичний бар'єр $\Delta U_б \geq kT$ і відсутність або неглибокий вторинний

ближню взаємодію, тобто безпосередньо стикаються – наступає **коагуляція**

Енергетичний бар'єр досить високий [$\Delta U_6 = (5-10)kT$], вторинний мінімум неглибокий: $\Delta U_2 \geq kT$. Частинки, що взаємодіють не можуть розійтися (утримують сили притягіння) і не можуть наблизитися впритул (перешкоджають сили відштовхування). Додавання електроліту найчастіше приводить до коагуляції.

мінімум $\Delta U_2 \leq kT$: частинки не можуть подолати бар'єр і розходяться без взаємодії. Така система агрегативно стійка.

Дисперсна система агрегативно стійка при високому енергетичному бар'єрі сил відштовхування.

Швидкість коагуляції

Хід коагуляції залежно від концентрації електроліту, що викликає коагуляцію частинок, можна розділити на дві стадії: повільну й швидку.

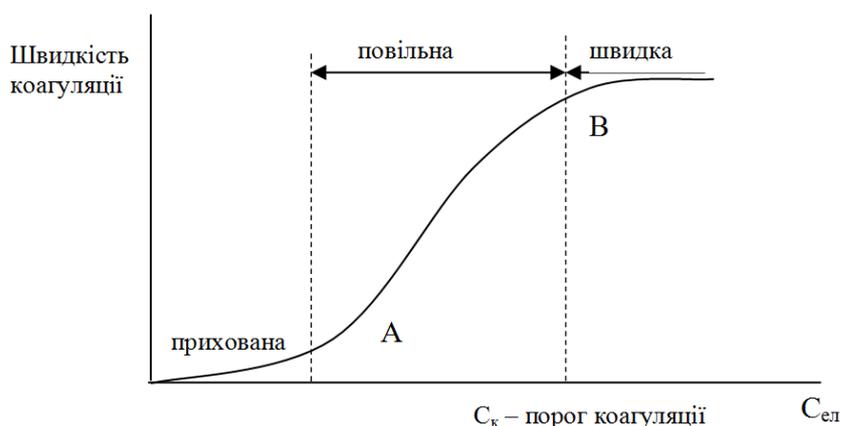


Рис. 6.6. Залежність швидкості коагуляції від концентрації електроліту.

В області повільної коагуляції швидкість сильно залежить від концентрації (відрізок АВ). У точці В швидкість стає постійною й не залежить від концентрації електроліту – тут значення ζ -потенціалу дорівнює нулю – початок швидкої коагуляції. Концентрацію електроліту, починаючи з якої швидкість коагуляції залишається постійною, називають порогом швидкої коагуляції.

Теорії кінетики коагуляції розроблені Смолуховським (1916 р).

Розглядають коагуляцію як реакцію другого порядку, в елементарному акті якої беруть участь дві частинки:

$$v = \frac{dn}{dt}.$$

Рівняння Смолуховського для розрахунку числа частинок, що злилися по m -штук за час τ :

$$n_m = n_0 \cdot \frac{\left(\frac{\tau}{\theta}\right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^{m+1}};$$

де n_0 – первинне число частинок;

θ – час половинної коагуляції ($\tau_{\frac{1}{2}}$).

При швидкій коагуляції всі частинки, що зіштовхнулися, реагують $\Delta(U_6=0)$.

Рівняння Смолуховського для константи швидкості швидкої коагуляції:

$$K_6 = \frac{4kT}{3\eta};$$

де: η – в'язкість середовища.

При повільній коагуляції не всі зіткнення приводять до злипання.

Рівняння Смолуховського для повільної коагуляції:

$$K_m = \frac{4kT}{3\eta} \cdot P \cdot \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right];$$

де: P – стеричний множник, що враховує сприятливі просторові розташування частинок при зіткненні, їхні фізичні розміри. При швидкій коагуляції всі зіткнення ефективні й $P=1$, при повільній $P<1$;

ΔE – потенційний бар'єр, при швидкій коагуляції $\Delta E=0$, при повільній $\Delta E \neq 0$;

η – в'язкість.

Поріг коагуляції можна обчислити зі співвідношення, теоретично знайденого Дерягіним і Ландау і названим **законом 6-го ступеня**:

енергетичний бар'єр між колоїдними частинками зникає при досягненні критичної концентрації (γ), що обернено пропорційна шостому ступеню заряду іона-коагулянта:

$$\gamma = C \cdot \frac{\varepsilon^2 (kT)^5}{A^2 \cdot e^6 \cdot z^6} = \frac{const}{z^6};$$

де: C – константа, що залежить від числа зарядів катіона та аніона;

ε – діелектрична проникність розчину;

A – константа Ван-дер-Ваальсового притягіння;

e – заряд електрона;

k – константа Больцмана;

z – зарядність іона, що коагулює.

Відповідно до цього рівняння значення γ для елементів із зарядами протийонів 1, 2 і 3 співвідносяться як $1:1/26:1/3^6=1:1/64:1/729$.

Рівняння добре обґрунтовує емпіричне правило Шульце-Гарді.

У тих випадках, коли велика роль адсорбційно-сольватного фактора стійкості, проявляється наближеність теорії ДЛФО, тому що вона не враховує ролі специфічної адсорбції і спорідненості іона до розчинника.

Зв'язок ефективності зіткнень із потенційним бар'єром при коагуляції було показано Фуксом Н.А.

Якщо ΔE значно більше kT , то швидкість коагуляції може наблизитися до нуля і система виявиться агрегативно нестійкою.

У теорії, що розвинута Фуксом, використовується уявлення про коефіцієнт уповільнення коагуляції W , що показує, у скільки разів константа швидкості повільної коагуляції менше константи швидкості швидкої коагуляції. З огляду на вираження для K_6 і K_m , одержимо:

$$W = \frac{1}{P} \cdot \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right]$$

Коефіцієнт W називають фактором стійкості або коефіцієнтом стабільності.

Старіння золів

Ліофобні колоїди характеризуються слабкою взаємодією дисперсної фази і дисперсійного середовища та характеризуються схильністю до зменшення дисперсності згодом.

Надлишок вільної поверхневої енергії, отриманої частинками при їхньому утворенні, є (відповідно до другого початку термодинаміки) основною причиною переходу в більш стійкий стан, що визначається укрупненням часток.

Мимовільний процес укрупнення часток (зменшення ступеня дисперсності) у ліофобних золях, називається старінням або автокоагуляцією.

Швидкість старіння набагато нижча, ніж коагуляція під впливом електролітів.

Захисна дія молекулярних адсорбуючих шарів

Деякі системи мають дуже високу стійкість, вони навіть здобувають здатність до мимовільного утворення – колоїдну розчинність.

У більшості ж золів на границі розділу двох фаз існують адсорбційні шари, утворені молекулами ПАР. Адсорбційні шари охороняють частинки від злипання, але вони покривають не всю поверхню, а приблизно 40...60% її.

Максимальна стійкість досягається при утворенні повного адсорбційного шару.

Підвищення стійкості дисперсних систем під впливом ПАР називають **колоїдним захистом** або **стабілізацією колоїдів**.

Як стабілізатори використовують: високомолекулярні ПАР, желатин, альбумін, казеїн, крохмаль, пектин, каучуки, гемоглобін та ін.

Питання для самоперевірки:

1. Які основні процеси мають місце у дисперсних системах?
2. Наведіть схему з основними процесами, що протікають у дисперсних системах.
3. Що таке коагуляція?
4. Які фактори впливають на коагуляцію?

5. Як впливають на дисперсні системи електроліти?
6. Як впливають на дисперсні системи суміші електролітів?
7. Наведіть криву швидкості коагуляції.
8. Що таке «старіння золів»?
9. Що таке «колоїдний захист»?
10. Наведіть потенціальну криву взаємодії колоїдних частинок в розчині для різних за стабільністю дисперсних систем.
11. Наведіть схеми взаємодії частинок у дисперсних системах з різною стійкістю.
12. Що таке кінетична і агрегативна стійкість?
13. Що таке «поріг коагуляції»?
14. Сформулюйте правило Шульце-Гарді.
15. Сформулюйте правила коагуляції.
16. Поясніть суть теорії ДЛФО.

Лекція 7.

Електричні властивості дисперсних систем.

Теорії утворення і будови ПЕШ

Існування подвійного електричного шару (ПЕШ) йонів і стрибка потенціалу на межі розділу двох фаз відіграє важливу, а іноді – основну роль у багатьох явищах, важливих для теорії і практики. До них відносяться: електродні процеси, електрокапілярні і електрокінетичні явища, явища, пов'язані з електростатичною взаємодією колоїдних частинок, що значною мірою визначають стійкість дисперсної системи. Всі ці явища, пов'язані посередництвом ПЕШ, називаються **електроповерхневими явищами**.

Розглянемо явище, що має місце на межі розділу фаз – виникнення подвійного електричного шару, який обумовлює різні електроповерхневі явища.

Розрізняють три можливі механізми утворення ПЕШ:

- в результаті переходу йонів або електронів з однієї фази у іншу (поверхнева іонізація);
- в результаті вибіркової адсорбції в міжфазному шарі йонів електролітів;
- в результаті орієнтування полярних молекул поєднаних фаз при їх взаємодії.

За першим механізмом заряд на поверхні може утворюватися в результаті електролітичної дисоціації молекул поверхні твердої фази, в результаті чого йони одного знаку залишаються у фіксованому положенні на цій поверхні, а протийони (йони протилежного заряду) переходять до межуючого розчину. За таким механізмом ПЕШ виникає в розчині цілої низки високомолекулярних сполук.

За другим механізмом йони одного знаку необмінно адсорбуються поверхнею, а йони протилежного знаку, через електростатичне притягання, розміщуються біля неї. Величина і знак заряду поверхні залежить від

природи твердих частинок адсорбенту і від природи рідини, з якою він межує.

Схему розташування зарядів при поверхневій іонізації представлено на рис. 7.1.

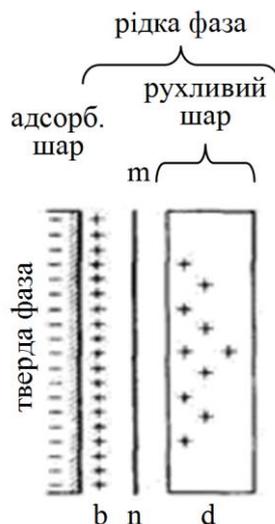


Рис. 7.1. Схема розташування зарядів біля поверхні твердої частинки.

Розглянемо схеми будови ПЕШ згідно різних теорій.

Першою теорією будови ПЕШ була теорія Гельмгольца: ПЕШ складається з двох плоских зарядів, які розташовані на молекулярній відстані один від одного і взаємодіють між собою лише за рахунок електростатичних сил притягання. Структура подібна до плоского конденсатору, падіння потенціалу між шарами відбувається лінійно (рис. 7.2 (I)).

Модель Гуї-Чепмена припускала дифузійне розташування протийонів, що знаходяться під впливом сил, які діють в протилежних напрямках: електростатичних сил притягання до поверхні і сил теплового руху йонів, що призводять до дифузії і розмивання зовнішнього шару. Теорія вводить поняття дифузійного шару, йони розглядаються як крапкові заряди, що не мають власних розмірів (рис. 7.2 (II)).

За сучасними уявленнями (теорія Штерна) будова ПЕШ представляється наступним чином: йони, що входять до складу твердої фази, утворюють внутрішню обкладку подвійного шару; йони протилежного знаку,

тобто протийони, утворюють зовнішню обкладку, при цьому частина протийонів знаходиться в безпосередньому контакті з йонами твердої фази, утворюючи щільний шар (шар Гельмгольца, адсорбційний шар), інша частина протийонів складає дифузний шар (шар Гуї).

Система в цілому являється електронейтральною, тобто число зарядів внутрішньої обкладки повинне дорівнювати числу зарядів протийонів (щільний шар + надлишок в дифузному шарі).

У межах ПЕШ діє електричне поле, інтенсивність якого характеризується значенням потенціалу. Зміну потенціалу в ПЕШ в залежності від відстані показано на рис. 7.2 (III).

При цьому падіння потенціалу в межах щільного шару відбувається лінійно, а в дифузному шарі – за експонентою.

На даний час вчення про ПЕШ продовжує розвиватися, оскільки воно має велике значення для розуміння і удосконалення таких практично важливих процесів як коагуляція колоїдів, флотація, йонний обмін і ін.

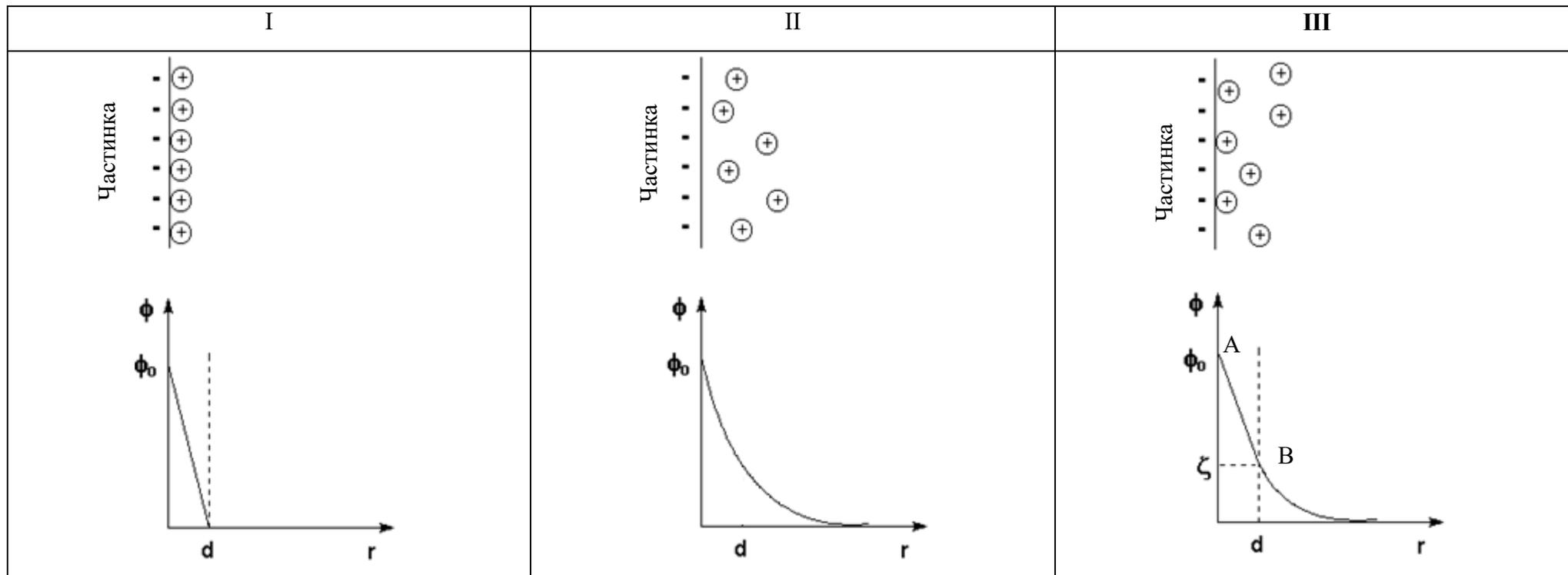


Рис. 7.2. Будова подвійного електричного шару:

I – за Гельмгольцем;

II – за Гуї-Чепменом;

III – за Штерном

ПЕШ складається з двох плоских зарядів, які розташовані на молекулярній відстані один від одного і взаємодіють між собою лише за рахунок електростатичних сил притягання.

Структура подібна до плоского конденсатора, падіння потенціалу між шарами відбувається лінійно.

Модель Гуї-Чепмена припускала дифузійне розташування протийонів, що знаходяться під впливом сил, які діють в протилежних напрямках: електростатичних сил притягання до поверхні і сил теплового руху йонів, що призводять до дифузії і розмивання зовнішнього шару.

Теорія вводить поняття дифузійного шару, йони розглядаються як крапкові заряди, що не мають власних розмірів

Узагальнюючою є теорія Штерна. Згідно цієї теорії: частина протийонів знаходиться на молекулярній відстані від поверхні, утворюючи шар, подібний шару Гельмгольца (частина кривої АВ). Інша частина протийонів має розмите розташування і утворює дифузійний шар. Штерн ввів в теорію ПЕШ поняття про кінцеві розміри йонів.

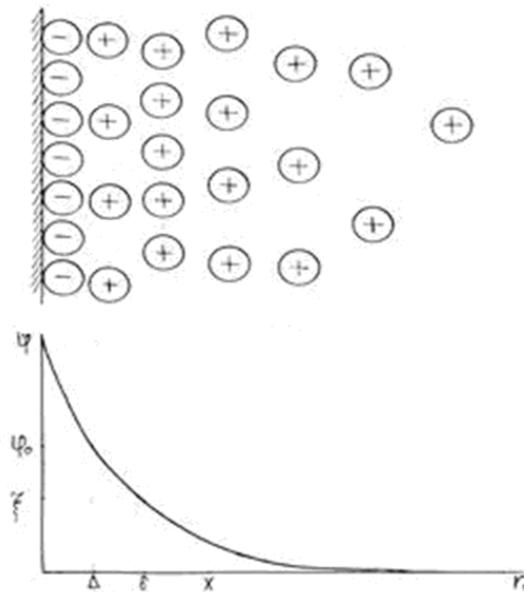


Рис. 7.3. Схема будови подвійного електричного шару і крива зміни потенціалу.

Утворення подвійного шару йонів призводить до появи певних електричних потенціалів на межі твердої і рідкої фаз.

На твердій поверхні виникає заряд, що називається φ -потенціал.

Знак φ -потенціалу співпадає зі знаком заряду потенціалутворюючих йонів.

φ -потенціал можна розрахувати за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \frac{RT}{Fz} \cdot \ln \frac{a_o}{a_p},$$

де: φ – електричний потенціал на поверхні;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура;

z – заряд потенціалутворюючих йонів;

F – стала Фарадея ($N_A \cdot e$);

a_o і a_p – активність йонів на поверхні і в розчині.

φ -потенціал дорівнює роботі переносу одиничного (елементарного) заряду з безкінечно віддаленої точки об'єму розчину на поверхню твердої фази.

Електрокінетичний потенціал

Потенціал на поверхні – ϕ називається термодинамічним потенціалом і характеризує стрибок потенціалу на поверхні розділу між фазами.

Потенціал на поверхні розділу ϕ і потенціал так званої площини максимального наближення (розміщеної на відстані Δ порядку молекулярних розмірів) ϕ_0 належать до розряду практично не вимірюваних величин.

Для характеристики електричних властивостей поверхні використовують ζ -потенціал – потенціал межі ковзання фаз, що визначається експериментально різними методами (метод потенціалу протікання, електрофоретичний метод і ін.) (рис. 7.4).

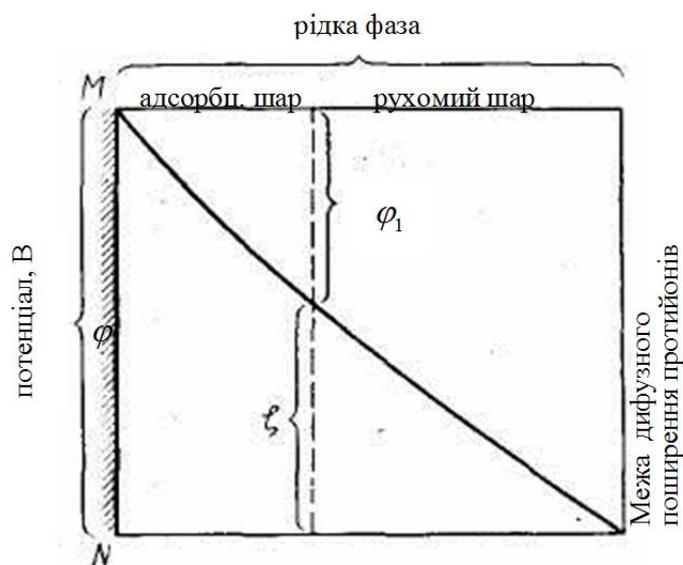


Рис. 7.4. Падіння потенціалів в подвійному електричному шарі.

ζ -потенціал можна представити як роботу, необхідну для переносу одиничного заряду з безкінечно віддаленого елемента об'єму розчину на поверхню ковзання.

ζ -потенціал за знаком співпадає із ϕ -потенціалом.

З рис. 7.3 видно, що потенціал межі ковзання нижчий від потенціалу поверхні, тим не менш величина ζ -потенціалу широко використовується для характеристики властивостей поверхні при розгляді адсорбції, адгезії, агрегативної стійкості дисперсних систем і інших важливих процесів.

Вплив електролітів на електрокінетичний потенціал

Як видно з рис. 7.3, значення електрокінетичного потенціалу залежить від числа некомпенсованих на поверхні ковзання зарядів адсорбційного шару, тобто від числа йонів у дифузному шарі.

Товщина подвійного електричного шару і значення електрокінетичного потенціалу залежать від концентрації електроліту в розчині.

Зміна товщини ПЕШ при додаванні електроліту до розчину пояснюється тим, що при цьому в розчині змінюються співвідношення між впливом електростатичного притягання і дифузії, які визначають розподіл йонів в зовнішній обкладці подвійного шару.

Катіони здійснюють тим більш понижуючий вплив (за від'ємного знаку заряду поверхні), чим вища їх валентність. Таку дію можна пояснити тим, що зі збільшенням заряду йону зростає сила електростатичного притягання його до поверхні і йони з більшою валентністю можуть ближче підійти до поверхні, викликаючи тим самим більш сильне стискання дифузного шару і, відповідно, зниження ζ -потенціалу.

Багатовалентні йони можуть не лише зменшити величину електрокінетичного потенціалу, але й змінити його знак, тобто здійснити перезарядження поверхні. Це пояснюється їх високою специфічною адсорбційною здатністю: сильно електростатично притягуючись до поверхні, багатовалентні катіони нейтралізують її заряд, подальша надеквівалентна адсорбція катіонів поверхнею призводить до появи надлишкового позитивного заряду на поверхні розділу, який знову буде компенсуватися від'ємнозарядженими протийонами, внаслідок чого на поверхні виникне новий подвійний електричний шар з позитивною внутрішньою обкладкою і від'ємним шаром протийонів.

Зміну електрокінетичного потенціалу зі зміною концентрації йонів різних валентностей показано на рис. 7.5.

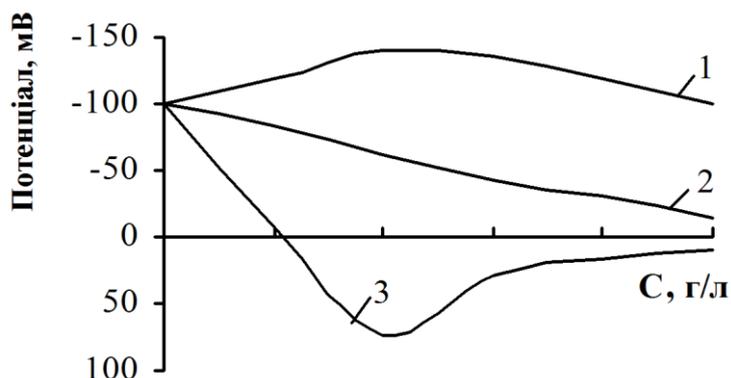


Рис. 7.5. Залежність електрокінетичного потенціалу від концентрації електроліту для одно- (1), дво- (2) і три- (3) зарядних протийонів.

Чотиривалентні метали, наприклад цирконій, забезпечують вже у незначній кількості різке зниження електрокінетичного потенціалу, мінімальне збільшення концентрації металу призводить до перезарядження поверхні і збільшення значення ζ -потенціалу.

Будова міцели

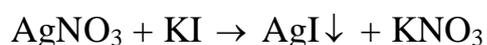
Згідно загальноприйнятої міцелярної теорії будови колоїдних розчинів, золь складається з 2-х частин:

1. Міцела – структурна колоїдна одиниця (частинка дисперсної фази), оточена подвійним електричним шаром.

2. Інтерміцелярна рідина – дисперсійне середовище, що розділяє міцели і в якому розчинені електроліти, неелектроліти і ПАР.

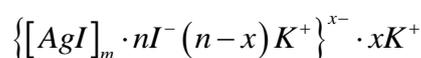
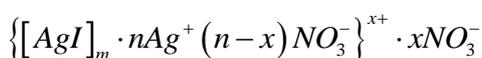
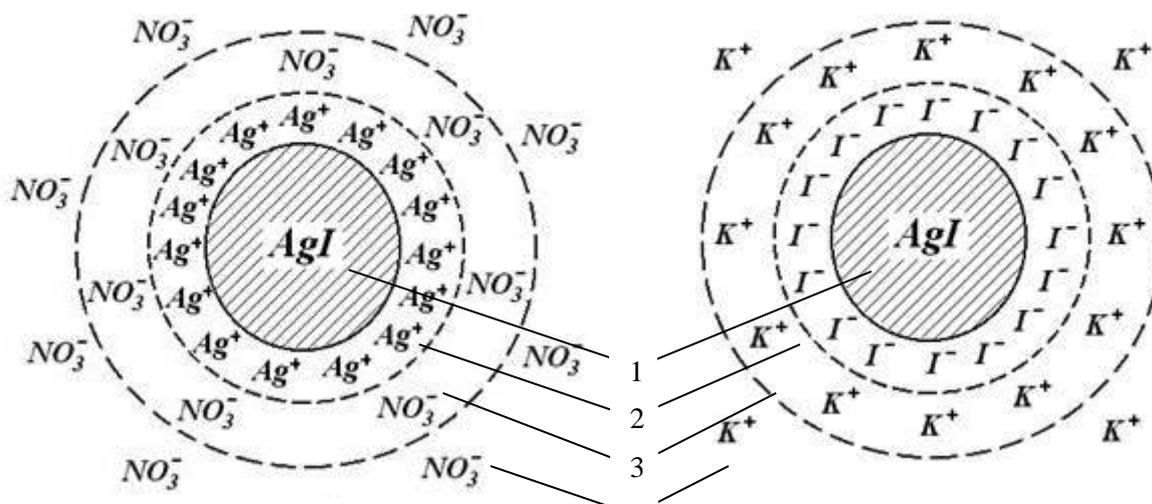
Будова міцели може бути розглянута лише у першому наближенні, оскільки вона не має певного складу. На даний час немає можливості врахувати вплив на будову міцели всіх процесів, обумовлених складною йонно-молекулярною взаємодією на поверхні розділу двох фаз в розчині.

Розглянемо без урахування впливу інтерміцелярної рідини спрощені схеми аргентум йодиду, отриманого за реакцією:



надлишок AgNO_3

надлишок KI



ядро

агрегат

гранула

міцела

ядро

агрегат

гранула

міцела

Рис.7.6. Елементарна колоїдна частинка – міцела

Правило Панета-Фаянса: на поверхні твердого тіла переважно адсорбуються йони, здатні добудувувати його кристалічну ґратку або ті, що утворюють з йонами, які входять до складу кристалічної ґратки, найбільш важкорозчинні сполуки. Визначається це надлишком тих чи інших йонів.

- ядро разом з потенціалоутворюючими йонами утворюють агрегат (2);

- після виникнення заряду агрегат починає притягувати з розчину йони з протилежним знаком (протийони) – утворюється подвійний електричний шар;

- при цьому деякі йони дуже міцно притягуються до агрегату, утворюючи адсорбційний (щільний) шар протийонів. Агрегат разом з протийонами щільного шару складає гранулу або частинку (3). Частинка характеризується подвійним електричним шаром, який складається з потенціалоутворюючих йонів і йонів щільного шару, алгебраїчна сума яких визначає заряд системи;

- протийони, що не входять до щільного шару і знаходяться більш віддалено від ядра, утворюють дифузний шар протийонів. Усі ці складові утворюють міцелу (4), електричний заряд якої рівний нулеві.

Електрокінетичні явища

Це явища, пов'язані з рухом дисперсної фази і дисперсійного середовища.

До електрокінетичних явищ відносяться явища електрофорезу і електроосмосу, а також потенціал седиментації і потенціал протікання.

Наявність у частинок дисперсних систем електричного заряду було відкрито ще в 1808 році професором Московського університету Ф.Ф. Рейссом при дослідженні електролізу води.

Рейсс поставив два експерименти. В одному він використав U-подібну трубку, в іншому зануврив у глину 2 скляні трубки.

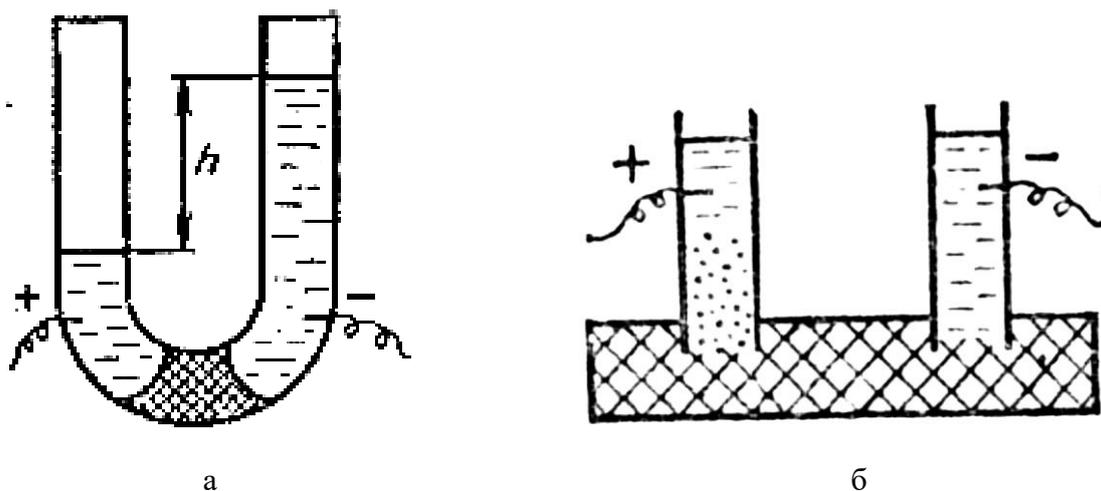


Рис. 7.6. Схеми дослідів Рейсса.

При пропусканні постійного струму через прилад, який складається з U-подібної трубки, середня частина якої заповнена кварцевим піском (рис. 7.6 а), вода в коліні з від'ємно зарядженим електродом (катодом) піднімалась, що свідчило про позитивний заряд води. Вода заряджалась при контакті з частинками кварцу. Без діафрагми і піску рух рідини був відсутнім.

Явище переміщення рідини в пористих тілах під дією електричного поля називається **електроосмосом**.

Явище електроосмосу використовується в промисловості при опрісненні води, при електроосушуванні поруватих тіл (бетонів, боліт і ін.), при очистці лікарських препаратів, при дубленні шкіри і т.д.

При створенні різниці потенціалів в трубках, занурених у глину (рис. 3.7 б), рідина з позитивним полюсом в трубці мутніє – частинки глини переносяться в електричному полі до позитивного полюсу.

Пізніше було встановлено, що частинки рухаються в електричному полі з постійною швидкістю.

Швидкість тим більша, чим вище різниця потенціалів і діелектрична постійна середовища, і тим менша, чим більша в'язкість середовища.

Переміщення частинок дисперсної фази в електричному полі називається **електрофорезом (катафорезом)**.

Електрофорез використовується для зневоднення нафти і нафтопродуктів (ЕЛОУ – електроочищуючі установки), при очистці газоподібних відходів виробництва (електрофільтри), при виготовленні виробів з латексу (дисперсій полімеру), в медицині – для введення в організм колоїдних ліків і ін.

Під час наступних досліджень були виявлені два явища, ніби зворотні електрофорезу і електроосмосу.

Дорн в 1878 році виявив, що при осіданні яких-небудь частинок в рідині (піску у воді) виникає електрорушійна сила між двох електродів, введених в різні місця стовпу рідини – явище отримало назву **ефект Дорна** або **потенціал седиментації (осідання)**.

Квінке в 1859 році виявив, що при протіканні рідини через пористе тіло під впливом перепаду тисків виникає різниця потенціалів. Це явище, зворотне осмосу, названо **потенціалом протікання** або **потенціалом течії**. Виникнення різниці потенціалів Квінке спостерігав при протіканні води і водних розчинів через різні пористі матеріали (глина, пісок, дерево, графіт).

Таким чином, за причинно-наслідковими ознаками електрокінетичні явища ділять на дві групи.

До першої відносять явища, за яких електрична різниця потенціалів викликає рух фаз – електрофорез і електроосмос.

До другої групи явищ відносять потенціал протікання і седиментації, в яких відносний рух фаз викликає електричну різницю потенціалів.

Питання для самоперевірки:

1. Наведіть схему будови ПЕШ (подвійного електричного шару) за Штерном.
2. Наведіть схеми будови ПЕШ за різними теоріями.
3. Поясніть, що таке дзета-потенціал?
4. Як впливають електроліти на дзета-потенціал?
5. Наведіть схему будови міцели.
6. Сформулюйте правило Панета-Фаянса.
7. Як змінюється ξ – потенціал із додаванням електролітів?
8. Які електрокінетичні явища мають місце у дисперсних системах?
9. Що таке електрофорез?
10. Що таке електроосмос?
11. Що таке потенціал седиментації?
12. Що таке потенціал течії?

Лекція 8.

Властивості дисперсних систем. Оптичні і молекулярно-кінетичні властивості.

Властивості дисперсних систем визначаються наступними факторами:

- роздробленістю дисперсної фази (ДФ), її концентрацією і неоднаковим розміром часток ДФ;
- взаємодією між частками ДФ і ДС (дисперсійним середовищем);
- взаємодією між самими частками дисперсної фази, наслідком якої є стійкість і структурно-механічні властивості дисперсних систем.

У даному курсі вивчають такі властивості дисперсних систем:

- оптичні;
- молекулярно-кінетичні;
- структурно-механічні;
- електричні і електрокінетичні;
- стійкість дисперсних систем.

Оптичні властивості дисперсних систем

Залежно від властивостей ДС, розмірів часток і співвідношення з довжиною хвилі падаючого світла, світло, проходячи через ДС, може переломлюватися, відбиватися, поглинатися й розсіюватися. Наслідки впливу світла на ДС (інтерференція, дифракція, переломлення, поляризація, відбиття й ін.) визначаються законами геометричної оптики.

ДС здатні до розсіювання світла. У результаті розсіювання промінь світла, що проходить через колоїдний розчин, стає видимим (ефект Тиндаля). Цей вид розсіювання називається опалесценцією. Для молекулярних і іонних розчинів подібний ефект не спостерігається.

Розсіювання світла полягає в перетворенні світла речовиною, що супроводжується зміною напрямку світла.

Схематично розсіювання світла представляють у такий спосіб:

Падаюче світло з частотою ν + Молекули високодисперсних частинок \rightarrow Поляризація диполів і виникнення диполів з змінним моментом \rightarrow Випромінення кванта з частотою ν_1

Біле світло (денне, сонячне світло) поліхроматичне, довжина хвилі міняється від $4 \cdot 10^{-5}$ см до $7 \cdot 10^{-5}$ см.

Проходження світла спостерігається для прозорих систем, у яких частки набагато менше довжини хвилі падаючого світла. Це має місце у випадку істинних розчинів.

Переломлення та відбиття спостерігається для систем, у яких частки дисперсної фази значно більше довжини падаючого світла. Це має місце для мікрогетерогенних і грубодисперсних систем.

Візуально це явище виражається в мутності систем.

Розсіювання світла спостерігається для систем, у яких частки ДФ менше в порівнянні з довжиною хвилі падаючого світла. Саме таке співвідношення виконується для колоїдних розчинів.

Розсіювання світла або опалесценція – найбільш типове оптичне явище в колоїдних розчинах.

Опалесценцію, обумовлену світлорозсіюванням, спостерігали Фарадей (1857) і Тиндаль (1869), що виявив утворення світлого конуса при пропусненні світла через колоїдний розчин.

Теорія світлорозсіювання створив Релей.

Релей вивів рівняння, що зв'язує інтенсивність розсіяного світла I_p з інтенсивністю падаючого світла I_0 :

$$I_p = I_0 \frac{24\pi^3 \cdot \nu \cdot \nu^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2,$$

де: n_1 і n_0 – показники переломлення частки й дисперсійного середовища;

ν – часткова концентрація дисперсної фази;

V – об'єм однієї частки;

λ – довжина хвилі падаючого світла.

Рівняння справедливо за умови, що:

- частки мають сферичну форму;

- частки не проводять електричний струм (є неметалічними);

- частки не поглинають світло (є безбарвними);

- колоїдний розчин розведений так, що відстань між частками більше довжини падаючого світла.

Відповідно до рівняння Релея:

1. Інтенсивність розсіювання світла тим більше, чим більше розрізняються показники n_1 і n_0 . При $n_1 = n_0$ розсіювання світла відсутнє.

2. Інтенсивність розсіювання світла тим більше, чим більше концентрація дисперсної фази λ . Масова концентрація C , г/дм³, якою звичайно користуються при готуванні розчинів, пов'язана з концентрацією λ вираженням:

$$C = \lambda \cdot V \cdot \rho,$$

де: ρ - щільність частки.

Якщо в рівняння Релея підставити замість часткової концентрації λ масову C , одержимо:

$$I = I_0 K \frac{CV}{\rho \lambda^4},$$

де:

$$K = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

Таким чином, інтенсивність розсіювання світла прямо пропорційна « C » і об'єму частки. Залежність зберігається в області малих розмірів часток, тобто коли:

$$\frac{2nr}{\lambda} < 0.3$$

3. Інтенсивність розсіювання світла обернено пропорційна довжині хвилі в четвертому ступені.

Це означає, що при проходженні через колоїдний розчин пучка білого світла переважно розсіюються короткі хвилі - синя й фіолетова частини

спектра. Тому безбарвний золь у розсіяному світлі має блакитнувате фарбування, а в минаючому світлі - червонувату.

Блакитне світло неба обумовлене розсіюванням світла дрібними краплями води в атмосфері. Червоне світло Сонця при сході і заході - це світло, що пройшло через атмосферу. Червоне світло обране сигналом небезпеки, тому що його видно у тумані на великій відстані, воно мало розсіюється. Лампи для маскуванія - синього кольору, тому що сині промені при проходженні через шар атмосфери повністю розсіюються, особливо якщо в цьому шарі втримується пил і туман.

Поглинання світла й забарвлення золів

Рівняння Релея виведене для незабарвлених золів, не поглинаючих світло. Однак багато колоїдних розчинів мають певне забарвлення, тобто поглинають світло у відповідній частині спектра.

Золь завжди має колір, додатковий до поглиненого. Так, поглинаючи синю частину спектра – $\lambda = 435-480$ нм – золь виявляється жовтим; при поглинанні синьо-зеленої частини ($\lambda = 490-500$ нм) золь приймає червоний колір.

Оптичні властивості колоїдних розчинів, здатних до поглинання світла, можна характеризувати за зміною інтенсивності світла при проходженні через систему. Для цього використовують закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_{np} = I_0 \cdot e^{-klc},$$

де: k – коефіцієнт поглинання;

l – товщина шару золя;

C – концентрація золя;

I_{np} , I_0 – інтенсивність світла, яке пройшло через золь і падаючого світла відповідно.

У логарифмічній формі:

$$\ln \frac{I_0}{I_{np}} = -klc.$$

Величину $\ln \frac{I_0}{I_{np}}$ називають оптичною густиною розчину (D) або екстинкцією.

Біля D ставлять довжину хвилі, при якій була визначена оптична щільність – D_λ, D_{440} .

Молекулярно-кінетичні властивості

Молекулярно-кінетичні властивості обумовлені безперервним хаотичним рухом молекул. Ці властивості проявляються в броунівському русі, осмосі та дифузії.

Броунівський рух відкрив Броун в 1827 році (англ. ботанік, вивчав суспензію квіткового пилка під мікроскопом і виявив безперервний рух часток).

Броунівський рух - це безперервний безладний рух часток мікроскопічних і колоїдних розмірів, що не загасає в часі. Рух тим інтенсивніше, чим вище температура, чим менше маса часток і в'язкість середовища.

Броунівський рух має молекулярно-кінетичну природу, тобто є наслідком теплового руху. Броунівський рух обумовлений зіткненням молекул середовища, що перебувають у безперервному тепловому русі, зі зваженими в ній частками дисперсної фази, мікроскопічних або колоїдних розмірів.

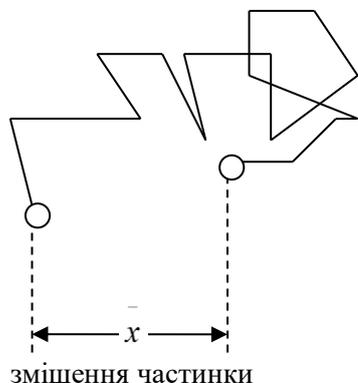
У результаті цих рухів частка одержує величезне число ударів з усіх боків. Результат цих ударів у значній мірі залежить від розмірів часток. Частки великого розміру мало чутливі до ударів молекул середовища, через велику кількість ударів результуючий імпульс дорівнює 0, частка не рухається.

Частки малого розміру одержують значно меншу кількість ударів з боку молекул середовища, імовірність нерівномірного розподілу імпульсів збільшується й частки здобувають поступальний, обертальний і коливальний рухи.

Статистичну теорію руху часток розробили Ейнштейн і Смолуховський в 1905-1906 роках.

В основі цієї теорії лежить наступний постулат:

Броунівський рух зовсім хаотичний, тобто в ньому спостерігається повна рівноправність всіх напрямків.



$$\bar{x} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_i^2}{n_i}}$$

Кількісною характеристикою броунівського руху є середнє зрушення частки $\Delta \bar{x}$ за час t , тобто відрізок прямої, що з'єднує початкову точку руху при $t=0$ з положенням частки в момент t у площині горизонтальної проекції, спостережуваної в мікроскоп.

Середнє квадратичне зрушення частки $\Delta \bar{x}^2$ при безладному русі може бути обчислене на підставі статистичних законів:

$$\Delta \bar{x}^2 = \frac{2R}{N_A} \cdot \frac{Tt}{6\pi \cdot \eta \cdot r},$$

де: R – універсальна газова постійна;

T – абсолютна температура;

η – в'язкість середовища;

r – радіус частки;

N_A – постійна Авогадро;

t – час спостереження.

Оскільки $\frac{R}{N_A} = k$ – постійна Больцмана, середнє квадратичне зрушення дорівнює:

$$\Delta \bar{x}^2 = k \frac{Tt}{3\pi \cdot \eta \cdot r}.$$

Наведена формула підтверджена експериментально.

Дифузія

Дифузією називають мимовільний процес вирівнювання концентрації молекул, іонів або колоїдних часток під впливом їхнього теплового руху.

Для кількісного опису дифузії використовують перший закон Фіка:

$$dm = -D \frac{dc}{dx} \cdot S \cdot d\tau,$$

де: m – кількість речовини;

D – коефіцієнт дифузії;

$\frac{dc}{dx}$ – градієнт концентрації;

S – площа, через яку протікає дифузія;

τ – тривалість дифузії.

Знак мінус перед правою частиною рівняння стоїть тому, що похідна $\frac{dc}{dx}$ негативна, тому що зі збільшенням x концентрація зменшується.

Часто для опису дифузії використовується питомий потік дифузії – кількість речовини, що дифундує за одиницю часу через перетин одиничної площі:

$$i_D = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{d\tau} = -D \frac{dc}{dx}.$$

Із цього рівняння видно фізичний зміст коефіцієнта дифузії. Коефіцієнт дифузії чисельно дорівнює кількості речовини, що дифундує через одиницю площі за одиницю часу при градієнті концентрації, що дорівнює одиниці.

Ейнштейн вивів рівняння, що зв'язує коефіцієнт дифузії з абсолютною температурою T , в'язкістю дисперсного середовища η і радіусом часток r :

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A}.$$

Зв'язок між $\Delta \bar{x}^2$ і D дає рівняння Ейнштейна-Смолуховського: $\Delta \bar{x}^2 = 2D\tau$, тобто зрушення часток пропорційне не τ , а $\sqrt{\tau}$.

Осмотичний тиск

Якщо колоїдний розчин відділений від чистого розчинника напівпроникною мембраною, що не пропускає колоїдні частки, виникає однібічна дифузія молекул розчинника в колоїдний розчин, називана осмосом. Причиною осмосу є хаотичний рух часток. Подібно броунівському руху й дифузії, осмос є процесом мимовільним. Перехід розчинника в колоїдний розчин буде відбуватися доти, поки постійно зростаючий гідростатичний тиск розчину не перешкодить йому. Цей тиск називається осмотичним тиском. Осмотичний тиск тим більше, чим більше концентрація колоїдних часток і чим вище температура.

Осмотичний тиск π досить розведених колоїдних розчинів може бути знайдено за допомогою рівняння:

$$\pi = \frac{m_{\text{заг}}/\bar{m}}{VN_A} \cdot RT = \frac{\nu RT}{N_A} = \nu kT,$$

де: $m_{\text{заг}}$ – маса розчиненої речовини;

m – маса однієї частки;

V – об'єм системи;

N_A – число Авогадро;

T – абсолютна температура;

ν – часткова концентрація ($\frac{m_{\text{заг}}/\bar{m}}{V}$);

k – константа Больцмана.

Це рівняння аналогічно відомому рівнянню Вант-Гоффа для осмотичного тиску істинних розчинів:

$$\pi = \frac{C}{M} \cdot RT,$$

де: M – маса одного моля розчиненої речовини;

C – масова концентрація.

Тобто молекулярно-кінетичні рівняння, справедливі для істинних розчинів, застосовують і до колоїдних розчинів, з тією лише різницею, що маса 1 моля речовини замінюється масою однієї частки. Число часток у колоїдному розчині менше, ніж у істинному при одній і тій же масовій концентрації

речовини, тому осмотичний тиск золів менше в порівнянні із істинними розчинами.

Питання для самоперевірки:

1. Які властивості дисперсних систем вивчає колоїдна хімія?
2. Як відрізняються оптичні властивості дисперсних систем і істинних розчинів?
3. Що таке опалесценція?
4. Наведіть рівняння Релея.
5. Наведіть висновки з рівняння Релея.
6. Наведіть закон Бугера-Ламберта-Бера.
7. Поясніть поняття «середнє зрушення частинки» при броунівському русі.
8. Наведіть рівняння для визначення дифузії.
9. Що таке осмос та осмотичний тиск?
10. Наведіть рівняння Ейнштейна-Смолуховського.

Лекція 9.

Структурно-механічні властивості дисперсних систем.

У процесі коагуляції в ДС може відбуватися утворення просторової сітки із часток ДФ, тобто утворення структури.

Відповідно до потенційної кривої взаємодії колоїдних часток, коагуляція може відповідати первинному (I) або вторинному (II) мінімуму.

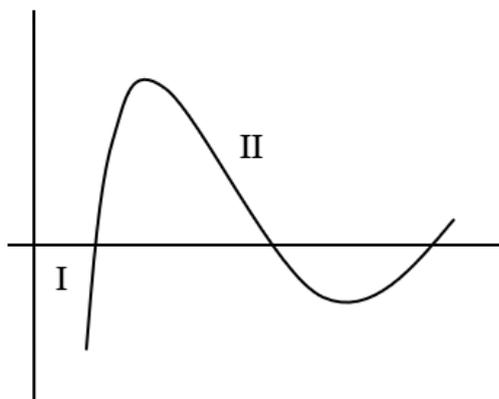


Рис. 9.1. Потенційна крива взаємодії двох колоїдних часток.

У першому потенціалі мінімуму частки перебувають у безпосередньому контакті, між ними виникає взаємодія (утворюються зв'язки), що приводить до утворення контактного осаду.

У другому потенціалі мінімуму взаємодіючі частки розділені шаром дисперсійного середовища, безпосереднього контакту між частками немає. Виникають сили міжмолекулярного притягіння (сили Ван-дер-Ваальса). У такий спосіб у ДС утворюються різні за характером структури. Ребіндер запропонував підрозділити структуровані системи на два класи, виходячи з типу взаємодій:

- коагуляційні структури (тиксотропно-оборотні гелі);
- конденсаційно-кристалізаційні структури (необоротньо руйнуються).

У коагуляційних структурах (гелях) властивості обумовлені не стільки механічними властивостями часток, скільки характером і особливостями міжчасткових взаємодій і властивостями прошарків дисперсійного середовища.

Для коагуляційних структур характерні наступні властивості:

- тиксотропія;
- синерезис;
- набрякання;
- невелика міцність;
- повзучість.

Системи також мають еластичність, пластичність.

На гелеутворення впливають:

1. Концентрація ДФ.
2. Розміри часток.
3. Форма часток.
4. Температура.
5. Механічні впливи.

Тиксотропія – здатність коагуляційної структури після її механічного руйнування мимовільно відновлювати свою структуру. Час, за який відновлюється структура гелю, називається тиксотропний період θ .

Тиксотропія – це перехід золь \leftrightarrow гель, що протікає при механічному впливі.

Синерезис – явище мимовільного зменшення розмірів гелю за рахунок виділення дисперсійного середовища, що втримується в структурі гелю.

Синерезис обумовлений зростанням числа й міцності контактів між частками і супроводжується виникненням кристалізаційних містків між частками.

Мимовільний перехід коагуляційної структури в конденсаційно-кристалізаційну з вижиманням рідини – типовий приклад синерезису.

Синерезису спонукають фактори, які сприяють коагуляції.

Набрякання – процес, зворотний синерезису.

Системи з коагуляційною структурою, в яких вилучене дисперсійне середовище (ксерогелі) здатні поглинати це середовище при контакті з нею. При цьому відбувається розсування елементів структури гелю й заповнення

проміжків, що утворилися, дисперсійним середовищем. Цей процес називається набряканням.

Властивості тиксотропії, синерезису, набрякання не проявляються в конденсаційно-кристалізаційних структурах. Для цих структур характерні пружно-тендітні властивості. Їхня міцність вище, ніж у коагуляційних структур (метали, кераміка, бетон і ін.).

Якщо частки в конденсаційно-кристалізаційних структур аморфні, структуру називають конденсаційною, якщо частки кристалічні – структуру називають кристалізаційною. Механічні властивості таких структур відповідають властивостям самих часток.

Конденсаційно-кристалізаційні структури типові для зв'язнодисперсних систем із твердим дисперсійним середовищем. Ці системи міцні, тендітні та не відновлюються після руйнування. Перехід структурованої рідкої системи у тверду необоротний.

У процесі виготовлення матеріалів і виробів, як правило, здійснюється перехід від коагуляційної структури до конденсаційно-кристалізаційної.

Виникнення структур і їхній характер звичайно визначають, вимірюючи механічні властивості системи: в'язкість, пружність, міцність, пластичність.

Оскільки ці властивості зв'язані зі структурою, їх називають структурно-механічними.

Структурно-механічні властивості ДС досліджують методами реології.

Реологія – це наука про деформації і плин матеріальних систем. Вона вивчає механічні властивості систем за проявом деформації під дією зовнішніх напруг.

Термін «деформація» означає відносний зсув точок системи, при якій не порушується її суцільність.

У механіці суцільних середовищ доводиться, що у випадку нестисливих матеріалів, якими є більшість ДС, всі види деформації (розтягання, стиск, крутіння та ін.) можна звести до основного – деформації зміщення під дією напруги зміщення P .

Швидкість деформації є швидкістю зміщення.

Деформацію виражають за допомогою безрозмірних величин γ .

Швидкість деформації:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma},$$

де: t – час.

Безструктурні системи – агрегативно стійкі золі – підкоряються законам Ньютона, Пуазейля і Ейнштейна.

Закон Ньютона встановлює зв'язок між швидкістю деформації $\dot{\gamma}$ та напругою зміщення:

$$P = \eta \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) = \eta \cdot \dot{\gamma},$$

де: P – напруга зміщення, Па;

γ – деформація;

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

η – коефіцієнт в'язкості, Па·с.

Величина, зворотна в'язкості – $\frac{1}{\eta}$ називається плинністю.

Рівняння являє собою пряму, представлену на рис. 9.2.

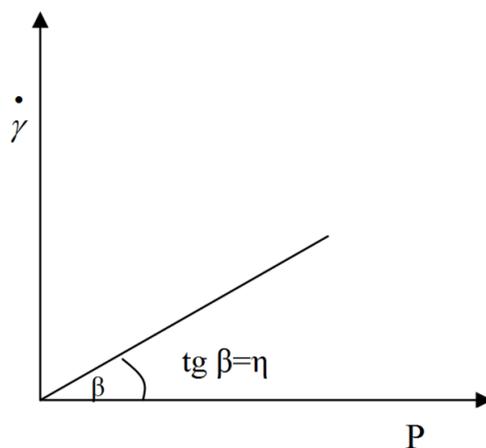


Рис. 9.2. Залежність між швидкістю деформації й напругою зрушення.

В'язкість η – величина постійна і від P не залежить для систем, що підкоряються закону Ньютона.

Закон Пуазейля виражає залежність об'єму рідини Q , що протікає через трубу або капіляр, від тиску:

$$Q = \frac{kP}{\eta},$$

де: k – константа, обумовлена розмірами труби – $k = \frac{\pi r^4}{8l}$ (l і r – довжина і радіус труби).

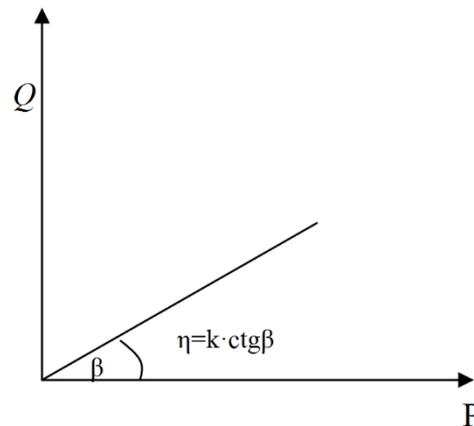


Рис. 9.3. Залежність витрат рідини від тиску.

Із графіка видно, що динамічна в'язкість не залежить від тиску.

Закон Ейнштейна встановлює залежність в'язкості η ДС від концентрації ДФ:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha \cdot \phi),$$

де: η_0 – динамічна в'язкість дисперсного середовища;

ϕ – об'ємна концентрація ДФ;

α – коефіцієнт, обумовлений формою часток ДФ.

Відповідно до цього закону, відносне збільшення в'язкості прямо пропорційно відносному вмісту ДФ. Чим більше ϕ , тим більше η .

Рідини, що підкоряються розглянутим законам, називають ньютонівськими.

При наявності в ДС структури, в'язкість стає величиною, що залежить від P , і закони Ньютона, Пуазейля і Ейнштейна не виконуються.

Такі рідини називаються неньютонівськими.

Ці системи описуються рівнянням Оствальда-Вейля:

$$P = k\gamma^n \text{ або } \eta = k\lambda^{(n-1)},$$

де: k і n – постійні, що характеризують дану рідку систему.

При $k = 1$ і $n = 1$ рівняння перетворюється в рівняння Ньютона.

Таким чином, відхилення величини n від одиниці характеризує ступінь відхилення властивостей неньютонівських рідин від ньютонівських.

При $n < 1$ ньютонівська в'язкість зменшується зі збільшенням напруги і швидкості зрушення. Такі рідини називаються псевдопластичними.

При $n > 1$ η збільшується при збільшенні P і $\dot{\gamma}$. Такі рідини називаються ділатантними.

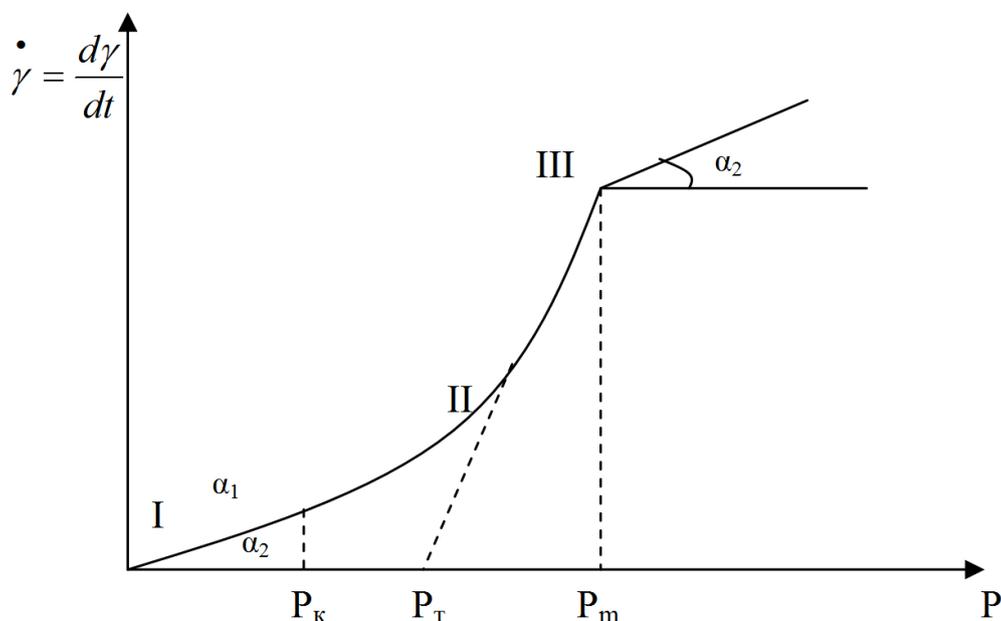


Рис. 9.4. Крива плинності псевдопластичної рідини.

На рис. 9.4 представлена крива плинності псевдопластичної рідини. На кривій три ділянки. I – система поводить себе як ньютонівська рідина. Зв'язано це з тим, що при малих швидкостях зрушення система встигає відновлюватися. Такий плин називається повзучістю.

Повзучість – це повільний плин з постійною в'язкістю без руйнування (прогресуючого) структури. Точка P_k відповідає початку руйнування структури. На ділянці II залежність $\dot{\gamma}$ від P втрачає лінійність, при цьому η зменшується.

Це зменшення пов'язане з руйнуванням структури. У точці B система повністю зруйнована. Напруга P_m , що відповідає цій точці, називається граничною напругою зрушення.

При $P > P_m$, система тече подібно ньютонівській, що має в'язкість $\eta_{min} = \text{ctg } \alpha_2$.

Напруга P_m називається границею текучості – це мінімальна напруга зрушення, при якому повзучість системи переходить текучість.

Чим міцніше структура, тим вище границя текучості.

Витрата рідини в одиницю часу Q , що протікає через трубу, при $P < P_m$ можна розрахувати за рівнянням Бінгама:

$$Q = \left(\frac{k}{\eta_{nl}} \right) (P - P_m),$$

де η_{nl} – пластична в'язкість, вона характеризує здатність структури до руйнування при зміні навантаження, тобто $\eta_{nl} = f(p)$.

Міцність структури оцінюється не тільки границею текучості, але й різницею $\eta_{max} - \eta_{min}$. Чим більше ця різниця, тим міцніше структура.

Питання для самоперевірки:

1. Назвіть два класи структурованих дисперсних систем і поясніть, як відрізняються їх властивості.
2. Що таке гелі?
3. Які властивості мають гелі?
4. Які фактори впливають на гелеутворення?
5. Що таке тиксотропія?
6. Що таке синерезис?
7. Що таке реологія?
8. Які рідини називаються ньютонівськими, а які неньютонівськими?
9. Як рідини називаються псевдопластичними?

Лекція 10.

Мікрогетерогенні системи

Основні поняття про мікрогетерогенні системи.

Мікрогетерогенні системи – це дисперсні системи з розміром частинок дисперсної фази $10^{-7} - 10^{-5}$ м.

За своїми властивостями мікрогетерогенні системи близькі до колоїдних розчинів, але, внаслідок більшого розміру частинок, мають деякі особливості.

Класифікація мікрогетерогенних систем

Мікрогетерогенні системи класифікують залежно від агрегатного стану дисперсної фази і дисперсійного середовища:

- 1) рідке дисперсійне середовище:
 - а) суспензії (дисперсна фаза – тверда);
 - б) емульсії (дисперсна фаза – рідка);
 - в) піни (дисперсна фаза – газоподібна);
- 2) газоподібне дисперсійне середовище:
 - а) аерозолі (дисперсна фаза – рідка або тверда);
 - б) порошки (дисперсна фаза – тверда);
- 3) тверде дисперсійне середовище:
 - а) тверді піни пористі тіла (дисперсна фаза – газоподібна);
 - б) тверді емульсії (дисперсна фаза – рідка);
 - в) системи з твердою дисперсною фазою.

Суспензії. Основні поняття та загальна характеристика.

Суспензії – це дисперсні системи, в яких дисперсною фазою є частинки твердої речовини розміром більше 10^{-5} см, а дисперсійним середовищем – рідина.

Умовно суспензії позначають у вигляді дробу: Т/Р, у чисельнику якого вказується агрегатний стан фази, а в знаменнику – агрегатний стан середовища.

Формально суспензії від колоїдних розчинів відрізняються тільки розмірами частинок дисперсної фази. Ця кількісна відмінність обумовлює надзвичайно важливу особливість суспензій: в більшості суспензій частинки твердої фази не беруть участь в броунівському русі. Тому властивості суспензій істотно відрізняються від властивостей колоїдних розчинів; їх розглядають як самостійний вид дисперсних систем.

Суспензії поділяються за кількома ознаками.

- За природою дисперсійного середовища: органосуспензії (дисперсійне середовище – органічна рідина) і водні суспензії.
- За розмірами частинок дисперсної фази: грубі суспензії ($d > 10^{-2}$ см), тонкі суспензії ($-5 \cdot 10^{-5} < d < 10^{-2}$ см), муті ($1 \cdot 10^{-5} < d < 5 \cdot 10^{-5}$ см).
- За концентрацією частинок дисперсної фази: розбавлені суспензії (власне суспензії) і концентровані суспензії (пасти).

У розведених суспензіях частинки вільно переміщуються в рідині, зчеплення між частинками відсутнє і кожна частинка кінетично незалежна. Розбавлені суспензії – це вільнодисперсні безструктурні системи.

У концентрованих суспензіях (пастах) між частинками діють сили, що приводять до утворення певної структури (просторової сітки). Таким чином, концентровані суспензії – це зв'язанодисперсні структуровані системи.

Методи отримання розбавлених суспензій

Суспензії, так само як і будь-яку іншу дисперсну систему, можна отримати двома групами методів: диспергаційними та конденсаційними методами.

Найбільш простим і поширеним як в промисловості, так і в побуті методом отримання розбавлених суспензій є збовтування відповідного порошку в рідині з використанням різних перемішувачів (мішалок, міксерів і т.д.). Для отримання концентрованих суспензій (паст) – відповідні порошки розтирають з невеликою кількістю рідини.

При використанні конденсаційних методів конденсацію необхідно проводити так, щоб утворювалися частинки, що мають розміри 10^{-5} - 10^{-2} см.

Розмір частинок, що утворюються, залежить від співвідношення швидкості утворення зародків кристалів і їх зростання. При невеликих ступенях пересичення звичайно утворюються великі частки, при великих – дрібні. Попереднє введення в систему зародків кристалізації приводить до утворення практично монодисперсних суспензій. Зменшення дисперсності може бути досягнуто в результаті ізотермічної перегонки при нагріванні, коли дрібні кристали розчиняються, а за їх рахунок ростуть великі.

При цьому повинні дотримуватися умови, що обмежують можливості значного розростання і зчеплення частинок дисперсної фази. Дисперсність суспензій, що утворюються, можна регулювати також введенням ПАР.

Суспензії очищають від домішок розчинених речовин діалізом, електродіалізом, фільтруванням, центрифугуванням.

Суспензії утворюються також в результаті коагуляції ліозолей. Отже, способи здійснення коагуляції – це одночасно і методи отримання суспензій.

Загальна характеристика паст

Паст – це висококонцентровані суспензії, що мають структуру. Структура – це просторова сітка, утворена частинками дисперсної фази, в петлях якої знаходиться дисперсійне середовище.

Можна сказати, що паста займають проміжне положення між порошками і розведеними суспензіями. Отримують їх, відповідно: розтираючи порошок в рідині, що має достатньо велику в'язкість; в результаті седиментації розведеної суспензії.

Емульсії. Основні поняття та загальна характеристика.

Емульсією називається мікрогетерогенна система, що складається з взаємонерозчинних рідин, розподілених одна в одній.

Рідина, що перебуває в системі у вигляді крапельок, називається дисперсною фазою. Рідина, в якій розподілена дисперсна фаза, називається дисперсійним середовищем. Умовно емульсії позначають у вигляді дробу P_1/P_2 ,

де в чисельнику вказано агрегатний стан фази (рідина 1), а в знаменнику агрегатний стан середовища (рідина 2).

Класифікація емульсій

- за концентрацією дисперсної фази (C_d):
 - розбавлені ($C_d < 0,1$ % об.);
 - концентровані ($0,1$ % $< C_d < 74$ % об.);
 - висококонцентровані (гелеутворення) ($C_d > 74$ % об.).
- за полярністю дисперсної фази і дисперсійного середовища:
 - емульсії I роду (прямі) – М/В;
 - емульсії II роду (зворотні) – В/М.

Будь-яку полярну рідину прийнято позначати буквою «В» – «вода», а неполярну літерою «М» – «масло».

У емульсіях I роду крапельки неполярної рідини (масла) розподілені в полярній (воді). У емульсіях II роду дисперсійне середовище неполярне.

Методи отримання емульсій

Система з двох рідин, що змішуються перебуватимуть в термодинамічно стійкому стані, якщо вона складатиметься з двох суцільних шарів: верхнього (легша рідина) і нижнього (більш важка рідина). Як тільки почати один із суцільних шарів подрібнювати на крапельки, щоб отримати емульсію, буде зростати міжфазна поверхня, а отже, вільна поверхнева енергія і система стане термодинамічно нестійкою. Чим більше енергії буде витрачено на утворення емульсії, тим більше нестійкою вона буде. Щоб надати емульсії відносну стійкість, використовують спеціальні речовини – стабілізатори, названі емульгаторами. Практично всі емульсії (за винятком деяких, що утворюються мимовільно) отримують тільки в присутності емульгаторів.

Таким чином, емульсії – це, як мінімум, трьохкомпонентні системи, які складаються з полярної та неполярної рідин і емульгатора. При цьому одна з рідин знаходиться у вигляді крапель. Краплі необхідних розмірів можуть бути отримані двома різними шляхами: конденсаційним методом, вирощуючи їх з малих центрів краплеутворення, і диспергаційним, подрібнюючи великі краплі.

Конденсаційні методи

Конденсація з парів. Пар однієї рідини (дисперсна фаза) інjektується під поверхню іншої рідини (дисперсійна середа). У таких умовах пар стає пересиченим і конденсується у вигляді крапель розміром порядку 1 мкм. Ці краплі стабілізуються в рідині, що містить відповідний емульгатор.

На розмір крапель істотно впливають тиск інjektуючої пари, діаметр впускного сопла, емульгатор. Цим методом легко отримують краплі з розмірами до 20 мкм.

Емульсії можна також отримати, використовуючи монодисперсні аерозолі, отримані конденсаційним методом. Для цього в злегка пересичену пару вводять дрібні (з розмірами $\approx 10^{-6}$ см) частинки і дозволяють центрам краплеутворення рости протягом деякого часу. У результаті утворюється практично монодисперсний туман, при пропусканні якого в дисперсійне середовище отримують монодисперсну емульсію.

Заміна розчинника. Речовину, яка в майбутній емульсії повинна знаходитись у вигляді крапель, розчиняють в розчиннику з утворенням істинного розчину. Якщо потім в отриманий розчин ввести інший розчинник, який суттєво «псує» перший, то розчинена речовина буде об'єднуватись в краплі, утворюючи емульсію.

Диспергаційні методи

Найбільш поширеними для одержання емульсій є диспергаційні методи:

і. *Механічне диспергування.* Механічна робота, що витрачається для диспергування, зводиться до струшування, змішування, гомогенізації, видавлювання суцільних рідин, одна з яких містить емульгатор.

Метод переривчастого струшування (d крапель – 50-100 мкм).

Утворення емульсії легко продемонструвати, якщо пробірку, в яку налити дві рідини, енергійно струшувати протягом деякого часу.

Промисловість випускає змішувачі різноманітних конструкцій з мішалками пропелерного та турбінного типів, колоїдні млини, гомогенізатори.

Гомогенізатори – це пристрої, в яких диспергування рідини досягається пропусканням її через малі отвори під високим тиском.

ii. Емульгування ультразвуком.

iii. Емульгування електричними методами.

Мимовільне емульгування.

Мимовільним називається емульгування, яке відбувається без витрат енергії ззовні. Воно виявляється, наприклад, в двокомпонентній (без емульгатора) гетерогенній системі при температурі, близькій до критичної температури взаєморозчинення рідин, що складатимуть емульсію.

При цій температурі поверхневий натяг стає вкрай малим, менше $1 \cdot 10^{-4}$ Дж/м² – у цих умовах мимовільно утворюється емульсія. Вона є термодинамічно стійкою, тому що надлишок вільної поверхневої енергії, що виникає при утворенні крапель, компенсується ентропійним фактором – прагненням речовини до рівномірного розподілу в об'ємі системи. Кожна фаза цієї емульсії є насиченим розчином однієї рідини в іншій.

Рідкий жир при поглинанні організмом емульгується в кишечнику солями жовчних кислот до стану високодисперсної жирової емульсії і потім всмоктується через стінки кишечника.

Емульсії, які утворюються мимовільно є термодинамічно стійкими, іноді називають ліофільними емульсіями.

Піни. Основні поняття та загальна характеристика.

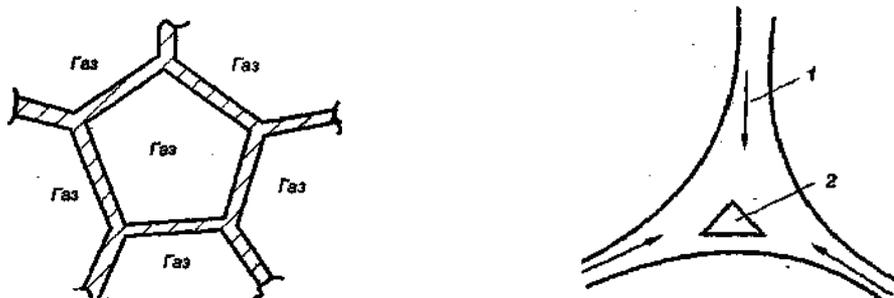


Рис. 10.1. Схема будови піни:

1 – плівки рідини; 2 – канал.

Піни – це грубодисперсні висококонцентровані системи, в яких дисперсною фазою є бульбашки газу, а дисперсійним середовищем – рідина у вигляді тонких плівок.

Умовно піни позначаються у вигляді дробу: Г/Р. У наведеному вище визначенні термін «грубодисперсні» означає, що бульбашки газу можуть мати і макророзміри аж до 10 см. Слово «висококонцентровані» означає, що в системі концентрація бульбашок газу (C_d) повинна бути більше, ніж 74 % (об'ємних). У цьому випадку бульбашки газу мають не сферичну форму, а форму багатогранників. Якщо піна монодисперсна, тобто всі бульбашки газу мають однакові розміри, то кожен пухирець газу має форму правильного пентагонального додекаедра – дванадцятигранника, будь-яка сторона якого являє собою правильний п'ятикутник.

Багатогранні бульбашки газу розділені тонкими прошарками рідкого дисперсійного середовища. У зоні зіткнення трьох плівок, що належать трьом дотичним пухирцям, утворюється канал Плато. Канал має форму зазору між трьома дотичними циліндрами – бульбашками газу.

Так як натяг плівок $\gamma = 2\sigma$ (σ – поверхневий натяг рідини) однаковий, сили натягу їх в одній площині врівноважуються тільки при однакових кутах (120°) між плівками (перше правило Плато).

У кожній вершині багатогранника сходяться чотири канали, утворюючи кут, що дорівнює $109^\circ 28'$ (друге правило Плато). Місце перетину каналів називається вузлом. Канали пронизують всю структуру піни, представляючи собою цілісну систему. Виходить просторова конструкція, в розрізі схожа на бджолині соти. Така піна характеризується мінімальною поверхневою енергією, отже, вона найбільш стійка.

Якщо ж піна полідисперсна (бульбашки газу мають різні розміри), форма правильного пентагонального додекаедра порушується, що призводить до зниження стійкості.

Слід зазначити, що якби концентрація дисперсної фази була менше 74 % (об'ємних) – бульбашки газу мали б сферичну форму, і товщина рідких

прошарків була б рівна з розмірами газових бульбашок, система б мала назву газової емульсії. Прикладом газових емульсій є газувана вода, шампанське в келиху і т.д. Газові емульсії, на відміну від пін, є безструктурними системами.

Незважаючи на те, що бульбашки газу можуть мати макророзміри, піна є мікрогетерогенною системою. П.А. Ребіндер визначив піни як пластинчатодисперговану рідину в газі.

Класифікація пін

Класифікація пін ґрунтується на такій важливій характеристиці як кратність піни:

$$\beta = \frac{V_n}{V_p} = \frac{V_r - V_p}{V_p}$$

де V_n – об'єм піни, V_p – об'єм рідини, яка використана для отримання піни. Обидва об'єми легко виміряти.

ДСТУ визначає умови, при яких слід визначати кратність піни. У градуйований циліндр ємністю 1000 см³ слід налити 98 см³ води і 2 см³ піноутворювача, закрити пробкою і струшувати протягом 30с. Поставити на стіл, вийняти пробку, виміряти об'єм піни. Відношення об'єму піни до об'єму розчину (100 см³) і є кратність піни.

Таким чином, кратність піни показує, скільки об'ємів піни можна отримати з одного об'єму рідини. Якщо кратність піни $\beta \leq 10$, піни називають рідкими, а якщо β в межах 10 ÷ 1000 – сухими.

Методи отримання пін

Встановлено, що утворення стійкої піни в чистій рідині неможливо. Піну можна отримати тільки в присутності спеціальної речовини – стабілізатора, часто званого піноутворювачем.

Основні стадії утворення піни можна простежити на прикладі поведінки кількох бульбашок газу, спливаючих в воді, яка містить піноутворювач. Як тільки в такому розчині з'являться бульбашки газу, на їх поверхні почнуть адсорбуватись молекули ПАВ і утворювати своєрідну «шубу», що складається з одного шару молекул. Спливаючи, кожна бульбашка досягає поверхні рідини,

тисне на неї, розтягує і утворює напівсферичний купол. Молекули піноутворювача з розчину спрямовуються до зростаючої поверхні, адсорбуються на ній, запобігаючи розриву плівки рідини. Таким чином, бульбашка виявляється оточена оболонкою вже з двох моношарів піноутворювача, між якими знаходиться плівка рідини.

Адсорбційні шари ПАР забезпечують тривале існування виникаючих плівок. Збільшення числа бульбашок на поверхні розчину призводить до їх зближення, при цьому форма бульбашок поступово переходить зі сферичної в багатогранну, а товщина рідких перегородок зменшується, виникають тонкі рідкі плівки. У результаті на поверхні розчину спочатку утворюється моношар газових бульбашок, потім формуються наступні шари, що призводить до виникнення об'ємної піни. У результаті вся рідина перетворюється на піну.

Піну, як будь-яку дисперсну систему, можна отримати двома шляхами: з грубодисперсних систем, використовуючи диспергаційні методи, і з істинних розчинів за допомогою конденсаційних методів.

Диспергаційні методи

Ці методи основані на подрібненні газу на бульбашки при подачі його в розчин піноутворювача. Зазвичай невеликі порції газу вводять в розчин і подрібнюють їх до дрібних бульбашок. Найлегше цього домогтися, продуваючи газ через трубку, опущену в рідину.

У промисловості зазвичай використовують такі принципи:

1. Проходження струменів газу через рідину в аераційних і барботажних установках, в апаратах з «пінним шаром», в піногенераторах з сіткою, що зрошується розчином піноутворювача.

2. Дією рухомих пристроїв на рідину або рухомої рідини на перешкоду (в технічних апаратах з швидкохідними мішалками; при збиванні, струшуванні, переливанні розчинів).

3. Ежектування повітря струменем розчину, що рухається в піногенераторах.

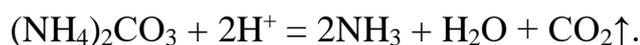
Конденсаційні методи

У цих випадках майбутня газова фаза спочатку присутня у вигляді окремих молекул, з яких потім утворюються бульбашки. Конденсаційний спосіб піноутворення можна здійснити чотирма шляхами.

Перший шлях – змінити параметри фізичного стану системи:

- знижуючи тиск пари над розчином;
- підвищуючи температуру розчину.

Другий шлях – провести хімічну реакцію, що супроводжується виділенням газу. Прикладом може служити взаємодія соди з кислотою. Цей шлях використовується при приготуванні прісного тіста, коли в якості розпушувача використовують питну соду NaHCO_3 або карбонат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



Ці реакції протікають в кислому середовищі, тому в борошно додають лимонну кислоту або змішують з нею розпушувач, готуючи так званий пекарський порошок.

Третій шлях – використовувати мікробіологічні процеси, що супроводжуються виділенням газів, найчастіше CO_2 .

Таким шляхом отримують дріжджове тісто – під дією дріжджів йде спиртове бродіння гексоз:



При виробництві пива вуглекислий газ також утворюється в результаті мікробіологічного процесу.

Четвертий шлях пов'язаний з електрохімічними процесами. При електролізі води на катоді виділяється водень, а на аноді – кисень. За рахунок бульбашок газу в присутності ПАР, що вводиться в розчин, утворюється піна. Цей метод використовується при електрофлотації.

Конденсаційні методи широко застосовуються в харчовій промисловості.

Аерозолі. Основні поняття та загальна характеристика.

Аерозолем називається мікрогетерогенна система, в якій частинки твердої речовини або крапельки рідини зважені в газі. Умовне позначення аерозолів: Т/Г або Р/Г.

Класифікація аерозолів

1. За агрегатним станом дисперсної фази:

- туман (Р/Г);
- дим, пил (Т/Г);
- смог (Р + Т) / Г [Smog] = Smoke (дим) + fog (туман).

2. За дисперсністю:

- туман (Р/Г), $10^{-5} \leq d \leq 10^{-3}$ см;
- дим (Т/Г) $10^{-7} \leq d \leq 10^{-3}$ см;
- пил (Т/Г), $d > 10^{-3}$ см.

3. За методами отримання:

- конденсаційні;
- диспергаційні.

Методи отримання аерозолів

Як і інші мікрогетерогенні системи, аерозолі можуть бути отримані двома різними шляхами: з грубодисперсних систем (диспергаційні методи) і з істинних розчинів (конденсаційні методи).

Конденсаційні методи

Ці методи пов'язані з утворенням в гомогенній системі нової фази. Обов'язковою умовою її утворення є наявність пересиченого пару, конденсація якого і призводить до утворення частинок дисперсної фази. Об'ємна конденсація пересиченого пару може відбуватися в трьох випадках:

- при адіабатичному розширенні;
- при змішуванні парів і газів, що мають різні температури;
- при охолодженні газової суміші.

Адіабатичне розширення газу. Таким шляхом утворюються хмари. Теплі маси вологого повітря піднімаються в більш високі шари атмосфери. Оскільки там атмосферний тиск нижче, відбувається адіабатичне розширення, що супроводжується охолодженням повітря і конденсацією водяної пари. На відносно невеликій висоті утворюються купчасті хмари, в яких вода перебуває у вигляді рідких крапель, у верхніх же шарах атмосфери, де температура нижча, виникають пористі хмари, що містять кристали льоду.

Змішування газів і парів, що мають різні температури.

Так утворюються атмосферні тумани. Найчастіше туман з'являється при ясній погоді вночі, коли поверхня Землі, інтенсивно віддаючи тепло, сильно охолоджується. Тепле вологе повітря стикається й охолоджується Землею або холодним повітрям поблизу її поверхні і в ньому утворюються крапельки рідини. Те ж відбувається при змішуванні фронтів теплового і холодного повітря.

Охолодження газової суміші, що містить пару.

Цей випадок можна проілюструвати на прикладі чайника, в якому закипіла вода. З носика виринає водяна пара, яка невидима, оскільки не розсіює світло. Далі водяна пара швидко охолоджується, вода в ньому конденсується, і вже на невеликій відстані від носика чайника ми бачимо молочну хмарку – туман, що став видимим через здатність розсіювати світло. Аналогічне явище спостерігається, коли ми відкриваємо квартиру в морозний день.

Крім того, конденсаційний аерозоль може утворюватися в результаті газових реакцій, що ведуть до утворення нелетких продуктів.

Диспергаційні методи

Диспергаційні аерозолі утворюються при подрібненні (розпиленні) твердих і рідких тіл в газовому середовищі, і при переході порошкоподібних речовин у зважений стан при дії повітряних потоків.

Розпилення твердих тіл відбувається у дві стадії: подрібнення, а потім розпорощення. Перехід речовини в стан аерозолу повинно бути здійснено в

момент застосування аерозолію, так як на відміну від інших дисперсних систем – емульсій, суспензій, аерозолі не можна приготувати заздалегідь.

Порошки. Основні поняття та загальна характеристика.

Порошками називаються висококонцентровані дисперсні системи, в яких дисперсною фазою є тверді частинки, а дисперсійним середовищем – повітря або інший газ. Умовне позначення: Т/Г.

У порошках частинки дисперсної фази знаходяться в контакті одна з одною. Традиційно до порошоків відносять більшість сипучих матеріалів, однак у вузькому сенсі термін «порошки» застосовують до високодисперсних систем з розміром частинок, менше деякого критичного значення, при якому сили взаємодії між частинками стають рівними з масою частинок. Найбільше поширення мають порошки з розмірами частинок від 1 до 100 мкм. Питома міжфазна поверхня таких порошоків змінюється в межах від декількох м²/г (сажа) до часток м²/г (дрібні піски).

Від аерозолів з твердою дисперсною фазою (теж Т/Г) порошки відрізняються набагато більшою концентрацією твердих частинок. Порошок утворюється з аерозолію з твердою дисперсною фазою при його седиментації. У порошок перетворюється також суспензія (Т/Р) при її висушуванні. З іншого боку, і аерозоль, і суспензія можуть бути отримані з порошку.

Класифікація порошоків

1. За формою частинок:

- рівноосні (мають приблизно однакові розміри по трьох осях);
- волокнисті (довжина частинок набагато більше ширини і товщини);
- плоскі (довжина і ширина значно більше товщини).

2. За взаємодією між частинками:

- зв'язанодисперсні (частки зчеплені між собою, тобто система володіє деякою структурою);
- вільнодисперсні (опір зсуву обумовлений лише тертям між частинками).

3. Класифікація за розмірами частинок дисперсної фази:

- пісок ($2 \cdot 10^{-5} < d < 2 \cdot 10^{-3}$) м;
- пил ($2 \cdot 10^{-6} < d < 2 \cdot 10^{-5}$) м;
- пудра ($d < 2 \cdot 10^{-6}$) м.

Методи отримання порошків

Порошок, так само як будь-яку іншу дисперсну систему, можна отримати двома групами методів:

- з боку грубодисперсних систем – диспергаційними методами;
- з боку істинних розчинів – конденсаційними методами.

Вибір методу залежить від природи матеріалу, призначення порошку і економічних чинників.

Диспергаційні методи

Відбувається дроблення сировини на вальцьових, кульових, вібраційних або колоїдних млинах з наступним поділом на фракції, так як в результаті помелу виходять полідисперсні порошки (наприклад, борошно одного і того ж сорту може містити частинки від 5 до 60 мкм).

Ефективне диспергування може бути отримано при перетиранні досить концентрованих суспензій.

Для полегшення диспергування застосовують знижувачі твердості, в якості яких виступають ПАР. Відповідно до правила вирівнювання полярностей, адсорбуючись на поверхні подрібнювального твердого тіла, вони зменшують поверхневий натяг, знижуючи енерговитрати при диспергуванні і підвищуючи дисперсність подрібненої фази.

У деяких випадках перед диспергуванням проводять попередню обробку матеріалу.

У ході диспергування хімічний склад матеріалу не змінюється.

Конденсаційні методи

Ці методи можна розділити на дві групи.

Перша група методів пов'язана з осадженням частинок внаслідок коагуляції ліофобних золів. В результаті упарювання розчину або часткової

заміни розчинника (зниження розчинності) утворюється суспензія, а після її фільтрації та сушіння виходять порошки.

Друга група методів пов'язана з проведенням хімічних реакцій (хімічна конденсація).

Таким чином, методи хімічної конденсації пов'язані із зміною хімічного складу матеріалів.

Питання для самоперевірки:

1. Поняття «мікрогетерогенні системи».
2. Класифікація мікрогетерогенних систем.
3. Суспензії: основні поняття та загальна характеристика.
4. Розбавлені суспензії: методи отримання.
5. Паста як концентрована суспензія. Загальна характеристика паст.
6. Поняття «емульсія». Класифікація емульсій.
7. Методи отримання емульсій.
8. Поняття «піна». Класифікація пін.
9. Методи отримання пін.
10. Поняття «аерозоль». Класифікація аерозолів.
11. Методи отримання аерозолів.
12. Поняття «порошок». Класифікація порошоків.
13. Методи отримання порошоків (диспергаційні, конденсаційні).

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Фізична і колоїдна хімія / за ред. В.І. Кабачного. Харків: Прапор, 2018. 368 с.
2. Цветкова Л.Б. Колоїдна хімія: теорія і задачі : навчальний посібник. Львів : Новий Світ-2000, 2023. 286 с.
3. Самойленко С. О., Отрошко Н. О., Аксьонова О. Ф., Добровольська В. О. Фізична та колоїдна хімія. Харків : Світ Книг, 2018. 340 с.
4. Чумак В. Л., Іванов С. В., Максимюк М. Р. Колоїдна хімія : підручник. Київ : НАУ, 2017. 455 с.
5. Волошинець В. А. Фізична та колоїдна хімія: фізико-хімія дисперсних систем та полімерів. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2017. 200 с.
6. Фізична і колоїдна хімія. Розділ "Фізична хімія": методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт для здобувачів вищої освіти ступеня «бакалавр» спеціальності 181 «Харчові технології» денної форми навчання / уклад. Д. С. Качук. Миколаїв : МНАУ, 2020. 68 с.
7. Цветкова, Л. Б. Фізична хімія: теорія і задачі: навчальний посібник. Львів : Новий Світ-2000, 2022. 415 с.
8. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: підручник. Вид. 3-тє. Вінниця : Нова Книга, 2014. 496 с.

Законодавчо-нормативні акти

1. Закон України «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів» від 22.07.2014 №1602-VII. URL : <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/771/97-вр>.
2. ДСТУ ISO 22000:2007 Системи управління безпечністю харчових продуктів. Вимоги до будь-яких організацій харчового ланцюга (ISO 22000:2005, IDT). Київ : Держспоживстандарт України, 2007. 30 с.
3. ДСТУ ISO 22005:2009 Простежуваність у кормових та харчових ланцюгах. Загальні принципи та основні вимоги щодо розроблення та запровадження системи (ISO 22005:2007, IDT). Київ : Держспоживстандарт України, 2010. 6 с.

Навчальне видання

**Фізична і колоїдна хімія.
Частина II**

Методичні рекомендації

Укладач: **Присташ** Світлана Федорівна
Бабич Олександр Анатолійович

Формат 60x84 1/16. Ум. друк. арк. 6,4
Тираж 20 прим. Зам. № ____

Надруковано у видавничому відділі
Миколаївського національного аграрного університету
54020, м. Миколаїв, вул. Георгія Гонгадзе, 9

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4490 від 20.02.2013 р.