

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ
УКРАЇНИ**

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

Кіреєв О.О.

**ПОВЕРХНЕВИ ЯВИЩА ТА ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ
КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

Харків - 2014

Лекція 1.

Вступ. Класифікація і одержання дисперсних систем

Специфічні особливості дисперсних систем. Слово “дисперсний” означає роздроблений, розсіяний. Отже, мова йде про системи, у яких речовина перебуває в роздробленому стані. Кількісною мірою роздробленості дисперсної системи є лінійний розмір частинок a (для сферичних частинок – діаметр d), **дисперсність** $D=1/a$ або питома поверхня $S_{i\partial\partial}$, тобто міжфазна поверхня, що припадає на одиницю об’єму дисперсної фази. До колоїдних об’єктів відносяться частинки, величина a яких лежить у межах $10^{-7} - 10^{-9}$ м (100 до 1 нм).

Дисперсність і гетерогенність – дві основні ознаки колоїдного стану речовини. Отже роздрібнене тіло утворює **дисперсну фазу**, а безперервне середовище, у якому розподілена дисперсна фаза, називається **дисперсійним середовищем**.

Колоїдні розчини мають деякі характерні властивості:

1. Колоїдні розчини розсіюють світло, тобто опалесцюють*. Зокрема, виявляється “**ефект Тіндаля**”, який можна спостерігати в такому досліді: яскраве світло від лампи фокусується за допомогою конденсорної лінзи на кюветі з розчином. При спостереженні збоку чиста рідина або молекулярні розчини видаються оптично “порожніми”, тоді як у випадку колоїдного розчину помітний яскравий конус, що вказує на присутність грубодисперсних частинок, які відбивають світло.

2. Подібно за істинних колоїдні розчини проходять без змін через звичайні фільтри, однак на ультрафільтрах колоїдно розчинена речовина затримується.

3. Для них характерні досить низькі значення колігативних властивостей, що залежать від числа розчинених частинок в об’ємі розчину (зниження тиску пари розчинника над розчином, осмотичний тиск, зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчину).

4. Дифузія частинок протікає повільно.

5. При електролізі практично вся маса колоїдно-розчиненої речовини збирається біля одного з електродів.

6. При тривалому стоянні колоїдні розчини звичайно стійкі, але можуть осаджуватися у відцентровому полі (у центрифугі) або під дією електролітів.

Класифікація дисперсних систем. Існують такі основні способи класифікації дисперсних систем за різними ознаками:

- 1) за агрегатним станом фаз;
- 2) за ступенем дисперсності;
- 3) за формою частинок;
- 4) за ступенем структурованості;
- 5) за енергією взаємодії фаз (для систем з рідким дисперсійним середовищем).

Способи одержання дисперсних систем. Розміри частинок у дисперсних системах є проміжними між звичайними гетерогенними системами й істинними розчинами. Одержати колоїдні системи можна двома основними шляхами: диспергуванням більш великих частинок або конденсацією окремих молекул істинного розчину. Тому всі способи одержання дисперсних систем поділяються на дві основні групи: **диспергаційні** та **конденсаційні**.

Диспергаційні способи. Для одержання колоїдних систем диспергуванням необхідно затратити зовнішню механічну енергію на подолання міжмолекулярних сил і збільшення вільної поверхневої енергії речовини.

Конденсаційні способи. Конденсаційні методи одержання дисперсних систем засновані на переході від молекулярних або іонних розчинів до колоїдних шляхом переводу речовини в нерозчинний стан. Конденсація може відбуватися як хімічний або як фізичний процес. Тому конденсаційні способи прийнято поділяти на **хімічні** та **фізичні**.

У випадку **хімічної конденсації** нова фаза виникає під час перебігу реакцій, що приводять до утворення нерозчинних у даному середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окиснення, обміну, гідролізу.

Одним зі способів одержання дисперсних систем **фізичною конденсацією** є метод заміни розчинника. Для цього беруть тверду речовину, яка практично не розчиняється у воді, і готують

досить концентрований або навіть насичений істинний її розчин в етиловому спирті (іноді в ацетоні). Декілька крапель такого розчину вносять у набагато більший об'єм води. У результаті в багатьох випадках утворюється гідрозоль. Таким шляхом можна одержати гідрозолі фосфору, сірки, селену, каніфолі, парафіну, холестерину тощо.

Під час конденсаційного утворення дисперсних систем спочатку відбувається утворення зародків твердої фази, а потім – ріст цих зародків. Для виникнення дисперсної системи необхідно, щоб швидкість утворення зародків перевищувала швидкість їхнього росту.

Будова міцел ліофобних золів. Розглянемо будову типової міцели ліофобного колоїду. Основою міцели (рис. 1.1) є **електронейтральний агрегат** нерозчинної речовини, що складається, як правило, з декількох сотень або тисяч атомів і має кристалічну будову. На поверхні агрегату адсорбуються **потенціалвизначальні іони**. Агрегат разом з потенціалвизначальними іонами складає **ядро** колоїдної частинки. Далі знаходиться адсорбційний шар іонів, які заряджені протилежно потенціалвизначальним іонам – **щільний шар протиіонів**, який частково нейтралізує заряд ядра. Ядро колоїдної частинки разом з адсорбційним шаром протиіонів називається **гранулою**. Далі йде **дифузійний шар протиіонів**, що має розміту просторову будову. Міцела в цілому є електронейтральною. Коли говорять про заряд колоїдних частинок, то мають на увазі заряд гранули. Тип протиіонів і потенціалвизначальних іонів залежить від умов одержання даного золю: від складу вихідних розчинів, від порядку зливання, від наявності стабілізаторів й ін. Наприклад, якщо золь AgI одержується зливанням розчинів нітрату срібла і йодиду калію в умовах надлишку іонів Ag^+ , будова міцели буде такою:

$\{ m[AgI] \quad nAg^+ \quad (n-x)NO_3^- \}^{x+} \quad xNO_3^-$, у випадку ж надлишку йодид-іонів – такою, як показано на рис. 1. Для ліофобних золів n приблизно на порядок менше, ніж m .

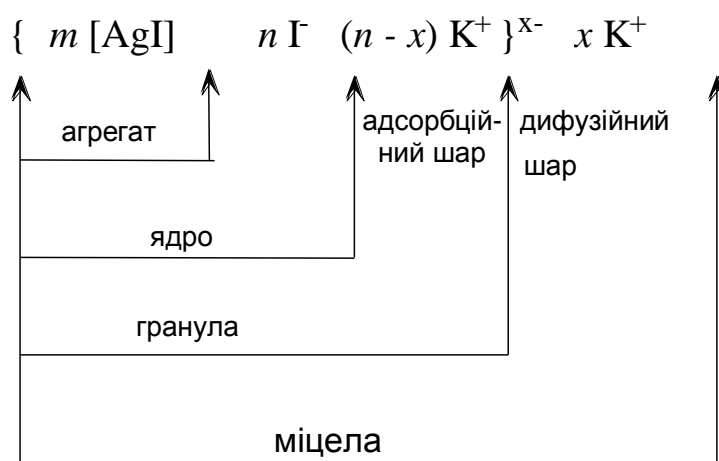


Рис.1. Будова міцели гідрозолу іодиду срібла

Емульсії. Як відомо, емульсії поділяються на прямі і обернені, тобто на емульсії типу “масло у воді” і “вода в маслі”. Іноді їх називають емульсіями “першого роду” і “другого роду”.

Для визначення типу емульсії існує ряд спеціальних прийомів. Один з них фарбування органічної фази маслорозчинним барвником, нерозчинним у воді. Наприклад, суданом III, що має червоний колір. Розглядаючи під мікроскопом краплю рідини, можна у разі прямої емульсії побачити забарвлені крапельки органічної фази на безбарвному водному фоні; у разі оберненої емульсії картина буде протилежною.

Емульсії відносяться до ліофобних систем і без стабілізаторів є нестійкими. Стабілізаторами (**емульгаторами**) звичайно служать поверхнево-активні речовини (ПАР), наприклад, олеат натрію ($C_{17}H_{33}COONa$). Стабілізатори адсорбуються на поверхні розподілу двох рідких фаз, знижуючи значення поверхневого натягу на межі поділу. При цьому вуглеводневі радикали ПАР орієнтовані в масляну фазу, а гідрофільна частина – у воду.

Обернення емульсій. Обернення емульсії відбувається у випадку, коли змінюється природа стабілізатора. Так, додавання солей кальцію або магнію до прямих емульсій, що стабілізовані олеатом натрію, призводить до утворення олеатів цих двовалентних металів. Останні солі у воді розчинні гірше, ніж у масляній фазі. Це сприяє стабілізації обернених емульсій.

Лекція 2.

Термодинаміка поверхневих явищ. Молекулярна адсорбція на твердій поверхні. Поверхневі шари і плівки на межі розділу рідина – газ

Адсорбцією називають самочинну зміну концентрації компонента в поверхневому шарі у порівнянні з об'ємною фазою. Можна дати й інше визначення: **адсорбція** – це згущення розчиненої або газоподібної речовини на поверхні твердого тіла або рідини. Процес, що є зворотним до адсорбції, називається **десорбцією**. Розрізняють *фізичну* (молекулярну, ван-дер-ваальсову) адсорбцію і *хімічну* (хемісорбцію). *Іонний обмін* є ще одним різновидом адсорбції. Далі ми будемо розглядати фізичну адсорбцію, що зумовлена силами Ван-дер-Ваальса.

Мірою надлишкового вмісту компонента в поверхневому шарі є **гіббсівська адсорбція**:
 $\Gamma = n^s / s$, (n^s – надлишок числа молів адсорбату чи адсорбтиву (речовина, що концентрується на межі розділу фаз) в поверхневому шарі площею s у порівнянні з його вмістом у такому ж елементі об'ємної фази). Інша величина, що використовується для кількісного опису адсорбції, – **абсолютна адсорбція**, A – число молів адсорбованої речовини на одиницю площі поверхні. Величини Γ і A пов'язані співвідношенням:

$$\dot{A} = \Gamma + c \cdot \delta, \quad (1)$$

де c – концентрація адсорбтиву в об'ємній фазі; δ – товщина поверхневого шару. При сильній адсорбції

$$\dot{A} = \Gamma. \quad (2)$$

Розглядаючи процес адсорбції газу на межі поділу з твердою фазою, **Ленгмюр** розвинув **теорію мономолекулярної адсорбції**, основні положення якої наведені нижче.

1. Адсорбція викликається валентними силами або *силами залишкової хімічної валентності* (хімічними при цьому вважаються всі сили, що зумовлюють когезійну міцність речовини та поверхневий натяг, а також виявляються в явищах випаровування, кристалізації, поверхневого натягу).

2. Адсорбція відбувається на *активних центрах*, якими можуть виступати, наприклад, неоднорідності поверхні, ребра і кути кристалів, тобто місця *ненасиченості силового поля*, дефекти поверхні тощо.

3. Поверхня адсорбенту *еквіпотенціальна*, тобто адсорбційні центри енергетично еквівалентні.

4. На поверхні адсорбенту (тверда речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція) утворюється тільки мономолекулярний шар молекул адсорбату, тобто існує *адсорбційне насичення*.

5. Адсорбція *локалізована*, і молекули адсорбату не переміщуються по поверхні, кожен центр взаємодіє тільки з одною молекулою адсорбату.

6. Адсорбовані молекули не взаємодіють між собою.

7. Рівновага має *динамічний характер*.

Виходячи з цих умов, Ленгмюр вивів рівняння ізотерми адсорбції:

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad \text{àà} \quad A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (3)$$

де A_{∞} – гранична мономолекулярна адсорбція – ємність моношару; K – константа адсорбційної рівноваги; c – концентрація адсорбтиву в об'ємній фазі; p – тиск пари адсорбату. Прирівнюючи A_{∞} до гіббсівської адсорбції Γ (для тих випадків, коли це можливо), маємо:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}. \quad (4)$$

Для знаходження параметрів Γ_∞ і K рівняння (13.4) застосовують лінійну форму ізотерми Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K} \cdot \frac{1}{c}. \quad (5)$$

На рис. 2 наведені ізотерми адсорбції Ленгмюра. Якщо адсорбція підпорядковується рівнянню Ленгмюра, то залежність $1/\Gamma$ від $1/c$ буде лінійною а параметри Γ і K можна знайти графічним методом, при цьому значення $1/\Gamma_\infty$ відповідає відрізку, що відсікається на вісі ординат, а тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис дорівнює $1/(\Gamma_\infty K)$.

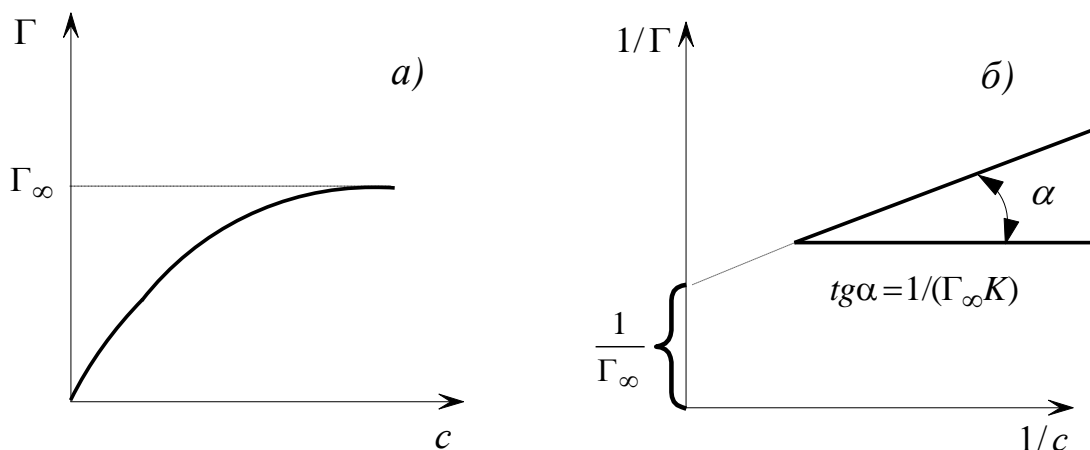


Рис.2. Ізотерми адсорбції Ленгмюра:

а) в координатах $\Gamma - c$; б) лінійна форма в координатах $1/\Gamma - 1/c$

Знання параметра Γ_∞ дозволяє оцінити площу, яку займає одна молекула адсорбату на поверхні розділу в умовах найщільнішої упаковки, а також товщину поверхневого мономолекулярного шару. Дійсно, якщо Γ_∞ дорівнює числу молів адсорбату на одиниці площі поверхні поділу, то $1/\Gamma_\infty$ – це площа, яка доводиться на 1 моль адсорбату, а величина

$$s_M = 1/(\Gamma_\infty \cdot N_A) \quad (6)$$

дорівнює площі, що доводиться на одну молекулу адсорбату. За експериментальними даними були розраховані значення σ для великої кількості ПАР. Для гомологічного ряду жирних кислот: $s_M = 0.20 \text{ нм}^2$, для спиртів: $s_M = 0.25 \text{ нм}^2$.

Маса адсорбату, що розташований на одиниці площі поверхні адсорбенту, з одного боку дорівнює $\Gamma_\infty M$, з іншого – $\rho \delta$, де M – молярна маса адсорбату, ρ – густина адсорбату на поверхні адсорбенту (приймається, що ця величина дорівнює густині даної ПАР в рідкому стані); δ – товщина мономолекулярного шару ПАР. Звідси витікає, що величина δ може бути розрахована за рівнянням

$$\delta = \Gamma_\infty \frac{M}{\rho}. \quad (7)$$

Розглянемо поверхню рідини, що знаходиться у контакті з повітрям. У рідині та чи інша молекула недовго затримується на поверхні, обмінюючись місцями з іншими молекулами, і в будь-який момент на поверхні лежить певна кількість молекул. Умовно виділимо одну молекулу рідини, що знаходиться всередині об'ємної рідкої фази (рис.3). Очевидно, що сила міжмолекулярних взаємодій цієї молекули з сусідніми молекулами буде однаковою за всіма напрямками. На тому ж рисунку показана й інша молекула рідини, що виявилася на поверхні. Для такої молекули міжмолекулярні взаємодії з боку газової фази практично відсутні (густина повітря значно менше густини рідини). Зрозуміло, що рівнодіюча сил міжмолекулярних взаємодій молекул, що знаходяться у середині однорідної фази, дорівнює нулю, а для молекул, що знаходяться у поверхневому шарі, направлена у глибину фази. Силу, що діє на одиницю довжини поверхні розділу та направлену дотично до контура поверхні, називають поверхневим натягом та позначають літерою σ

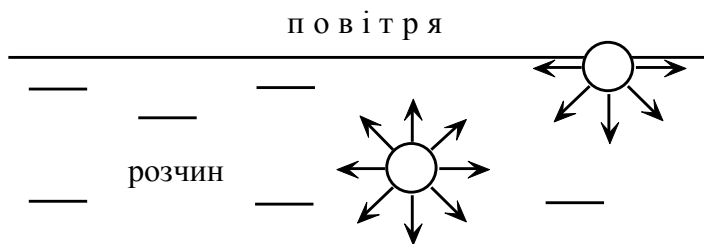


Рис. 3. Міжмолекулярні взаємодії всередині рідкої фази і на поверхні

Очевидно, що сила міжмолекулярних взаємодій цієї молекули з сусідніми молекулами буде однаковою за всіма напрямками. На тому ж рисунку показана й інша молекула рідини, що виявилася на поверхні. Для такої молекули міжмолекулярні взаємодії з боку газової фази практично відсутні (густина повітря значно менше густини рідини). Зрозуміло, що рівнодіюча сил міжмолекулярних взаємодій молекул, що знаходяться у середині однорідної фази, дорівнює нулю, а для молекул, що знаходяться у поверхневому шарі, направлена у глибину фази. Силу, що діє на одиницю довжини поверхні розділу та направлену дотично до контура поверхні, називають поверхневим натягом та позначають літерою σ

$$F = \sigma \cdot l. \quad (8)$$

Для утворення нової поверхні розділу необхідно затратити роботу проти сил міжмолекулярної взаємодії, тому поверхневий натяг можна визначити, ще й як роботу, що необхідно витратити для утворення одиниці площі поверхні. Згідно з цим визначенням можна записати

$$A = \sigma \cdot s. \quad (9)$$

При розчиненні деяких речовин у воді утворюються розчини, поверхневий натяг яких менше ніж у чистої води, такі речовини називаються **поверхнево-активними (ПАР)**. Молекули поверхнево-активних речовин звичайно містять гідрофобний вуглеводневий радикал і гідрофільну групу $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SCN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ тощо. Існують також і **поверхнево-інактивні речовини (ПІР)**, при розчиненні яких у воді поверхневий натяг декілька збільшується або не змінюється, до них належать неорганічні кислоти, луги, солі. Зміна поверхнового натягу при розчиненні речовини перебігає за рахунок її адсорбції, причому кількісно величина адсорбції може бути розрахована за **адсорбційним рівнянням Гіббса**

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (10)$$

Очевидно, що при $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, тобто коли поверхневий натяг зменшується з ростом концентрації речовини у розчині, величина адсорбції позитивна, це відповідає розчинам ПАР.

Якщо ж $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, що спостерігається для розчинів ПІР, адсорбція негативна. При дослідженні

адсорбції на поверхні води зручно визначити Γ саме через зміну σ , тому що зміна концентрації адсорбтиву в об'ємній фазі внаслідок адсорбції, як правило, надто мала, щоб її можна було точно виміряти звичайними методами.

Для розрахунку адсорбції за адсорбційним рівнянням Гіббса використовують графічний метод обробки результатів експерименту. Для цього необхідно побудувати графік залежності величини σ від концентрації і провести дотичні до одержаної кривої в точках, що відповідають значенням концентрацій ПАР, з цих же точок опустити перпендикуляри на вісь ординат (рис. 4). На графіку визначити довжину відрізка Z , що відсікається на вісі ординат дотичною і перпендикуляром (для кожної експериментальної точки). З рис. 4 видно, що

$$Z = -c \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

до рівняння (10) отримуємо рівняння

$$\tilde{A} = Z / (RT),$$

за яким і розраховують величину адсорбції.

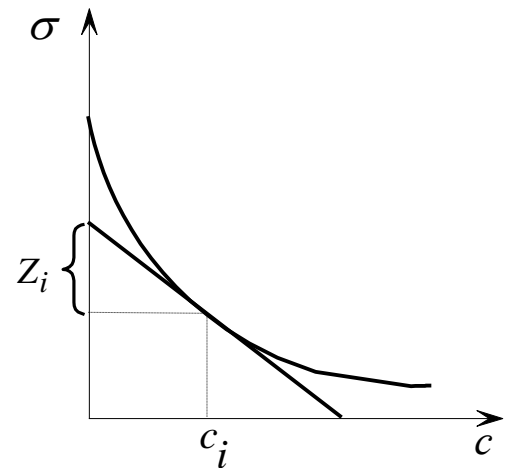


Рис. 4. Залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР

(11)

Лекція 3.

Електричні властивості поверхонь. Електрокінетичні явища

Утворення *подвійного електричного шару*. Виникнення подвійного електричного шару (ПЕШ) на міжфазних поверхнях є результатом взаємодії дотичних фаз унаслідок надлишкової поверхневої енергії. Прямування гетерогенної системи до зменшення поверхневої енергії викликає певне орієнтування полярних молекул, іонів й електронів у поверхневому шарі, унаслідок чого дотичні фази здобувають заряди протилежного знака, але однакової величини. Так виникає на поверхні подвійний електричний шар з відповідним електричним потенціалом, зарядом, ємністю й іншими властивостями, що обумовлює різні електроповерхневі явища. Розрізняють такі можливі механізми утворення подвійного електричного шару.

Поверхнева дисоціація. На межі розділу метал–повітря частина електронів переходить у газову фазу. Метал заряджається позитивно, а електрони утримуються поблизу поверхні: виникає ПЕШ на зразок плоского конденсатора. Інший приклад – метал, наприклад, у вигляді пластинки або дротика, який занурюють у воду. Будову металу можна представити таким чином: у вузлах кристалічної решітки знаходяться катіони, а між ними – «електронний газ». У воді катіони металів гідратуються, що енергетично вигідно, тому вони переходять із твердої поверхні в рідку фазу. Внаслідок цього поверхня металу заряджається негативно, а гідратовані катіони орієнтуються поблизу поверхні, нейтралізуючи її. Така система просторово розділених зарядів на межі розділу фаз називається подвійним електричним шаром.

Подвійний електричний шар утворюється, наприклад, на міжфазній поверхні між водою і важкорозчинним йодидом срібла. При розчиненні йодиду срібла у воду переважно переходять іони срібла, тому що вони сильніше гідратуються, ніж йодид-іони. У результаті поверхня йодиду срібла буде мати деякий надлишок негативних йодид-іонів (*потенціалвизначальних іонів*), заряд яких буде нейтралізований надлишком іонів срібла в прилеглому водному шарі (*протиіонів*). Якщо ж у воду додати добре розчинний нітрат срібла, електрохімічний потенціал іонів срібла в розчині збільшиться. Унаслідок цього Ag^+ -іони будуть переходити з розчину на поверхню йодиду срібла. У цьому випадку поверхня солі зарядиться позитивно, а йодид-іони будуть виступати як протиіони. Іноді такий процес переходу іонів одного знака з однієї фази в іншу розглядають як автосорбцію (адсорбція однойменних іонів). Для визначення заряду поверхні використовують **правило Паннета – Фаянса – Гана**, відповідно до якого *структуру кристалічних решіток можуть добудовувати тільки ті іони, що входять у її склад або ізоморфні їм* (тобто такі іони, заряд яких однаковий і розміри розрізняються не більше ніж на 10-15 %).

ПЕШ може утворюватися й у результаті кислотно-основної дисоціації функціональних груп, що знаходяться на поверхні. Як потенціалвизначальні іони й протиіони можуть виступати іони H^+ і OH^- . Наприклад, при контакті частинок золів полікремнієвої кислоти або кремнезему з розчином дисоціюють поверхневі силанольні групи.

Адсорбційний механізм. ПЕШ може утворитися в результаті вибіркової (селективної) адсорбції в міжфазному шарі іонів електролітів, які не входять до складу речовин, що утворюють фази, тобто в результаті адсорбції сполук-домішок. Наприклад, додавання в систему метал–вода розчину хлориду натрію приводить до вибіркової адсорбції хлорид-іонів на поверхні металу. З'являється надлишковий негативний заряд на поверхні металу і надлишковий позитивний заряд (іони натрію) у прилеглому шарі розчину, тобто на міжфазній поверхні утворюється ПЕШ.

Орієнтація диполів. Якщо міжфазна поверхня утворена речовинами, які не здатні обмінюватися зарядами, то ПЕШ може утворитися завдяки орієнтуванню полярних молекул спряжених фаз у результаті їхньої взаємодії. Коли у формуванні ПЕШ не беруть участі електроліти, для визначення знака заряду на поверхні можна скористатися **правилом Коена**. Відповідно до цього правила, *із двох дотичних фаз позитивно заряджається та, яка має більшу велику діелектричну проникність*. Саме тому багато речовин, що знаходяться в контакт з водою, яка має велику діелектричну проникність, заряджаються негативно.

Будова подвійного електричного шару. В електричному полі зарядженої поверхні іони з зарядом, протилежним заряду поверхні, притягаються до неї, з однойменними – відштовхуються. У той же час хаотичний тепловий рух розсіює іони, розподіляючи їх рівномірно по всьому об'єму розчину. Поблизу межі розділу фаз переважає дія електричного поля поверхні, і протиіони

концентруються біля неї. Крім того, іони притягаються до поверхні силами міжмолекулярної взаємодії. З віддаленням від межі розділу фаз ці сили притягання зменшуються, і починає переважати тепловий рух, надлишок протиіонів зменшується і концентрація їх наближається до концентрації електроліту в об'ємі. Під впливом цих протидіючих факторів формується шар протиіонів, сумарний заряд якого повністю компенсує заряд твердої поверхні.

Потенціал визначальні іони (рис. 5) закріплені нерухомо в площині межі розділу твердої (заштрихована частина) і рідкої (незаштрихована частина) фаз (лінія OM) і утворюють *внутрішню обкладку*, а протиіони – *зовнішню обкладку* ПЕШ. Ті з протиіонів, що утримуються поблизу поверхні за рахунок сукупної дії сил електростатичного притягання і специфічної адсорбції, утворюють *адсорбційну частину* зовнішньої обкладки (шар Штерна). Вони досить міцно закріплені в площині AA на відстані δ від поверхні, що відповідає подвоєному радіусу іонів. Інші протиіони, необхідні для повної компенсації поверхневого заряду, утворюють *дифузійну частину* зовнішньої обкладки подвійного шару (шар Гуї).

Утворення ПЕШ приводить до появи електричних потенціалів (рис. 5): φ_s -потенціалу, або потенціалу твердої поверхні; φ_δ -потенціалу, або адсорбційного потенціалу; *дзета* (ζ)-потенціалу, або електростатичного потенціалу. φ_s -Потенціал чисельно дорівнює роботі переносу одиничного (елементарного) заряду з поверхні твердої фази в глибину об'єму розчину, де $\varphi = 0$. φ_δ -Потенціал виникає на границі шару Штерна і дифузійного шару протиіонів (лінія AA). ζ -Потенціал є потенціалом поверхні ковзання (лінія BB). Поверхнею ковзання називається межа між колоїдною частинкою і дифузійним шаром протиіонів. Електрокінетичний потенціал чисельно дорівнює роботі переносу одиничного заряду з точки в об'ємі розчину, де $\varphi = 0$, на поверхню ковзання.

У межах шару Штерна спостерігається прямолінійне зменшення потенціалу зі збільшенням відстані (як у плоскому конденсаторі) від значення φ_s до φ_δ (лінія MN на рис. 5), у дифузійному ж шарі потенціал зі збільшенням відстані зменшується від значення φ_δ до нуля за експоненціальним законом Больцмана (лінія NK на рис.

5)

$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa x}, \quad (12)$$

де x – відстань від межі шару Штерна до точки всередині рідкої фази. Величина, зворотна κ в рівнянні (12), $1/\kappa$ – ефективна товщина дифузійного шару – відстань, на якій потенціал від значення φ_δ зменшується в e разів. Товщина ПЕШ, як і товщина іонної атмосфери в теорії сильних електролітів Дебая – Гюккеля, обернено пропорційна іонній силі розчину I

$$1/\kappa = kI^{-1/2}. \quad (13)$$

З підвищенням концентрації електролітів у рідині й валентності іонів, які утворюють їх, товщина подвійного шару зменшується.

Електрокінетичні явища.

ПЕШ на межі розділу дисперсної фази і дисперсійного середовища зумовлює можливість взаємодії дисперсних систем з електричним полем. Ефекти, пов'язані з відносним переміщенням двох фаз під дією електричного поля або з виникненням різниці потенціалів при переміщенні цих фаз відносно одна одної, називаються *електрокінетичними явищами*.

Електрофорез – явище переміщення частинок дисперсної фази в дисперсійному середовищі під дією зовнішнього електричного поля. Швидкість електрофорезу прямо пропорційна градієнту електричного потенціалу. При електрофорезі, як і при електролізі, можуть відбуватися осідання й розрядження частинок дисперсної фази на електроді.

При осіданні частинок дисперсної фази в рідині виникає різниця потенціалів (*ефект Дорна*), яку можна виявити при введенні в систему двох електродів на різній висоті; різниця

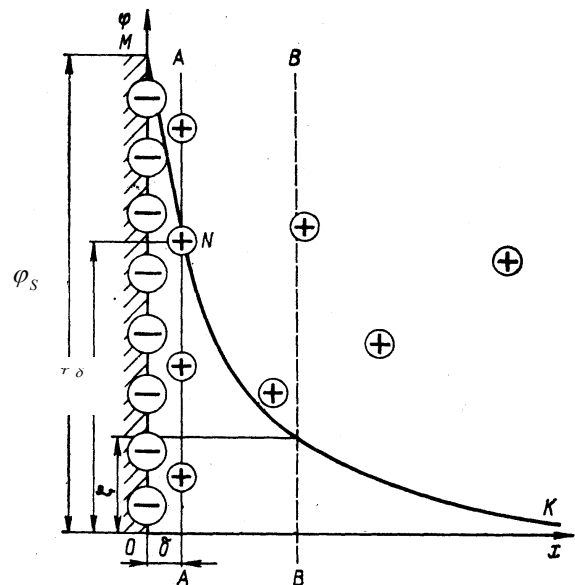


Рис. 5. Схема будови подвійного електричного шару за Штерном

потенціалів, яка виникає, називається **потенціалом седиментації**. Це явище є протилежним електрофорезу.

Електроосмосом називається явище переміщення дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази (через капіляри, тверді пористі діафрагми і мембрани, шари дрібних частинок) під дією зовнішнього електричного поля. Кількість перенесеної через пористу діафрагму рідини прямо пропорційна силі струму в системі.

При продавлюванні рідини через діафрагму (капіляр, мембрану) з пористого матеріалу, яка розташована між електродами, з'являється різниця потенціалів. Це явище, зворотне електроосмосу, називається **ефектом Квінке**, а різниця потенціалів, що виникає, – **потенціалом течії**. Він прямо пропорційний різниці тисків з обох боків пористої діафрагми, не залежить від площі й товщини діафрагми і кількості рідини, що продавлюється.

Усі електрокінетичні явища пов'язані з існуванням на межі розділу фаз ПЕШ. При взаємному переміщенні дисперсійного середовища і дисперсної фази шар рідини, що прилягає до поверхні й міцно пов'язаний з нею силами міжмолекулярної взаємодії, утворює з частинкою дисперсної фази єдине ціле.

Межа, на якій дисперсна фаза і дисперсійне середовище зміщуються відносно одне одного, знаходиться в дифузному шарі протиіонів і називається **поверхнею ковзання** (рис. 5, лінія *BB*). Тому електрокінетичні явища визначаються не загальним зарядом q і потенціалом φ_s поверхні, а зарядом і потенціалом на поверхні ковзання (**ξ -потенціалом**).

Швидкість електрофорезу й електроосмосу, потенціали течії і седиментації прямо пропорційні електрокінетичному потенціалу, що дозволяє визначати його значення при вивченні електрокінетичних явищ.

Будова колоїдних частинок ліофобних золів. Золь складається з міцел й інтерміцелярної рідини. Частинку дисперсної фази в гетерогенно-дисперсній системі разом з дифузійною частиною ПЕШ називають **міцелюю**. **Інтерміцелярною** (міжміцелярною) рідиною називають дисперсійне середовище, що розділяє міцели і в якому розчинені електроліти, неелектроліти й ПАР, що є стабілізаторами колоїдної системи. Частинки дисперсної фази ліофобних золів мають складну структуру, що залежить від умов одержання золів.

Припустимо, що золь йодиду срібла утворюється під час хімічної реакції між AgNO_3 і KI . При цьому основу колоїдних частинок складають мікрористали важкорозчинного AgI , що включають m молекул AgI (а точніше, m пар іонів Ag^+ і I^-). Ці мікрористали називають **агрегатами**. Якщо реакція відбувається в присутності надлишку йодиду калію, то на поверхні агрегату виникає негативно заряджений шар у результаті вибіркової адсорбції n іонів I^- (правило Фаянса – Панета). Йодид-іони в такому випадку є потенціалвизначальними (скорочено ПВІ). Агрегат разом з потенціалвизначальними іонами є частинкою твердої фази, і його називають **ядром**. Під дією електростатичних сил до ядра притягається n іонів протилежного знака – протиіонів, що компенсують заряд ядра. У даному випадку цю роль виконують іони K^+ . Частина протиіонів ($n - x$), найближче розташованих до ядра, знаходиться в шарі рідини, що змочує поверхню твердого ядра. Ці іони зазнають дію не тільки електростатичних, але й ван-дер-ваальсових сил ядра, тому міцно утримуються біля нього й утворюють так званий **адсорбційний шар протиіонів**. Інші x протиіони, які менше зв'язані з ядром (тільки електростатичними силами), під впливом теплового руху розташовуються в рідкій фазі дифузно (тобто розмиті), чому і називаються **дифузійним шаром**. Цей утвір разом і є міцела. Міцели золів електронейтральні.

Структуру міцели можна записати у вигляді формули $\{m[\text{AgI}]n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}^{x-}x\text{K}^+$ і зобразити схемою (рис.6). Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів утворює саме колоїдну частинку або гранулу. На відміну від електронейтральної міцели колоїдна частинка має заряд, у даному випадку – негативний (x^-).

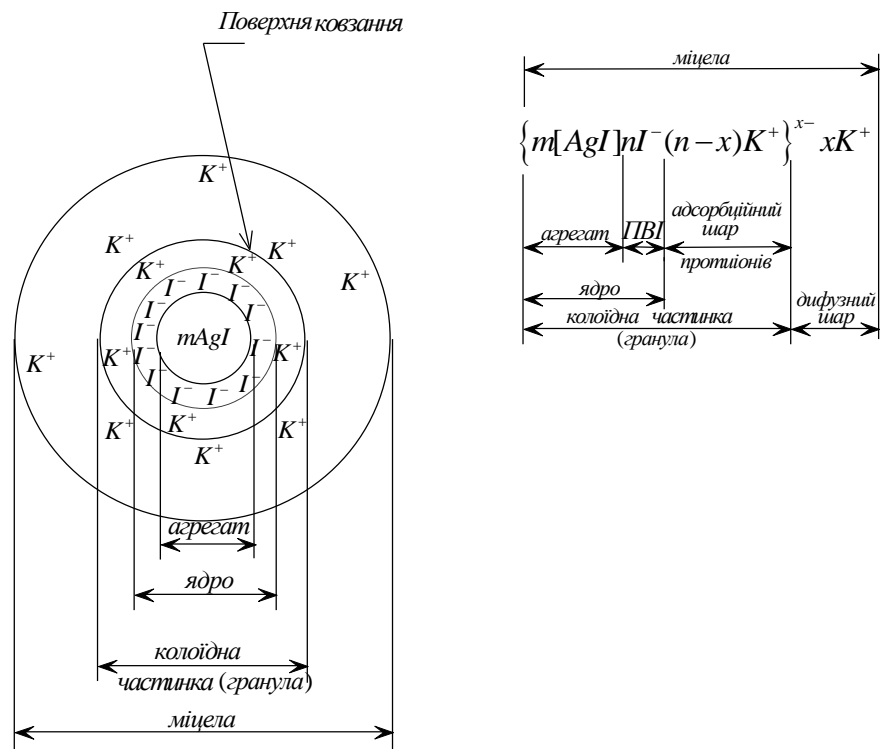


Рис. 6. Схема будови міцели золю йодиду срібла з негативно зарядженими частинками

На рис. 6. m – число молекул, які входять до складу агрегата; n – число потенціалвизначальних іонів; $(n - x)$ – число протиіонів, які утворюють дифузний шар. Числа m , n і x можуть змінюватися в широких межах в залежності від умов одержання та очистки золю. Як правило, $m \gg n$.

Вплив електролітів на електрокінетичний потенціал. Стан ПЕШ характеризується густиною заряду на поверхні й у шарі Штерна, а також ефективною товщиною дифузійної частини шару, потенціалом поверхні, адсорбційним й електрокінетичним потенціалами.

Індиферентні електроліти, які не містять у своєму складі іонів, що можуть бути потенціалвизначальними, не змінюють густину поверхневого заряду й потенціал поверхні. Іони таких електролітів, заряджені протилежно поверхні, обмінюються з протиіонами зовнішньої обкладки подвійного шару. При підвищенні концентрації і валентності таких іонів їхній зміст в адсорбційній частині подвійного шару (шарі Штерна) збільшується, а адсорбційний потенціал φ_s зменшується. Одночасно збільшення іонної сили розчину приводить до стиснення дифузійної частини ПЕШ. Дія цих факторів знижує ζ -потенціал при незмінному положенні поверхні ковзання.

Неіндиферентні електроліти, що містять потенціалвизначальні іони, на відміну від індиферентних впливають на заряд поверхні й потенціал частинок. Неіндиферентні електроліти можуть містити потенціалвизначальні іони того ж знака, що і заряд поверхні. У такому випадку ці іони додатково адсорбуються на поверхні частинок, що веде до збільшення густини заряду поверхні q і потенціалу поверхні φ_s , а отже, до підвищення абсолютних значень φ_s і ζ -потенціалів.

Лекція 4.

Кінетичні властивості дисперсних систем.

Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем за характером взаємодії фаз поділяються на *ліофільні* і *ліофобні*. У випадку, коли дисперсійним середовищем є вода, кажуть про *гідрофільні* та *гідрофобні* дисперсні системи. Ліофобні дисперсні системи не утворюються самочинно на відміну від ліофільних. Типовими прикладами гідрофобних колоїдів є золі металів, сульфідів, галогенідів, оксидів і гідроксидів, а також золі неметалів: Au, Ag, ZnS, As₂S₃, AgI, SiO₂, TiO₂, Al(OH)₃, Fe(OH)₃, S, Se та ін.

У разі ліофобних колоїдних систем сольватація поверхні частинок розчинником слабка і не може компенсувати надлишкову поверхневу енергію. Тому частинки дисперсної фази можуть злипатися одна з одною в більш великі агрегати. Цей процес називається **коагуляцією**, від латинського *coagulatio* – згортання, згущення. При коагуляції змінюються фізико-хімічні властивості систем: з'являється мутність, знижується осмотичний тиск, змінюються електрична провідність і в'язкість.

Розрізняють два основні типи стійкості колоїдних систем: *кінетичну (седиментаційну)* і *агрегативну*.

Кінетична стійкість. Під дією сили тяжіння в рідкому або газовому дисперсійному середовищі може відбуватися **седиментація** (осідання) не пов'язаних між собою частинок дисперсної фази. У колоїдних розчинах, частинки дисперсної фази яких мають розміри менші ніж один мікрон, ефект седиментації нівелюється тепловим рухом молекул розчинника, і навіть термодинамічно нестійкі системи іноді осідають роками. Коли частинки дисперсної фази дуже малі, то виникає **седиментаційно-дифузійна рівновага**: дифузія компенсує осідання. Такі системи мають кінетичну (седиментаційну) стійкість, тобто стійкість до осідання або сплиття. Частинки можуть спливати на поверхню, якщо густина останньої нижча за густину середовища. Однак кінетично стійкі дисперсні системи можуть бути агрегативно нестійкими.

Агрегативна стійкість – це стійкість до злипання частинок колоїдної системи у більш великі агрегати. Іноді як окремий тип виділяють стійкість дисперсної системи до розшарування фаз – *фазову стійкість*.

Фактором, що викликає коагуляцію, може бути будь-який агент, що порушує агрегативну стійкість системи, наприклад, зміна температури (сильне нагрівання або охолодження до заморожування), механічний вплив (інтенсивне струшування, перемішування, перекачування по трубах), дія світла і різного роду випромінювань, дія електричних зарядів. Однак найбільш важливим фактором є дія електролітів. Електроліти, що додаються до золів, надзвичайно швидко і різко впливають на товщину подвійного електричного шару і на ζ -потенціал, що є одним з головних факторів стійкості і гідрофобних колоїдних систем.

Поріг коагуляції. Найважливішою ознакою коагуляції золю під дією електролітів є її пороговий характер. У цьому відмінність коагуляції від явищ осадження малорозчинних сполук з істинного (не колоїдного) розчину. Випадіння осаду може бути більш або менш повним, в залежності від концентрації електроліту – осаджувача, причому необхідний для кожного конкретного випадку осаджувач повинен мати цілком певні хімічні властивості. Коагуляцію ж золю викликають всі сильні електроліти, але лише при досягненні *певної мінімальної концентрації коагулянта* (або коагулятора), яка називається **порогом коагуляції**. Причому до досягнення цієї концентрації коагуляція не спостерігається зовсім, а по досягненні порога носить “обвальний” характер, призводячи у більшості випадків до швидкого і повного руйнування колоїдної системи. Поріг коагуляції Y прийнято виражати в мілімолях електроліту на 1 л скоагульованого золю (ммоль/л). Іноді кажуть про **коагулюючу дію**, характеристику, що за своїм значенням зворотна до порогу коагуляції ($1/Y$).

Реєстрація порога коагуляції. Якщо вихідний золь розсіює світло слабо, то перебіг коагуляції можна зафіксувати за посиленням світлорозсіювання. Збільшення частинок у результаті їхнього злипання виявляється, як правило, у помутнінні розчину.

Однак слід мати на увазі, що процедура фіксації порога коагуляції має деяку невизначеність і у певній мірі носить суб'єктивний характер. Навіть при додаванні достатньої кількості електроліту коагуляція настає не миттєво, а після певного індукційного періоду. Разом з

тим, концентрації, трохи менші, ніж Y , також можуть викликати коагуляцію, але вона протікає повільно і стає явною лише через декілька годин або навіть діб. З урахуванням всього цього шляхом попередніх досліджень прагнуть вибрати таку методику, яка б забезпечувала максимальну наближеність визначальних значень Y до так званого “**порога швидкої коагуляції**” (ПШК). **Швидкою коагуляцією** прийнято називати таку коагуляцію, при якій всі зіткнення між частинками, що відбуваються внаслідок теплового руху, є ефективними, тобто ведуть до злипання. Зменшення числа частинок в ході швидкої коагуляції в першому наближенні описується **рівнянням Смолюховського**:

$$v = v_0 \frac{1}{1 + t/\theta}, \quad (14)$$

де v – частинкова концентрація дисперсної фази через деякий час t після початку коагуляції; v_0 – частинкова концентрація на початку коагуляції (при $t = 0$); θ – так званий період коагуляції, тобто час, за який число частинок зменшується в 2 рази. Неважко переконатися, що при досить малих значеннях θ значення v повинні різко падати з часом.

Однак при малих добавках електролітів ($\tilde{n}_{\text{дод}} \ll Y$) гідрозолі не підлягають законам швидкої коагуляції, що вказує на наявність деяких стабілізуючих факторів. Лише коли “захисні ресурси” вичерпані, настає швидка коагуляція. До цього ж часу іде повільна коагуляція.

Для розуміння природи стабілізуючих чинників важливим є таке. У той час як хімічна природа неорганічних електролітів порівняно мало впливає на значення Y , величина заряду іонів електроліту грає величезну роль: багатозарядні іони можуть виявляти **набагато більшу коагулюючу дію, ніж однозарядні**.

Основні закономірності коагуляції під дією електролітів. Правило Шульце-Гарді. “Рушійною силою” коагуляції є надмірна поверхнева енергія. Однак надлишок поверхневої енергії міцел гідрофобного золю частково компенсується наявністю подвійних електричних шарів (ПЕШ). Електростатичні сили обумовлюють відштовхування однойменно заряджених поверхонь, перешкоджаючи злипання; тому порушення будови ПЕШ і тим більше зниження заряду поверхні до нуля повинні знижувати агрегативну стійкість гідрозолу.

Експериментально встановлені закономірності при коагуляції електролітами, що відомі під назвою **правил коагуляції**:

1) коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається лише при досягненні певної концентрації; мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається “**порогом коагуляції**”;

2) коагулюючу дію виявляє лише той іон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки, причому його здатність до коагуляції виражається тим сильніше, чим вища валентність; коагулююча дія (Y^{-1}) двозарядних іонів вища у 10-80 разів, а тризарядних – у 350-1500, ніж іонів однозарядних. Ця закономірність називається **правилом Шульце і Гарді**.

3) у ряді органічних іонів коагулююча дія зростає з підвищенням адсорбційної здатності;

4) у ряді неорганічних іонів з однаковим зарядом їхня коагулююча активність зростає зі зменшенням гідратації; наприклад, у ряді одновалентних катіонів й аніонів коагулююча активність і гідратація змінюються таким чином:



Подібні ряди, у яких розташовуються іони однакового заряду за зменшенням ступеня гідратації, називаються **ліотропними рядами** або **рядами Гофмейстера**;

5) початку коагуляції відповідає зниження ζ -потенціалу до критичної величини (близько 0.03 В);

6) в осадах, які одержані при електролітній коагуляції, завжди присутні іони, що викликають її.

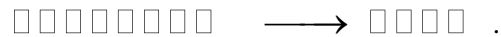
Колоїдний захист. Стійкість ліофобних золів щодо коагуляції зростає в присутності ВМС: білків, полісахаридів, синтетичних полімерів, що розчинені у воді, мил тощо. Це виявляється в підвищенні значень порогів коагуляції у захищеного золю і невиконанні правила Шульце-Гарді.

Здатність захищати золі від коагуляції кількісно виражають **захисним числом**, що дорівнює числу міліграмів сухої ВМС, що захищає 10 мл золю від коагуляції при додаванні до золю 1 мл 10%-ного розчину NaCl. Очевидно, що чим більша величина захисного числа, тим слабкіша захисна дія даної ВМС. Найбільш сильну захисну дію мають білки: желатина, казеїнат натрію (захисні числа 0.01–0.1), а більш слабку – крохмаль, декстрин, сапоніни (захисні числа 20–45).

Механізм захисної дії можна пояснити тим, що макромолекули ВМС Адсорбуються на поверхні колоїдних частинок, створюючи адсорбційні сольватні шари, що підвищують гідрофільність колоїдних частинок. Унаслідок цього підсилюється взаємодія “частинка – розчинник”.

При малих добавках ВМС у ряді випадків спостерігається не підвищення, а зниження стійкості колоїдів. Це явище називається **сенсibiliзацією (флокуляцією)**. Механізм сенсibiliзації пояснюється тим, що при малій концентрації ВМС на частинках утворюється пухкий адсорбційний шар, частина поверхні частинок залишається вільною і зростає імовірність адсорбції однієї макромолекули різними її ділянками на двох частинках дисперсної фази. Відбувається утворення **флокул** – пари колоїдних частинок, зв'язаних через **макромолекулу**. Це веде до виділення рихлого пластівчастого осаду.

Оборотність коагуляції. Пептизація. Під **пептизацією** розуміється перетворення:



Походження терміну “пептизація” пов'язане з тим, що це явище зовні нагадує гідроліз білків, який відбувається під дією ензиму пепсину. Пептизацію провести звичайно легше, ніж диспергування, оскільки тут здійснюється робота не проти сил хімічного зв'язку, а проти міжмолекулярних сил.

Свіжий (пухкий) осад переводять у золь шляхом обробки пептизаторами: розчином електроліту, розчином поверхнево-активної речовини або розчинником. Розрізняють три способи пептизації: 1) адсорбційна пептизація; 2) дисольюційна (хімічна) пептизація; 3) промивання осаду розчинником (дисперсійним середовищем).

Лекція 5.

Ліофобні дисперсії: агрегативна стійкість і коагуляція

Седиментація. Седиментаційний аналіз. Седиментацією (від лат. sedimentum – осад) називають процес осідання частинок дисперсної фази в рідкому або газоподібному середовищі під дією сили ваги. Спливання частинок (наприклад, краплі в емульсіях) називається *зворотною седиментацією*.

Швидкість осідання частинок не залежить від їхньої природи, а визначається розміром частинок, різницею густин частинок ρ та середовища ρ_0 і в'язкістю середовища η . За законом Стокса, швидкість осідання кулястих частинок з радіусом r дорівнює

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}, \quad (15)$$

де g – прискорення сили ваги. Якщо частинки легше середовища (наприклад, краплі масла в емульсіях), то різниця $(\rho - \rho_0)$ має знак мінус і, згідно з тим же законом, частинки спливають, а не осідають. Виміривши швидкість осідання частинок, можна за рівнянням Стокса обчислити радіус частинок. На цьому заснований седиментаційний аналіз розмірів грубодисперсних частинок у порошках, суспензіях, емульсіях і таких інших. Розмір (радіус) частинок обчислюють за формулою

$$r = K\sqrt{v}, \quad (16)$$

де $K = \sqrt{9\eta/[2(\rho - \rho_0)g]}$.

З рівнянь (15) і (16) випливає, що на швидкість осідання частинок можна впливати, змінюючи густину і в'язкість середовища. Здатність до седиментації часто виражають через константу седиментації, величина якої визначається як відношення швидкості осідання v до прискорення вільного падіння g

$$S_{\tilde{n}\ddot{a}\ddot{a}} = \frac{v}{g}. \quad (17)$$

Одиницею виміру константи седиментації є сведберг ($1 \text{ Сб} = 10^{-3} \text{ с}$). Константа седиментації, як і швидкість осідання, залежить від розмірів частинок, їхньої густини і густини середовища, температури.

Величина, обернена константі седиментації, є мірою кінетичної стійкості дисперсної системи

$$1/S_{\tilde{n}\ddot{a}\ddot{a}} = g/v. \quad (18)$$

У реальних системах частинки звичайно неоднорідні за розмірами. У задачу седиментаційного аналізу входить визначення розподілу частинок за розмірами, тобто відносного вмісту різних фракцій у полідисперсній системі. *Фракцією* називають сукупність частинок, які мають розміри, що лежать у певних інтервалах, наприклад, фракція 1-5 мкм, фракція 6-10 мкм і т. д.

Для успішного проведення седиментаційного аналізу повинна виконуватися умова незалежного руху кожної частинки. Цього досягають, застосовуючи розведені системи, а в деяких випадках додаючи стабілізатори, що перешкоджають злипанню частинок.

Відомі і застосовуються на практиці різні прилади – седиментометри. Наприклад, ряд приладів дозволяє проводити аналіз за методом накопичення осаду на чашці терезів (метод запропонований Оденем). Принцип методу полягає в тому, що через певні інтервали часу

зважують чашку, яка занурена в суспензію, і за наростанням її маси судять про співвідношення різних фракцій у суспензії.

Широке застосування для зважування чашки з осадом одержали торсіонні терези. Проведення седиментаційного аналізу ґрунтується на тому, що в міру осідання частинок їхня маса на чашці збільшується спочатку швидко, тому що насамперед осідають найбільш важкі частинки, потім усе більш повільно. За даними зважування осаду одержують криву седиментації, яка характеризує залежність осаду q від часу осадження τ (рис. 16.1).

Під час проведення седиментаційного аналізу полідисперсної системи до седиментаційної кривої проводять дотичні та продовжують їх до перетинання з віссю ординат. Час осадження кожної фракції і розмір частинок визначаються за координатами точок, до яких проводять дотичні, масу фракцій – за відрізками, які відтинаються дотичними на вісі ординат. Розраховують середній розмір частинок кожної фракції. Експериментальну седиментаційну криву можна розділити на будь-яке число ділянок (на рис. 7 наведено чотири ділянки), які відповідають фракціям, що містять частинки різного розміру.

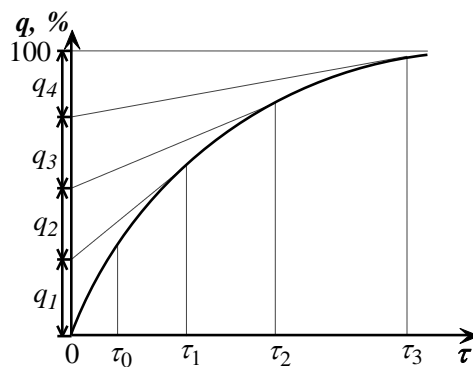


Рис. 7. Седиментаційна крива полідисперсної суспензії: q_1 – вміст фракції з великими частинками (у відсотках) від r_{\max} до r_1 ; q_2 – вміст фракції з розмірами частинок від r_1 , що осіли до моменту часу τ_1 , до r_2 , що відповідає моменту часу τ_2 , і т.д.

Для характеристики фракційного вмісту суспензії будують інтегральні і диференціальні криві розподілу частинок за розмірами, що показують масову частку (у відсотках) кожної фракції (рис. 8).

Точки на інтегральній кривій відповідають фракціям, які містять частинки від будь-якого визначеного до максимального розміру частинок у системі. Наприклад, точка A (рис. 16.2, а) показує, що вміст фракції з розміром частинок від r_1 до r_{\max} дорівнює q %, а вміст фракції, що містить частинки з розмірами від r_1 до r_2 дорівнює $\Delta q_1 = q_2 - q_1$.

Диференціальна крива розподілу відображає залежність $F = \Delta q / \Delta r$ від радіуса частинок суспензії (рис. 8, б). Графік функції $F(r)$ можна побудувати за допомогою інтегральної седиментаційної кривої $q(r)$ (рис. 8, а).

Максимум на диференціальній кривій розподілу частинок за розмірами відповідає радіусу частинок, що містяться в суспензії в переважній кількості. Чим вищий максимум на кривій і чим менший інтервал радіусів частинок, тим ближче суспензія до монодисперсної. Полідисперсні системи характеризуються широким розмитим максимумом і великим інтервалом радіусів частинок.

Частку фракції з частинками, радіус яких лежить в інтервалі від r_1 до r_2 , можна знайти як відношення площі, що обмежена диференціальною кривою, ординатами r_1 й r_2 і віссю абсцис, до всієї площі, що обмежена кривою і віссю абсцис (рис. 8, б), тобто вміст фракції частинок з розмірами від r_1 до r_2 є площею заштрихованої фігури під диференціальною седиментаційною кривою.

Діаметр частинок (мкм) можна обчислити з даних седиментаційного аналізу за формулою

$$d_S = \sqrt{18 \cdot 10^9 \eta H / [(\rho_T - \rho_D)gt]}, \quad (19)$$

де η – динамічна в'язкість рідини, Па·с; ρ_T – густина дисперсної фази суспензії, кг/м³; ρ_D – густина рідини, кг/м³; H – висота осідання частинок, м; g – прискорення сили ваги, м/с²; t – час осідання, с.

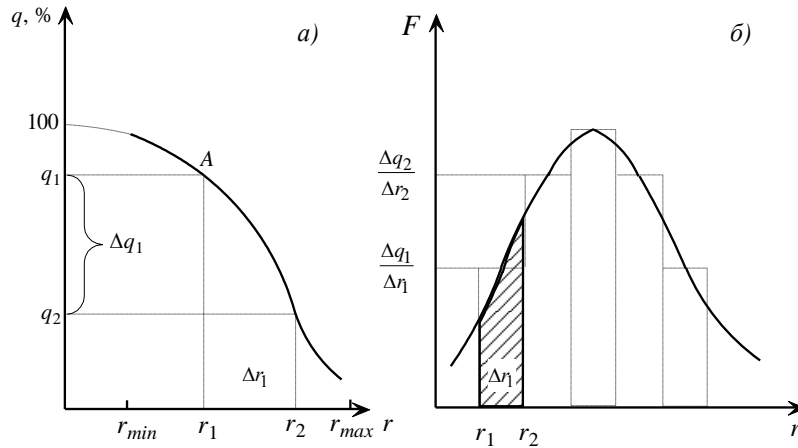


Рис.8. Інтегральна (а) й диференціальна (б) седиментаційні криві розподілу частинок за радіусами

Седиментаційно-дифузійна рівновага. Процес седиментації поступово приводить дисперсну систему до впорядкованого стану, тому що осідаючі частинки розташовуються відповідно до їхніх розмірів (у нижніх шарах переважають великі, потім більш дрібні). Через якийсь інтервал часу всі частинки могли б осісти, які б малі вони не були. Однак цьому протидіють броунівський рух і дифузія, що намагаються розподілити частинки рівномірно за всім об'ємом дисперсійного середовища. Між процесами седиментації і дифузії встановлюється рівновага, яка характеризується неоднорідним розподілом частинок за висотою стовпа суспензії. Дрібні частинки сильніше зазнають впливу від дифузії і розташовуються в основному у верхніх шарах, більш великі частинки під дією сили ваги розташовуються в нижніх шарах. Під час рівності седиментаційного й дифузійного потоків встановлюється *седиментаційно-дифузійна рівновага*. За допомогою підрахунку частинок на двох висотах від дна посудини, в якій осідають частинки суспензії, можна визначити масу і радіус частинок. Рівноважний розподіл частинок за висотою описується *рівнянням Лапласа*

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = - \frac{V(\rho - \rho_0)}{k_A T} gh, \quad (20)$$

де v_1 – концентрація частинок на висоті h_1 від дна посудини, у якій знаходиться система; v_2 – те ж, на висоті h_2 ; ρ – густина частинок; ρ_0 – густина середовища; V – об'єм частинки. Рівняння, що характеризує розподіл частинок у полі відцентрових сил, має такий вигляд

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{V(\rho - \rho_0)\omega^2(x_1^2 - x_2^2)}{k_A T}, \quad (21)$$

де v_1 і v_2 – частинкові концентрації на відстанях x_1 і x_2 від осі обертання.

Якщо при сталій седиментаційно-дифузійній рівновазі основна маса частинок дисперсної фази за порівняно короткий час виявиться в осаді, систему вважають кінетично (седиментаційно) нестійкою. Це характерно для мікрогетерогенних систем (суспензій, емульсій тощо). Якщо ж частинки в основному залишаються в зваженому стані, система є кінетично (седиментаційно) стійкою. До таких систем відносяться ультрамікрогетерогенні системи – колоїдні розчини (золі).

Методи розрахунків у седиментаційному аналізі дисперсності. Будують графік залежності маси осаду від часу (криву седиментації) (рис.7).

Для монодисперсної системи, коли розмір частинок однаковий і всі частинки осідають з однаковою швидкістю, ця залежність лінійна:

$$m = \frac{Q}{H} u \tau, \quad (22)$$

де Q – загальна маса дисперсної фази; H – вихідна висота стовпа суспензії. Оскільки величини Q , H і u для монодисперсної системи постійні, то маса частинок, що осіли, пропорційна часу седиментації.

Для сферичних частинок, при осадженні яких виконується закон Стокса, маса частинок, що осіли за час τ , дорівнює

$$m = \frac{2r^2 g (\rho - \rho_o) Q \tau}{9\eta H}, \quad (23)$$

звідки знаходять радіус частинок:

$$r = \left(\frac{9\eta H m}{2g(\rho - \rho_o) Q \tau} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{KHm}{\tau Q} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (24)$$

де $K = 9\eta / (2g(\rho - \rho_o))$ – стала, що залежить від властивостей частинок і дисперсійного середовища.

Загальна кількість осаду, що осів до моменту часу τ_i , визначається відповідно з **рівнянням Одена**:

$$m_i = Q_i + \tau_i \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{\tau_i}, \quad (25)$$

де Q_i – маса частинок у фракціях, що повністю осіли до моменту часу τ_i ; $\left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{\tau_i}$ – значення

похідної $\frac{dm}{d\tau}$ в точці, що відповідає моменту часу τ_i .

Рівняння (25) є обґрунтуванням *графічного методу розрахунку* розподілу частинок за розмірами в полідисперсних системах. Цей метод полягає в тому, що експериментальну криву седиментації (рис. 7) розділяють на ділянки, що відповідають вибраному часу повного осадження фракцій (τ_1 , τ_2 , τ_3 ... і так далі). У відповідних цьому часу точках кривої проводять дотичні до перетину з віссю ординат, на якій одержують відрізки, що відповідають Q_i .

Оскільки радіус частинок, що пройшли за час τ_i висоту стовпа суспензії H , згідно з рівнянням (16.10) дорівнює $r_i = (KH / \tau_i)^{1/2}$, то Q_i – маса частинок системи з $r > r_i$, а складова $\tau_i (dm/d\tau)_{\tau_i}$ характеризує масу частинок з $r < r_i$, що осіли до моменту часу τ_i . Як правило, визначають відносну масу осілого порошку у відсотках від загального вмісту дисперсної фази в системі. Для цього з графіка (рис. 16.1) знаходять $m_{max} = Q_m$, а величини q_1, q_2, q_3, \dots , (що розраховані як $q_i = (Q_i / Q_m) \cdot 100$ %) являють собою вміст (у відсотках) фракцій з радіусами $r \geq r_i$. Таким чином, можна побудувати *інтегральну криву* розподілу частинок за розмірами – залежність величини q_i від r_i , (рис. 16.2 а), за допомогою якої можна визначити вміст фракцій, наприклад, для фракції, що містить частинки з розмірами від r_1 до r_2 , він дорівнює $\Delta q = q_2 - q_1$.

Більш наочне уявлення про розподіл частинок в системі за розмірами дає *диференціальна*

крива розподілу, яка являє собою залежність $F=\Delta q/\Delta r$ (гранично: $F=dq/dr$) від радіуса частинок (рис. 8 б).

Для побудови графіка функції $F(r)$ можна використати інтегральну криву $q(r)$, за допомогою якої визначають прирости Δq для серії фракцій Δr . Одержане таким чином значення $F(r)$ відносять до середнього для даної фракції радіуса. Диференціальну криву можна побудувати і безпосередньо з кривої седиментації, визначаючи ΔQ як відношення різниці відрізків, що відсікаються сусідніми дотичними на вісі ординат до Q_{max} , наприклад: $\Delta q=(Q_2-Q_1)/Q_m \cdot 100\%$.

Для знаходження $\Delta r_1 = r_2 - r_1$ необхідно визначити радіуси частинок, що осіли до моментів часу τ_1 і τ_2 . Площа під кривою (рис. 8 б) дорівнює масі всіх частинок системи (100%). Очевидно, що вміст фракції частинок з розмірами від r_1 до r_2 (у відсотках від загальної маси дисперсної фази) характеризується площею заштрихованої фігури під кривою.

Описаний метод побудови кривих розподілу називається “методом дотичних”. Більш точні результати можна одержати *аналітичним методом*.

Для повільно осідаючих суспензій крива седиментації може бути описана рівнянням

$$m = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_o}, \quad (26)$$

де Q_m і τ_o – деякі постійні, що мають розмірність маси і часу. Їх фізичний зміст можна з'ясувати таким чином: припустимо, що $\tau \rightarrow \infty$, тоді $\tau/(\tau + \tau_o) \rightarrow 1$ і $m \rightarrow Q_m$, тобто Q_m характеризує кількість частинок, що осіли за нескінченно великий інтервал часу. При $\tau = \tau_o$ одержуємо $m = Q_m/2$, тобто τ_o є “половинним часом седиментації”. Для визначення τ_o і Q_m рівняння (16.12) можна представити у вигляді

$$\frac{\tau}{m} = \frac{\tau_o}{Q_m} + \frac{\tau}{Q_m}. \quad (27)$$

Це рівняння прямої у координатах, $\tau/m - \tau$, причому відрізок, що пряма відсікає на осі ординат, дорівнює τ_o/Q_m , а тангенс кута нахилу прямої – $1/Q_m$. Розрахунок коефіцієнтів рівняння (16.13) можна виконати за допомогою методу найменших квадратів.

Рівняння (16.11) можна записати у вигляді

$$Q_i = m_i - \tau_i \left(\frac{dm_i}{d\tau_i} \right)_{\tau_i}. \quad (28)$$

Перетворюючи рівняння (16.14) з урахуванням рівняння (16.12), одержуємо

$$Q_i = Q_m \left(\frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_o} \right)^2, \quad (29)$$

а оскільки $r_i = (KH/\tau_i)^{1/2}$, то

$$\frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_o} = \frac{r_o^2}{r_o^2 + r_i^2}, \quad (30)$$

де $r_o = (KH/\tau_o)^{1/2}$. Таким чином

$$Q_i = Q_m \left(\frac{r_o^2}{r_o^2 + r_i^2} \right)^2. \quad (31)$$

Рівняння (31) є аналітичним виразом інтегральної кривої розподілу. Диференціюванням рівняння (31) по r можна одержати рівняння диференціальної кривої розподілу:

$$F_i = \left| \frac{dQ}{dr} \right| = 4Q_m \frac{r_i r_o^4}{(r_o^2 + r_i^2)^3}. \quad (32)$$

Розраховані таким чином Q_i , і F_i , виражені в одиницях маси. Щоб була відповідність з графіком, одержані значення треба поділити на Q_{max} та помножити на 100 %.

Лекція 6

Оптичні властивості дисперсних систем

До оптичних властивостей колоїдних систем відносяться розсіювання, поглинання електромагнітного випромінювання і характерне забарвлення. На розсіюванні та поглинанні електромагнітного випромінювання засновані нефелометричний і турбидиметричний методи аналізу.

При проходженні пучка світла інтенсивністю I_0 через дисперсну систему, яка містить маленькі завислі тверді частинки колоїдного розміру (1 -100 нм), частина світлового потоку розсіюється завислими частинками, а частина - проходить через колоїдний розчин (рис.9):

$$I_0 = I_r + I_l, \quad (33)$$

де I_0 - інтенсивність направленного світлового потоку;

I_r - інтенсивність розсіяного світлового потоку;

I_l - інтенсивність пройденого (ослабленого) світлового потоку.

Інтенсивність розсіяного світла зростає із збільшенням числа частинок. Тому інтенсивність пройденого світлового потоку також залежить від концентрації частинок. На цьому базуються два аналітичних методи визначення концентрації речовин: *нефелометричний і турбидиметричний*.

Нефелометричний метод аналізу (нефелометрія) заснований на вимірюванні інтенсивності світлового потоку, розсіяного твердими частинками, які знаходяться в завислому стані.

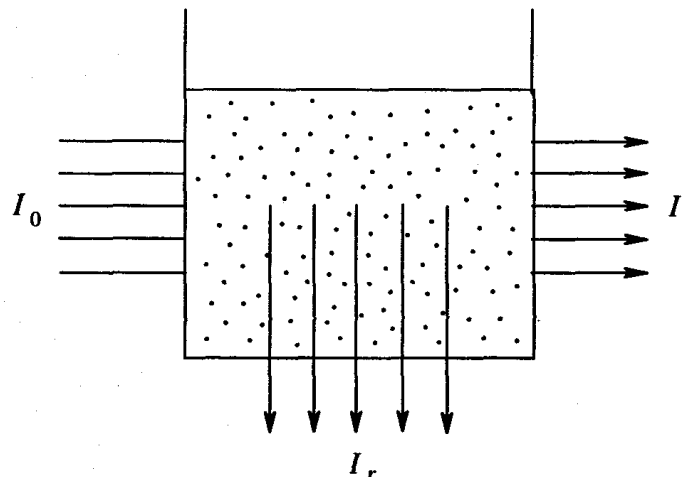


Рис.9. Схема вимірювання світлових потоків в нефелометрії та турбидиметрії.

Турбидиметричний метод аналізу (турбидиметрія) заснований на вимірюванні інтенсивності ослабленого світлового потоку, що проходить через колоїдну систему.

При нефелометричних дослідженнях вимірюють інтенсивність розсіяного світлового потоку I_r в напрямку, перпендикулярному до напрямку поширення пучка світла.

При турбидиметричних дослідженнях вимірюють інтенсивність світлового потоку I_l , який виходить з кювети в напрямку направленного пучка світла.

Інтенсивність розсіяного світлового потоку описується рівнянням Релея:

$$I_r = I_0 \cdot k \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4}, \quad (34)$$

де I_r - інтенсивність розсіяного світлового потоку;

I_0 - інтенсивність направленного світлового потоку;

k - стала величина для даного золя;

V - об'єм однієї частинки золя;

N - число частинок в одиниці об'єму (частинкова концентрація);

λ - довжина хвилі світла.

З рівняння Релея випливає, що інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна числу дисперсних частинок, тобто концентрації речовини, що визначається, сильно залежить від розмірів частинок і, особливо, від довжини хвилі світла. Чим менша довжина хвилі світла, тим інтенсивніше його розсіювання. Так, інтенсивність розсіяного світла синього кольору ($\lambda=440$ нм) перевищує інтенсивність розсіяного світла червоного кольору ($\lambda=660$ нм) приблизно в 5 разів. Якщо через колоїдну систему пропустити біле світло, то розсіяне світло здається голубим, в той час, як світло, що пройшло через систему, має червоний відтінок.

Рівняння Релея застосовується для частинок, розмір яких становить не більше 0,1 довжини світлової хвилі, тобто для частинок розміром 40 -70 нм. Наприклад, залежність інтенсивності розсіяного світла для суспензії сульфату барію від розміру частинок (при сталій ваговій концентрації) має вигляд, зображений на рис.10.

При нефелометричних визначеннях концентрації речовин величини I_0 , k , V , λ залишаються сталими, тому їх об'єднують в одну константу K :

$$I_r = K \cdot C, \quad (35)$$

тобто інтенсивність розсіяного світлового потоку прямо пропорційна концентрації частинок.

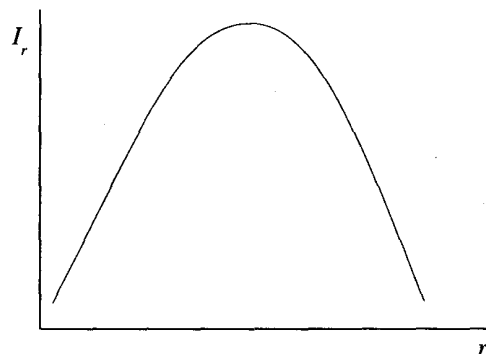


Рис.10. Залежність інтенсивності розсіяного світла від розміру частинок.

Для двох каламутних середовищ, які містять частинки однакової форми і розмірів, відношення інтенсивностей розсіяного світла пропорційне відношенню концентрацій цих частинок:

$$\frac{I_{r1}}{I_{r2}} = \frac{C_1}{C_2}, \text{ звідси } C_1 = \frac{I_{r1} \cdot C_2}{I_{r2}}, \quad (36)$$

тобто, в основі нефелометричних визначень лежить порівняння інтенсивності розсіяного світла зразків з інтенсивністю розсіяного світла стандартного зразка з відомою концентрацією.

Відношення $\frac{I_r}{I_0}$ виражає **каламутність** колоїдного розчину τ .

$$\tau = \frac{I_r}{I_0}. \quad (37)$$

Каламутність прямо пропорційна концентрації диспергованої речовини і радіусу її частинок. При нефелометричних вимірюваннях важливо, щоб розмір частинок був практично однаковим, тоді τ і $m_{\text{осл}}$ буде залежати тільки від концентрації завислих частинок. У визначених межах концентрацій залежність $\tau = f(C)$ є лінійною.

Нефелометричні вимірювання проводять на спеціальних приладах, які називаються **нефелометрами**.

При турбидиметричних вимірюваннях зв'язок між інтенсивністю пройденого світла I_t і

концентрацією завислих частинок описується рівнянням:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_1} = k \frac{C \cdot l \cdot d^3}{d^4 + \alpha \cdot \lambda^4}, \quad (38)$$

де D - розсіювальна здатність (величина, аналогічна до оптичної густини);

I_0 - інтенсивність направленного світлового потоку;

I_1 - інтенсивність пройденого (ослабленого) світлового потоку;

C - концентрація частинок у системі;

d - середній діаметр частинок;

λ - довжина хвилі направленного світла;

k і α - константи, які залежать від природи колоїдної системи.

Об'єднавши всі постійні величини в константу K , одержимо *основне рівняння турбидиметрії*:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_1} = K \cdot l \cdot C. \quad (38)$$

Як бачимо, рівняння турбидиметрії має аналогічний вигляд з рівнянням Бугера-Ламберта-Бера для забарвлених істинних розчинів:

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-KlC}, \quad (39)$$

де K - молярний коефіцієнт каламутності.

Основне рівняння турбидиметрії справедливе тільки для дуже розведених суспензій (≤ 100 мг/л).

Турбидиметричні вимірювання проводять на приладах, які використовуються в фотометрії (фотоелектроколориметрах, спектрофотометрах).

При визначенні концентрації речовини нефелометричним і турбидиметричним методами використовують:

- 1) метод калібрувального графіка;
- 2) метод стандартів;
- 3) метод добавок.

Умови проведення нефелометричних і турбидиметричних визначень наступні:

- 1) тверді частинки повинні бути практично нерозчинними;
- 2) дисперсні системи повинні бути стійкими в часі, тобто частинки не повинні осідати протягом тривалого часу.

Забарвлення колоїдних систем. Колоїдні розчини мають забарвлення. їх забарвлення інтенсивніше, ніж у істинних розчинів. Наприклад, золь $Fe(OH)_3$ - червонувато-коричневий, золь Sb_2S_3 - оранжевий, золь As_2S_3 - яскраво-жовтий, золь золота - яскраво-червоний. Незначний вміст домішок важких металів і їх оксидів у колоїдно-дисперсному стані зумовлює забарвлення таких дорогоцінних каменів як рубіни, сапфіри, смарагди. Забарвлення колоїдних систем пов'язане з їх здатністю поглинати світло.

На здатності колоїдних систем розсіювати світло базується явище *опалесценції*. Золі мають різне забарвлення в розсіяному світлі та світлі, що пройшло через систему. Наприклад, водні золі каніфолі, сірки мають червонувато-жовтий відтінок у світлі, що пройшло через золь, і голубуватий - у розсіяному. Найпомітніша опалесценція для безбарвних золів. Явище опалесценції обґрунтовується законом Релея. Інтенсивність розсіяного світла залежить від довжини хвилі електромагнітного випромінювання, що падає на систему. Чим менша довжина хвилі, тим інтенсивніше розсіювання. З видимого світла найбільше розсіюється фіолетове ($\lambda = 380$ нм), а найменше - червоне ($\lambda = 760$ нм). Цим пояснюється той факт, що золь в світлі, що пройшло через систему, має червоний відтінок.

Лекція 8.

Мікрогетерогенні системи

Суспензії, емульсії, піни, аерозолі та порошки відносяться до *мікрогетерогенних і грубодисперсних систем*. Частинки дисперсної фази цих систем мають більший розмір, ніж розмір частинок дисперсної фази колоїдних систем. Однак, ці системи мають спільні з колоїдними системами властивості. Вони володіють значним запасом вільної енергії, є термодинамічно нестійкими і мають тенденцію до зменшення дисперсності, що проходить за рахунок об'єднання частинок в агрегати.

Суспензії— це дисперсні системи, які складаються з твердої дисперсної фази і рідкого дисперсійного середовища. Суспензії седиментаційно нестійкі. Частинки дисперсної фази можуть осідати або спливати, в залежності від густини дисперсної фази і дисперсійного середовища. Агрегативна стійкість суспензії достатньо висока, вона обумовлена існуванням на поверхні розділу фаз подвійного електричного шару або сольватної оболонки. Електрокінетичний потенціал частинок дисперсної фази близький до електрокінетичного потенціалу колоїдних частинок, тому агрегативна стійкість зумовлена електростатичним відштовхуванням однойменно заряджених частинок, а також наявністю на частинках дисперсної фази сольватної оболонки, має пружні властивості й запобігає агрегуванню частинок.

Типовими прикладами агрегативно стійких суспензій з сольватаційним механізмом стабілізації є суспензія кварцу у воді та сажі у бензолі. Оскільки кварц є гідрофільним і добре змочується водою, а сажа - гідрофобною і добре змочується бензолом, то ці суспензії є стійкими без стабілізатора.

При диспергуванні кварцу у бензолі та сажі у воді, одержуються агрегативно нестійкі системи. Сольватні оболонки на частинках дисперсної фази не утворюються. Частинки дисперсної фази агрегують, що призводить до розшарування системи. Для надання таким системам агрегативної стійкості до них додають третій компонент - стабілізатор. Стабілізатором служить поверхнево-активна речовина. Молекули ПАР адсорбуються на поверхні частинок кварцу полярними групами, а на частинках сажі - неполярними групами. Внаслідок цього частинки стають спорідненими до дисперсійного середовища і не агрегують.

Схема, що ілюструє стабілізацію суспензії кварцу в бензолі та сажі у воді поверхнево-активною речовиною, наведена на рис.11.

Суспензії є дуже поширеними системами. До суспензій відносяться масляні фарби, глиняні та цементні "розчини", шоколадна маса при температурі, вищій за 35 °С, суспензії, що утворюються при очищенні соку цукрового буряка тощо.

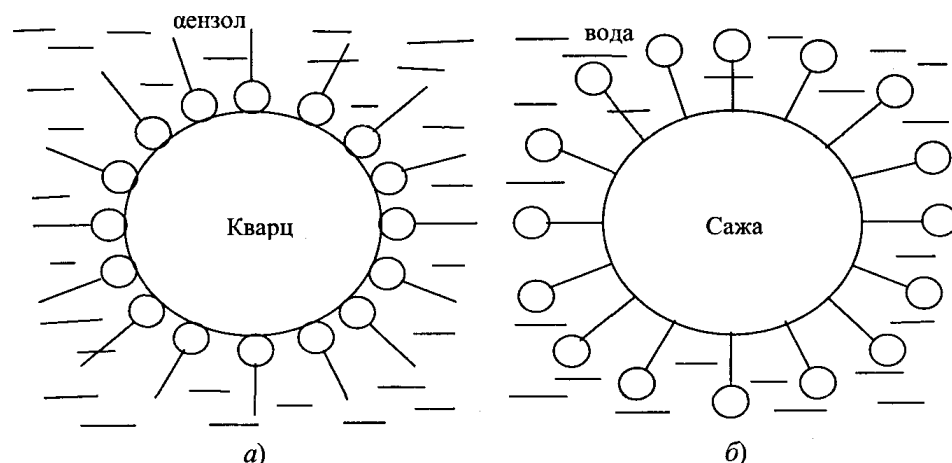


Рис.11. Стабілізація суспензії кварцу в бензолі (а) та сажі у воді (б) поверхнево-активною речовиною.

Емульсії- це гетерогенні системи із взаємно нерозчинних рідин. У таких системах одна з рідин (дисперсна фаза) розподілена в іншій (дисперсійне середовище) у вигляді краплинок.

Найчастіше емульсії складаються з води та іншої рідини, яку позначають як "масло". До масел відносяться бензин, гас, бензол, толуол, мінеральні та тваринні масла, рослинні олії та інші неполярні рідини. Такі емульсії відносяться до типу "масло у воді" (М/В). При диспергуванні води в неполярній рідині утворюється емульсія типу "вода в маслі" (В/М). Звичайно емульсії добувають механічним диспергуванням однієї рідини в іншій. Емульсії характеризуються седиментаційною та агрегативною стійкістю.

Коли речовини дисперсної фази і дисперсійного середовища мають різну густину, то можливе осідання або спливання краплинок дисперсної фази, тобто порушення седиментаційної стійкості.

Емульсії, завдяки великій міжфазній поверхні та надлишку вільної поверхневої енергії, є термодинамічно нестійкими. Агрегативна нестійкість зумовлює самовільне злипання краплинок дисперсної фази - **коалесценцію**. Коалесценція призводить до розділення емульсії на два рідких шари.

Для стабілізації емульсій використовують поверхнево-активні речовини -стабілізатори або емульгатори. Щоб одержати стійкі емульсії типу М/В, як емульгатор використовують добре розчинний у воді олеат натрію, а для одержання емульсії типу В/М—нерозчинний у воді олеат кальцію. Введення в емульсію типу М/В, стабілізованої олеатом натрію, розчину хлориду кальцію, призводить до перетворення фаз емульсії та утворення емульсії типу В/М. Додаючи до емульсії барвник (Судан III), який добре розчиняється в неполярних рідинах, легко визначити, яка з рідин є дисперсною фазою, а яка - дисперсійним середовищем. На рис.12 показано розміщення молекул емульгатора на краплинах емульсій типу В/М і М/В.

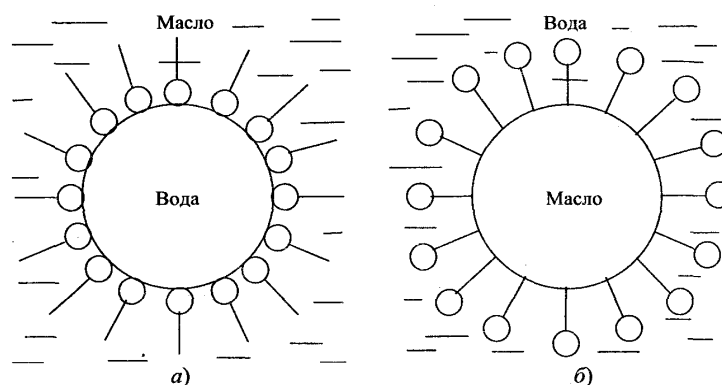


Рис.12. Розміщення молекул емульгатора на краплях емульсій В/М (а) та М/В (б).

Емульсії руйнуються під дією високої температури, механічного фактора (збивання, центрифугування), а також під дією електролітів.

До емульсій відносяться жиромісні продукти харчування: молоко, вершки, вершкове масло, майонез, маргарин. В емульгованому вигляді жири добре засвоюються організмом.

Піни - це грубодисперсні концентровані дисперсні системи, в яких дисперсною фазою служить газ, а дисперсійним середовищем - рідина. Бульбашки газу в пінах мають великі розміри, форму багатогранників і відділені одна від одної тонкими прошарками рідини. Структура піни зображена на рис.13.

Піни отримують диспергаційним і конденсаційним методами. До дис-пергаційних методів відносяться: енергійне перемішування рідини, протискання (барботування) газу через пористі тіла в рідину. Прикладом конденсаційного методу утворення піни є утворення піноподібної структури тіста при його бродінні або при термічному розкладанні хімічних спусу вачів.

Для отримання стійких пін використовують **піноутворювачі**. Піно-утворювачами служать ПАВ, які мають достатньо довгі вуглеводневі радикали (спирти, мила, білки). Молекули піноутворювачів адсорбуються на межі розділу "вода - повітря" і формують в'язку структуровану плівку. Ця плівка запобігає витіканню рідини з прошарків дисперсійного середовища.

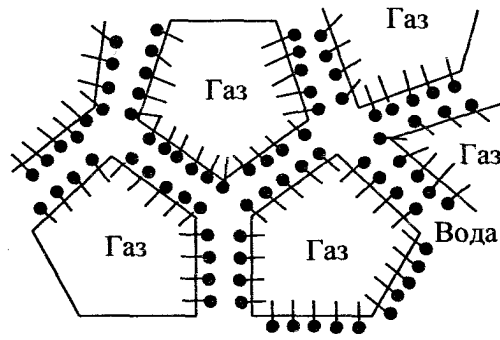


Рис.13. Структура піни.

Піни мають важливе практичне значення. Вилучення побічних речовин із забруднених поверхонь з використанням мил та інших миючих засобів пов'язане з піноутворенням. Протипожежна піна в якості дисперсної фази містить диоксид вуглецю, який не підтримує горіння. Крім цього, ця піна покриває поверхню і запобігає доступу до неї повітря.

Деякі харчові продукти (хліб, кондитерські вироби) мають структуру піни. Як стабілізатор харчових пін використовують крохмаль.

Піни руйнуються речовинами, які мають високу поверхневу активність, але самі не утворюють стійкої піни. Ці речовини витісняють піноутворювач з межі розділу фаз, руйнуючи структуровану плівку.

Аерозолі - це дисперсні системи, в яких дисперсна фаза знаходиться в твердому або рідкому стані, а дисперсійне середовище - газоподібне (повітря). Розміри частинок дисперсної фази аерозолів становлять 10^{-5} — 10^{-2} см. Аерозолі класифікують за агрегатним станом дисперсної фази. Аерозолі з рідкою дисперсною фазою називають **туманами**, а з твердою — **димами**. Коли розміри частинок твердої дисперсної фази більші за розміри частинок дисперсної фази диму, то така система називається **пилем**.

Як і всі дисперсні системи, аерозолі можуть бути отримані конденсаційним і диспергаційним методами.

Аерозолі мають велике практичне значення в сільському господарстві, промисловості, медицині. Наприклад, для захисту рослин від шкідників використовують хімічні препарати в аерозольному стані, в промисловості – паливо спалюють в аерозольному вигляді, в медицині – лікарські препарати вводяться в біологічні тканини також в аерозольному стані.

Порошки - це дисперсні системи, розмір частинок дисперсної фази в яких перевищує розміри частинок пилу. Типовими прикладами порошоків є мука, пудра, цемент. Порошки характеризуються дисперсністю. Для визначення дисперсності використовують ситовий аналіз.

Характерною властивістю порошоків є їх здатність переходити у псевдорідкий стан. Якщо через порошок, який знаходиться в посудині з пористим дном, пропускати повітря, то за певної швидкості руху повітря порошок перетворюється у киплячу рідину. Ця властивість порошоків використовується для їх транспортування по нахилених площинах (жолобах).

Лекція 9

Структурно-механічні властивості дисперсних систем

В'язкість. закон в'язкої течії Ньютона. До реологічних властивостей відносять в'язкість і плинність. **В'язкістю** (η) називають внутрішнє тертя між шарами даної речовини (рідини або газу), що рухаються відносно один одного. **Плинність** – величина, обернена в'язкості речовини: $\tau = 1/\eta$.

Реологічні властивості речовини залежать від її природи і фізичного стану і виявляються по-різному в речовинах у рідкому, твердому і проміжному (перехідному) станах. В'язкість є результатом міжмолекулярної взаємодії, і вона тим вища, чим більша сила молекулярного

притягання. Тому в'язкість полярних речовин завжди більше, ніж неполярних.

Залежність реологічних властивостей від різних факторів виражають графічно у вигляді реологічних кривих (кривих течії): $\eta = f(p)$ або $v = f(p)$, де v – швидкість течії рідини; p – тиск.

Якщо прикласти силу до рідини, вона починає текти. Після припинення дії сили рідина не повертається в початковий стан. Отже, течія рідин приводить до необоротної деформації. Для рідин характерні два основних типи течії: *ламінарна* і *турбулентна*.

Ламінарною називають течію рідини у вигляді паралельних шарів, що не перемішуються між собою. Прикладом ламінарної течії рідини може служити спокійна рівнинна ріка. **Турбулентна** течія – це бурхлива течія, що супроводжується утворенням завихрень, воронки і взаємним перемішуванням шарів рідини. Розглянуті далі закономірності в'язкості будуть стосуватися тільки ламінарного режиму течії.

Реальні системи класифікують за реологічними властивостями на рідинноподібні і твердоподібні. Відмінною характеристикою всіх рідин є здатність до течії при яких завгодно малих тисках, межа плинності для них дорівнює нулю ($p_{\text{дв}} = 0$). Рідини, у свою чергу, підрозділяють на **ньютонівські** і **неньютонівські**. До *ньютонівських* відносяться рідкі системи, для яких справджується закон в'язкої течії, установлений І. Ньютоном у 1687 р.

Закон Ньютона. Закон Ньютона виражає рівновагу між прикладеною силою F і силою опору рідини течії при її сталому рівномірному русі

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}, \quad (40)$$

де η – в'язкість; S – площа дотичних шарів рідини; dv/dx – градієнт швидкості течії. З рівняння (40) легко з'ясувати фізичний зміст коефіцієнта в'язкості η за умов, що $S = 1$ і $dv/dx = 1$. Тоді можна записати

$$F = \eta. \quad (41)$$

Відповідно до рівняння (17.1), коефіцієнт в'язкості (або просто в'язкість) дорівнює силі опору (тертя) між шарами рідини при площі дотичних шарів рідини і градієнті швидкості течії між шарами, що дорівнюють одиниці. Одиницею в'язкості в СІ є Н·с/м² або Па·с.

Рівняння Ньютона (40) можна перетворити в інший вид, розділивши обидві його частини на S

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dx} = p, \quad (42)$$

де сила F/S , прикладена до одиниці площі S дотичних шарів рідини, що рухаються, представляє тиск або напругу p зсуву.

Ньютонівськими або **нормально в'язкими** називають рідини, в'язкість яких не залежить ні від прикладеного тиску, ні від градієнта швидкості (в умовах рівномірної ламінарної течії)

$$\eta = p / (dv/dx) = \text{const}. \quad (43)$$

Рівняння Пуазейля. На основі експериментальних даних за вимірюваннями швидкості витікання рідин з капілярів Пуазейль одержав емпіричне рівняння, відповідно до якого об'єм V рідини, що витікає з капіляра, прямо пропорційний константі K , яка залежить від довжини l і радіуса r капіляра, тиску p , під яким рідина продавлюється через капіляр, часу спостереження t і обернено пропорційний в'язкості рідини.

Рівняння Пуазейля застосовне в області невисоких тисків, де течія рідин ламінарна. Воно показує, що для нормально в'язкої рідини швидкість витікання з капіляра прямо пропорційна напрузі зсуву. В області турбулентної течії закон Пуазейля не виконується.

$$V = \frac{\pi r^4}{8l} \frac{pt}{\eta} = K \frac{pt}{\eta}. \quad (44)$$

Неньютонівські системи не підлягають закону Пуазейля ні в області малих, ні в області великих тисків. Із закону Пуазейля випливає, що для ньютонівської рідини є справедливим рівняння

$$\eta = \frac{K}{V} pt = const. \quad (45)$$

Тоді при $V = const$ можна написати

$$\eta = K'pt = const. \quad (46)$$

Неньютонівські рідини виявляють аномалії в'язкості, тобто відхилення від законів Ньютона і Пуазейля. Ці рідини можна ще підрозділити на псевдопластичні і дилатантні. Для *псевдопластичних рідин* характерно, що швидкість течії їх зростає швидше, ніж прикладений тиск. Це говорить про зменшення коефіцієнта в'язкості при зростанні тиску.

Швидкість течії *дилатантних рідин* збільшується повільніше, ніж прикладений тиск; отже, їхня в'язкість збільшується внаслідок підвищення тиску. Дилатантні системи називають також системами, що розтікаються. У потоці, що розтікається, швидкість зменшується при зростанні тиску, що приводить до збільшення в'язкості. Багато порошоків і ущільнені дисперсні матеріали виявляють схильність до розтікання. При малих тисках (при зсуві), перш ніж окремі частинки зможуть рухатися відносно одна одної, їхнє взаємне упакування стає більш пухким, і система збільшується в об'ємі. При цьому в'язкість зменшується.

Твердоподібні системи на відміну від рідин виявляють ознаки течії лише після прикладення деякого граничного тиску. Це означає, що їхня межа плинності не дорівнює нулю ($p_{\text{додат}} \neq 0$). З твердоподібних систем найбільш поширені у фармації псевдопластичні системи. До їхнього числа відносяться багато паст, мазі, креми. Усі твердоподібні системи мають межу плинності (тиск), нижче якої ці системи не течуть. Тому їх реологічні криві не проходять через початок координат, а зсунуті від нього на величину межі плинності. Деформація (течія) пластичних і псевдопластичних твердоподібних систем, як і течія рідин, є необоротною.

В'язкість η , виведену з рівнянь Ньютона і Пуазейля, називають **динамічною в'язкістю**. На практиці часто користуються величиною **відносної в'язкості** η/η_0 (відношенням в'язкості розчину до в'язкості чистого розчинника при такій самій температурі) і **питомої в'язкості** $(\eta - \eta_0)/\eta_0$, що являє собою відносне збільшення в'язкості розчинника за рахунок розчинення речовини. Відносна і питома в'язкість – безрозмірні величини.

В'язкість колоїдних розчинів. В'язкість рідин може сильно змінюватися під час розчинення або диспергування компонентів. В'язкість більшості гідрофобних золів і суспензій при малих концентраціях майже не відрізняється від в'язкості чистого розчинника, і такі розчини підпорядковуються законам Ньютона і Пуазейля. Однак у міру збільшення концентрації дисперсної фази в'язкість золью або суспензії навіть в області підпорядкування законам Ньютона і Пуазейля стає більше за в'язкість чистого розчинника. Це пояснюється тим, що частинки дисперсної фази перегороджують шлях шарам рідини, що рухається і якій доводиться обтікати частинки.

Траєкторія течії рідини скривляється, здовжується, й в одиницю часу витікає менший об'єм рідини. Цей ефект ще більше підсилюється при подовженій формі дисперсних частинок, що можуть обертатися навколо своєї поперечної осі (як пропелер) під впливом рідини, що рухається. Обертюва частинка займає більший уявний об'єм у системі, ніж нерухома, і це викликає більш різку відмінність в'язкості колоїдного розчину від в'язкості чистого розчинника.

А. Ейнштейн виявив залежність в'язкості розчину від концентрації зважених частинок. При цьому він виходив з припущень, що частинки дисперсної фази віддалені одна від одної, мають однакові розмір і форму і між ними відсутня взаємодія, а також що вони великі в порівнянні з частинками розчинника.

Тоді

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (47)$$

де η – в'язкість розчину; η_0 – в'язкість розчинника; α – коефіцієнт, що залежить від форми частинок; φ – об'ємна частка дисперсної фази. Для кулястих частинок $\alpha = 2.5$, для подовжених $\alpha >$

2.5. Величина φ може бути виражена відношенням сумарного об'єму всіх частинок дисперсної фази до загального об'єму всієї системи:

$$\varphi = \frac{V_{\text{дисперсної фази}}}{V_{\text{дисперсної фази}} + V_{\text{розчинника}}}. \quad (48)$$

Аномалія в'язкості. Аномалія в'язкості полягає у відхиленні течії рідини від законів Ньютона і Пуазейля. У загальному випадку підпорядкування цим законам виражається в тому, що швидкість течії рідини пропорційна прикладеному тиску. При вимірюваннях на капілярних віскозиметрах критерієм підпорядкування рідини законам Ньютона і Пуазейля служить сталість добутку pt (де p – різниця тисків на кінцях капіляра, t – час течії).

Аномалії в'язкості можуть бути викликані рядом причин; основними з них є:

структурутворення – процес агрегації частинок колоїдних розчинів, суспензій і розчинів ВМС і утворення просторових легкоруйнівних структур;

зміна орієнтації в потоці частинок подовженої форми і макромолекул при збільшенні градієнта швидкості;

деформація клубків макромолекул полімеру або крапель емульсії в потоці.

Багато аномально в'язких систем підлягають закону Бінгама.

Рівняння Бінгама. Залежність в'язкості пластичних і псевдопластичних систем від тиску виражається рівнянням Бінгама

$$p = p_A + \eta' \frac{dv}{dx}, \quad (49)$$

де p – прикладений тиск (напряга зсуву); p_B – гранична напряга зсуву за Бінгамом; η' – пластична в'язкість; dv/dx – градієнт швидкості течії.

В'язкість розчинів ВМС. В'язкість розчинів полімерів звичайно вища за в'язкість розчинів низькомолекулярних сполук і колоїдних розчинів з тими же концентраціями. Тільки дуже розбавлені розчини ВМС поведуть себе як ньютонівські рідини. Висока в'язкість розведених розчинів ВМС зумовлена особливостями гідродинаміки систем, що містять довгі й гнучкі макромолекули, а також проявленням міжмолекулярних взаємодій полімеру з розчинником і макромолекул одна з одною, наявністю в розчинах асоціатів і структур, що легко руйнуються.

В'язкість розчинів поліелектролітів залежить від рН середовища. При значеннях $pH < pH_{\text{ИЕТ}}$ (ИЕТ – ізоелектрична точка, це величина рН розчину, при якій однакові концентрації позитивно та негативно заряджених груп) ланцюгова молекула білка, яка згорнена в клубок, в кислому середовищі буде прагнути розпрямитися, що призводить до зростання в'язкості (рис. 17.1, ділянка АІ). При надлишку НСІ макромолекули знов почнуть згортатися в клубок, оскільки зростання іонної сили призводить до зменшення електростатичного потенціалу, внаслідок чого в'язкість дещо знижується (рис. 14, ділянка АВ).

При рН середовища, більшому за $pH_{\text{ИЕТ}}$, білок поводить себе як кислота, набуваючи негативного заряду. Внаслідок відштовхування однойменно заряджених груп молекула білка прагне розпрямитися, що також призводить до зростання в'язкості розчину (рис. 14, ділянка ІС). У сильнолужному середовищі молекула знов згортається у клубок і в'язкість розчину знижується (рис. 14, ділянка СD).

Взаємодія різнойменно заряджених груп призведе до згортання макромолекули, тому в'язкість розчину при значенні $pH = pH_{\text{ИЕТ}}$ мінімальна (рис. 17.1, точка І).

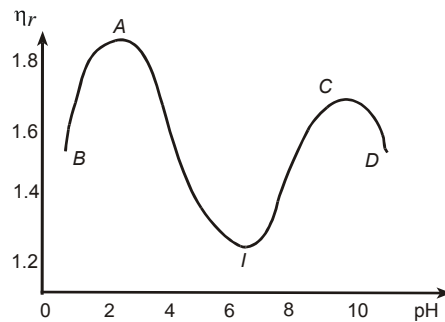


Рис. 14. Залежність відносної в'язкості розчину желатини від рН середовища

Експериментальні методи визначення в'язкості. Метод витікання рідини через капіляр заснований на вимірюванні часу витікання певного об'єму рідини через капіляр, радіус і довжина якого відомі. При стаціонарній ламінарній течії рідини в'язкість розраховують за рівнянням Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \tau \cdot \Delta p}{8Vl}, \quad (50)$$

де V – об'єм рідини, яка витікає через капіляр із радіусом r і довжиною l за час τ ; Δp – різниця тиску на кінцях капіляра.

Враховуючи поправки на кінетичну енергію витікання і розсіяння енергії за рахунок викривлення ліній потоку рідини на кінцях капіляра і об'єднуючи постійні величини, рівняння (50) можна записати у вигляді:

$$\eta = \rho(A\tau - B/\tau), \quad (51)$$

де A і B – сталі віскозиметра; ρ – густина рідини, яка досліджується.

У тих випадках, коли поправка на кінетичну енергію витікання є гранично малою величиною, якою можна знехтувати, то $A \gg B$ і в'язкість пропорційна часу витікання:

$$\eta = A\rho\tau. \quad (52)$$

Для знаходження постійних віскозиметра A і B вимірюють час витікання декількох рідин із відомою в'язкістю.

Тема 9. Ліофільні дисперсії. Колоїдні ПАР. Розчини ВМС

Загальна характеристика ліофільних колоїдних систем. Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем відносяться до ліофільних (гідрофільних), якщо їх диспергування в рідкому середовищі є процес самодовільний, енергетично вигідний ($\Delta G_{\text{дисперсії}} < 0$). Такі дисперсні системи є термодинамічно стійкими.

Ліофільні дисперсії колоїдних ПАР (поверхнево-активних речовин) утворюють у розчинах агрегати, які також називаються ансамблями, асоціатами, а найчастіше міцелами, що складаються з десятків, сотень або навіть тисяч мономерних молекул (іонів). Ці міцели й утворюють дисперсну фазу (мікрофазу, псевдофазу) колоїдної системи. Причому відбувається це тільки при деякій граничній концентрації, яка називається критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ). Як правило значення ККМ досить низькі, і вже при концентраціях 0.01-0.001 моль/л у водних розчинах утворюються агрегати.

Незважаючи на величезну різноманітність колоїдних ПАР, усі вони дифільні, тобто мають явно виражену гідрофільну і гідрофобну частини; гідрофобною звичайно виступає вуглеводневий радикал. Причому міцелоутворення може спостерігатися у водних розчинах дифільних сполук при довжині їх вуглеводневого радикала від 7-8 атомів вуглецю і більше.

Міцели, самодовільно утворені такими ПАР в розчинах середніх концентрацій, звичайно мають розміри порядку декількох нанометрів. Такі системи відносяться до

ультрамикрогетерогенних дисперсій (для яких значення дисперсності порядку 10^7 - 10^9 м⁻¹).

Міцелоутворення колоїдних ПАР у воді. Доказом утворення міцел ПАР є вигин залежностей "властивість – концентрація ПАР". Такими властивостями розчину можуть бути використані питома і молярна електричні провідності, поверхневий натяг, мутність, показник заломлення й інші. Можна вважати, що ККМ – це мінімальна концентрація розчиненого ПАР, при якій можна експериментально знайти колоїдно-дисперсну фазу.

На початковій стадії міцелоутворення (при концентраціях ПАР поблизу ККМ) міцели звичайно мають сферичну форму і колоїдна система практично монодисперсна. При більш високих концентраціях ПАР можливий ріст міцел і зміна їх форми.

Кількість мономерів ПАР, які зв'язані в асоціат, називається числом агрегації, $N_{\text{агр}}$. Для міцел, що утворюються поблизу ККМ, значення $N_{\text{агр}}$, як правило, складає від 20-30 до 100-200, але іноді досягає декількох тисяч.

Будова міцел ПАР. На початковій стадії міцелоутворення у водному розчині, в області концентрацій поблизу ККМ, утворюються сферичні міцели однакових розмірів. На рис. 15 дана будова типової міцели на прикладі аніонної ПАР. Товщина щільної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) складає частки нанометрів, дифузійна частина ПЕШ простирається всередину безперервної водної фази на десятки нанометрів.

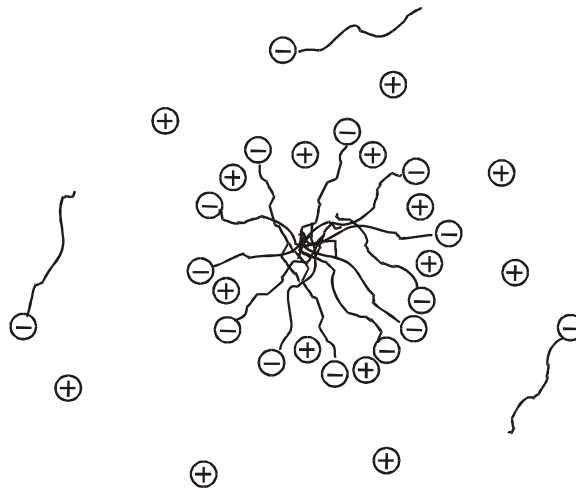


Рис. 15. Структура міцели аніонної ПАР у воді

Для міцел іонних ПАР заряджені гідрофільні головні групи утворюють навколо вуглеводневої частини так званий шар Штерна. Частина іонних голівок у шарі Штерна екранована (від 60 до 90%) протиіонами, які знаходяться там; інші протиіони розташовані в дифузійному шарі Гуї-Чепмена.