

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

О. І. Пилипенко

ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
денної та заочної форм навчання
зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія)*

**Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2024**

Пилипенко О. І. Поверхневі явища та дисперсні системи : конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія / О. І. Пилипенко ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024. – 276 с.

Автор:

канд. техн. наук, доц. О. І. Пилипенко

Рецензент

О. В. Саввова, доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 5 від 21.10.2021.

ЗМІСТ

Вступ.....	6
Тема 1 Вступ до хімії поверхневих явищ та дисперсних систем.....	7
1.1 Визначення предмета та основні поняття.....	7
1.2 Ознаки дисперсних систем.....	9
1.3 Класифікація дисперсних систем.....	11
1.4 Класифікація поверхневих явищ.....	13
Тема 2 Термодинаміка поверхневих явищ.....	15
2.1 Поверхнева енергія. Поверхневий натяг.....	15
2.2 Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів.	
Рівняння Шишковського.....	19
2.3 Поверхнева активність поверхнево-активних речовин.	
Правило Траубе – Дюкло.....	22
2.4 Адгезія, аутогезія та когезія. Рівняння Дюпре.....	24
2.5 Змочування та розтікання рідини. Закон Юнга. Правило Антонова....	28
2.6 Змочування реальних твердих тіл. Модифікація властивостей поверхонь за допомогою поверхнево-активних речовин.....	33
Тема 3 Капілярні явища.....	36
3.1 Кривизна міжфазної поверхні. Надлишковий тиск. Рівняння Лапласа	36
3.2 Капілярні явища. Капілярний тиск. Рівняння Жюрена.....	37
3.3 Залежність тиску насиченої пари від кривизни поверхні рідини.	
Рівняння Томсона (Кельвіна).....	41
Тема 4 Адсорбція на межі розділу фаз «тверде тіло – газ».....	45
4.1 Основні поняття. Класифікація адсорбентів.....	45
4.2 Види адсорбції та способи її вираження.....	48
4.3 Мономолекулярна адсорбція. Теорія Ленгмюра.....	50
4.4 Теорія полімолекулярної адсорбції Брунауера – Еммета – Теллера.....	58
4.5 Потенційна теорія адсорбції Поляні.....	62
4.6 Капілярна конденсація.....	64
Тема 5 Адсорбція на межі розділу фаз «рідина – газ».....	72
5.1 Адсорбція за Гіббсом. Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса.....	72
5.2 Експериментальне визначення адсорбції за Гіббсом. Аналіз адсорбційного рівняння Гіббса.....	74
5.3 Класифікація поверхнево-активних речовин за їхньою будовою.....	80
Тема 6 Адсорбція на межі розділу фаз «тверде тіло – рідина».....	82
6.1 Молекулярна адсорбція з розчинів. Правило зрівнювання	

полярностей Ребіндера	82
6.2 Адсорбція іонів із розчинів електролітів на твердій поверхні	84
6.3 Іонообмінна адсорбція. Іоніти. Очищення стічних вод	85
Тема 7 Способи отримання дисперсних систем	89
7.1 Диспергування.....	89
7.2 Фізична та хімічна конденсація	91
7.3 Пептизація, її види.....	95
7.4 Ліофільні дисперсні системи. Міцели, їхні види.	
Критична концентрація міцелотворення.....	97
7.5 Фазова діаграма розчину колоїдної поверхнево-активної речовини....	101
7.6 Критична концентрація міцелотворення, способи її визначення.....	102
7.7 Солюбілізація, її механізми	104
Тема 8 Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем.....	107
8.1 Броунівський рух	107
8.2 Дифузія	110
8.3 Осмотичний тиск золей.....	113
8.4 Седиментація	116
8.5 Застосування седиментаційного аналізу для визначення	
розмірів частинок дисперсної фази	119
8.6 Седиментаційно-дифузійна рівновага.....	124
Тема 9 Електричні властивості дисперсних систем. Електрокінетичні явища	127
9.1 Формування подвійного електричного шару	127
9.2 Моделі будови подвійного електричного шару	128
9.3 Прямі та зворотні електрокінетичні явища	132
9.4 Макро- та мікроелектрофоретичний методи визначення	
електрокінетичного потенціалу.....	139
Тема 10 Оптичні властивості дисперсних систем	142
10.1 Загальна характеристика оптичних явищ у дисперсних системах	142
10.2 Розсіювання світла. Рівняння Релея	144
10.3 Поглинання світла дисперсними системами	147
10.4 Оптичні методи аналізу дисперсних систем.....	149
Тема 11 Реологічні властивості дисперсних систем	155
11.1 Основні поняття реології. Ідеальні реологічні елементи	155
11.2 Моделі реологічних властивостей реальних тіл	161
11.3 Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними	
властивостями	167
Тема 12 Стікість і коагуляція дисперсних систем.....	173

12.1 Види стійкості дисперсних систем	173
12.2 Фактори стійкості дисперсних систем	178
12.3 Теорія стійкості та коагуляції дисперсних систем ДЛФО.....	180
12.4 Коагуляція. Поріг коагуляції. Чинники, що викликають коагуляцію гідрозолів	186
12.5 Закономірності коагуляції гідрозолів електролітами. Види коагуляції.....	189
12.6 Індиферентні та неіндиферентні електроліти.....	192
12.7 Швидка та повільна коагуляція. Теорія Смолуховського.....	198
Тема 13 Типи дисперсних систем. Системи з рідким дисперсійним середовищем.....	202
13.1 Суспензії, їхня класифікація та властивості.....	202
13.2 Седиментаційна та агрегативна стійкість суспензій	205
13.3 Методи руйнування розведених суспензій	208
13.4 Паста, їхні властивості, стійкість та руйнування.....	210
13.5 Дисперсійний аналіз	214
13.6 Емульсії, їхня класифікація, властивості та застосування.....	215
13.7 Способи отримання та руйнування емульсій	219
13.8 Рідкі піни	227
Тема 14 Системи з газоподібним дисперсним середовищем.....	236
14.1 Аерозолі, їхня класифікація та властивості.....	236
14.2 Порошки.....	240
14.3 Вуглецеві та оксидні нанотрубки	245
Тема 15 Системи з твердим дисперсійним середовищем.....	251
15.1 Тверді піни	251
15.2 Капілярно-пористі тіла	252
15.3 Композиційні матеріали	253
15.4 Наноккомпозити.....	255
Тема 16 Високомолекулярні сполуки	259
16.1 Колоїдна хімія високомолекулярних сполук	259
16.2 Структура макромолекул та властивості розчинів високомолекулярних сполук	260
16.3 Набухання	265
16.4 Драглі, їхні утворення та властивості.....	267
16.5 Білки	270
Список використаної літератури.....	275

ВСТУП

Лекційний курс із навчальної дисципліни «Поверхневі явища та дисперсні системи» розроблений для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія. Мета дисципліни – надати майбутньому інженеру-технологу необхідний обсяг знань у сфері поверхневих явищ та хімії колоїдних систем – їхньої класифікації, термодинаміки поверхневих явищ, капілярних явищ, адсорбції, одержання та стійкості колоїдних систем, їхніх властивостей, поверхнево-активних сполук, суспензій, аерозолів, пін, композитів, полімерів.

Поверхневі явища виникають на межі розділу між двома або більшою кількістю двох контактуючих фаз. Ці явища відповідальні за протікання безлічі природних та технологічних процесів – змочування, адсорбції, живлення рослин, нанесення покриттів, просочування, уловлювання цінних або шкідливих компонентів. Дисперсні (колоїдні) системи теж надзвичайно поширені. До них відноситься більшість харчових продуктів, ґрунти, лаки та фарби, металеві сплави, композиційні матеріали, кераміка та скло, синтетичні мийні засоби, латекси, полімерні вироби та багато-багато інших.

Лекційний курс, згідно з робочою програмою навчальної дисципліни «Поверхневі явища та дисперсні системи», містить 16 тем: 1) вступ до хімії поверхневих явищ; 2) термодинаміка поверхневих явищ; 3) капілярні явища; 4) адсорбція на межі розділу фаз «тверде тіло – газ»; 5) адсорбція на межі розділу фаз «рідина – газ»; 6) адсорбція на межі розділу фаз «тверде тіло – рідина»; 7) способи отримання дисперсних систем; 8) молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем; 9) електричні властивості дисперсних систем. Електрокінетичні явища; 10) оптичні властивості дисперсних систем; 11) реологічні властивості дисперсних систем; 12) стійкість і коагуляція дисперсних систем; 13) типи дисперсних систем. Системи з рідким дисперсійним середовищем; 14) системи з газоподібним дисперсійним середовищем; 15) системи з твердим дисперсійним середовищем; 16) високомолекулярні сполуки.

Конспект лекцій має на меті допомогти студенту у вивченні дисципліни, підготуватися до виконання лабораторних і самостійних робіт та складання екзамену. Автор сподівається, що конспект лекцій допоможе студенту зрозуміти фізико-хімічні принципи та причини появи великої кількості як природних явищ, так і технологічних процесів у хімічній технології.

ТЕМА 1 ВСТУП ДО ХІМІЇ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ ТА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

1.1 Визначення предмета та основні поняття

Науку про поверхневі явища та дисперсні системи (colloid science (наука про колоїди), colloid and surface science (наука про колоїди та поверхні) по праву можна назвати фізикою і хімією реальних тіл, оскільки більшість оточуючих нас об'єктів: ґрунт і багато мінералів, тіла рослинного і тваринного світу, хмари та тумани (і фактично сама атмосфера Землі), продукти харчування (молоко, вершкове масло, хліб і т. д.), а також частини людського тіла (по суті, ми самі) – є не що інше, як дисперсні системи.

Значення цієї науки важко переоцінити. Практично немає такого виробництва, окремі стадії якого здійснювалися б без участі поверхневих явищ та дисперсних систем.

Подрібнення сировини, проміжних та кінцевих продуктів, флотація, брикетування, гранулювання, спікання, склеювання, фарбування – усі ці та багато інших процесів проходять у дисперсних системах, і в них величезну роль відіграють адгезія, змочування, капілярність, седиментація, коагуляція, а також багато інших поверхневих (або колоїдно-хімічних) явищ.

Закономірності перебігу поверхневих явищ (наприклад, структуроутворення) слугують теоретичною основою виготовлення матеріалів із заданими властивостями: кераміки, цементу, ситалів, адсорбентів і каталізаторів, мастильних та лакофарбових матеріалів, мийних засобів, харчових і лікарських продуктів. Функціональні властивості цих матеріалів залежать від їхньої дисперсності, природи поверхні та міжфазної взаємодії.

Основним об'єктом вивчення предмета, що розглядається, є **дисперсна система (далі – ДС)**, під якою розуміють гетерогенну систему, що складається з двох (і більше) фаз, одна з яких – **дисперсна фаза (далі – ДФ)** – роздроблена та розподілена в іншій – **дисперсійному середовищі (далі – ДСр)**.

Поверхневі явища можуть протікати як на межі розділу фаз ДФ/ДСр, так і на будь-яких інших протяжних міжфазних границях (рис. 1.1).

Поверхневі явища обумовлені тим, що молекули (а також атоми або іони), що знаходяться в поверхневих шарах конденсованих (рідких або твердих) тіл, мають надлишок енергії порівняно з молекулами, які розташовані в об'ємі фази. Рушійною силою будь-яких поверхневих явищ є прагнення системи зменшити свою енергію.

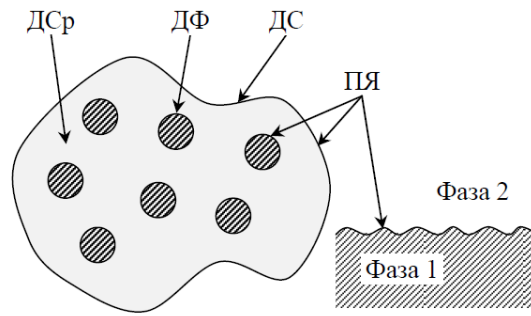


Рисунок 1.1 – Будова дисперсної системи та локалізація поверхневих явищ

Загалом енергію системи G можна розглядати як суму двох складових – енергії об’єму фази G_V та поверхової енергії G_S :

$$G = G_V + G_S. \quad (1.1)$$

Якщо система знаходиться за $p, T = \text{const}$ і в ній не відбувається ніяких хімічних перетворень, то енергія об’єму фази не змінюється ($G_V = \text{const}$) і зменшення енергії системи можна досягти тільки шляхом зниження поверхневої енергії G_S .

Поверхнева енергія межі розділу фаз G_S залежить від поверхневого натягу на цій межі σ та площі міжфазної поверхні s :

$$G_S = \sigma s. \quad (1.2)$$

Повний диференціал G_S має вигляд:

$$dG_S = \sigma ds + s d\sigma. \quad (1.3)$$

Переходячи від нескінченно малих змін поверхневого натягу ($d\sigma$) та площі міжфазної поверхні системи (ds) до кінцевих ($\Delta\sigma$ і Δs), можна отримати:

$$\Delta G_S = \sigma \Delta s + s \Delta \sigma. \quad (1.4)$$

Як видно з рівняння (1.4), зменшення поверхневої енергії можна очікувати як завдяки зниженню поверхневого натягу (за постійної площі міжфазної поверхні):

$$\Delta G_S < 0, \Delta \sigma < 0 (s = \text{const}),$$

так і завдяки скороченню площі поверхні розділу фаз (за постійного значення поверхневого натягу):

$$\Delta G_s < 0, \Delta i < 0 (\sigma = \text{const}).$$

Через зниження поверхневого натягу протікають такі поверхневі явища, як адсорбція, адгезія, зарядження поверхні (утворення подвійного електричного шару) тощо.

Скорочення площі міжфазної поверхні відбувається в результаті коагуляції, коалесценції, ізотермічної перегонки, утворення сферичних крапель із крапель неправильної форми та ряду інших поверхневих явищ.

1.2 Ознаки дисперсних систем

Основними ознаками дисперсних систем, що визначають їхні особливі властивості, є гетерогенність та дисперсність. **Гетерогенність (багатофазність)** виступає як ознака, що вказує на наявність у системі міжфазної поверхні (поверхневого шару), на якій протікають поверхневі процеси та явища, які не тільки визначають граничну міжфазну область, але і обумовлюють колоїдний стан речовини. Гетерогенність визначає наявність поверхонь розділу та обумовлює характерні властивості дисперсних систем. Варто враховувати, що гетерогенність визначає якісні, але не кількісні відмінності дисперсних систем від гомогенних систем (наприклад, розчинів).

Другою (кількісною) ознакою дисперсних систем є **дисперсність**, яка визначається розмірами і формою часток дисперсної фази. Ці частинки можуть мати різну форму: сферичну, кубічну, прямокутну, циліндричну, найчастіше – неправильну, причому в одній і тій самій дисперсній системі частки ДФ можуть мати різну форму та розміри. Дисперсні системи, розмір часток ДФ яких (дисперсність) однакова, називають **монодисперсними**; системи, що містять частки різних розмірів (дисперсності) називають **полідисперсними**.

Розмір дисперсності системи D пов'язаний з ефективним діаметром (розміром) частинок дисперсної фази a співвідношенням:

$$D = \frac{1}{a}. \quad (1.5)$$

Ефективний діаметр сферичних частинок дорівнює їхньому діаметру, кубічних – довжині ребра куба. Якщо частинки ДФ мають форму нитки, їхній ефективний розмір дорівнює діаметру нитки; під ефективним розміром (діаметром) плівок розуміють їхню товщину δ .

Питома поверхня, що є кількісною характеристикою дисперсності або ступеня роздробленості системи, зазвичай визначають як відношення загальної поверхні розділу фаз (міжфазної поверхні або поверхні розділу фаз ДФ/ДСр) $s_{\text{заг.}}$ до маси дисперсної фази m :

$$s_{\text{пит.}} = \frac{s_{\text{заг.}}}{m}, \text{ м}^2/\text{г}. \quad (1.6)$$

Рівняння, що пов'язує дисперсність і питому поверхню системи, частинки ДФ якої об'ємні і мають сферичну або кубічну форму, набуває вигляду:

$$D = \frac{s_{\text{пит.}} \rho}{6}. \quad (1.7)$$

Іноді питому поверхню визначають як відношення міжфазної поверхні $s_{\text{заг.}}$ до об'єму дисперсної фази V :

$$s_{\text{пит.}} = \frac{s_{\text{заг.}}}{V}, \text{ м}^2/\text{м}^3 \text{ або } \text{м}^{-1}. \quad (1.8)$$

Тоді рівняння, що пов'язує дисперсність і питому поверхню системи, виглядає так:

$$D = \frac{s_{\text{пит.}}}{6}. \quad (1.9)$$

Зв'язок питомої поверхні з ефективним діаметром часток ДФ з урахуванням формули (1.5) виражається такими співвідношенням:

$$s_{\text{пит.}} = \frac{6}{ar}, \text{ м}^2/\text{г}; \quad (1.10)$$

$$s_{\text{пит.}} = \frac{6}{a}, \text{ м}^{-1}. \quad (1.11)$$

Дисперсність надає нових властивостей як окремим елементам дисперсної системи, і самій системі загалом. Зі зростанням дисперсності підвищується роль поверхневих явищ у системі, оскільки збільшується частка речовини (молекул, атомів, іонів) у поверхневому шарі, тобто в колоїдному (високоенергетичному) стані. У ході цього все більш і більш сильно проявляється специфіка дисперсних систем. Зокрема, за збільшення дисперсності (роздроблення) зростає величина питомої поверхні ДС, а також кривизна цієї поверхні, що призводить до різкого зростання надлишкової поверхневої енергії на міжфазній поверхні та інтенсифікації процесів, що протікають на ній.

Важливо розуміти, що гетерогенність є універсальною ознакою, оскільки об'єктом хімії поверхневих явищ та дисперсних систем може виступати будь-яка багатофазна система (або її міжфазна поверхня), тоді як одна тільки дисперсність без гетерогенності не може визначити приналежність того чи іншого об'єкта до дисперсних систем. Наприклад, справжні розчини формально можна розглядати як дисперсії молекулярно розчиненої речовини в розчиннику, однак вони не мають властивості багатофазності і, отже, не можуть бути віднесені до дисперсних систем.

1.3 Класифікація дисперсних систем

Дисперсні системи можуть бути класифіковані на види (групи, класи) за різними критеріями. Розглянемо п'ять основних критеріїв класифікації дисперсних систем.

1. Відповідно до характеру взаємодії частинок дисперсної фази та дисперсійного середовища розрізняють **ліофільні** та **ліофобні** дисперсні системи. Перші характеризуються сильною взаємодією частинок дисперсної фази та дисперсійного середовища, внаслідок чого вони термодинамічно стійкі і можуть утворюватись самочинно ($G_{\text{утв.}} < 0$). У ліофобних системах взаємодія дисперсної фази та дисперсійного середовища слабка, такі системи термодинамічно нестійкі, і для їхнього отримання необхідно витратити деяку, часом достатньо велику, енергію ($G_{\text{утв.}} > 0$).

2. Виходячи з кінетичних властивостей дисперсної фази (за ступенем свободи, рухливості частинок ДФ), розрізняють **вільнодисперсні** та **зв'язанодисперсні** системи. У перших частинки ДФ не зв'язані одна з одною (або з дисперсійним середовищем) і можуть вільно переміщатися по всьому об'єму дисперсійного середовища. До таких систем відносяться золі, розбавлені

емульсії, аерозолі. У зв'язанодисперсних системах частки дисперсної фази сильно взаємодіють одне з одним або з молекулами дисперсійного середовища, у результаті чого не можуть вільно переміщатися у його об'ємі. Прикладами таких систем є гелі, пасти та висококонцентровані емульсії. До зв'язанодисперсних систем відносяться також системи, у яких дисперсійне середовище характеризується дуже високою в'язкістю, внаслідок чого переміщення частинок дисперсної фази у її об'ємі уповільнене (іноді практично майже неможливе). Такими системами є дисперсні системи з твердим дисперсійним середовищем (тверді піни, мінерали і т. д.).

3. За розміром частинок дисперсної фази розрізняють **грубодисперсні (макрогетерогенні), мікродисперсні (мікрогетерогенні)** та **ультрамідисперсні (ультрамідрогетерогенні)** системи. У перших середній розмір частинок дисперсної фази перевищує 10^{-5} м ($a > 10$ мкм), у других може змінюватися в межах 10^{-5} – 10^{-7} м ($0,1$ мкм $< a < 10$ мкм), у третіх становить 10^{-7} – 10^{-9} м (1 нм $< a < 100$ нм). Таким чином, можна сказати, що **грубодисперсні** системи містять частинки міліметрового розміру, **мікродисперсні** системи – мікрометрового, а **ультрамідисперсні** системи – частки нанометрового розміру. Враховуючи це, **ультрамідисперсні** системи останнім часом часто називають **нанодисперсними** та розглядають їх не лише в межах колоїдної хімії, але й у межах нових дисциплін, що з'явилися в останні кілька десятиліть, – **нанохімії, нанофізики** тощо.

4. Дисперсність колоїдних часток (часток дисперсної фази) може виявлятися у **різній кількості напрямів**. Якщо частки дисперсної системи дисперсні у трьох напрямках (краплі, бульбашки, тверді частинки), то такі системи називають **тривимірnodисперсними** (дисперсність проявляється у всіх напрямках, вона ізотропна). До таких систем відносяться колоїдні розчини (золі), мікроемульсії, а також сферичні міцели колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР). Якщо частинки дисперсної фази в одному напрямку мають макророзміри (протяжні), а двох інших – дисперсні (нитки, волокна), то такі системи називають **двовимірnodисперсними** (дисперсність анізотропна і проявляється лише у двох напрямках). Прикладами таких систем є капіляри, пористі тіла, циліндричні міцели, нанотрубки. Якщо дисперсна фаза дисперсна тільки в одному напрямку, а в двох інших макророзмірна (плівки, мембрани), то такі системи є **одномірnodисперсними** (дисперсність анізотропна і проявляється тільки в одному напрямку). До цих систем відносяться плівки Ленгмюра – Блоджетт, тонкі рідкі (або тверді) плівки,

адсорбційні шари, а також пластинчасті міцели колоїдних поверхнево-активних речовин.

5. Залежно від агрегатного стану дисперсної фази та дисперсійного середовища виділяють дев'ять видів дисперсних систем, що позначаються у вигляді дробу, у якому в чисельнику вказується агрегатний стан дисперсної фази, а у знаменнику – дисперсійного середовища: ДФ/ДСр (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

Агрегатний стан		Позначення ДС	Приклади ДС
ДФ	ДСр		
Т	Т	Т/Т	Композити, мінерали, ситали, бетон
Р		Р/Т	Ґрунти
Г		Г/Т	Тверді піни, пористі каталізатори, адсобенти
Т	Р	Т/Р	Суспензії, золі, пасти, гелі, пульпи
Р		Р/Р	Емульсії
Г		Г/Р	Рідкі піни, газові емульсії
Т	Г	Т/Г	Пил, дим, порошки, тверді аерозолі
Р		Р/Г	Тумани, хмари, рідкі аерозолі
Г		Г/Г	Можуть утворюватись лише за значного тиску і в обмеженій кількості систем

1.4 Класифікація поверхневих явищ

Поверхнева енергія системи G_s залежить від величини міжфазного поверхневого натягу та внаслідок прагнення системи до мінімуму енергії може зменшуватися як внаслідок скорочення міжфазної поверхні ($\Delta s < 0$, $\sigma = \text{const}$), так і у зв'язку зі зниженням міжфазного поверхневого натягу ($\Delta \sigma < 0$, $s = \text{const}$).

Зменшення площі поверхні розділу фаз може відбуватися шляхом утворення сферичних крапель або гладкої поверхні рідини, укрупнення частинок ДФ у ході коагуляції, коалесценції, ізотермічної перегонки або через зміну розмірів бульбашок піни, а також у результаті переміщення однієї фази щодо іншої. Зниження поверхневого натягу спостерігається в ході таких поверхневих явищ, як адсорбція, адгезія, змочування, утворення на поверхні розділу фаз, утворення подвійного електричного шару, утворення нової поверхні розділу фаз і т. д.

Якщо розглянути повний диференціал енергії Гіббса системи:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (1.12)$$

то можна побачити, що поверхнева енергія системи ($dG_s = \sigma ds$) в ході протікання різних поверхневих явищ може перетворюватись на енергію Гіббса системи (dG), теплоту ($\delta Q = -SdT$), механічну (Vdp), хімічну ($\sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$) та електричну енергію (φdq). Наприклад, перетворення поверхневої енергії у теплоту спостерігається під час злиття крапель рідини в протяжну фазу (підвищення температури після дощу або снігопаду), перетворення поверхневої енергії на механічну (вироблення системою механічної роботи завдяки поверхневим силам), яке відбувається у ході таких поверхневих явищ, як змочування, розтікання, капілярне підняття (опускання) рідини і т. д.

ТЕМА 2 ТЕРМОДИНАМІКА ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

2.1 Поверхнева енергія. Поверхневий натяг

Будь-яка гетерогенна система складається з двох (або більше) фаз, розділених межею або поверхнею розділу фаз, яку називають також **міжфазною поверхнею** або, якщо одна з фаз є газом, **поверхневим шаром**. Молекули (атоми, іони) поверхневого шару рідких і твердих тіл мають надмірну енергію порівняно з молекулами (атомами, іонами), розташованими у об'ємі (всередині) фази внаслідок некомпенсованості молекулярних сил, що діють на молекули поверхневого шару. Поверхнева енергія G_S є частиною загальної енергії системи G :

$$G = G_V + G_S.$$

Якщо поверхня розділу фаз не є високорозвиненою, величина G_S мала порівняно з G_V і нею можна знехтувати:

$$G \approx G_V.$$

Властивості матеріалу (рідини або твердого тіла) визначаються переважно властивостями об'єму фази. У випадку високорозвиненої поверхні розділу фаз більша частина молекул (атомів, іонів) речовини знаходиться у поверхневому шарі і величина G_V мала порівняно з G_S :

$$G \approx G_S,$$

та властивості рідкої або твердої фази будуть визначатися переважно властивостями поверхневого шару.

Розглянемо міжфазну поверхню (поверхневий шар) «рідина – газ». Стан молекул речовини у поверхневому шарі і всередині (у об'ємі) фази різні. Молекула, що знаходиться в об'ємі рідини, оточена такими ж молекулами, тому результуюча молекулярних сил, які діють на неї, дорівнює 0. Для молекул поверхневого шару рівнодіюча молекулярних сил F не дорівнює 0 (рис. 2.1) і спрямована у бік рідини (загалом у бік тієї фази, з якою молекули поверхневого шару взаємодіють сильніше). Поверхневий шар внаслідок некомпенсованості

молекулярних сил має надмірну поверхневу енергію, мірою якої є поверхневий натяг.

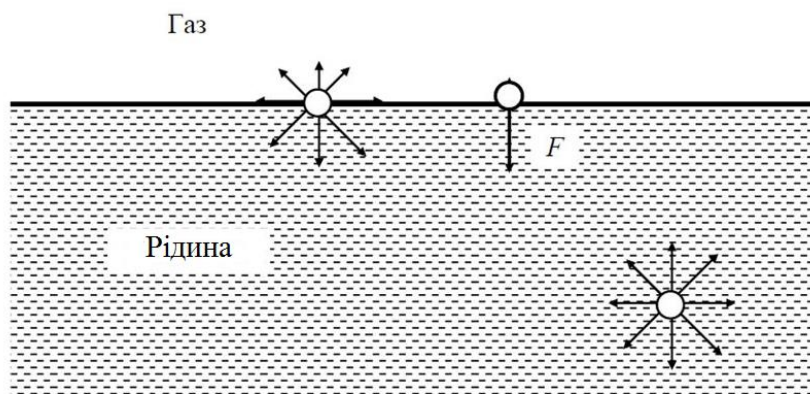


Рисунок 2.1 – Схема міжмолекулярних взаємодій в об’ємі рідини і на поверхні розділу фаз «рідина – газ»

Для індивідуальних рідин поверхневий натяг σ є питомою поверхневою енергією Гіббса, тобто енергією Гіббса, що припадає на одиницю площі поверхні за $p, T = \text{const}$:

$$\sigma = \frac{G_s}{s}, \quad (2.1)$$

де σ – поверхневий натяг, Дж/м²;

G_s – поверхнева енергія Гіббса, Дж;

s – площа поверхні розділу фаз, м².

Поверхнева енергія Гіббса чистої рідини за $p, T = \text{const}$ дорівнює:

$$G_s = s.$$

Якщо розглядати G_s як функцію поверхневого натягу σ та площі поверхневого шару s :

$$G_s = f(\sigma, s),$$

її повний диференціал можна записати у вигляді:

$$dG_s = \sigma ds + s d\sigma.$$

Якщо $\sigma = \text{const}$, то останнє рівняння матиме вигляд:

$$dG_s = \sigma ds. \quad (2.2)$$

З (2.2) слідує ще одне визначення σ :

$$\sigma = \frac{dG_s}{ds}, \quad (2.3)$$

або в загальному вигляді:

$$\sigma = \left(\frac{dG_s}{ds} \right)_{p, T, n_i}. \quad (2.4)$$

Як видно з (2.4), поверхневий натяг є нескінченно малою зміною поверхневої енергії Гіббса системи dG_s в результаті зміни площі поверхні розділу фаз на нескінченно малу величину ds за постійних тиску, температурі та кількостях молей всіх речовин у системі n_i . Оскільки в оборотних ізобарно-ізотермічних процесах спад енергії Гіббса дорівнює максимальній корисній роботі, тобто:

$$-dG_s = \delta A',$$

то елементарна робота зі створення нової поверхні ds дорівнює:

$$\delta A' = -\sigma ds,$$

де знак « \rightarrow » вказує на те, що робота здійснюється над системою. Тоді:

$$A' = -\sigma s. \quad (2.5)$$

З (2.5) випливає, що **поверхневий натяг** можна уявити як роботу, яка витрачається на утворення одиниці площі поверхні розділу фаз за $p, T = \text{const}$. **Поверхневий натяг** можна визначити також як силу, яка стягує гіпотетичну плівку на поверхні рідини та перешкоджає її розтіканню (рис. 2.2).

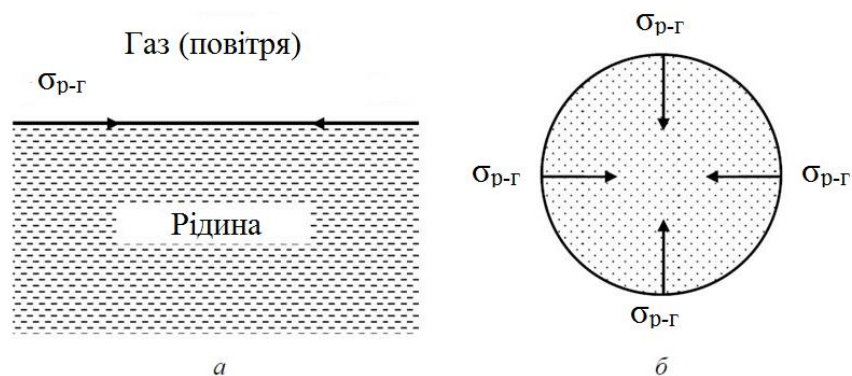


Рисунок 2.2 – Пояснення силового визначення поверхневого натягу на межі розділу фаз «рідина – газ»: *а* – вигляд збоку; *б* – вигляд зверху

Таким чином, поверхневий натяг σ_{p-g} – це сила F , яка спрямована тангенціально (по дотичній) поверхні розділу фаз і припадає на одиницю довжини периметра L , що обмежує цю поверхню:

$$\sigma = \frac{F}{L}. \quad (2.6)$$

За такого способу визначення розмірність поверхневого натягу $[\sigma] = \text{Н/м} = \text{Дж/м}^2$ ($1 \text{ Н} = 1 \text{ Дж/м}$).

Величина поверхневого натягу межі розділу фаз «рідина – газ» залежить від багатьох факторів.

Природа рідини. Чим більш інтенсивною є міжмолекулярна взаємодія в рідині, тим більшою є величина поверхневого натягу. Тому σ полярних рідин вищий, ніж неполярних (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Поверхневий натяг чистих рідин на межі розділу з повітрям за температури 293 К

Речовина	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	Речовина	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$
Гексан	18,5	Октан	21,8
Етанол	21,6	Етиленгліколь	46,7
Хлороформ	27,1	Гліцерин	66,0
Анілін	28,9	Вода	72,7

Температура. За підвищення температури поверхневий натяг чистих рідин знижується, оскільки залежність $\sigma = f(T)$ близька до лінійної (рис. 2.3), що

зумовлене зменшенням інтенсивності сил міжмолекулярної взаємодії. За критичної температури $T_{кр.}$ властивості рідини і газу, що знаходяться у рівновазі, стають однаковими і межа розділу фаз «рідина – газ» зникає, а поверхневий натяг дорівнює 0.

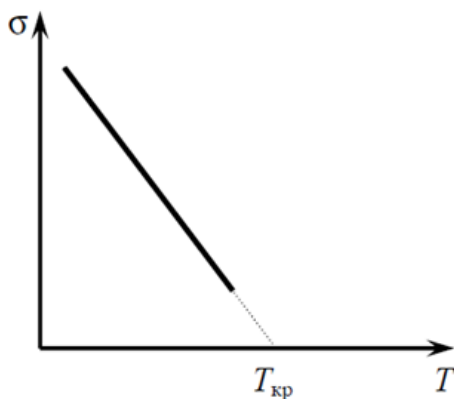


Рисунок 2.3 – Температурна залежність поверхневого натягу чистих рідин ($T_{кр.}$ – критична температура)

Природа розчиненої речовини. Під час додавання до рідини будь-якої речовини її поверхневий натяг може змінюватися залежно від природи розчиненої речовини та її концентрації у розчині. На поверхнях розділу фаз «рідина – газ» та «рідина – рідина» рівновага встановлюється достатньо швидко. Поверхні твердих тіл (поверхні розділу фаз «тверде тіло – газ», «тверде тіло – рідина») зазвичай нерівноважні, тому для них поняття поверхневого натягу практично не використовується. Іншими словами, у випадку рідин говорять як про поверхневу енергію, так і про поверхневий натяг (це не одне й те саме), а за опису твердих тіл – зазвичай тільки про поверхневу енергію.

2.2 Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів.

Рівняння Шишковського

Розглянемо дійсний двокомпонентний розчин, що складається з полярного розчинника (H_2O) та розчиненої речовини. Графічну залежність поверхневого натягу σ від концентрації розчиненої речовини c за $T = \text{const}$ називають **ізотермою поверхневого натягу**. Види ізотерм поверхневого натягу водних розчинів подані на рисунку 2.4.

Крива 1 характерна для водних розчинів неорганічних кислот, основ і солей, які у воді практично повністю дисоціюють на іони (HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, KOH , $NaCl$, $MgSO_4$ та ін.). Оскільки енергія взаємодії між молекулами води та

іонами набагато вища, ніж між молекулами води ($E_{\text{H}_2\text{O}-\text{іон}} > E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$), то іони цих сполук добре гідратовані. У результаті концентрація іонів в об'ємі $c_{\text{об.}}$ більша, ніж їхня концентрація у поверхневому шарі $c_{\text{пов.}}$. Для таких речовин $\sigma_{\text{речовини}} > \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, тому зі зростанням концентрації розчиненої речовини $\sigma_{\text{р-ну}}$ збільшується ($\frac{d\sigma}{dc} > 0$). Речовини, що підвищують поверхневий натяг розчинника, називаються **поверхнево-інактивними (ПІР)**.

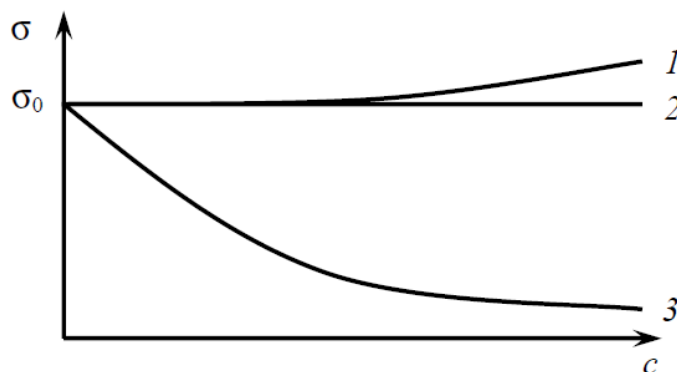


Рисунок 2.4 – Залежність $\sigma = f(c)$ для водних розчинів різних речовин (σ_0 – поверхневий натяг чистого розчинника H_2O):
1 – ПІР; 2 – ПНР; 3 – ПАР

Крива 2 характерна для розчинів речовин, молекули яких взаємодіють з молекулами води приблизно з такою ж інтенсивністю, як і молекули води одна з одною ($E_{\text{H}_2\text{O}-\text{іон}} \approx E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$). Молекули цих речовин рівномірно розподіляються між поверхневим шаром і об'ємом розчину ($\frac{d\sigma}{dc} \approx 0$). Прикладом таких речовин є цукри (наприклад, сахароза або глюкоза). Речовини, що не впливають на поверхневий натяг розчинника, називаються **поверхнево-неактивними (далі – ПНР)**.

Крива 3 характерна для органічних речовин, молекули яких мають дифільну будову, тобто складаються з полярної та неполярної частин. Полярними або гідрофільними групами молекул можуть бути групи, що мають доволі великий дипольний момент: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ і т. д. У ході розчинення таких речовин у воді неполярні частини молекул будуть виштовхуватись полярними молекулами розчинника (H_2O) на поверхню. Більшість дифільних молекул розчиненої речовини зосереджується на поверхні розділу фаз. Оскільки $\sigma_{\text{речовини}} < \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, то поверхневий натяг розчину зі

зростанням концентрації розчиненої речовини зменшується ($\frac{d\sigma}{dc} < 0$). Речовини,

що знижують поверхневий натяг розчинника, називаються **поверхнево-активними** (далі – ПАР). Прикладами таких речовин відносно води є спирти (етанол, пропанол, бутанол), органічні кислоти (оцтова, лимонна), аміни (анілін) та багато інших речовин.

Розглянемо докладніше ізотерму поверхневого натягу водного розчину ПАР (рис. 2.4, крива 3), яку можна умовно розбити на три області (рис. 2.5).

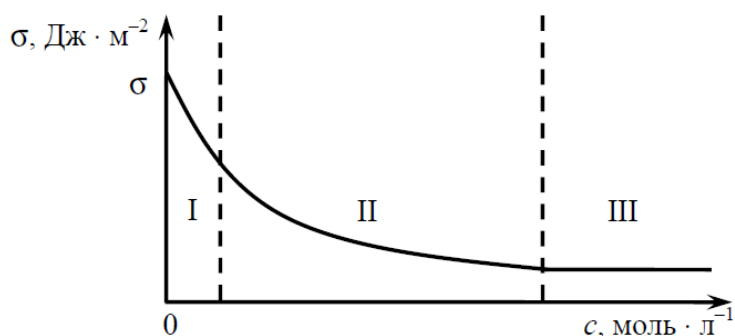


Рисунок 2.5 – Залежність $\sigma = f(c)$ водного розчину ПАР (σ_0 – поверхневий натяг H₂O)

Область I. За малих концентрацій ПАР практично всі його молекули знаходяться в поверхневому шарі і займають горизонтальне положення (рис. 2.6, а). У цьому випадку ми маємо лінійну залежність $\sigma = f(c)$:

$$\sigma = \sigma_0 - \text{const}c. \quad (2.7)$$

Область II. За середніх концентрацій ступінь заповнення поверхні молекулами ПАР збільшується (рис. 2.6, б), а залежність $\sigma = f(c)$ не є лінійною і описується **рівнянням Шишковського**:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac), \quad (2.8)$$

де B – постійна для одного гомологічного ряду ПАР, величина якої визначається природою полярної частини;

A – постійна, чисельне значення якої зростає зі збільшенням довжини ланцюга вуглеводневого радикалу.

Постійна B може бути розрахована за формулою:

$$B = \frac{RT}{S_0 N_A}, \quad (2.9)$$

де R – універсальна газова постійна, що дорівнює 8,314 Дж/(моль·К);

T – абсолютна температура, К;

S_0 – площа, яку займає молекула ПАР у поверхневому шарі, м²;

N_A – число Авогадро, що дорівнює $6,022 \times 10^{23}$ моль⁻¹.

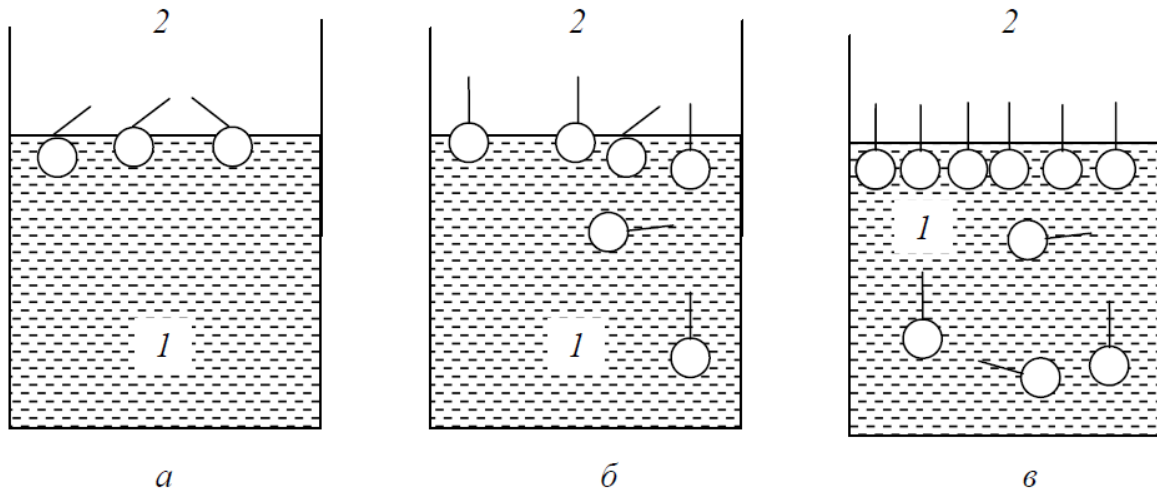


Рисунок 2.6 – Схема утворення поверхневого шару молекулами дифільної речовини на межі між полярною рідиною (1) і газом (2) для різних концентрацій ПАР: $c_a < c_b < c_v$

Область III. За значних концентрацій молекули ПАР займають всю межу розділу фаз, тому водний поверхневий шар замінюється вуглеводневим моношаром. Утворюється так званий «частокіл Ленгмюра» (рис. 2.6, в). У цій галузі поверхневий натяг розчину залежить від концентрації ПАР, тобто:

$$\sigma = \sigma_0 - \text{const.} \quad (2.10)$$

2.3 Поверхнева активність поверхнево-активних речовин.

Правило Траубе – Дюкло

Кількісною мірою здатності ПАР знижувати поверхневий натяг розчинника є **поверхнева активність g** :

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} . \quad (2.11)$$

Для оцінки впливу природи ПАР на здатність знижувати σ_0 і виключити вплив його концентрації, похідну $\frac{d\sigma}{dc}$ визначають за $c \rightarrow 0$ (рис. 2.7). Для графічного визначення поверхневої активності до ізотерми поверхневого натягу проводять дотичну (АК) у точці А за значення $c = 0$. Похідна $\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} = \operatorname{tg}\alpha$ (де α – кут нахилу дотичної до позитивного напрямку осі абсцис):

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} = -\operatorname{tg}\alpha = \operatorname{tg}\beta = \frac{m}{n} . \quad (2.12)$$

де m – чисельне значення величини відрізка АТ (Дж/м²);
 n – чисельне значення величини відрізка ОК (моль/л).

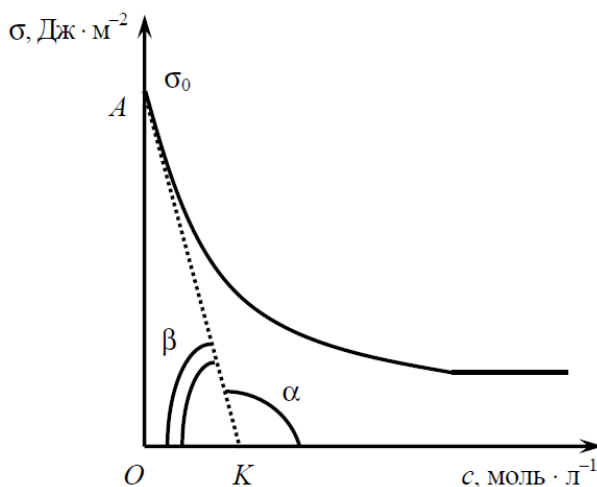


Рисунок 2.7 – Графічний метод визначення поверхневої активності ПАР

Поверхнева активність пов'язана з постійними рівняння Шишковського (2.8) співвідношенням:

$$g = AB . \quad (2.13)$$

Для розчинів ПАР у полярних розчинниках за кімнатної температури виконується **правило Дюкло – Траубе**: поверхнева активність ПАР одного

гомологічного ряду зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу на групу $-\text{CH}_2-$ зростає у 3,2 (3–3,5) рази.

Для двох сусідніх членів гомологічного ряду ПАР за $T = \text{const}$ маємо:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3,2, \quad (2.14)$$

де n – число CH_2 -груп у молекулі ПАР.

Якщо довжина вуглеводневих радикалів двох членів гомологічного ряду відрізняється на m груп $-\text{CH}_2-$, то замість (2.14) отримуємо співвідношення:

$$\frac{g_{n+m}}{g_n} = 3,2^m. \quad (2.15)$$

Експериментально встановлено, що для розчинів ПАР одного гомологічного ряду, що мають однакове значення поверхневого натягу, співвідношення концентрацій має бути таким:

$$\frac{c_n}{c_{n+m}} = 3,2^m. \quad (2.16)$$

Рівняння (2.14–2.16) справедливі для полярних розчинників за кімнатної температури. Для органічних (неполярних) розчинників спостерігається **обернене правило Дюкло – Траубе**: поверхнева активність знижується зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу.

2.4 Адгезія, аутогезія та когезія. Рівняння Дюпре

Під **адгезією** розуміють взаємодію між приведеними у контакт поверхнями двох конденсованих (рідких або твердих) фаз різної природи. Сили взаємодії між молекулами двох різних конденсованих фаз називають **силами адгезії**. Більш щільну з фаз, які беруть участь у адгезійному контакті, називають **субстратом**, менш щільну – **адгезивом** (**адгезив** – та речовина, яка наноситься на субстрат). Залежно від виду адгезиву розрізняють адгезію рідини, пружнов'язкопластичних мас, плівок і частинок.

Адгезію супроводжують явища аутогезії та когезії. **Аутогезія** становить зв'язок між однорідними конденсованими тілами за їхнього молекулярного

контакту (взаємодія частинок будь-якого матеріалу з поверхнею з того самого матеріалу); **аутогезія** є окремим випадком адгезії. За адгезії та аутогезії зберігається межа розділу між тілами. Під **когезією** розуміють взаємодію молекул усередині однієї конденсованої фази; когезія – це внутрішньофазове явище. Сили зчеплення між молекулами всередині конденсованої фази (рідини або твердого тіла) називають **силами когезії (атракції)**.

Кількісною характеристикою адгезійних та когезійних сил є робота адгезії та когезії відповідно. **Робота когезії** дорівнює енергії, яка витрачається на оборотний ізотермічний розрив тіла по перерізу, що дорівнює одиниці площі (рис. 2.8).

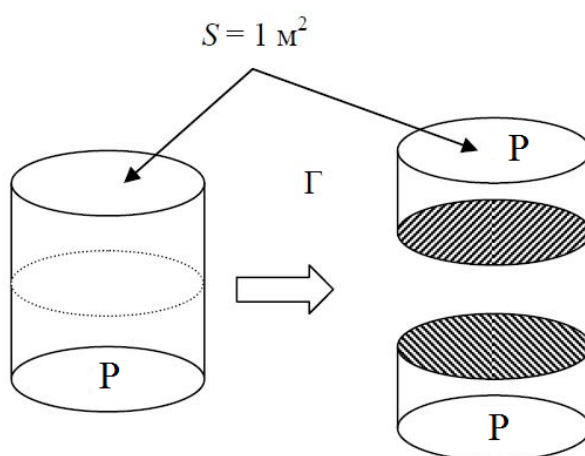


Рисунок 2.8 – До визначення роботи когезії

Оскільки під час цього утворюється поверхня, яка вдвічі перевищує розірвану, то робота когезії дорівнює подвоєному значенню поверхневого натягу розірваної конденсованої фази (рідини або твердого тіла) на межі з повітрям:

$$W_{\text{ког.}} = 2\sigma_{\text{р-г}}, W_{\text{ког.}} = 2\sigma_{\text{т-г}}, \text{ Дж/м}^2. \quad (2.17)$$

Робота когезії тим більша, чим вища полярність речовини і зменшується зі зростанням температури (для рідин – лінійно). **Повна робота когезії** $W_{\text{ког.}}^*$, що характеризує енергію, яка витрачається на розрив тіла за площею перерізу s , визнається за формулою:

$$W_{\text{ког.}}^* = W_{\text{ког.}} s, \text{ Дж.} \quad (2.18)$$

Для ідеального (бездефектного) твердого тіла (далі – ІТТ) робота когезії є **міцністю тіла на розрив** (оборотний) або **когезійною міцністю** $W_{к.м.}$. Когезійна міцність реальних (дефектних) твердих тіл (далі – РТТ) через наявність дефектів у їхній структурі в десятки та сотні разів менша роботи когезії:

$$W_{к.м.} = W_{ког.}^* (ІТТ); W_{к.м.} \ll W_{ког.}^* (РТТ), \text{ Дж.} \quad (2.19)$$

Робота адгезії дорівнює енергії, яка витрачається на оборотний ізотермічний розрив адгезійного контакту одиничної площі (рис. 2.9). Іншими словами, це робота, що витрачається на подолання сил взаємодії між молекулами двох різних конденсованих фаз, що спричиняє утворення двох нових поверхонь розділу фаз одиничної площі:

$$W_{адг.} = \sigma_{р-г.} + \sigma_{т-г.} - \sigma_{т-р.}, \text{ Дж/м}^2. \quad (2.20)$$

Рівняння (2.20) називають **рівнянням Дюпре**.

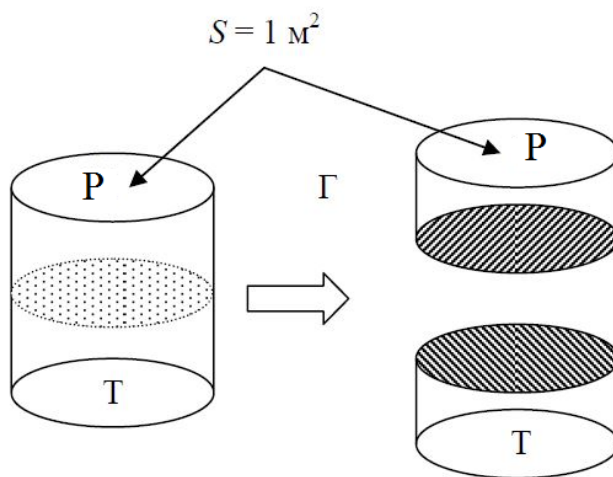


Рисунок 2.9 – До визначення роботи адгезії

Робота адгезії тим більша, чим вища полярність учасників адгезійного контакту та чим ближче вони за природою. Під час підвищення температури робота адгезії збільшується. **Повна робота адгезії** $W_{адг.}^*$, що характеризує енергію, яка витрачається на розрив адгезійного контакту площею s , розраховується за формулою:

$$W_{\text{адг.}}^* = W_{\text{адг.}} s, \text{ Дж.} \quad (2.21)$$

Від роботи адгезії варто відрізнити **адгезійну міцність** $W_{\text{а.м.}}$, тобто роботу, що витрачається на руйнування реальної адгезійної сполуки. У адгезійну міцність крім роботи розриву міжмолекулярних зв'язків $W_{\text{адг.}}^*$ входить робота, що витрачається на деформацію компонентів адгезійного контакту $W_{\text{деф.}}$:

$$W_{\text{а.м.}} = W_{\text{адг.}} + W_{\text{деф.}}, \text{ Дж.} \quad (2.22)$$

Для реальних адгезійних сполук робота деформації у декілька разів більша за роботу адгезії:

$$W_{\text{адг.}} < W_{\text{деф.}}$$

Оцінюючи адгезійну міцність контакту «адгезив – субстрат» необхідно брати до уваги природу адгезиву. У ході розрахунку повної роботи адгезії $W_{\text{адг.}}^*$ та адгезійної міцності $W_{\text{а.м.}}$ за формулами (2.21) і (2.22) часто замість площі реального адгезійного контакту s^* , визначити яку достатньо складно, використовують площу поверхні субстрату, яку нанесений адгезив s .



Рисунок 2.10 – Адгезія рідини, плівки та частинок: s^* – площа реального адгезійного контакту; s – площа поверхні субстрату, на яку нанесено адгезив

Як видно з рисунка 2.10, за адгезії рідини ці величини однакові ($s^* = s$); за адгезії твердих плівок площа адгезійного контакту менша площі субстрату ($s^* < s$), причому відмінність росте зі збільшенням товщини плівки. Якщо адгезив наноситься у вигляді частинок (порошки і т. д.), площа адгезійного контакту становить дуже малу частку від поверхні субстрату ($s^* \ll s$). Щоб збільшити величину s^* (і тим самим $W_{\text{а.м.}}$), на практиці на поверхню субстрату адгезив наносять у вигляді рідкої або пружно-в'язкопластичної маси, яка затвердіває і

перетворюється на тверду плівку по мірі випаровування розчинника (розріджувача).

2.5 Змочування та розтікання рідини. Закон Юнга. Правило Антонова

Змочування є адгезійною взаємодією двох конденсованих фаз у присутності третьої, найчастіше гаподібної, фази. Іншим способом змочування можна визначити як поверхневе явище, що полягає у взаємодії рідини з твердим тілом або іншою рідиною за наявності одночасного контакту трьох фаз, що не змішуються.

Основною кількісною характеристикою змочування є **кут змочування Θ** , який становить кут між дотичною, проведеною до поверхні рідини в точці дотику трьох фаз, і змоченою поверхнею (твердого або рідкого тіла).

Залежно від величини кута змочування розрізняють такі явища:

- 1) якщо $\Theta = 0^\circ$, відбувається повне змочування, яке називається **розтіканням**;
- 2) якщо $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, то має місце **змочування** (рис. 2.11, *a*);
- 3) якщо $\Theta = 90^\circ$, то говорять про **нейтральне змочування**;
- 4) якщо $90^\circ < \Theta < 180^\circ$, то спостерігається **обмежене змочування** або **незмочування** (рис. 2.11, *б*);
- 5) якщо $\Theta = 180^\circ$, то наявне **повне незмочування**.

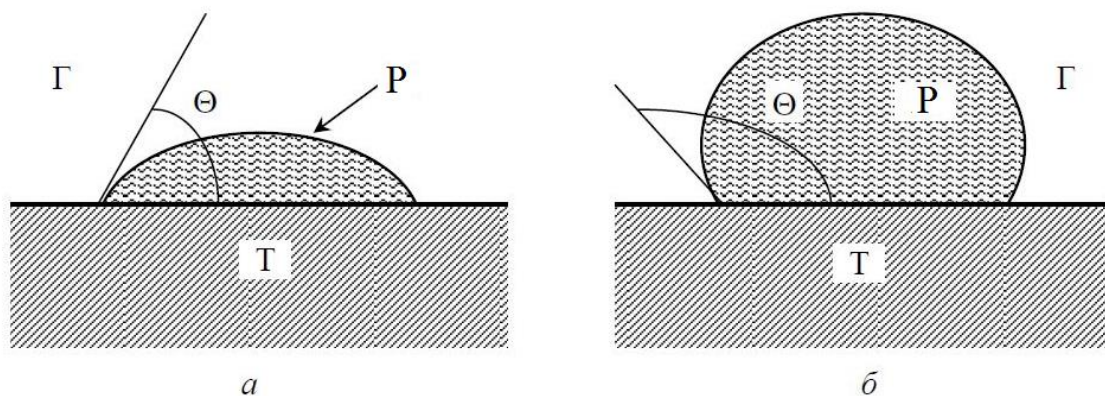


Рисунок 2.11 – Вигляд краплі рідини на поверхні твердого тіла:
a – рідина змочує тверде тіло; *б* – рідина не змочує тверде тіло

Виведемо співвідношення між значеннями поверхневого натягу на межах розділу контактуючих фаз і кутом змочування.

У точці *O* діють три сили – $\sigma_{T-\Gamma}$, σ_{T-P} , $\sigma_{P-\Gamma}$ (див. розподіл поверхневого натягу в підрозд. 2.1) (рис. 2.12):

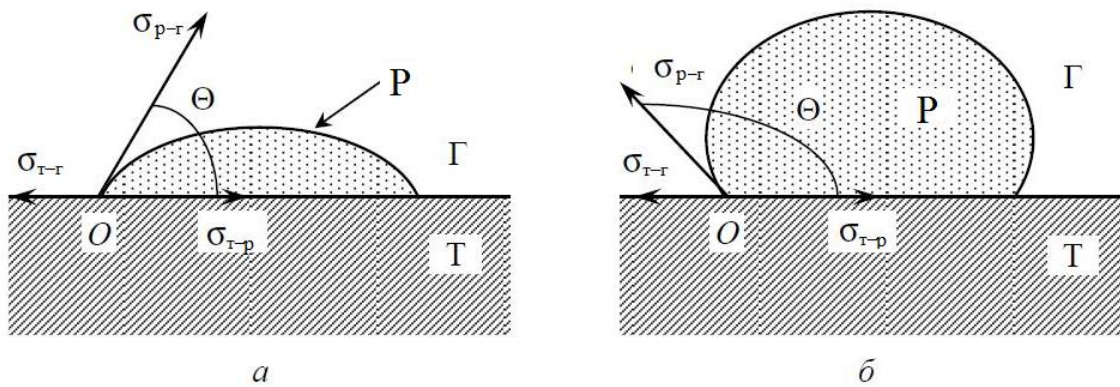


Рисунок 2.12 – До виводу рівняння Юнга: *a* – змочування; *б* – незмочування

σ_{p-g} – сила, спрямована по дотичній до поверхні розділу фаз «рідина – газ»;

σ_{t-p} – сила, спрямована паралельно поверхні розділу фаз «тверде тіло – рідина», що прагне скоротити площу контакту цих фаз і перешкоджає розтіканню краплі;

σ_{t-g} – сила, спрямована паралельно поверхні розділу фаз «тверде тіло – газ», що прагне розтягнути краплю по поверхні твердого тіла та збільшити площу контакту «тверде тіло – рідина».

У стані рівноваги між σ_{t-g} , σ_{t-p} , σ_{p-g} у випадку змочування або незмочування дотримуються співвідношення (2.23) або (2.24):

$$\sigma_{t-g} = \sigma_{t-p} + \sigma_{p-g} \cos \Theta; \quad (2.23)$$

$$\sigma_{t-g} + \sigma_{p-g} \cos(180 - \Theta) = \sigma_{t-p}. \quad (2.24)$$

Якщо виразити з (2.23) і (2.24) $\cos \Theta$, отримаємо:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{t-g} - \sigma_{t-p}}{\sigma_{p-g}}, \quad (2.25)$$

яке називають **рівнянням Юнга**.

З рівняння Юнга випливає, що характер змочування визначається співвідношенням між величинами σ_{t-g} і σ_{t-p} , а також величиною σ_{p-g} , а саме:

– якщо $\sigma_{t-g} > \sigma_{t-p}$, то $\cos \Theta > 0$ та $\Theta < 90^\circ$ і рідина змочує поверхню твердого тіла;

– якщо $\sigma_{т-г} = \sigma_{т-р}$, то $\cos\Theta = 0$ та $\Theta = 90^\circ$ і спостерігається нейтральне змочування;

– якщо $\sigma_{т-г} < \sigma_{т-р}$, то $\cos\Theta < 0$ та $\Theta > 90^\circ$ і рідина не змочує поверхню твердого тіла;

– чим менша величина $\sigma_{р-г}$, тим більша величина $\cos\Theta$ і тим краще рідина змочує поверхню твердого тіла.

Величина кута змочування залежить від природи контактуючих фаз і температури. За збільшення температури кут змочування зменшується, що визначається переважно температурною залежністю поверхневого натягу на межі розділу фаз «рідина – газ».

Природа контактуючих фаз впливає на величину складним чином. Згідно з наближеним правилом, краще змочує поверхню та рідина, яка за природою (полярністю) ближче до поверхні, що змочується, і має менший поверхневий натяг.

Всі поверхні можна умовно розбити на дві групи: **гідрофільні (олеофобні)**, які добре змочуються полярними (наприклад, водою) і не змочуються неполярними рідинами (наприклад, маслом або бензолом) та **олеофільні (гідрофобні)**, які добре змочуються неполярними (наприклад, маслом або бензолом) і не змочуються полярними рідинами (наприклад, водою). Гідрофільною є поверхня оксидів, гідроксидів, силікатів, карбонатів та багатьох інших мінералів. Ці матеріали добре змочуються водою. Олеофільною вважається поверхня багатьох пластмас (поліетилен, полістирол), а також сульфідів металів. Такі матеріали добре змочуються маслами та бензином.

Однозначно встановити природу поверхні (чи є ця поверхню гідрофільною або гідрофобною) можна, використовуючи явище **вибіркового змочування**. Для цього на досліджувану поверхню наносять одночасно полярну рідину (воду) та неполярну (олію) до формування контакту трьох фаз «вода – олія – тверде тіло» (В/О/Т) (рис. 2.13). Кут змочування Θ у цьому випадку визначають як кут між дотичною до поверхні полярної рідини (В), проведеної в точці контакту трьох фаз (В, О, Т), і поверхнею, змоченою полярною рідиною. Для гідрофільних поверхонь $\Theta < 90^\circ$ (рис. 2.13, а), для олеофільних – $> 90^\circ$ (рис. 2.13, б).

Для знаходження $W_{адг.}$ рівняння Дюпре у вигляді (2.20) не використовують, оскільки експериментальне визначення величин $\sigma_{т-г}$ та $\sigma_{т-р}$ ускладнене. Тому (2.20) перетворюють, використовуючи рівняння Юнга (2.25). Для цього формулу (2.20) подають у вигляді:

$$W_{адг.} = (\sigma_{т-г} - \sigma_{т-р}) + \sigma_{р-г},$$

і підставляють до неї вираз $(\sigma_{\tau-\tau} - \sigma_{\tau-p})$ з (2.25):

$$W_{\text{адг.}} = \sigma_{p-\tau}(1 + \cos\Theta). \quad (2.26)$$

Формулу (2.26) називають **рівнянням Дюпре – Юнга**. З цього рівняння випливає, що чим менший кут змочування Θ , тим меншою є робота адгезії однієї й тієї ж рідини щодо різних твердих поверхонь. Наприклад, кут змочування водою поверхні фторопласту становить 106° , $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 72 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ за 298 К. З рівняння (2.26) отримаємо роботу адгезії, що дорівнює $52,2 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ($\cos\Theta = -0,276$). Кут змочування водою кварцу становить 0° , а робота адгезії води до кварцу дорівнює $144 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ($\cos\Theta = 1$).

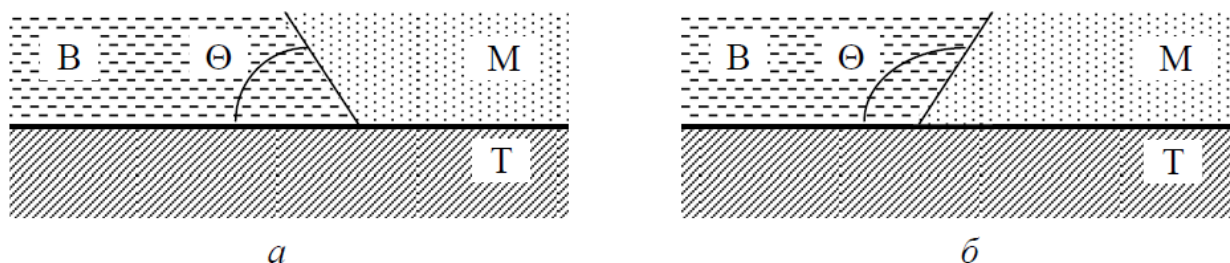


Рисунок 2.13 – Визначення природи поверхні за допомогою явища вибіркового змочування: *a* – гідрофільна поверхня; *б* – олеофільна поверхня; В – вода (полярна рідина); М – масло (неполярна рідина)

Підставивши в рівняння (2.26) формулу (2.17), отримаємо ще одну форму запису рівняння Дюпре – Юнга:

$$W_{\text{адг.}} = \frac{W_{\text{ког.}}}{2}(1 + \cos\Theta). \quad (2.27)$$

Проаналізуємо рівняння (2.27):

- 1) повне змочування (розтікання), $\Theta = 0^\circ$, $\cos\Theta = 1$ і $W_{\text{адг.}} = W_{\text{ког.}}$;
- 2) змочування, $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, $0 < \cos\Theta < 1$, $\frac{W_{\text{ког.}}}{2} < W_{\text{адг.}} < W_{\text{ког.}}$;
- 3) незмочування, $90^\circ < \Theta < 180^\circ$, $-1 < \cos\Theta < 0$, $W_{\text{адг.}} < \frac{W_{\text{ког.}}}{2}$.

Перевищення роботи адгезії над роботою когезії характеризується **коефіцієнтом розтікання за Гаркінсом**:

$$f = W_{\text{адг.}} - W_{\text{ког.}} = \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-р}} - \sigma_{\text{р-г}}, \text{ Дж/м}^2. \quad (2.28)$$

Якщо $f > 0$, то рідина розтікається по поверхні (твердій або рідкій), якщо $f < 0$, то розтікання відсутнє.

Здатність рідини розтікатися великою мірою залежить від її величини роботи когезії. Зі зростанням температури робота когезії зменшується, а робота адгезії, навпаки, збільшується, внаслідок чого величина коефіцієнта розтікання із підвищенням температури зростає; тоді рідина, яка не розтікається за кімнатної температури, за вищої температури починає розтікатися, тобто процес незмочування перетворюється на процес змочування.

Під час контакту двох рідин явище розтікання ($f > 0$) спостерігається тільки у випадку, якщо на поверхню полярної рідини наносять неполярну. У ході цього взаємодія між молекулами межуючих фаз буде більшою, ніж між молекулами всередині неполярної рідини ($W_{\text{адг.}} > W_{\text{ког.}}$). В іншому випадку будемо мати $W_{\text{ког.}} > W_{\text{адг.}}$ і $f < 0$. Якщо контактуючі рідини обмежено розчинні одна в одній, то з часом відбувається їхнє взаємне насичення, що призводить до зменшення різниці між поверхневими натягами фаз на межі з повітрям ($\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{р-г}}$) і, як наслідок, до погіршення розтікання однієї рідини по поверхні іншої. Основний внесок у зменшення величини коефіцієнта розтікання f вносить зниження поверхневого натягу рідини-субстрату завдяки утворенню на ній поверхні мономолекулярного шару нанесеної рідини.

У процесі розтікання однієї рідини P_1 по поверхні другої P_2 коефіцієнт розтікання за Гаркінсом визначається виразом:

$$f = \sigma_{\text{P}_2\text{-Г}} - \sigma_{\text{P}_1\text{-P}_2} - \sigma_{\text{P}_1\text{-Г}}. \quad (2.29)$$

У стані взаємного насичення рідин одна одною:

$$f = \sigma_{\text{P}_2\text{-Г}}^{\text{нас.}} - \sigma_{\text{P}_1\text{-P}_2}^{\text{нас.}} - \sigma_{\text{P}_1\text{-Г}}^{\text{нас.}}, \quad (2.30)$$

під час цього $f = 0$ (розтікання припиняється), тому рівняння (2.30) набуває вигляду:

$$0 = \sigma_{\text{P}_2\text{-Г}}^{\text{нас.}} - \sigma_{\text{P}_1\text{-P}_2}^{\text{нас.}} - \sigma_{\text{P}_1\text{-Г}}^{\text{нас.}}, \quad (2.31)$$

З рівняння (2.31) можна отримати співвідношення, яке називається **правилом Антонова**. Згідно з правилом Антонова, поверхневий натяг на межі двох взаємно насичених рідин приблизно дорівнює різниці між поверхневими натягами цих рідин на межі з газом:

$$\sigma_{P_1-P_2}^{\text{нас.}} = \sigma_{P_2-\Gamma}^{\text{нас.}} - \sigma_{P_1-\Gamma}^{\text{нас.}}, \quad (2.32)$$

У виразі (2.32) $\sigma_{P_2-\Gamma}^{\text{нас.}}$ – поверхневий натяг більше полярної рідини.

Розтікання рідини з меншим поверхневим натягом по поверхні рідини з більшим поверхневим натягом є одним із проявів **ефекту Марангоні**, під яким розуміють рух (течіння) в поверхневих шарах, що викликає градієнт поверхневого натягу. Іншими словами, ефект Марангоні полягає у переносі речовини з об'єму рідкої фази, який стимулюється $\text{grad}\sigma$. Ефект Марангоні відіграє істотну роль у процесах масопереносу (екстракція, адсорбція та ін). Він проявляється у зміні коефіцієнта масопередачі завдяки виникненню міжфазної конвекції та у зміні поверхні фазового контакту (за малої товщини однієї з фаз). Зокрема, ефект Марангоні впливає на стійкість плівок.

У загальному випадку розрізняють **контактне змочування** (трифазне явище) та **імерсійне змочування**, яке спостерігається під час занурення твердого тіла у рідину (двофазне явище). Імерсійне змочування зазвичай реалізується у ході змочування порошків та дрібних частинок. Основною кількісною характеристикою імерсійного змочування є теплота змочування; змочування є екзотермічним процесом ($\Delta H < 0$), оскільки в цьому випадку межа розділу фаз «тверде тіло – газ» повністю заміщується межею розділу фаз «тверде тіло – рідина», а $\sigma_{T-\Gamma} > \sigma_{T-P}$.

2.6 Змочування реальних твердих тіл. Модифікація властивостей поверхонь за допомогою поверхнево-активних речовин

Під час змочування реальних твердих тіл необхідно враховувати неминучу шорсткість поверхні цих тіл. Шорсткість характеризує мікрорельєф поверхні твердого тіла, тобто наявність западин, виступів та інших дефектів на цій поверхні. Кількісно шорсткість характеризують за допомогою **коефіцієнта шорсткості $K_{ш}$** , який є відношенням фактичної площі поверхні (з урахуванням площі виступів, западин і т. д.) $s_{ф.}$ до площі проєкції поверхні на горизонтальну площину s (геометричної площі):

$$K_{\text{ш}} = \frac{S_{\text{ф.}}}{S}. \quad (2.33)$$

Величина коефіцієнта шорсткості завжди більша одиниці. Поверхня металів навіть після шліфування характеризується величиною $K_{\text{ш}} = 1,005\text{--}1,010$.

Величини кутів змочування рідиною гладкої Θ і шорсткуватої поверхні $\Theta_{\text{ш}}$ зв'язані рівнянням Венцеля – Дерягіна:

$$K_{\text{ш}} = \frac{\cos \Theta_{\text{ш}}}{\cos \Theta}. \quad (2.34)$$

Оскільки $K_{\text{ш}} > 1$, то $|\cos \Theta_{\text{ш}}| > |\cos \Theta|$. Під час змочування ($\Theta < 90^\circ$, $\cos \Theta > 0$) $\cos \Theta_{\text{ш}} > \cos \Theta$, $\Theta_{\text{ш}} < \Theta$, тому шорсткість збільшує змочуваність; під час незмочування ($\Theta > 90^\circ$, $\cos \Theta < 0$), $\cos \Theta_{\text{ш}} < \cos \Theta$, $\Theta_{\text{ш}} > \Theta$, тому шорсткість посилює незмочуваність. Інакше висловлюючись, зі збільшенням ступеня розвиненості поверхні, що змочується, відбувається посилення процесів змочування або незмочування рідиною цієї поверхні.

На практиці часто виникає проблема, пов'язана зі зміною природи поверхні матеріалу без зміни властивостей об'єму цього матеріалу. Інакше кажучи, іноді існує необхідність зробити поверхню полярного матеріалу (кераміки, деревини і т. д.) **гідрофільною** (такою, що змочується водою) або **гідрофобною** (такою, що не змочується водою). І навпаки, іноді потрібно, щоб поверхню неполярного матеріалу (поліетилен, полістирол і т. д.), яка є **олеофільною** (такою, що змочується маслом) зробити **олеофобною** (такою, що не змочується маслом). У першому випадку говорять про **гідрофобізацію (олеофілізацію)**, а в другому – про **гідрофілізацію (олеофобізацію)** поверхні. Більш загальним терміном є **ліофілізація (ліофобізація) поверхні**, тобто наближення поверхні за властивостями до якогось розчинника: про гідрофілізацію говорять, якщо розчинник (рідина) є полярним, а про олеофілізацію – якщо розчинник (рідина) неполярний.

Існує два основних способи зміни природи поверхні матеріалу – адгезійна або адсорбційна ліофілізація (ліофобізація). За **адгезійної ліофілізації (ліофобізації)** на поверхню матеріалу наносять шар адгезиву, який утворює міцний адгезійний контакт із поверхнею матеріалу, але має інші поверхневі характеристики (рис. 2.14). Прикладами адгезійної гідрофобізації можуть слугувати фарбування деревини масляними або емалевими (алкідними) фарбами, а також вороніння сталі.

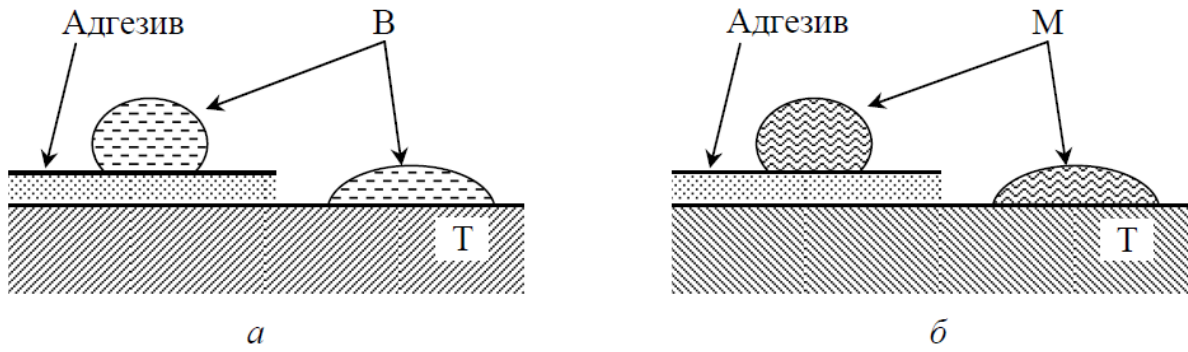


Рисунок 2.14 – Адгезійна гідрофобізація (а) та гідрофілізація (б) поверхні:
В (вода) – полярна рідина; М (масло) – неполярна рідина

За **адсорбційної ліофілізації (ліофобізації)** на поверхню матеріалу тим чи іншим способом наносять ПАР, яка утворює на поверхні цього матеріалу мономолекулярний шар. Молекули ПАР у певний спосіб орієнтуються на твердій поверхні, тому результатом адсорбції ПАР є зміна природи поверхні (гідрофільна поверхня стає гідрофобною, і навпаки) (рис. 2.15). Прикладом адсорбційної гідрофобізації є обробка тканин для надання їм водовідштовхувальних властивостей (брезент, тканини для одягу тощо).

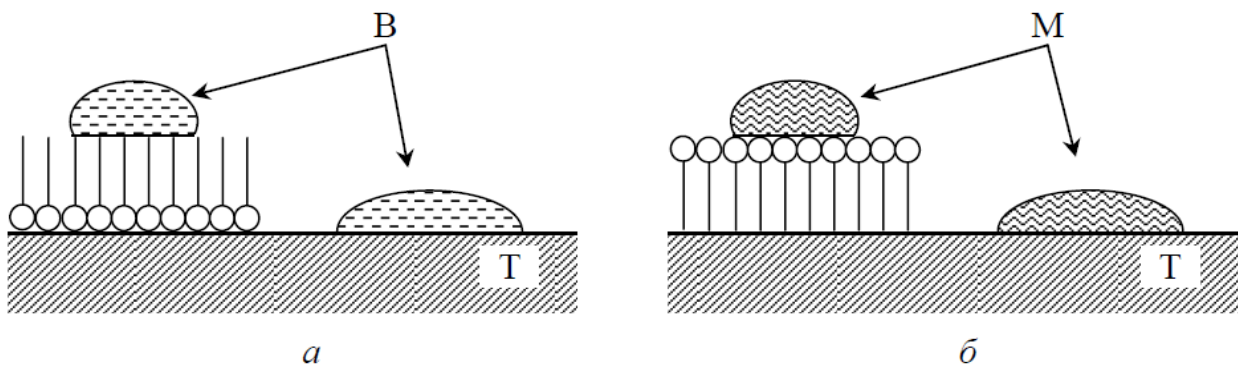


Рисунок 2.15 – Адсорбційна гідрофобізація (а) та гідрофілізація (б) поверхні:
В (вода) – полярна рідина; М (масло) – неполярна рідина; о — ПАР

Кожен із способів має свої переваги та недоліки. Адсорбційна ліофілізація (ліофобізація) потребує менших витрат модифікатора поверхні, ніж адгезійна: товщина мономолекулярного шару ПАР не перевищує декілька десятків ангстрем ($d < 10^{-9}$ м), а товщина адгезійного покриття змінюється від часток мікрметра до міліметрів ($d = 10^{-4}$ – 10^{-3} м). З іншого боку, міцність контакту «адгезив – субстрат» зазвичай значно вища, ніж енергія зв'язку молекул ПАР з поверхнею, внаслідок чого нанесене адгезійним способом покриття зазвичай більш стійке та довговічне.

ТЕМА 3 КАПЛЯРНІ ЯВИЩА

3.1 Кривизна міжфазної поверхні. Надлишковий тиск. Рівняння Лапласа

Поверхня розділу фаз на практиці часто буває не пласкою, а викривленою. Розглянемо вплив кривизни поверхні, що розділяє дві рідини, які не змішуються, на величину їхнього внутрішнього тиску. Нехай спочатку пласка поверхня викривляється і об'єм однієї фази збільшується ($dV_1 > 0$), а другої – зменшується ($dV_2 < 0$), причому, якщо об'єм всієї системи незмінний ($V = \text{const}$), то $dV_1 = -dV_2$. Якщо процес протікає за постійної температури і не супроводжується зміною кількості молей компонентів системи, то вираз для повного диференціалу енергії Гельмгольца системи має вигляд:

$$dF = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sigma dS. \quad (3.1)$$

де p_1, p_2 – внутрішні тиски у фазах 1 та 2 відповідно;

σ – поверхневий натяг;

dS – зміна площі поверхні розділу фаз.

У стані рівноваги $dF = 0$, тому з попереднього рівняння можна отримати **рівняння Лапласа**:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \sigma \frac{dS}{dV}, \quad (3.2)$$

яке характеризує надлишок тиску з боку випуклої поверхні. Параметр $\frac{dS}{dV}$ у цьому рівнянні називають **кривизною поверхні**, причому вважається, що поверхня має позитивну кривизну ($\frac{dS}{dV} > 0$), якщо вона випукла (центр кривизни знаходиться під поверхнею), і негативну кривизну ($\frac{dS}{dV} < 0$), якщо вона увігнута (центр кривизни розташований над поверхнею).

Якщо викривлена поверхня має сферичну форму, то параметр $\frac{dS}{dV}$ для такої поверхні набуває значення $\frac{2}{r}$, де r – **радіус кривизни поверхні**.

Рівняння Лапласа для такої поверхні має вигляд:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r}, \quad (3.3)$$

де знак «+» записаний для випуклої, а знак «-» – для увігнутої поверхні.

Надлишковий (додатковий) тиск Δp завжди направлений до центра кривизни поверхні. Як видно із закону Лапласа, вплив кривизни поверхні на надлишковий тиск тим більший, чим сильніший поверхневий натяг на межі розділу фаз. Якщо тиск в одній з контактуючих фаз можна підтримати постійним (наприклад, атмосферний тиск у повітряній фазі), то різниця тисків Δp буде характеризувати зміну тиску в конденсованій фазі, поверхня якої має кривизну з радіусом кривизни r , порівняно з тиском у такій же фазі, поверхня якої має плоску форму (рівна поверхня, радіус кривизни $r = \infty$):

$$\Delta p = p_r - p_\infty = \pm \frac{2\sigma}{r}.$$

Таким чином, тиск під випуклою поверхнею більший, а під увігнутою – менший, ніж під плоскою, причому різниця тисків буде тим більша, чим сильніша кривизна поверхні (позитивна чи негативна).

За допомогою закону Лапласа легко пояснити, чому маленькі краплі рідини (води) випаровуються значно швидше великих (за постійного зовнішнього тиску і, отже, постійного парціального тиску водяної пари в атмосфері). Оскільки викривлення поверхні рідини найбільш сильно виражено у вузьких протяжних судинах, які називаються **капілярами**, воно (викривлення поверхні) зумовлює перебіг різних **капілярних явищ**, до яких відносяться капілярне підняття (або опускання) рідини, капілярна конденсація та низка інших явищ.

3.2 Капілярні явища. Капілярний тиск. Рівняння Жюрена

Капілярні явища – це поверхневі явища, які відбуваються на межі розділу трьох фаз: твердої, рідкої та газоподібної. Вони спостерігаються у вузьких судинах (капілярах, капілярно-пористих тілах), які містять рідину і у яких відстань між стінками дуже мала. Поводження рідини в капілярі залежить від природи рідини та матеріалу капіляра, тобто від величини кута змочування. Згідно з рівнянням Юнга, величина кута змочування визначається співвідношенням величин σ_{T-T} і σ_{T-P} . Якщо $\sigma_{T-T} > \sigma_{T-P}$, то $\Theta < 90^\circ$, рідина P_1

змочує стінки капіляра і утворюється увігнута поверхня (поверхня з негативною кривизною). Рідина в капілярі піднімається на висоту h_1 (рис. 3.1, *a*). Якщо $\sigma_{т-г} < \sigma_{т-р}$, то $\Theta > 90^\circ$, рідина P_2 не змочує стінки капіляра. Утворюється випукла поверхня (поверхня з позитивною кривизною). Рідина у капілярі опускається на висоту h_2 (рис. 3.1, *б*).

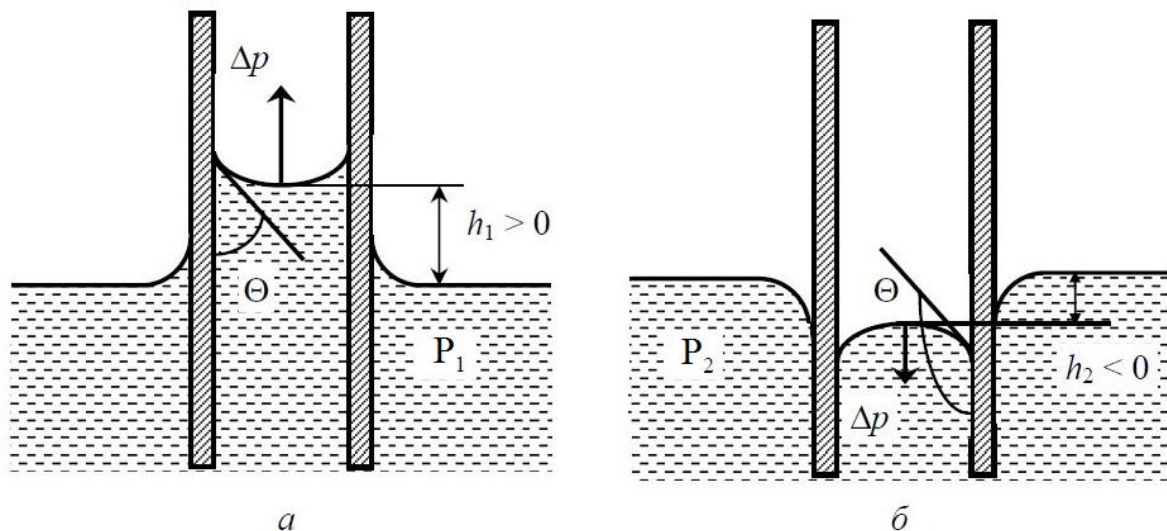


Рисунок 3.1 – Зміна рівня рідини у капілярі у разі змочування (*a*) та незмочування (*б*) стінок капіляра рідиною

Викривлення поверхні рідини в капілярі викликає зміну сил міжмолекулярної взаємодії у поверхневому шарі і, як наслідок, зміну величини рівнодіючої молекулярної сили. Під час цього відбувається зміна внутрішнього тиску рідини на величину Δp , яка називається **капілярним тиском** і розраховується за рівнянням Лапласа:

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{р-г}}{r}, \quad (3.4)$$

де r – радіус кривизни сферичної поверхні рідини.

Якщо рідина змочує стінки капіляра, її внутрішній тиск під увігнутою поверхнею зменшується на величину Δp порівняно з тиском під плоскою поверхнею. Якщо рідина не змочує стінки капіляра, то її внутрішній тиск збільшується на величину Δp . Тому Δp завжди спрямований до центра кривизни рідини.

Отримаємо формулу, яка встановлює взаємозв'язок між висотою підняття рідини в капілярі h , поверхневим натягом рідини $\sigma_{р-г}$, кутом змочування Θ та

радіусом капіляра R . Для цього уявимо меніск рідини в капілярі у збільшеному вигляді у разі змочування (рис. 3.2).

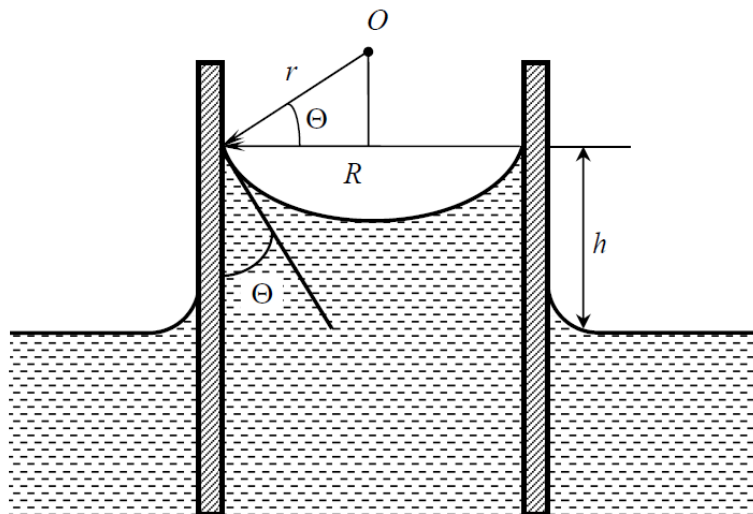


Рисунок 3.2 – До виводу співвідношення між кривизною поверхні рідини в капілярі r і радіусом цього капіляра R

Під дією капілярного тиску, що виник, рідина в капілярі буде підніматися до тих пір, поки капілярний тиск не стане однаковим із гідростатичном тиском стовпа рідини висотою h :

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{\text{p-r}}}{r} = (\rho - \rho_0)gh, \quad (3.5)$$

де r – радіус кривизни поверхні рідини в капілярі;

ρ – густина рідини;

ρ_0 – густина газової фази (повітря);

g – прискорення вільного падіння.

Оскільки експериментально виміряти r достатньо важко, можна виразити його через кут змочування Θ та радіус капіляра R . З рисунка 3.2 видно, що

$r = \frac{R}{\cos \Theta}$. Тоді висоту підняття рідини в капілярі можна розрахувати за

рівнянням Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma_{\text{p-r}} \cos \Theta}{R(\rho - \rho_0)g}. \quad (3.6)$$

За відсутності змочування ($\Theta > 90^\circ$, $\cos\Theta < 0$) рівень рідини у капілярі опускається на величину h_2 . За повного змочування $\Theta = 0^\circ$, $\cos\Theta = 1$, у цьому випадку радіус кривизни дорівнює радіусу капіляра. Чим менший радіус капіляра, тим більша висота підняття рідини у ньому. Наприклад, у скляних капілярах з $R = 1$ мм вода піднімається на висоту $h = 1,5$ см, якщо $R = 1$ мкм, то $h = 15$ м, якщо $R = 1$ нм, $h = 15$ км.

Оскільки $\rho \gg \rho_0$, величиною ρ_0 у рівнянні (3.6) часто нехтують і на практиці рівняння Жюрена використовують у вигляді:

$$h = \frac{2\sigma_{p-r} \cos\Theta}{R\rho g}. \quad (3.7)$$

Величина кута змочування скляного капіляра багатьма рідинами, що змочують його, достатньо мала ($\Theta < 10^\circ$), тоді у наближених розрахунках рівняння Жюрена виглядає так:

$$h \approx \frac{2\sigma_{p-r}}{R\rho g}. \quad (3.8)$$

Відносна похибка, обумовлена прирівнюванням кута змочування до нуля, у цих випадках зазвичай невелика і не перевищує 1,5 %. Капілярним підняттям рідин обумовлена низка відомих явищ і процесів: просочування паперу, тканин; надходження води та поживних речовин вгору по стеблах рослин та стовбурах дерев.

Капілярні явища виявляються на межі розділу трьох фаз «газ (рідина) – рідина – тверде тіло» (Г(Р)/Р/Т), тобто для їхнього виникнення необхідна наявність меніска рідини. Цими явищами пояснюється формованість річкового піску після його змочування, комкування порошоків під час сушіння і т. д.

Гідрофобізація поверхні твердого тіла спричиняє зворотний результат. Велике практичне значення має капілярна постійна рідини a , яка характеризує той розмір (радіус) капіляра, за якого ($R < a$) стають суттєвими капілярні явища:

$$a = \sqrt{hR} = \sqrt{\frac{2\sigma_{p-r} \cos\Theta}{\rho g}}. \quad (3.9)$$

Наприклад, для води за $T = 293 \text{ K}$ у скляній ємності величина a становить $\sim 3,8 \text{ мм}$, тобто до капілярів відносяться скляні трубки, внутрішній радіус яких менше цієї величини (якщо внутрішній радіус трубки більший капілярної постійної рідини, то капілярними явищами для цієї рідини у такій трубці на практиці можна знехтувати).

Цікаво відзначити особливість, характерну для мильних бульбашок: якщо з'єднати бульбашки різного розміру трубкою, то повітря з меншої бульбашки буде переходити у більшу доти, поки на місці меншої бульбашки не утвориться кривизна, яка дорівнює кривизні більшої бульбашки.

3.3 Залежність тиску насиченої пари від кривизни поверхні рідини. Рівняння Томсона (Кельвіна)

У ході викривлення поверхні рідини відбувається зміна не тільки внутрішнього тиску рідини, а й тиску насиченої пари над рідиною. Таким чином, тиск насиченої пари над поверхнею рідини залежить від кривизни цієї поверхні. Викривлення поверхні рідини відбувається у вузьких судинах (капілярах) або поза ними – внаслідок зменшення розміру крапель рідини (збільшення ступеня їхньої дисперсності). Приріст енергії Гіббса системи внаслідок зміни її дисперсності можна виразити рівнянням:

$$dG_d = -sdT + Vdp.$$

Для індивідуальної речовини $V = V_M$ (V_M – молярний об'єм) і за $T = \text{const}$ отримаємо:

$$dG_d = V_M dp, \Delta G_d = V_M \Delta p.$$

Зміну тиску Δp можна виразити з рівняння Лапласа, яке для сферичної поверхні має вигляд:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma_{p-r}}{r}.$$

Підставивши це рівняння у попереднє, отримаємо:

$$\Delta G_{\text{д}} = \pm \frac{2\sigma V_{\text{М}}}{r}, \quad (3.10)$$

де знак «+» відноситься до випуклої, а знак «-» – до увігнутої поверхні.

Якщо розглядати перехід речовини з конденсованої (рідкої або твердої) фази у газоподібну, зміну енергії Гіббса в ході процесу можна виразити через тиск насиченої пари, прийнявши її за ідеальну. Тоді зміна енергії Гіббса, пов'язана із зміною дисперсності (розміру частинок конденсованої фази), виражається формулою:

$$\Delta G_{\text{д}} = RT \ln \frac{p_r}{p_{\infty}}, \quad (3.11)$$

де p_r , p_{∞} – тиск насиченої пари над викривленою (r – радіус кривизни) та пласкою поверхнею відповідно.

Ліві частини рівнянь (3.10) та (3.11) дорівнюють одна одній, тому можна прирівняти і праві частини та отримати **рівняння Томсона (Кельвіна)**:

$$\ln \frac{p_r}{p_{\infty}} = \pm \frac{2\sigma V_{\text{М}}}{RT r}, \quad (3.12)$$

у якому знак «+» відноситься до випуклої, а знак «-» – до увігнутої поверхні конденсованої фази.

З рівняння Томсона (Кельвіна) випливає, що за позитивної кривизни (сферичні краплі) тиск насиченої пари над викривленою поверхнею краплі тим вищий, ніж більша кривизна поверхні краплі (тобто чим менший її радіус). За негативної кривизни (поверхня рідини у капілярах, стінки яких змочуються цією рідиною) спостерігається зворотна залежність – тиск насиченої пари над викривленою поверхнею знижується за збільшення кривизни поверхні (тобто за зменшення радіусу кривизни поверхні). Рівняння Томсона (Кельвіна) дозволяє пояснити механізм таких явищ, як ізотермічна перегонка та капілярна конденсація. Сутність **ізотермічної перегонки** полягає в тому, що полідисперсний аерозоль типу «рідина – газ» з часом перетворюється на монодисперсний; під час цього маленькі краплі рідини випаровуються, а великі ростуть (досягаючи зрештою однакового розміру). Інтенсивне випаровування маленьких крапель рідини (поверхня яких характеризується максимальною кривизною) обумовлено тим, що насичений тиск пари над їхньою поверхнею значно більший, ніж над поверхнею великих крапель (що мають меншу кривизну). Під **капілярною конденсацією** розуміють конденсацію парів

адсорбату в порах (капілярах) адсорбенту за тиску пари адсорбату, який значно менший за тиск насиченої пари адсорбата (за цієї температури). Відбувається це, знову ж таки, внаслідок того, що тиск насиченої пари над увігнутою поверхнею рідини (у капілярі) значно менший тиску насиченої пари над плоскою поверхнею.

Рівняння Томсона (Кельвіна) було виведено для опису процесів, що протікають над викривленою поверхнею розділу фаз «рідина – газ», проте може застосовуватися також для поверхонь розділу фаз «тверде тіло – газ» та «тверде тіло – рідина». Експериментально знайдено, що розчинність твердих тіл у рідинах також залежить від розміру частинок твердої фази (від ступеня дисперсності цієї фази):

$$\ln \frac{c_D}{c_\infty} = \pm \frac{4\sigma V_M}{RTd}, \quad (3.13)$$

де c_D , c_∞ – розчинність дисперсних частинок та макрочасток (поверхню яких можна вважати плоскою) відповідно;

d – середній діаметр частинок;

σ – поверхневий натяг;

V_M – молярний об'єм твердої фази; знак «+» відноситься до випуклої, а знак «-» – до увігнутої поверхні конденсованої фази.

Таким чином, якщо у розчинник вносити частки твердої фази достатньо малого розміру (нанорозмірні частинки), то може утворитися пересичений розчин, який термодинамічно буде нестійкий (порівняно з рівноважним насиченим за такої температури розчином), однак через кінетичні ускладнення у ході кристалізації здатний існувати достатньо тривалий час.

Якщо з насиченим розчином контактують частинки твердої фази неправильної форми, то відповідно до (3.13) ділянки з позитивною кривизною (випуклості, виступи, нарости) будуть розчинятися ($c_D^+ > c_\infty$), а з негативною (впадини, увігнутості), нарощуватися ($c_D^- < c_\infty$). Тому за тривалого контакту з насиченим розчином тверді частинки набувають правильної форми, яка відповідає рівноважному стану. Для отримання якісних монокристалів їх завжди витримують у маточному розчині або розплаві; кристали набувають правильної форми та широко застосовуються і у ювелірній сфері.

Пояснити вплив кривизни поверхні на розчинність твердих тіл (а також на тиск пари над викривленою поверхнею) можна так. Молекули (атоми, іони), розташовані на випуклій поверхні, відчувають тяжіння з боку меншого числа

молекул (атомів, іонів), ніж молекули, що знаходяться на плоскій поверхні; на увігнутій поверхні спостерігається зворотна ситуація. Тому молекулам з випуклою поверхнею конденсованої (твердої або рідкої) фази в контакту з нею рідину або пару перейти легше, а з увігнутою поверхнею – важче, ніж молекулам, розташованим на плоскій поверхні.

Ступінь дисперсності може впливати і на стан хімічної рівноваги:

$$\Delta G_{\text{д}}^0 = -RT \ln \frac{K_{\text{Д}}}{K}, \quad (3.14)$$

де $\Delta G_{\text{д}}^0$ – збільшення хімічної спорідненості, обумовлене дисперсністю;

$K_{\text{Д}}$, K – константи рівноваги гетерогенної хімічної реакції за участю нано- та макрочасток відповідно.

Зі збільшенням дисперсності (зменшенням розміру частинок) різко зростає реакційна здатність речовин. Наприклад, золото з хлоридною кислотою не взаємодіє, а колоїдне золото розчиняється у ній. Грубодисперсна сірка погано взаємодіє з солями срібла, а колоїдна витісняє з них аніони, утворюючи аргентум сульфід. Дисперсність речовини впливає також на температуру її плавлення або кипіння, що використовується під час отримання спеціального скла, кераміки, у порошковій металургії. Температура плавлення (кипіння) дисперсної речовини $T_{\text{д}}$ пов'язана з ефективним радіусом частинок r :

$$T_{\text{д}} = T_{\infty} - \frac{2\sigma V_{\text{М}}}{r\Delta H_{\text{ф.п}}}, \quad (3.15)$$

де T_{∞} – температура плавлення (кипіння) недиспергованої речовини;

σ – поверхневий натяг;

$V_{\text{М}}$ – молярний об'єм;

$\Delta H_{\text{ф.п}}$ – теплота плавлення (випаровування) речовини.

Як видно з формули (3.15), зі зменшенням температури плавлення та кипіння речовини знижуються ($\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$), причому дуже сильно. Наприклад, температура плавлення недиспергованого (масивного) срібла становить 1 233 К, тоді як дисперсне срібло, що складається з кубічних частинок із довжиною ребра 20 нм, плавиться вже за 593 К (зниження температури плавлення, обумовлене дисперсністю речовини, складає 640 К).

ТЕМА 4 АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ФАЗ «ТВЕРДЕ ТІЛО – ГАЗ»

4.1 Основні поняття. Класифікація адсорбентів

Адсорбція є процесом концентрування речовини на межі розділу фаз (міжфазній поверхні). Якщо адсорбція з газової або рідкої фази відбувається на поверхні твердого тіла, це тіло називається **адсорбентом**. Речовина, що концентрується (адсорбується) на поверхні адсорбенту, називається **адсорбатом** або **адсорбтивом**.

За видом адсорбату розрізняють **молекулярну** та **іонну** адсорбцію. У першому випадку на поверхні розділу фаз речовина концентрується у вигляді молекул, у другому – іонів. Ще одним різновидом адсорбції є **іонний обмін**, у ході якого іони, що входять до складу адсорбенту (іоніту), заміщаються іонами контактуючого з адсорбентом (іонітом) розчину. Оскільки іонний обмін зв'язаний з адсорбцією іонів із розчину електроліту та десорбцією іонів із твердої поверхні у розчин, його називають **іонообмінною адсорбцією**.

Зворотній адсорбції процес видалення адсорбату з поверхні адсорбенту називається **десорбцією**. В однокомпонентних системах під час формування поверхневого шару відбувається зміна його структури (згущення, ущільнення), яке часто називають **автоадсорбцією**.

За своєю природою адсорбенти поділяють на дві групи: полярні та неполярні. Прикладами **полярних адсорбентів** є глина, силікагель, алюмогель; прикладами **неполярних** – сажа, активоване вугілля. Розрізняють також дисперсні та пористі адсорбенти. **Дисперсні адсорбенти** – порошки з частинками різної форми та розмірів, **пористі** – суцільні тіла, пронизані великою кількістю пор (отворів) різного виду, форми та розмірів. Виходячи з розміру частинок дисперсні адсорбенти поділяють на **грубо-**, **мікро-** та **ультрамідисперсні**; залежно від діаметра пор пористі адсорбенти поділяють на **макро-**, **мезо-** (або **переходно-**) та **мікропористі** адсорбенти (табл. 4.1).

Основною кількісною характеристикою адсорбентів є величина їхньої **питомої поверхні** $S_{\text{пит.}}$, яка є відношенням загальної поверхні адсорбенту $S_{\text{заг.}}$ до його маси m або об'єму V :

$$S_{\text{пит.}} = \frac{S_{\text{заг.}}}{m}, \text{ м}^2/\text{Г}, \text{ м}^2/\text{КГ};$$

$$s_{\text{пит.}} = \frac{S_{\text{заг.}}}{V}, \text{ м}^2/\text{м}^3, \text{ м}^{-1}.$$

Питома поверхня дисперсних адсорбентів пов'язана з середнім діаметром частинок, що їх утворюють, співвідношенням:

$$s_{\text{пит.}} = \frac{6}{d\rho}, \quad (4.1)$$

де ρ – густина адсорбенту, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

Таблиця 4.1 – Класифікація адсорбентів

Дисперсні адсорбенти		
Тип	Діаметр часток d , м	Питома поверхня*, $s_{\text{пит.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
Грубодисперсні	$>10^{-5}$	$<0,3$
Мікродисперсні	$10^{-5}-10^{-7}$	0,3–30
Ультрамідисперсні	$10^{-7}-10^{-9}$	30–3 000
Пористі адсорбенти		
Тип	Радіус пор r , нм	Питома поверхня*, $s_{\text{пит.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
Макропористі	$>100-200$	0,5–20
Мезопористі (перехідно-пористі)	1,5–100	10–500
Мікропористі	0,5–1,5	500–1 000
*Розрахована для матеріалу з густиною $\rho \approx 2 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$.		

Адсорбенти, що застосовуються на практиці, є полідисперсними системами: дисперсні адсорбенти складаються з часток різних розмірів, а пористі пронизані порами різного діаметра. Для зручності для опису адсорбентів використовують так званий **середній** або **ефективний** розмір частинок або пор.

Як видно з рівняння (4.1), величина питомої поверхні дисперсного адсорбенту за збільшення середнього діаметра його частинок гіперболічно зменшується. Аналогічно питома поверхня пористих адсорбентів залежить від розміру їхніх пор (за умови постійного загального об'єму пор у адсорбенті):

$$s_{\text{пит.}} = \frac{2\Pi}{R}, \quad (4.2)$$

де Π – пористість, $\text{м}^3/\text{г}$;

R – радіус пори, м.

Дисперсні адсорбенти отримують шляхом подріблення (стирання, перетирання); за механічного подрібнення зазвичай не вдається отримати порошки з розмірами частинок менше 1 мкм, оскільки подальшому зменшенню розмірів частинок перешкоджають сили когезії (використовуючи сучасні високоенергетичні методи розмелювання (колоїдні млини та ін.) вдається отримувати порошки з частинками меншого розміру (до декількох десятків нанометрів).

Для отримання пористих адсорбентів використовують інші методи. Зокрема, неорганічні полярні адсорбенти (силікагелі, алюмогелі, алюмосилікагелі, активний оксид магнію і т. д.) отримують золь-гель методом з наступними сушінням, дробленням, гранулюванням або брикетуванням (розмір зерен кінцевого продукту зазвичай становить 0,1–7,0 мм). Прикладом неорганічних адсорбентів є цеоліти («киплячі камені») – алюмосилікати зі строго регулярною кристалічною структурою, розміри порожнин яких становлять 0,4–1,1 нм; такі малі розміри каналів дозволяють використовувати цеоліти як молекулярні сита під час виділення з рідких розчинів молекул (іонів) окремого виду. Особливістю синтезу цеолітів є проведення процесу кристалізації матеріалу після утворення власне алюмосилікагелю.

Неполярні пористі адсорбенти одержують шляхом обробки макропористих матеріалів агресивними газами чи рідинами за підвищених температур; у ході цього утворюються пористі тіла губчастої структури – наприклад, активоване вугілля. Під час активації вугілля до ступеня обжарення до ~50 % (частка вугілля, що вигорів за активації) у ньому утворюється значна кількість мікропор. Іншим способом активації вугілля є обробка їх деякими солями або неорганічними кислотами за підвищених температур.

Іноді поверхню активованого вугілля додатково обробляють різними реагентами з метою надання цій поверхні особливих властивостей (кислотних чи основних). Як згадувалося вище, однією з найважливіших характеристик пористих тіл є розміри пронизуючих пор. Крім цього, для опису пористих тіл важливо знати їхню пористість, а також вид і форму пор у цих тілах. **Пористість** визначають як об'єм пор, що припадає на одиницю об'єму тіла, тобто частку пустот у його структурі:

$$P = \frac{V_{\text{пор.}}}{V_{\text{заг.}}} 100\% , \quad (4.3)$$

або об'єм пор на одиницю маси тіла (адсорбенту):

$$\Pi = \frac{V_{\text{пор.}}}{m}, \text{ м}^3/\text{кг}, \text{ м}^3/\text{г}. \quad (4.4)$$

Залежно від виду виділяють **відкриті** або **наскрізні** (що мають два і більше виходи на поверхню частинки адсорбенту), **напіввідкриті** (що мають один вихід на поверхню адсорбенту) і **закриті** або **внутрішні** пори (що не мають виходу на поверхню) (рис. 4.1, а). За формою розрізняють конусоподібні, циліндричні та пляшкоподібні пори (рис. 4.1, б). У перших радіус виходу на поверхню пори R_1 набагато більший радіусу дна пори R_2 ($R_2 \rightarrow 0$): $R_1 \gg R_2$; у других радіус пори один і той саме по всій її довжині: $R_1 = R_2$; радіус виходу на поверхню пляшкоподібних пор, на відміну від конусоподібних, набагато менший радіусу дна пори: $R_1 \ll R_2$.

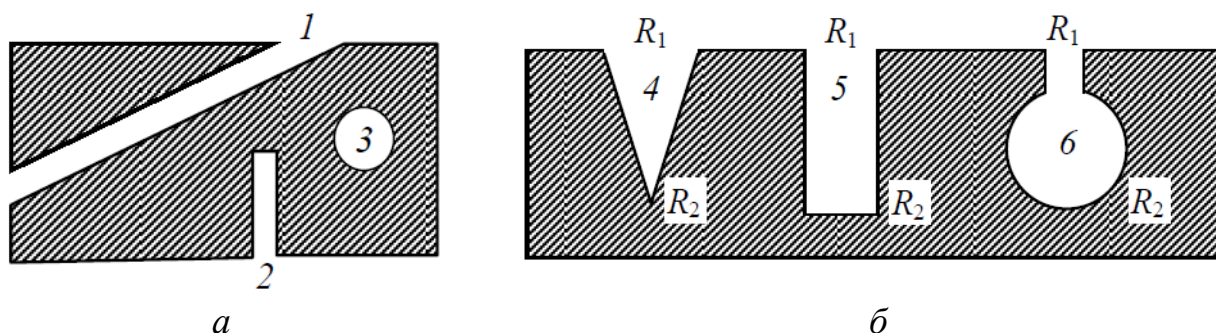


Рисунок 4.1 – Види (а) та форми (б) пор: 1 – відкриті; 2 – напіввідкриті; 3 – закриті; 4 – конусоподібні напіввідкриті; 5 – циліндричні напіввідкриті; 6 – пляшкоподібні напіввідкриті

У реальних адсорбентах присутні пори різного виду, форми та розмірів, тому під час опису цих тіл застосовують усереднені характеристики.

4.2 Види адсорбції та способи її вираження

Як було зазначено вище (див. підрозд. 4.1), залежно від виду адсорбату розрізняють молекулярну, іонну адсорбцію та іонний обмін. Виходячи з сили взаємодії між адсорбатом і адсорбентом виділяють фізичну та хімічну адсорбцію (хемосорбцію). **Фізична адсорбція** відбувається шляхом утворення між адсорбатом і адсорбентом слабких, ван-дер-ваальсових зв'язків, вона протікає швидко і оборотно, теплота адсорбції невелика ($-\Delta H_{\text{адс.}} < 40 \text{ кДж/моль}$), а середній час перебування молекули адсорбату на поверхні адсорбенту

становить 10^{-12} – 10^{-6} с. За **хемосорбції** між адсорбатом та адсорбентом утворюються міцні хімічні зв'язки, хемосорбція відбувається повільно і незворотно, теплота адсорбції велика ($-\Delta H_{\text{адс.}} > 40$ кДж/моль), а середній час перебування молекули адсорбату на поверхні адсорбенту більший 0,01 с і, залежно від величини $\Delta H_{\text{адс.}}$, змінюється в межах 10^{-2} – 10^2 с.

За хемосорбції, як і за фізичної адсорбції, встановлюється адсорбційна рівновага, що характеризується однаковістю швидкостей адсорбції та десорбції. Разом із тим, якщо насправді швидкість десорбції дуже мала (наприклад, час перебування молекули адсорбату на поверхні адсорбенту становить рік (за $\Delta H_{\text{адс.}} = -120$ кДж/моль) або хоча б тиждень (за $\Delta H_{\text{адс.}} = -100$ кДж/ моль), то таку адсорбцію можна вважати такою, що протікає практично незворотно.

За способом вираження розрізняють **абсолютну a** і **надлишкову Γ** адсорбцію. Під **абсолютною адсорбцією** розуміють кількість молей адсорбату, що припадає на одиницю площі поверхні розділу фаз (міжфазної поверхні, поверхні адсорбенту):

$$a = \frac{n}{S}, \text{ моль/м}^2, \quad (4.5)$$

де n – кількість молей адсорбату на міжфазній поверхні;

S – площа міжфазної поверхні.

Якщо адсорбція протікає на твердій поверхні, то величину a часто визначають як кількість молей адсорбату, що припадає на одиницю маси адсорбенту:

$$a' = \frac{n}{m}, \text{ моль/кг}, \quad (4.6)$$

де m – маса адсорбенту.

Легко помітити, що параметри a і a' пов'язує величина питомої поверхні адсорбенту:

$$a' = a s_{\text{пит.}}. \quad (4.7)$$

На практиці величина абсолютної адсорбції може бути виражена в інших одиницях (г (адсорбату)/г (адсорбенту); мл (адсорбату)/мл (адсорбенту) та ін.).

Під **надмірною адсорбцією** або **адсорбцією за Гіббсом** розуміють надлишок кількості молей речовини в поверхневому шарі певної товщини порівняно з її кількістю у такому ж об'ємі всередині фази, віднесеному до одиниці площі поверхні розділу фаз (міжфазної поверхні):

$$\Gamma = \frac{n_{\text{пов.}} - n_{\text{об.}}}{s}, \text{ моль/м}^2. \quad (4.8)$$

Абсолютну адсорбцію застосовують для кількісного опису адсорбції на будь-яких межах розділу фаз, а надлишкову – на поверхні розділу фаз «рідина – газ» (рідше на межах розділу фаз «рідина – рідина» та «тверде тіло – рідина»).

4.3 Мономолекулярна адсорбція. Теорія Ленгмюра

Ізотерма молекулярної адсорбції у загальному випадку має вигляд, зображений на рисунку 4.2. За малих значень парціального тиску адсорбату ($p \rightarrow 0$, область I) для опису залежності $a = f(p)$ застосовують **адсорбційне рівняння Генрі**:

$$a = K_{\Gamma} p, \quad (4.9)$$

де K_{Γ} – константа Генрі, Па^{-1} .

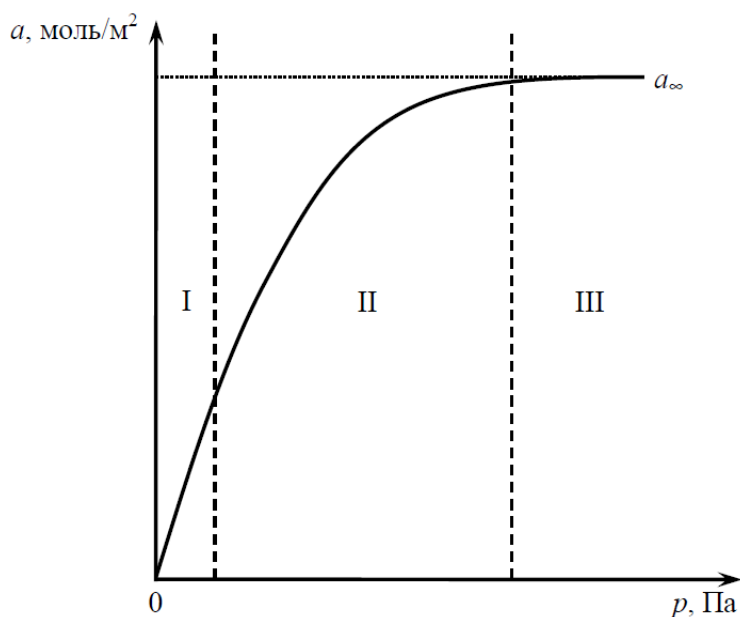


Рисунок 4.2 – Ізотерма абсолютної адсорбції

За середніх концентрацій розчиненої речовини (ліва частина області II) адсорбцію часто описують за допомогою **емпіричного рівняння Фрейндліха**:

$$a = Kp^{1/n}, \quad (4.10)$$

де K , n – постійні в рівнянні Фрейндліха, що підбираються дослідним шляхом для найкращого опису залежності $a = f(p)$.

Першою теорією, що дозволяла кількісно описувати залежності $a = f(c)$ у широкому інтервалі концентрацій, стала **теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра**, розроблена на початку XX ст. для опису молекулярної адсорбції на межі розділу фаз «тверде тіло – газ». Теорія базувалася на таких положеннях:

1) адсорбція молекул адсорбату відбувається тільки на активних центрах (виступах, місцях локалізації ненасичених зв'язків і т. п.) аж до утворення насиченого мономолекулярного шару (за цього поверхня адсорбенту повністю заповнюється шаром адсорбату завтовшки в одну молекулу);

2) активні центри енергетично еквівалентні (енергія адсорбції молекул адсорбату на будь-якому активному центрі однакова);

3) адсорбція локалізована (кожен активний центр взаємодіє тільки з однією молекулою адсорбату; адсорбована молекула не може переміщуватися у адсорбційному шарі від одного активного центру до іншого); молекули адсорбату, що знаходяться в адсорбційному шарі, не взаємодіють одна з одною;

4) за адсорбції між адсорбатом і адсорбентом не утворюється хімічного зв'язку; взаємодія відбувається завдяки силам Ван-дер-Ваальса; теплота адсорбції невелика ($\Delta H_{\text{адс.}} > -40$ кДж/моль), тобто йдеться про фізичну адсорбцію;

5) адсорбція має динамічний характер (поряд з адсорбцією відбувається і десорбція, стан адсорбційної рівноваги характеризується однаковістю швидкостей цих процесів).

Розглянемо кінетичний вивід рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра, заснований на тому, що в стані адсорбційної рівноваги швидкості процесів адсорбції $v_{\text{адс.}}$ та десорбції $v_{\text{дес.}}$ адсорбату однакові:

$$v_{\text{адс.}} = v_{\text{дес.}} \quad (4.11)$$

Позначимо ступінь заповнення поверхні адсорбенту або частку поверхні адсорбенту, зайняту молекулами адсорбату, літерою Θ . Тоді $(1 - \Theta)$ буде часткою вільної поверхні адсорбенту. За фізичним змістом:

$$\Theta = \frac{a}{a_{\infty}}, \quad (4.12)$$

де a – адсорбція за Ленгмюром, моль/м²;

a_{∞} – гранична адсорбція за Ленгмюром, тобто максимально можлива кількість молей адсорбату, який у вигляді мономолекулярного шару може адсорбуватися на поверхні адсорбенту площею 1 м², моль/м².

Швидкість адсорбції $v_{\text{адс.}}$ пропорційна парціальному тиску адсорбату p (Па) і частці вільної поверхні адсорбенту $(1 - \Theta)$:

$$v_{\text{адс.}} = k_{\text{адс.}} (1 - \Theta) p, \quad (4.13)$$

де $k_{\text{адс.}}$ – константа швидкості адсорбції, моль/(Па·м²·с).

Швидкість десорбції $v_{\text{дес.}}$ визначається лише часткою зайнятої адсорбатом поверхні адсорбенту Θ :

$$v_{\text{дес.}} = k_{\text{дес.}} \Theta, \quad (4.14)$$

де $k_{\text{дес.}}$ – константа швидкості десорбції, моль/(м²·с).

За настання в системі адсорбційної рівноваги отримаємо:

$$k_{\text{адс.}} (1 - \Theta) p = k_{\text{дес.}} \Theta. \quad (4.15)$$

Виразимо з (4.15) величину Θ :

$$\Theta = \frac{k_{\text{адс.}} p}{k_{\text{дес.}} + k_{\text{адс.}} p}. \quad (4.16)$$

Розділимо чисельник і знаменник (4.16) на $k_{\text{дес.}}$ і введемо позначення:

$$K = \frac{k_{\text{адс.}}}{k_{\text{дес.}}}, \quad (4.17)$$

де K – константа адсорбційної рівноваги, Па⁻¹.

Послідовно підставляючи (4.17) та (4.12) у (4.16), отримаємо вирази (4.18), (4.19), які є **аналітичними виразами рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра**:

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp}; \quad (4.18)$$

$$a = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (4.19)$$

де p – рівноважний парціальний тиск адсорбату, тобто парціальний тиск адсорбату в системі після встановлення адсорбційної рівноваги.

Іноді рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра записують так:

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (4.20)$$

де K – константа адсорбційної рівноваги, л/моль;

c – рівноважна концентрація адсорбату в газовій фазі, моль/л.

Графічна залежність $a = f(p)$ за $T = \text{const}$ називається **ізотермою адсорбції** і має вигляд, поданий на рисунку 4.2. Як видно з рисунка, цю залежність можна розділити на три області. В області I залежність $a = f(p)$ має лінійний вигляд і описується рівнянням:

$$a = a_{\infty} Kp, \quad (4.21)$$

яке випливає з (4.19) з урахуванням того, що за малих значень парціального тиску адсорбату ($p \rightarrow 0$) виконується співвідношення $Kp \ll 1$.

Порівнюючи формули (4.9) і (4.21), можна зробити висновок, що константа Генрі K_{Γ} , гранична адсорбція a_{∞} та константа адсорбційної рівноваги в рівнянні Ленгмюра K пов'язані простим співвідношенням:

$$K_{\Gamma} = a_{\infty} K. \quad (4.22)$$

В області II (область середніх концентрацій) добуток $Kp \approx 1$ і залежність $a = f(p)$ описується рівнянням (4.19).

В області III концентрація адсорбату досягає значень, за яких поверхня адсорбенту повністю заповнюється молекулами адсорбату (утворюється

насичений мономолекулярний шар). За цього $Kp \gg 1$ і рівняння (4.19) набирає вигляду:

$$a = a_{\infty}. \quad (4.23)$$

Величини K та a_{∞} називають **константами рівняння Ленгмюра**. Для їхнього визначення рівняння Ленгмюра приводять до лінійного вигляду:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}K} \cdot \frac{1}{p}; \quad (4.24)$$

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_{\infty}K} + \frac{1}{a_{\infty}} p, \quad (4.25)$$

Рівняння (4.24), (4.25) називають **лінійними рівняннями ізотерми адсорбції Ленгмюра** або **рівняннями ізотерми адсорбції за Ленгмюром у лінійному вигляді**. Використовуючи ці рівняння, із залежностей

$\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{p}\right)$ (рис. 4.3) або $\frac{p}{a} = f(p)$ (рис. 4.4) знаходять значення K та a_{∞} .

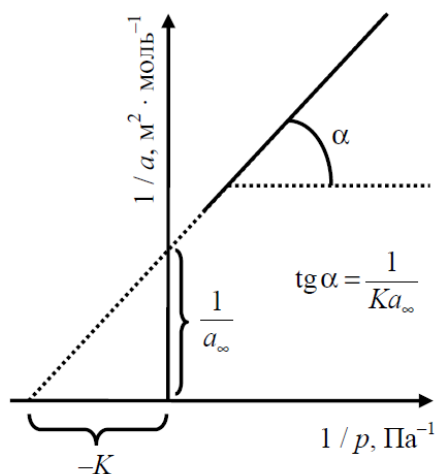


Рисунок 4.3 – Визначення K та a_{∞} із залежності $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{p}\right)$

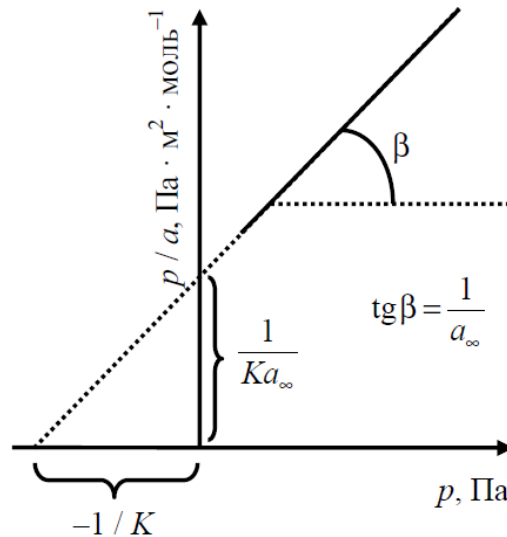


Рисунок 4.4 – Визначення K та a_{∞} із залежності $\frac{p}{a} = f(p)$

За значенням граничної адсорбції a_{∞} можна визначити розміри молекул адсорбату: **площа, яку займає молекула адсорбату** на поверхні адсорбенту s_0 , та **довжину молекули адсорбату**, що дорівнює товщині адсорбційного шару δ .

Метод встановлення розмірів молекул адсорбату ґрунтується на тому, що у мономолекулярному шарі молекули адсорбату (наприклад, ПАР) розташовуються на поверхні розділу фаз не хаотично, а орієнтовано, утворюючи так званий «частокіл Ленгмюра» (див. підрозд. 2.2). За такого орієнтованого розташування молекул адсорбату на одиниці площі поверхні адсорбенту (в адсорбційному шарі) їх розміститься $\frac{1}{s_0}$ молекул або $\frac{1}{s_0 N_A}$ молей. Оскільки кількість молей адсорбату, що припадає на одиницю площі поверхні розділу фаз, – це гранична адсорбція a_{∞} , то:

$$s_0 = \frac{1}{a_{\infty} N_A}. \quad (4.26)$$

Об'єм адсорбційного шару, що припадає на 1 м^2 поверхні адсорбенту, становить $V = \delta$, а його маса $m = \delta \rho$ (ρ – густина рідкого адсорбату). Також m можна виразити як $m = a_{\infty} M$ (M – молярна маса адсорбату), звідки:

$$\delta = \frac{a_{\infty} M}{\rho}. \quad (4.27)$$

Розглянемо чинники, що впливають на молекулярну адсорбцію.

Природа адсорбенту та адсорбату. На полярних адсорбентах можуть адсорбуватися молекули полярних речовин, на неполярних – молекули неполярних речовин. Молекули адсорбатів, що мають дифільну будову (ПАР), можуть адсорбуватися як на полярних, так і на неполярних адсорбентах, у різний спосіб орієнтуючись у поверхневому шарі (рис. 4.5). Залежність $a = f(p)$ для ПАР одного гомологічного ряду проходить тим крутіше, ніж більша довжина вуглеводневого радикалу ПАР; інакше кажучи, величина граничної адсорбції a_{∞} ПАР одного гомологічного ряду досягається тим швидше, чим більша довжина гідрофобної частини молекули ПАР (рис. 4.6).

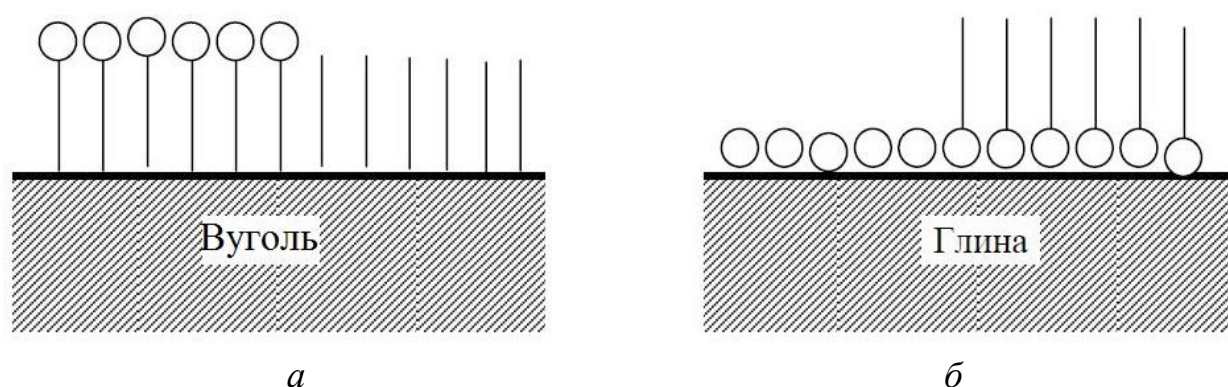


Рисунок 4.5 – Адсорбція молекул неполярних (—), полярних (O) та дифільних (O—) адсорбатів на поверхні неполярних (а) та полярних (б) адсорбентів

Температура. Процес адсорбції є екзотермічним ($\Delta H_{\text{адс.}} < 0$), тому за підвищення температури згідно з принципом Ле Шательє – Брауна адсорбційна рівновага зміщується у бік зворотного процесу – десорбції. Константа адсорбційної рівноваги знижується, що впливає з рівняння ізобари Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (4.28)$$

отже, зі зростанням температури величина адсорбції a зменшується (рис. 4.7).

Парціальний тиск адсорбату. Величина адсорбції за Ленгмюром завжди позитивна і збільшується зі зростанням парціального тиску адсорбату до тих пір, поки поверхня розділу фаз не заповнюється мономолекулярним шаром адсорбату (див. рис. 4.6 та 4.7).

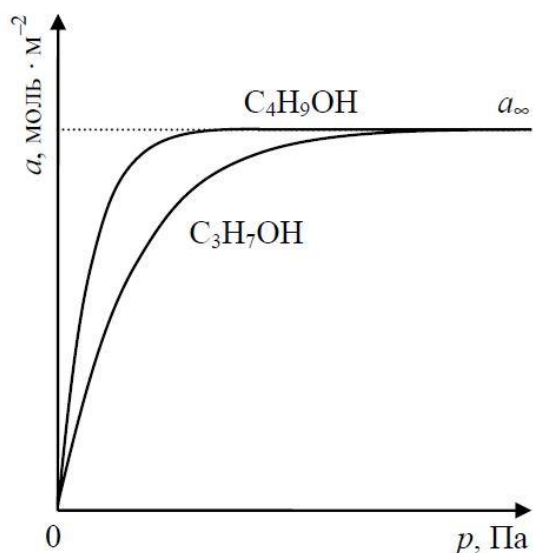


Рисунок 4.6 – Ізотерми адсорбції за Ленгмюром для різних адсорбатів одного гомологічного ряду

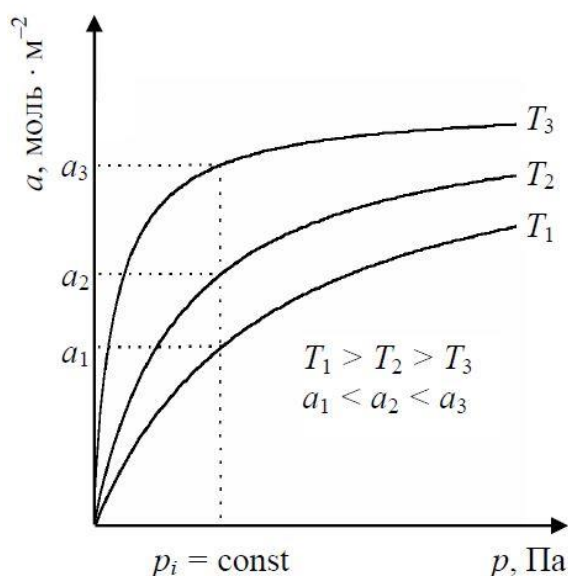


Рисунок 4.7 – Ізотерми адсорбції за Ленгмюром за різних температур

Резюмуючи викладене вище, можна дійти такого висновку: величина адсорбції за Ленгмюром a залежить від природи адсорбенту, адсорбату, температури та парціального тиску (концентрації) адсорбату.

Гранична адсорбція за Ленгмюром a_{∞} залежить тільки від природи адсорбату (а саме, від площі, що займає молекула адсорбату на поверхні адсорбенту s_0); константа адсорбційної рівноваги K залежить від природи адсорбенту, адсорбату та температури.

4.4 Теорія полімолекулярної адсорбції Брунауера – Еммета – Теллера

Рівняння Ленгмюра можна використовувати лише за умови, якщо адсорбція речовини на поверхні адсорбенту супроводжується (і завершується) утворенням мономолекулярного шару. Це деякі випадки хемосорбції, фізична адсорбція газів за невеликих тисків і температурах вище критичної, коли не відбувається конденсації адсорбату на поверхні адсорбенту, адсорбція з розчинів. Якщо адсорбція речовини протікає із газової фази за температури нижче критичної, то часто утворений мономолекулярний шар не компенсує повністю надмірну поверхневу енергію, і вплив поверхневих сил може поширюватися на другий, третій та наступні адсорбційні шари. Ізотерма адсорбції за цього має вигляд, що відповідає кривій 2 на рисунку 4.8.

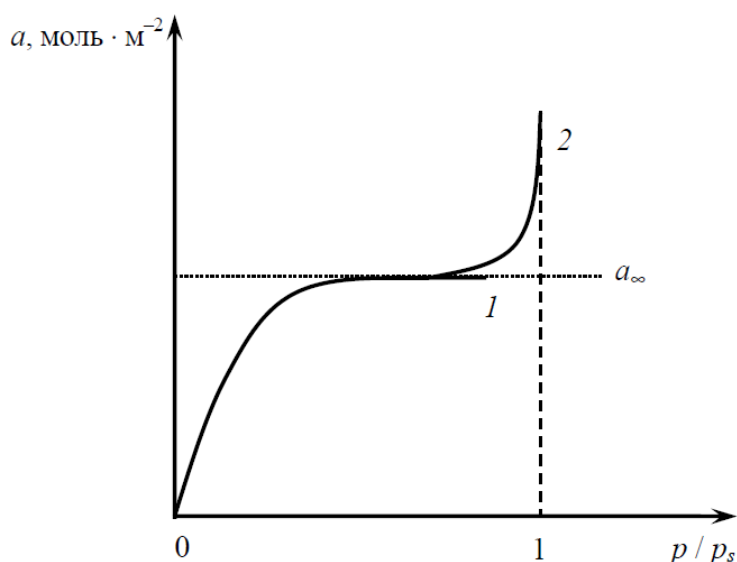


Рисунок 4.8 – Ізотерми моно- (1) та полімолекулярної (2) адсорбції

Полімолекулярну адсорбцію можна подати як результат вимушеної конденсації пари (газу) під дією поверхневих сил. Якщо в області утворення мономолекулярного шару величина адсорбції суттєво уповільнює своє зростання за збільшення тиску пари газу p , то в області тисків, близьких до тиску насиченої пари $p_{\text{нас.}}$, вона починає різко зростати, і за $p = p_{\text{нас.}}$ адсорбція закінчується об'ємною конденсацією газу.

Однією з перших теорій, що описують полімолекулярну адсорбцію, була теорія, розроблена Брунауером, Емметом та Теллером (**теорія БЕТ**) на початку ХХ ст. Основні положення цієї теорії такі самі, як і в теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра, за винятком першого положення, яке в теорії БЕТ є таким: адсорбція молекул адсорбату відбувається тільки на активних центрах

(виступах, місцях локалізації ненасичених зв'язків тощо) і не припиняється після утворення мономолекулярного шару на поверхні адсорбенту; кожна адсорбована молекула може виступати як активний центр для молекул адсорбату другої і наступних адсорбційних шарів. Рівняння ізотерми адсорбції БЕТ має вигляд:

$$a = a_{\infty} K_{\text{БЕТ}} \frac{\frac{p}{p_{\text{нас.}}}}{\left(1 - \frac{p}{p_{\text{нас.}}}\right) \cdot \left[1 + \frac{(K_{\text{БЕТ}} - 1)p}{p_{\text{нас.}}}\right]}, \quad (4.29)$$

де a – абсолютна адсорбція;

a_{∞} – величина, що відповідає граничній адсорбції за Ленгмюром (кількість молей адсорбату в мономолекулярному шарі на 1 м^2 поверхні адсорбенту);

$K_{\text{БЕТ}}$ – константа у рівнянні БЕТ;

p – тиск пари (газу) адсорбату;

$p_{\text{нас.}}$ – тиск насиченої пари (газу) адсорбату (за певної температури).

Рівняння БЕТ пов'язане з рівняннями Ленгмюра та Генрі і переходить у них за малих тисків пари (газу) адсорбату. Отже, якщо $\frac{p}{p_{\text{нас.}}} \ll 1$, то вираз (4.27) перетворюється на рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{K_{\text{БЕТ}} \frac{p}{p_{\text{нас.}}}}{1 + \frac{K_{\text{БЕТ}} p}{p_{\text{нас.}}}},$$

де

$$K = \frac{K_{\text{БЕТ}}}{p_{\text{нас.}}}, \quad (4.30)$$

а за $p \rightarrow 0$ – у рівняння Генрі:

$$a = a_{\infty} K p.$$

Лінійне рівняння ізотерми адсорбції БЕТ виглядає так:

$$\frac{\frac{p}{p_{\text{нас.}}}}{a \left(1 - \frac{p}{p_{\text{нас.}}} \right)} = \frac{1}{a_{\infty} K_{\text{БЕТ}}} + \frac{K_{\text{БЕТ}} - 1}{a_{\infty} K_{\text{БЕТ}}} \cdot \frac{p}{p_{\text{нас.}}}, \quad (4.31)$$

та за його допомогою із залежності $\frac{\frac{p}{p_{\text{нас.}}}}{a \left(1 - \frac{p}{p_{\text{нас.}}} \right)} = f \left(\frac{p}{p_{\text{нас.}}} \right)$ на практиці

знаходять значення a_{∞} і $K_{\text{БЕТ}}$ (рис. 4.9).

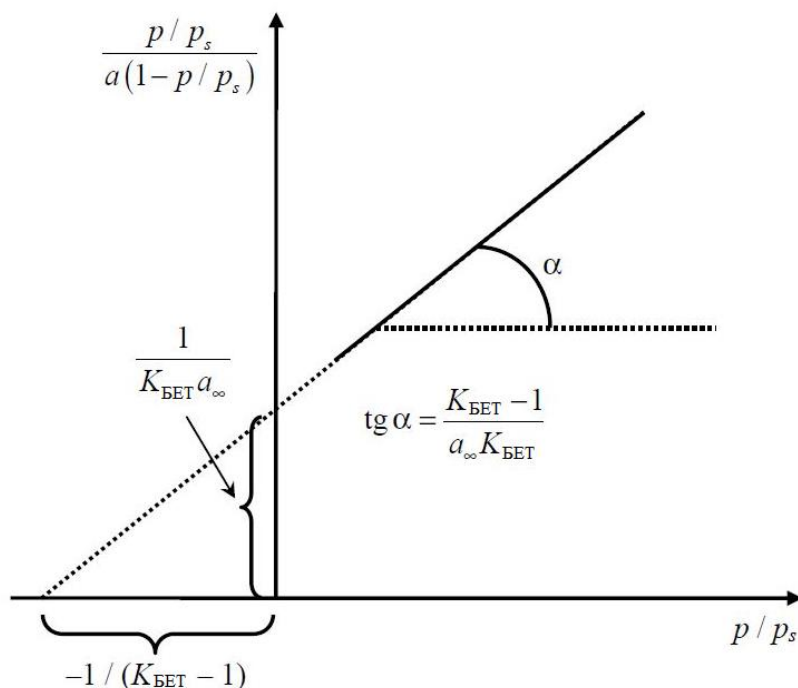


Рисунок 4.9 – Експериментальне визначення констант a_{∞} і $K_{\text{БЕТ}}$ у рівнянні ізотерми адсорбції БЕТ

На теорії БЕТ заснований стандартний метод визначення питомої поверхні адсорбентів, каталізаторів та інших дисперсних матеріалів:

$$s_{\text{пит.}} = a_{\infty} N_A s_0, \quad (4.32)$$

де s_0 – площа, яку займає одна молекула адсорбату на поверхні твердого адсорбенту, м^2 .

Як адсорбати використовують інертні гази (N_2 , Ar, Kr), які слабо взаємодіють з поверхнею адсорбенту, що відповідає вихідним положенням теорії і забезпечує достовірність одержуваних результатів. Для збільшення адсорбції цих газів експеримент проводять за низьких температур (метод низькомолекулярної адсорбції БЕТ).

Рівняння БЕТ виконується з хорошим наближенням в області відносних тисків адсорбату $0,05 < \frac{p}{p_{\text{нас.}}} < 0,30$. За $\frac{p}{p_{\text{нас.}}} < 0,05$ в отриманні результати значну похибку вносять неоднорідності поверхні, а за $\frac{p}{p_{\text{нас.}}} > 0,30$ на результатах

позначається взаємодія між адсорбованими молекулами в адсорбційному шарі.

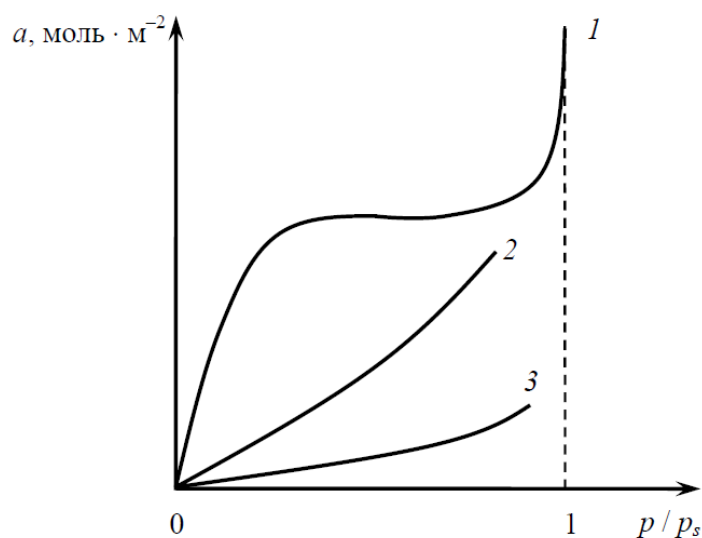


Рисунок 4.10 – Ізотерми полімолекулярної адсорбції БЕТ для адсорбатів, які з різною інтенсивністю взаємодіють з поверхнею адсорбенту:

1 – слабка; 2 – середня; 3 – сильна взаємодія

Форма ізотерми полімолекулярної адсорбції БЕТ залежить від величини константи $K_{\text{БЕТ}}$, яка також визначається інтенсивністю взаємодії молекул адсорбату з поверхнею адсорбенту: чим більш інтенсивною є взаємодія, тим більшим буде $K_{\text{БЕТ}}$ і тим більш круто проходить ізотерма адсорбції. На рисунку 4.10 наведені ізотерми адсорбції речовин, константи БЕТ для яких знаходяться у співвідношенні: $K_{\text{БЕТ}, 1} : K_{\text{БЕТ}, 2} : K_{\text{БЕТ}, 3} = 100 : 10 : 1$. Як видно, чим меншим є значення константи $K_{\text{БЕТ}}$ (чим слабша взаємодія молекул адсорбату з адсорбентом), тим більш полого проходить ізотерма адсорбції і тим за більших значень відносного парціального тиску адсорбату поверхня адсорбенту заповнюється мономолекулярним шаром адсорбату.

4.5 Потенційна теорія адсорбції Полянї

Ще однією теорією, що описує полімолекулярну адсорбцію, є потенційна теорія Полянї, також розроблена на початку ХХ ст. Теорією Полянї передбачається, що:

1) адсорбція відбувається завдяки слабким фізичним ван-дер-ваальсовим взаємодіям;

2) на поверхні немає активних центрів; адсорбційні сили діють поблизу поверхні адсорбенту, утворюючи біля цієї поверхні з боку газової фази безперервне силове поле;

3) адсорбційні сили діють на відстані більшій, ніж розміри молекул; біля поверхні адсорбенту утворюється адсорбційний об'єм, який поступово заповнюється під час адсорбції молекулами адсорбату;

4) у міру віддалення від поверхні адсорбенту адсорбційні сили слабшають і на деякій відстані від поверхні стають нульовими;

5) взаємодія молекули адсорбату з поверхнею адсорбенту не залежить від наявності в адсорбційному об'ємі інших молекул;

6) адсорбційні сили не залежать від температури, тому величина адсорбційного об'єму також залежить від температури;

7) адсорбат на поверхні адсорбенту знаходиться в рідкому стані.

Останнє припущення відповідає стану адсорбату у порах пористих адсорбентів, тому найкраще теорія Полянї описує адсорбцію на макропористих адсорбентах, у порах яких відбувається конденсація парів.

Мірою інтенсивності адсорбційної взаємодії у теорії Полянї є **адсорбційний потенціал ε** – робота перенесення 1 моль пари, що знаходиться в рівновазі з рідким адсорбатом без адсорбенту (за $p = p_{\text{нас.}}$), в рівноважну з адсорбентом газову фазу p :

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_{\text{нас.}}}{p} . \quad (4.33)$$

У адсорбційному об'ємі V адсорбат знаходиться в рідкому стані, тому в теорії Полянї адсорбцію описують за допомогою залежності $\varepsilon = f(V)$, яку називають **характеристичною, потенційною або кривою Полянї**. Характеристична крива $\varepsilon = f(V)$ за певної температури T (рис. 4.11) може бути легко отримана із залежності $a = f(p)$ за допомогою формул:

$$\varepsilon_i = RT \ln \frac{p_{i, \text{нас.}}}{p_i}; \quad (4.34)$$

$$V_i = a_i V_M \quad (4.35)$$

де $p_{i, \text{нас.}}$ – тиск насиченої пари адсорбату за температури T ;

V_i – адсорбційний об'єм, що заповнюється за тиску адсорбату p_i ;

a_i – величина адсорбції за тиску адсорбату p_i ;

V_M – молярний об'єм рідкого адсорбату за температури T .

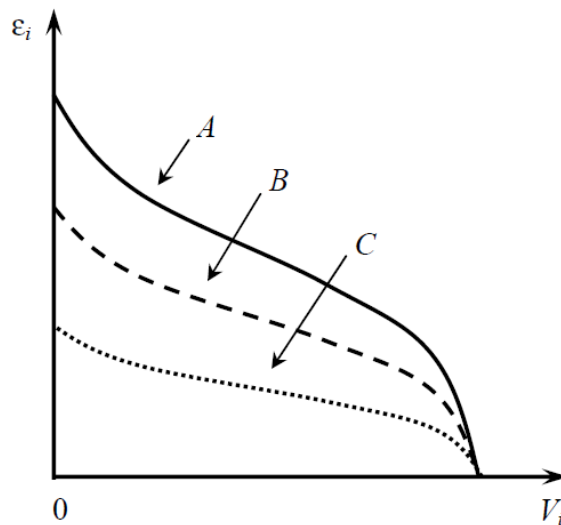


Рисунок 4.11 – Характеристична крива для адсорбатів А, В та С на адсорбенті

Оскільки адсорбційні сили та адсорбційний об'єм не залежать від температури, характеристична крива для цього адсорбату на цьому адсорбенті для будь-яких температур одна і та сама (температурна інваріантність характеричних кривих):

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right)_V = 0. \quad (4.36)$$

Таким чином, вивчивши адсорбцію, наприклад, етанолу на пористому активованому вугіллі за якоїсь температури T_1 по залежності $a = f(p)$ (за $T = T_1$), можна отримати характеристичну криву для адсорбції етанолу на активованому вугіллі. За допомогою отриманої кривої Полянні, що має властивість температурної інваріантності, можна знайти адсорбційну криву $a = f(p)$ для етанолу на активованому вугіллі за будь-якої температури, що нас цікавить.

Іншою цікавою і практично важливою властивістю характеристичних кривих є їхня афінність: характеристичні криві для різних адсорбатів на однаковому адсорбенті за всіх значень об'ємів адсорбату знаходяться у постійному афінному відношенні β , який ще називають коефіцієнтом афінності:

$$\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)_V = \beta, \quad (4.37)$$

де ε – адсорбційний потенціал деякого адсорбату;

ε_0 – адсорбційний потенціал адсорбату, обраного за стандарт.

Таким чином, за наявною характеристичною кривою, наприклад, для етанолу на активованому вугіллі і відомому коефіцієнту афінності для іншого адсорбату (наприклад, бутанолу або оцтової кислоти) відносно до першого (етанолу) можна знайти характеристичну криву для іншого адсорбату на вугіллі (див. рис. 4.10 та формулу (4.35)). За розглянутою вище схемою можна отримати адсорбційну криву $a = f(p)$ для цього другого адсорбату на вугіллі за будь-якої температури.

4.6 Капілярна конденсація

Здатність пористих тіл адсорбувати речовину з газової фази залежить як від природи взаємодіючих речовин і від структури пористого тіла. Для макропористих тіл структурний фактор має мале значення, але вже для перехідно-пористих адсорбентів його значення сильно зростає, що обумовлене проявом капілярних сил. Прояв цих сил зі збільшенням дисперсності тіла (зі зменшенням середнього діаметра пор, які його пронизують) безпосередньо пов'язаний зі спорідненістю адсорбату та адсорбенту. Така спорідненість має бути достатньою сильною, щоб поверхня твердого тіла змочувалась рідиною, яка з'являється в результаті конденсації пари у порах. Тільки за умови змочування капілярні сили будуть втягувати адсорбат у пори і забезпечувати високу адсорбційну ємність перехідно-пористого тіла.

Адсорбція на перехідно-пористих тілах відбувається переважно за механізмом капілярної конденсації, яка починає виявлятися за певного ступеня заповнення поверхні адсорбенту Θ або за певного значення парціального тиску адсорбату. Поверхнева енергія адсорбенту майже повністю скомпенсована в

результаті полімолекулярної адсорбції, а мікропори (за наявності) заповнені адсорбатом.

У міру збільшення парціального тиску адсорбату капілярна конденсація протікає у дедалі більших порах, радіус кривизни поверхні яких r (за умови повного змочування ($\Theta = 0^\circ$) $r = R$ (радіус пори), в іншому у разі $r = \frac{R}{\cos \Theta}$ (тут Θ – кут змочування)) визначається рівнянням Томсона (Кельвіна):

$$\ln \frac{p_{\text{нас.}}}{p} = \frac{2\sigma V_M}{RT r}.$$

За змочування (негативна кривизна) конденсація в порах настає за тиску, значно меншого тиску насиченої пари адсорбату за цієї температури ($p < p_{\text{нас.}}$). Адсорбційний потенціал у цьому випадку має вигляд:

$$\varepsilon = \frac{2\sigma V_M}{r},$$

тобто відповідно до теорії капілярної конденсації він дорівнює капілярному потенціалу.

Для перехідно-пористих адсорбентів характерна ізотерма капілярно-конденсаційного гістерезиса, початок появи та інтенсивність якого залежить від природи адсорбату та адсорбенту (зокрема від форми пронизуючих адсорбент пор).

Адсорбція в конусоподібних порах починається з дна пори, у місці найбільшої кривизни поверхні; капілярно-конденсаційний гістерезис відсутній (рис. 4.12, а).

У циліндричних порах з одним відкритим кінцем конденсація також починається з дна пор, де кривизна сферична, а отже, найбільша; криві адсорбції та десорбції також збігаються (рис. 4.12, б).

Якщо у циліндричній пори відкриті обидва кінці, то конденсація починається на стінках циліндра; кривизна поверхні в цьому випадку вдвічі менша, ніж у сфери такого ж радіуса. Заповнення пори відбувається за більшого тиску, ніж у випадку напіввідкритої пори:

$$\ln \frac{p_{\text{нас.}}}{p} = \frac{\sigma V_M}{RT r}, \quad \varepsilon = \frac{\sigma V_M}{r}.$$

Конденсація на стінках циліндричної пори приводить до зменшення її діаметра, що спричиняє миттєве заповнення пори за парціального тиску адсорбату, яке відповідає початку конденсації. Десорбція може початися тільки за тиску, що відповідає радіусам кривизни сферичних менісків, які утворюються на кінцях пори. Таким чином, спорожнення циліндричної відкритої пори відбувається за меншого тиску, ніж її заповнення, що і обумовлює появу на петлі капілярно-конденсаційного гістерезиса (рис. 4.12, в).

Гістерезис адсорбції-десорбції може бути спричинений й іншими причинами, зокрема гістерезисом змочування.

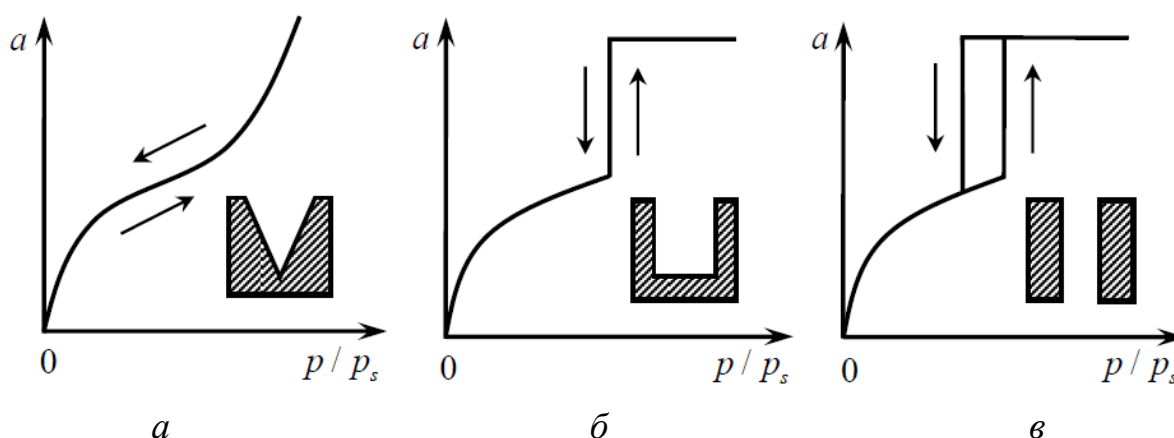


Рисунок 4.12 – Ізотерми капілярної конденсації у перехідно-пористих адсорбентах з порами різної форми: *а* – конусоподібні пори; *б* – циліндричні напіввідкриті пори; *в* – циліндричні відкриті пори

Капілярно-конденсаційний гістерезис спостерігається лише в останньому випадку. Капілярна конденсація описується рівнянням Томсона (Кельвіна), що дозволяє використовувати це рівняння для визначення функції розподілу пір за розмірами (радіусами). На практиці використовують інтегральну $V_{\text{пор.}} = f(r_{\text{пор.}})$ і

диференціальну криві розподілу пір за розмірами $\frac{dV_{\text{пор.}}}{dr_{\text{пор.}}} = f(r_{\text{пор.}})$.

Для отримання кривих розподілу методом капілярної конденсації використовують десорбційну гілку ізотерми адсорбції, оскільки для всіх без винятку пор вона відповідає сферичним меніскам, радіуси яких приймають за радіуси пор (вважаючи $\Theta \approx 0$) (рис. 4.13).

Використовуючи координати кожної точки кривої десорбції $(a_i, \frac{p_i}{p_{\text{нас.}}})$, розраховують об'єм пор V_i , який буде заповнений за цього значення

парціального тиску адсорбату p_i , що відповідає певному ефективному радіусу меніска r_i :

$$V_i = a_i V_M, r_i = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln \left(\frac{p_{\text{нас.}}}{p_i} \right)}.$$

Оскільки пори заповнюються в результаті капілярної конденсації після полімолекулярної адсорбції на стінках пор, то справжнє значення радіуса пор $r_{\text{пор}}$ дорівнює сумі r_i за повного змочування та товщині адсорбційного шару δ ($r_{\text{пор}, i} = r_i + \delta$).

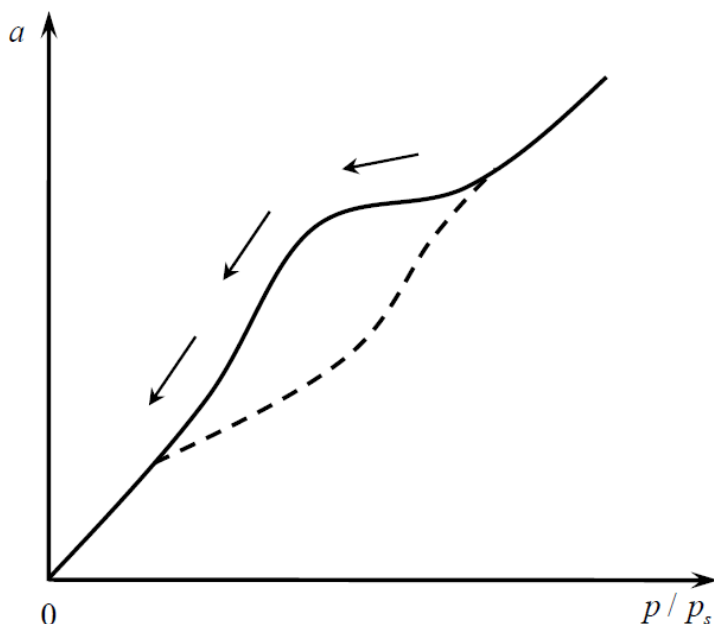


Рисунок 4.13 – Ізотерма капілярної конденсації з капілярно-конденсаційним гістерезисом

Величину δ визначають за такого ж значення парціальному тиску адсорбату p_i в окремому експерименті з вивчення адсорбції на непористих або макропористих адсорбентах тієї ж природи (за відсутності капілярної конденсації) і знаходять за формулою:

$$\delta = \frac{a_{\text{нп}} V_M}{S_{\text{пит.}}},$$

де $a_{\text{нп}}$ – величина адсорбції на непористому адсорбенті.

Далі, використовуючи отриманий масив даних $\{V_i, r_i\}$, будують інтегральну криву розподілу пір за розмірами $V_{\text{пор}} = f(r_{\text{пор}})$, кожна точка якої відповідає об'єму пор V_i з радіусом $r < r_i$ (рис. 4.14, а).

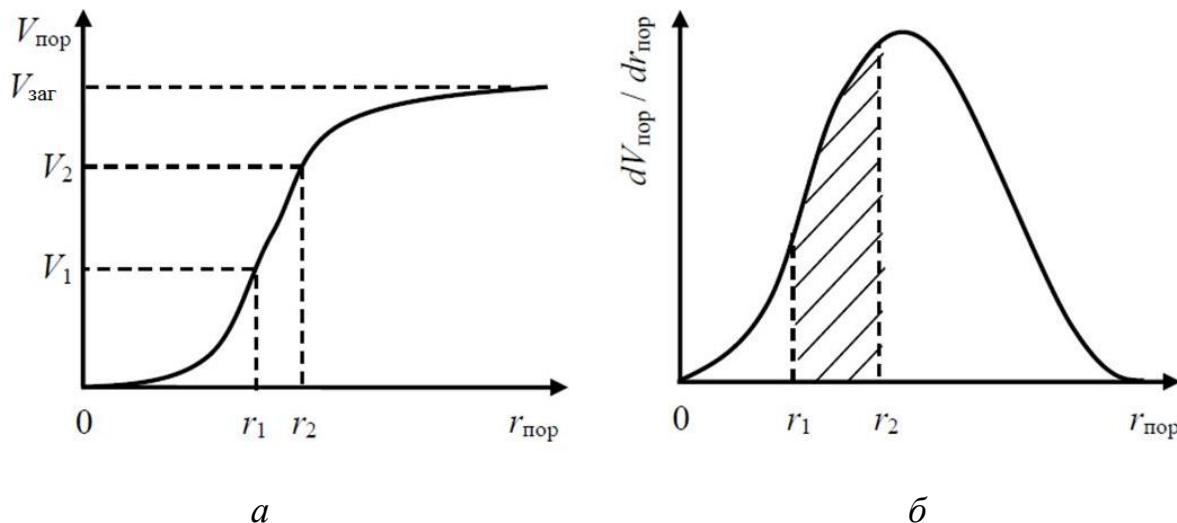


Рисунок 4.14 – Інтегральна (а) та диференціальна (б) криві розподілу пір за розмірами. Об'єму пір з радіусом $r_1 < r < r_2$ відповідає різниця $\Delta V = V_2 - V_1$ на

кривій $V_{\text{пор.}} = f(r_{\text{пор.}})$ і заштрихована ділянка під кривою $\frac{dV_{\text{пор.}}}{dr_{\text{пор.}}} = f(r_{\text{пор.}})$.

Графічним диференціюванням кривої $V_{\text{пор.}} = f(r_{\text{пор.}})$ одержують диференціальну криву розподілу пір за розмірами $\frac{dV_{\text{пор.}}}{dr_{\text{пор.}}} = f(r_{\text{пор.}})$ (рис. 4.14, б).

4.7 Теорія об'ємного заповнення мікропор

Розміри мікропори мають порівняне значення з розмірами молекул адсорбату, які, потрапляючи у мікропори, інтенсивно взаємодіють одна з одною та зі стінками мікропори. У мікропорах відбувається об'ємне заповнення адсорбційного простору, тому за основний геометричний параметр мікропористого адсорбенту доцільно приймати не поверхню, а об'єм мікропор.

Закономірності заповнення мікропор не підкоряються теорії капілярної конденсації, оскільки у мікропорах відбувається перекриття полів поверхневих сил протилежних стінок пори, що значно підвищує енергію адсорбції та спотворює профіль меніска конденсату в порах (результатом цього є додаткове всмоктування адсорбату внаслідок різкого зростання адсорбційного

потенціалу). Оскільки розміри пор та молекул адсорбату можна порівняти, то відзначається різке збільшення адсорбції в області малих рівноважних тисків адсорбату; гістерезис під час адсорбції у мікропорах не спостерігається.

В основі теорії об'ємного заповнення мікропор (далі – ТОЗМ) лежать уявлення потенційної теорії адсорбції Полянї з двома основними параметрами – адсорбційним потенціалом ε та адсорбційним об'ємом V :

$$\begin{aligned}\varepsilon &= RT \ln \frac{p_{\text{нас}}}{p}; \\ V &= aV_M,\end{aligned}\tag{4.38}$$

і двома основними положеннями – щодо температурної інваріантності та афінності характеристичних кривих:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V &= 0; \\ \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)_V &= \beta.\end{aligned}$$

Використовуючи уявлення теорії Полянї та великий експериментальний матеріал, М. М. Дубінін зі співробітниками прийшли до висновку про можливість застосування функції розподілу Вейбулла як функції розподілу адсорбційного об'єму за значенням адсорбційного потенціалу під час опису адсорбції на мікропористих адсорбентах:

$$\Theta = \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^n\right],\tag{4.39}$$

де Θ – ступінь заповнення мікропор;

ε – адсорбційний потенціал;

E – характеристична енергія адсорбції, $E = E_0\beta$ (E_0 – характеристична енергія адсорбції для стандартного адсорбату);

β – коефіцієнт афінності для цього адсорбату;

$n = 1, \dots, 6$ – коефіцієнт, чисельне значення якого залежить від структури адсорбенту.

Якщо виразити Θ через приведені до нормальних умов значення адсорбції та граничної адсорбції ($\Theta = \frac{a}{a_\infty}$), то можна отримати **основне рівняння ТОЗМ**:

$$a = a_\infty \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\beta E_0} \right)^n \right]. \quad (4.40)$$

Після підстановки в (4.40) рівняння (4.38) та логарифмування, можна вивести **лінійну форму основного рівняння ТОЗМ**:

$$\ln a = \ln a_\infty - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^n \left[\ln \frac{p_{\text{нас.}}}{p} \right]^n, \quad (4.41)$$

яку зручно використовувати для експериментального визначення констант у цьому рівнянні (a_∞ і β) (рис. 4.15).

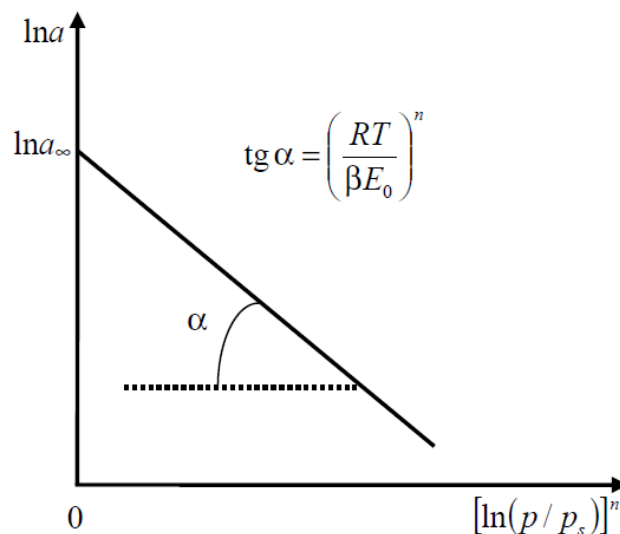


Рисунок 4.15 – Експериментальне визначення констант a_∞ та β у рівнянні ТОЗМ

Для більшості типів активованого вугілля $n = 2$ і основне рівняння ТОЗМ набуває вигляду **рівняння Дубініна – Радущкевича**:

$$\ln a = \ln a_\infty - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \left[\ln \frac{p_{\text{нас.}}}{p} \right]^2. \quad (4.42)$$

Для багатьох типів крупнопористого активованого вугілля $n = 1$ і рівняння ТОЗМ виглядає так:

$$\ln a = \ln a_{\infty} - \frac{RT}{\beta E_0} \ln \frac{p_{\text{нас.}}}{p}. \quad (4.43)$$

Якщо привести основне адсорбційне рівняння ТОЗМ до вигляду $a = Kp^n$, можна помітити його подібність адсорбційному рівнянню Фрейндліха $a = Kp^{\frac{1}{n}}$. Таким чином, рівняння Фрейндліха є окремим випадком загального рівняння ізотерми адсорбції теоретичного об'ємного заповнення мікропор.

Активоване вугілля застосовують для рекуперації (повернення у технологічний процес) різних розчинників (ацетон, бензол, ксилол, хлороформ, сірковуглець), викиди яких промисловими підприємствами становлять сотні тисяч тонн (ступінь вилучення $\approx 90-95\%$). Адсорбційний метод використовують також для очищення повітря від діоксиду сірки, сірководню та інших агресивних шкідливих газів. Адсорбція газів і парів широко застосовується для отримання окремих компонентів газових сумішей та повного розділення цих сумішей. З початку ХХ ст. активоване вугілля використовується для очищення повітря від різноманітних отруйних речовин (протигази та ін.). Адсорбція застосовується для підвищення теплотворної здатності природного газу, запобігання утворенню крижаних «пробок» у трубопроводах, забезпечення сухої атмосфери на виробництві і т. д. Завдяки високій селективності цеолітів, обумовленій молекулярно-ситовим ефектом, а також їхньої специфічної спорідненості до полярних, ароматичних і ненасичених органічних сполук, вони використовуються в промисловості для розділення різних газових сумішей: етан – етилен, пропан – пропілен, етилен – діоксид вуглецю, ароматичні вуглеводи – нормальні парафіни та ін. Велику роль адсорбція відіграє в гетерогенному каталізі, коли на поверхні каталізатора відбувається концентрування компонентів, орієнтування їхніх молекул та їхній перехід в активований стан, що прискорює перетворення речовин. Живлення рослин діоксидом вуглецю з повітря пов'язане з попередньою обов'язковою адсорбцією газу на зеленому листі. Дихання тварин та людини протікає в результаті попередньої адсорбції кисню на поверхні легень.

ТЕМА 5 АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ФАЗ «РІДИНА – ГАЗ»

5.1 Адсорбція за Гіббсом. Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса

У результаті адсорбції відбувається перерозподіл компонентів між поверхневим шаром і об'ємними фазами, що тягне за собою зміну їхніх хімічних потенціалів, тому цей процес можна розглядати як перетворення поверхневої енергії у хімічну. Запишемо об'єднаний вираз I та II законів термодинаміки для процесу адсорбції, приймаючи, що товщина поверхнового шару нескінченно мала, тобто його об'єм дорівнює нулю:

$$dU = TdS + \sigma ds + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i . \quad (5.1)$$

Повний диференціал внутрішньої енергії системи за цих умов дорівнює:

$$dU = TdS + SdT + \sigma ds + sd\sigma + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i . \quad (5.2)$$

Комбінуючи рівняння (5.1) і (5.2), отримаємо рівняння Гіббса для міжфазної поверхні:

$$dU = TdS + SdT + \sigma ds + sd\sigma + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i , \quad (5.3)$$

яке за $T = \text{const}$ набуває вигляду:

$$sd\sigma + \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0 . \quad (5.4)$$

Ввівши позначення:

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{s} , \quad (5.5)$$

де Γ_i – поверхневий надлишок i -го компонента в поверхневому шарі порівняно з його рівноважною концентрацією в об’ємній фазі, тобто адсорбція по Гіббсу, з формули (5.4) отримаємо **фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса**:

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i. \quad (5.6)$$

Велике значення цього рівняння полягає у тому, що воно виведене термодинамічно, без будь-яких припущень і обмежень, внаслідок чого може бути застосоване для опису адсорбції будь-якого адсорбату на будь-якій поверхні розділу фаз.

За сталості хімічних потенціалів всіх компонентів системи, крім i -го, співвідношення (5.6) перетворюється на:

$$\Gamma_i = -\frac{d\sigma}{d\mu_i}. \quad (5.7)$$

Хімічний потенціал компонента пов’язаний із його активністю виразом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (5.8)$$

де a_i – активність i -го компонента системи.

Диференціюванням виразу (5.8) і підстановкою отриманого результату у (5.7) можна отримати **рівняння ізотерми адсорбції Гіббса**:

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_i}. \quad (5.9)$$

Активність речовини можна знайти за формулою:

$$a_i = f_i c_i, \quad (5.10)$$

де f_i , c_i – відповідно молярний коефіцієнт активності і молярна концентрація компонента у розчині.

Значення f_i зазвичай невідомі, тому рівняння (5.9) застосовують, якщо замість активності можна використовувати концентрацію і знехтувати зміною

концентрації інших компонентів за зменшення концентрації i -го. Зазначені умови відповідають сильно розбавленим розчинам ($c_i \rightarrow 0, f_i \rightarrow 1$), для яких рівняння ізотерми адсорбції Гіббса записують у вигляді:

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_i}. \quad (5.11)$$

Якщо адсорбція протікає з газової фази, то замість концентрації використовують парціальний тиск адсорбату та рівняння набуває вигляду:

$$\Gamma_i = -\frac{p_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp_i}. \quad (5.12)$$

5.2 Експериментальне визначення адсорбції за Гіббсом. Аналіз адсорбційного рівняння Гіббса

Нагадаємо, що фізичний сенс адсорбції за Гіббсом виражає формула:

$$\Gamma = -\frac{n_{\text{пов.}} - n_{\text{об.}}}{s} = \frac{(c_{\text{пов.}} - c_{\text{об.}})V}{s}, \quad (5.13)$$

де Γ – надмірна адсорбція або адсорбція за Гіббсом, моль/м²;

$n_{\text{пов.}}$ – кількість молей розчиненої речовини в поверхневому шарі товщиною h та об'ємом V ;

$n_{\text{об.}}$ – кількість молей розчиненої речовини у фазі розчину з таким самим об'ємом V ;

s – площа поверхневого шару, м²;

$c_{\text{пов.}}, c_{\text{об.}}$ – рівноважні концентрації адсорбату в поверхневому шарі та в об'ємі фази відповідно, моль/л.

Як було показано вище (див. підрозд. 5.1), адсорбція Γ за $T = \text{const}$ визначається з рівняння ізотерми адсорбції Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T, \quad (5.14)$$

де Γ – адсорбція за Гіббсом, моль/м²;

c – концентрація адсорбату у розчині, моль/л;

R – універсальна газова постійна; $R = 8,314$ Дж/(моль·К);

T – абсолютна температура, К;

σ – поверхневий натяг, Дж/м².

З наведеного рівняння випливає, що адсорбцію за Гіббсом можна розрахувати, якщо відома похідна $\frac{d\sigma}{dc}$, яку знаходять графічним методом з ізотерми поверхневого натягу.

Розглянемо ізотерму поверхневого натягу для водного розчину ПАР (нонаної кислоти) (рис. 5.1). Для визначення величини $\frac{d\sigma}{dc}$ проводять дотичну до кривої в точці E , яка відповідає заданій концентрації ($c_1 = 0,01$ моль/л). Похідну $\frac{d\sigma}{dc}$ розраховують як $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c_1} = \text{tg}\alpha = -\text{tg}\beta$, де $\text{tg}\beta = \frac{AB}{BD}$.

Величину адсорбції за Гіббсом за концентрації адсорбату c_1 обчислюють так:

$$\Gamma_{c_1} = -\frac{c_1}{RT} \text{tg}\beta = \frac{0,01}{8,314 \cdot 293} \cdot \left(\frac{(72,00 - 69,25) \cdot 10^{-3}}{0,019 - 0,000} \right) = 5,94 \cdot 10^{-7} \text{ моль/м}^2.$$

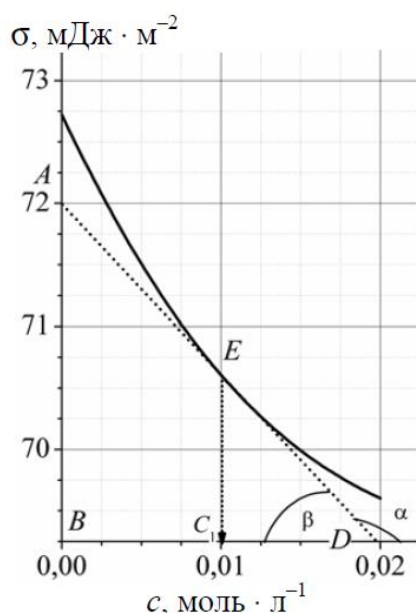


Рисунок 5.1 – Ізотерма поверхневого натягу водного розчину нонаної кислоти за $T = 293$ К

Знаючи величини адсорбції Γ_{c_i} за різних концентрацій розчину c_i , можна побудувати залежність $\Gamma = f(c)$ за $T = \text{const}$, яка називається **ізотермою адсорбції за Гіббсом**.

Аналогічно з відповідних ізотерм поверхневого натягу розраховують адсорбцію за Гіббсом для ПНР та ПІР. Знак « Γ_{c_i} » визначається знаком похідної $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c_i}$, тому адсорбція за Гіббсом може бути негативною (далі – ПІВ) і позитивною (далі – ПАР). Для ПНР $\sigma \neq f(c)$, тому $\Gamma \approx 0$.

На рисунку 5.2, *a* подано типові ізотерми адсорбції за Гіббсом для різних класів речовин (ПАР, ПІР, ПНР).

Адсорбція є екзотермічним процесом ($\Delta H_{\text{адс.}} < 0$), тому підвищення температури приведе до збільшення інтенсивності зворотного адсорбції процесу – десорбції, величина адсорбції зі зростанням температури зменшується і в граничному випадку – за якоїсь достатньо високої температури прагне до 0.

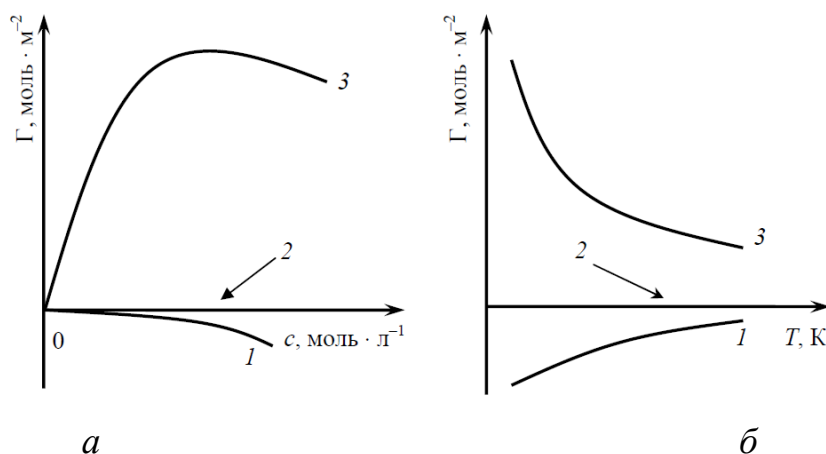


Рисунок 5.2 – Ізотерми (*a*) та ізопікни (*б*) адсорбції за Гіббсом для водних розчинів різних речовин: 1 – ПІВ; 2 – ПНР; 3 – ПАР

На рисунку 5.2, *б* показані типові ізопікни ($c = \text{const}$) адсорбції за Гіббсом для ПАР, ПІР та ПНР. Як видно з рисунка, для ПАР величина Γ зі зростанням температури зменшується ($\left(\frac{d\Gamma}{dT}\right)_c < 0$), для ПІР – збільшується ($\left(\frac{d\Gamma}{dT}\right)_c > 0$), а для ПНР – не змінюється ($\left(\frac{d\Gamma}{dT}\right)_c = 0$).

Проаналізуємо ізотерму адсорбції за Гіббсом для ПАР. Як видно з рисунка 5.3 залежність $\Gamma = f(c)$ для ПАР можна розбити на три області. В області I ця залежність близька до лінійної:

$$\Gamma = \text{const}c. \quad (5.15)$$

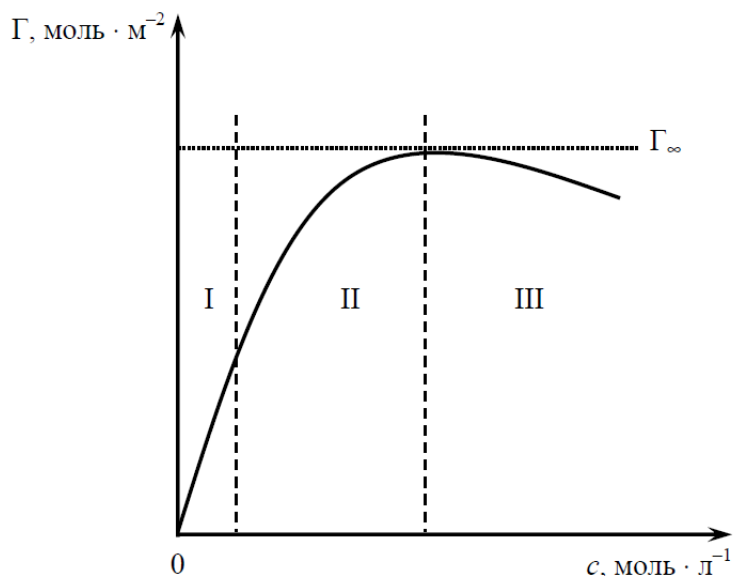


Рисунок 5.3 – Ізотерма адсорбції за Гіббсом для водних розчинів ПАР

Причина цього полягає в тому, що в області малих концентрацій ($c \rightarrow 0$) практично всі молекули ПАР розташовуються у поверхневому шарі (див. рис. 2.6, а), об'ємна концентрація ПАР близька до нуля ($c_{\text{об.}} \rightarrow 0$), у зв'язку з чим співвідношення (5.13) перетворюється на:

$$\Gamma = \frac{n_{\text{пов.}}}{s} = \frac{c_{\text{пов.}}V}{s}. \quad (5.16)$$

Порівнюючи (4.5) і (5.16), можна зробити висновок про те, що в області I (області малих концентрацій) виконується співвідношення:

$$\Gamma = a, \quad (5.17)$$

тобто, якщо $c \rightarrow 0$ (на ділянці дуже малих концентрацій адсорбату) надмірна (за Гіббсом) та абсолютна (за Ленгмюром) адсорбції ПАР однакові.

Вираз (5.17) є рівнянням ізотерми адсорбції Генрі, яке часто записують у вигляді:

$$\Gamma = a = K_{\Gamma}c, \quad (5.18)$$

де K_{Γ} – константа Генрі, л/м².

Оскільки за малих концентрацій адсорбату $\Gamma \approx a$, то з (4.20) і (5.14) випливає, що:

$$a_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc} = - \frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{\Gamma}$$

Розділивши змінні:

$$d\sigma = - a_{\infty} RT \frac{Kdc}{1+Kc}, \quad (5.19)$$

і проінтегрувавши (5.19) по частинам:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = - a_{\infty} RT \int_0^c \frac{Kdc}{1+Kc},$$

отримаємо формулу,

$$\sigma = \sigma_0 - a_{\infty} RT \ln(1 + Kc),$$

яка є не що інше, як рівняння Шишковського, що описує залежність поверхневого натягу розчину ПАР від його концентрації:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac).$$

Порівнюючи дві останні формули, легко помітити взаємозв'язок між константами рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра (a_{∞} і K) та рівняння Шишковського (B та A):

$$B = a_{\infty} RT; A = K. \quad (5.20)$$

Оскільки поверхнева активність ПАР пов'язана з константами B і A простим співвідношенням $g = AB$, то з (5.20) випливає, що її (поверхневу активність ПАР) можна розрахувати за формулою:

$$g = K a_{\infty} RT. \quad (5.21)$$

В області II більша частина молекул ПАР, як і раніше, розміщується у поверхневому шарі, проте концентрація ПАР в об'ємі розчину вже помітно відрізняється від нуля (див. рис. 2.6, б). У цій області швидкість зростання Γ зі збільшенням концентрації ПАР порівняно з областю I сповільнюється, і залежність $\Gamma = f(c)$ описується рівнянням ізотерми адсорбції Гіббса (5.14).

На межі областей II та III величина адсорбції за Гіббсом досягає граничного значення Γ_{∞} , після чого (в області III) починає поступово зменшуватися ($\frac{d\Gamma}{dc} < 0$). Причина такої аномальної залежності $\Gamma = f(c)$ полягає в тому, що за певної концентрації ПАР у розчині межа розділу фаз «рідина – газ» повністю заповнюється молекулами ПАР (утворюється так званий «частокол Ленгмюра») (див. рис. 2.6, в). Внаслідок цього за подальшого зростання концентрації ПАР у розчині поверхнева концентрація ПАР вже не змінюється ($c_{\text{пов.}} = c_{\infty} = \text{const}$), а об'ємна $c_{\text{об.}}$ продовжує збільшуватись відповідно до (5.13), що приводить до зменшення Γ зі зростанням c .

Варто зазначити, що на практиці гранична адсорбція за Гіббсом досягається за доволі великих концентрацій ПАР у розчині, а поверхнева концентрація ПАР у багато разів більша за об'ємну ($c_{\text{пов.}} \gg c_{\text{об.}}$), у зв'язку з чим на графіку, побудованому в реальному масштабі, зменшення Γ зі зростанням концентрації ПАР в області III виражене дуже слабо або практично непомітне.

На величину адсорбції по Гіббсу впливає природа ПАР. Згідно з правилом Дюкло – Траубе (рівняння (2.14), (2.15), збільшення довжини вуглеводневого радикала, що характеризує гідрофобну частину молекули ПАР, спричиняє підвищення поверхневої активності ПАР. Чим більша величина поверхневої активності, тим крутіше проходять ізотерми поверхневого натягу та адсорбції за Гіббсом ПАР і тим швидше досягається гранична адсорбція Γ_{∞} (рис. 5.4).

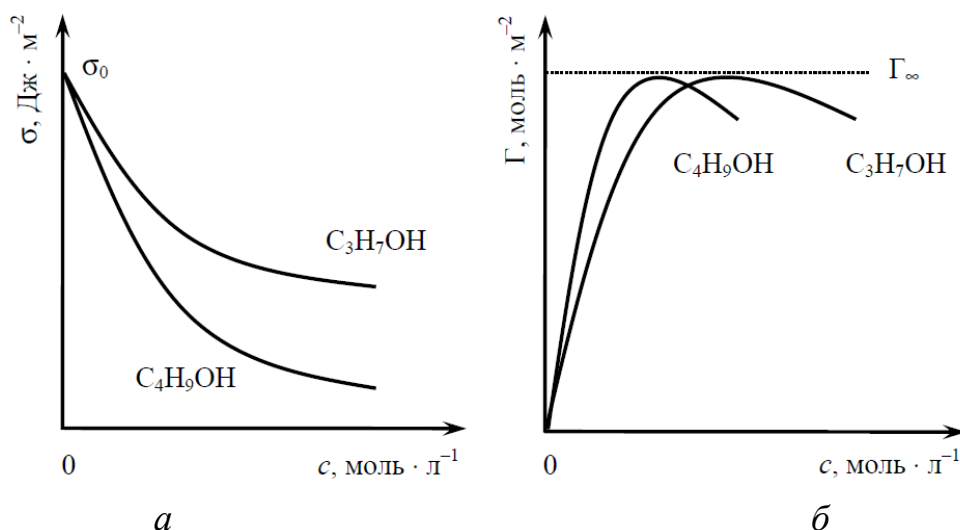
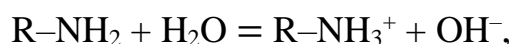


Рисунок 5.4 – Ізотерми поверхневого натягу (а) та адсорбції за Гіббсом (б) для водних розчинів ПАР одного гомологічного ряду

5.3 Класифікація поверхнево-активних речовин за їхньою будовою

Поверхнево-активними речовинами (далі – ПАР) називають речовини, що знижують поверхневий натяг розчину (концентруються на межі розділу фаз «розчин – газ»). Для водних розчинів у ролі ПАР виступають дифільні органічні сполуки, молекули яких складаються з полярної та неполярної частин і можуть бути умовно позначені як $O—$, де O – полярна частина, а $—$ – неполярна частина молекули. За здатністю до дисоціації ПАР поділяють на **неіоногенні** (не здатні до дисоціації) та **іоногенні**. Прикладами перших є спирти ($R-OH$) та альдегіди ($R-CHO$).

Іоногенні ПАР поділяють на три групи: **катионогенні (катионні)** ПАР, які дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного катіона:



аніоногенні (аніонні) ПАР, які дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного аніона:



та **амфолітні** ПАР, заряд поверхнево-активного іона яких визначається рН розчину:



За розчинністю у воді всі ПАР класифікують на **істинорозчинні** (і-ПАР) та **колоїдно-розчинні (колоїдні)** ПАР (к-ПАР). і-ПАР розчиняються у воді у вигляді молекул або іонів, а за концентрацій, що перевищують концентрацію їхнього насиченого розчину, виділяються в окрему фазу. Колоїдні ПАР за дуже малих концентрацій утворюють у воді справжні (молекулярні) розчини, а за концентрацій, що перевищують так звану **критичну концентрацію міцелоутворення** (далі – **ККМ**), здатні формувати колоїдні (або міцелярні) розчини, утворюючи у воді **міцели** – агрегати, які можуть мати різну будову.

Колоїдними є ПАР, довжина вуглеводневого радикалу яких перевищує 8–10 атомів карбону; ці речовини характеризуються дуже великою поверхневою активністю, можуть утворювати міцели, які, здатні до солюбілізації з розчинника нерозчинних у ньому речовин. Під **солюбілізацією** розуміють розчинення в міцелах колоїдних (міцелярних) розчинів ПАР речовин, які нерозчинні в рідині, яка є дисперсійним середовищем колоїдного розчину.

ТЕМА 6 АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ФАЗ «ТВЕРДЕ ТІЛО – РІДИНА»

6.1 Молекулярна адсорбція з розчинів. Правило зрівнювання полярностей Ребіндера

Молекулярна адсорбція на межі розділу фаз «тверде тіло – рідина» підпорядковується тим саме закономірностям, що і адсорбція на межі розділу фаз «тверде тіло – газ», хоча зазвичай завершується після заповнення поверхні твердого тіла мономолекулярним шаром адсорбату. Кількісний опис адсорбції проводять зазвичай за допомогою ізотерми адсорбції Ленгмюра у вигляді:

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (6.1)$$

Чисельні значення адсорбції a , а також констант в рівнянні Ленгмюра (a_{∞} і K) визначають різними способами, наприклад, у такий спосіб. Приготувавши серію розчинів барвника різної концентрації c_i , в однакові об'єми V цих розчинів поміщають однакові наважки m досліджуваного адсорбента, після чого розчини барвника з адсорбентом деякий час інтенсивно струшують або перемішують (для прискорення встановлення адсорбційної рівноваги). Після струшування або перемішування адсорбент відокремлюють від розчину і колориметрично визначають значення рівноважних концентрацій барвника $c_{i, \text{рівн.}}$ у кожному з розчинів (зазвичай з використанням попередньо побудованого градуувального графіка).

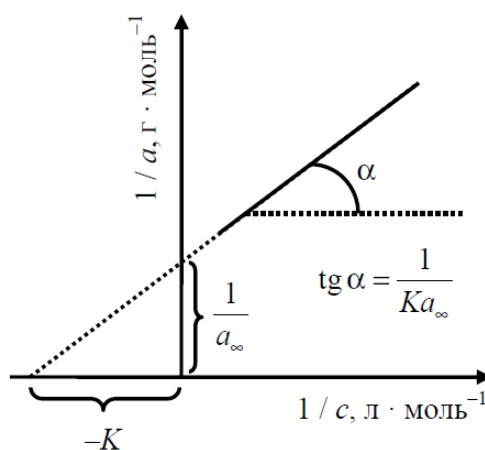


Рисунок 6.1 – Визначення K та a_{∞} із залежності $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$

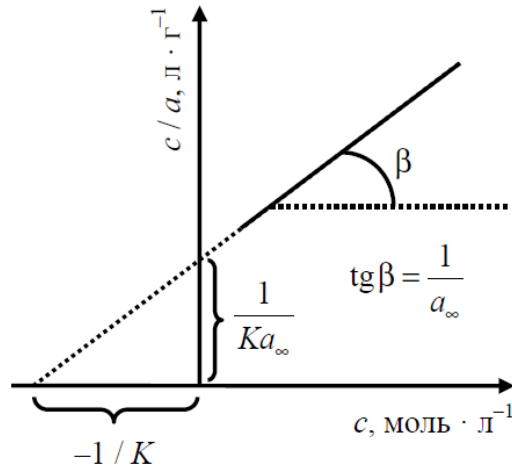


Рисунок 6.2 – Визначення K та a_{∞} із залежності $\frac{c_{\text{рівн.}}}{a} = f(c)$

За експериментальними даними розраховують значення адсорбції по Ленгмюру:

$$a_i = \frac{c_i - c_{i, \text{рівн.}}}{m} V, \text{ моль/г}, \quad (6.2)$$

після чого, використовуючи залежності $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c_{\text{рівн.}}}\right)$ (рис. 6.1) або $\frac{c_{\text{рівн.}}}{a} = f(c_{\text{рівн.}})$

(рис. 6.2), знаходять значення граничної адсорбції a_{∞} (моль/г), а також параметра K (л/моль) у рівнянні ізотерми адсорбції Ленгмюра.

У ході протікання адсорбції з розчину необхідно враховувати явище **конкурентної адсорбції** (на поверхні адсорбенту можуть адсорбуватись молекули як адсорбату, так і розчинника). Спільний вплив природи адсорбенту, адсорбату та середовища на молекулярну адсорбцію враховується **правилом Ребіндера (правилом зрівнювання полярностей)**: адсорбція розчиненої речовини на твердому адсорбенті А з середовища С (розчинника) буде відбуватись в тому випадку, якщо адсорбція речовини приводить до вирівнювання полярностей фаз А і С:

$$\varepsilon_A < \varepsilon_B < \varepsilon_C; \quad (6.3)$$

$$\varepsilon_A > \varepsilon_B > \varepsilon_C, \quad (6.4)$$

де ϵ_A , ϵ_B , ϵ_C – величини діелектричної проникності відповідно адсорбенту А, адсорбату В і середовища С, що характеризують ступінь їхньої полярності.

Іншими словами, правило Ребіндера можна сформулювати у такий спосіб: **полярність адсорбату завжди є проміжною між полярностями адсорбенту та середовища, з якого протікає адсорбція.**

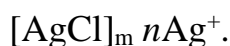
6.2 Адсорбція іонів із розчинів електролітів на твердій поверхні

Адсорбція іонів із розчинів електролітів може протікати як на незарядженій, так і на зарядженій твердій поверхні тіла (іонний кристал). На незарядженій поверхні іони адсорбуються в чистому вигляді (без іонної атмосфери), під час взаємодії іонів з поверхнею утворюються міцні хімічні зв'язки; таким чином, йдеться про хімічну адсорбцію, яка протікає повільно, незворотно і вибірково (селективно).

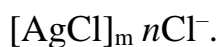
Згідно з **правилом Фаянса – Панета**, на незарядженій поверхні твердого тіла (наприклад, кристалів AgCl) здатні адсорбуватися іони трьох типів:

- 1) ті, що входять до складу твердого тіла (Ag^+ , Cl^-);
- 2) ізоморфні іони, що входять до складу твердого тіла, здатні замінювати ці іони в кристалічній решітці твердого тіла (Cu^+ , Br^-);
- 3) іони, здатні утворювати осади з іонами, що входять до складу твердого тіла (S^{2-} , Pb^{2+}).

Іони, що адсорбуються на незарядженій поверхні твердого тіла, заряджають її, надаючи поверхні електричний потенціал, і внаслідок цього називаються **потенціалвизначальними іонами (далі – ПВІ)**. Якщо ми помістимо кристал AgCl у розчин, що містить AgNO_3 , то, очевидно, з присутніх у розчині іонів тільки іони Ag^+ здатні адсорбуватися на поверхні AgCl, виступаючи в ролі ПВІ та надаючи поверхні позитивний заряд:



Якщо помістити кристал AgCl у розчин KCl, то в цьому разі у ролі ПВІ будуть виступати вже іони Cl^- , які зарядять поверхню AgCl негативно:



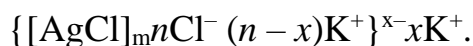
Товщина шару ПВІ на поверхні твердого тіла невелика і дорівнює діаметру цих іонів. На зарядженій внаслідок вибіркової адсорбції ПВІ поверхні твердого тіла

завдяки кулонівським взаємодіям проходить адсорбція іонів, що мають заряд, протилежний ПВІ, і які називаються **протиіонами** (далі – ПІ).

Адсорбція протиіонів на зарядженій поверхні – це **фізична адсорбція**, яка протікає швидко, оборотно і неселективно (якщо в розчині присутні різні іони, заряджені протилежно ПВІ, то всі вони, незалежно від своєї природи, будуть здатні адсорбуватись на зарядженій поверхні).

Адсорбовані протиіони зазвичай не повністю компенсують заряд ПВІ (повна компенсація досягається тільки в розчинах достатньо високої концентрації). Таким чином, сумарний заряд шару ПІ зазвичай менший (за абсолютною величиною) сумарного заряду шару ПВІ; частина протиіонів, що забезпечує повну компенсацію заряду ПВІ, знаходиться в розчині, але в безпосередньо близько від поверхні: ці протиіони розташовуються у адсорбційному шарі (ПІ, що адсорбувалися), а частина – у дифузному.

Зокрема, у випадку кристала AgCl , розміщеного в розчині KCl , у ролі протиіонів виступатимуть іони K^+ :



У цьому випадку $(n - x)$ іонів K^+ розташовані в адсорбційному, а x іонів K^+ – у дифузному шарі протиіонів. Протиіони на зарядженій поверхні адсорбуються разом зі своєю іонною атмосферою (точніше, разом з їхньою гідратною оболонкою); товщина адсорбційного шару протиіонів дорівнює діаметру гідратованого протиіона.

Адсорбційна здатність протиіонів знижується при збільшенні розміру гідратованого іона (при зменшенні розміру іона у чистому вигляді); наприклад, для лужних металів вона зменшується у такому порядку: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Такі ряди називають **ліотропними рядами**.

Адсорбційна здатність протиіонів залежить також від величини їхнього заряду: чим вищий заряд протиіона, тим більша його здатність до адсорбції на зарядженій поверхні: $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$.

Потенціаловизначальні іони в сукупності з протиіонами формують на поверхні іонного кристала так званий **подвійний електричний шар** (далі – ПЕШ).

6.3 Іонообмінна адсорбція. Іоніти. Очищення стічних вод

Окрім адсорбції іонів на твердій поверхні можливий обмін іонами між розчином та поверхнею твердого тіла. Оскільки іонний обмін пов'язаний з

адсорбцією іонів із розчину електроліту та десорбцією іонів з твердої поверхні у розчин, його називають **іонообмінною адсорбцією**.

Іонний обмін є оборотним процесом еквівалентного обміну іонами між розчином електроліту та іонітом (іонообмінником, іонообмінним сорбентом, іонообмінною смолою). **Іоніти** складаються з матриці (каркаса), зарядженої позитивно або негативно, і рухливих аніонів або катіонів, які компенсують заряд матриці і здатні обмінюватися з іонами розчину. Іоніти поділяють на **природні** та **синтетичні**. До перших відносяться пермутити (алюмосилікати), які достатньо давно почали застосовувати для пом'якшення води, цеоліти, гідрослюди, гумінові кислоти. До других – гелі гідроксидів металів (наприклад, заліза чи алюмінію), іонообмінні смоли, сульфовуглі.

Виходячи з природи матриці виділяють **органічні** (сульфовуглі, гумінові кислоти, іонообмінні смоли та ін.) та **неорганічні** іоніти (цеоліти, пермутити, гелі гідроксидів металів).

Залежно від того, якими іонами іоніти можуть обмінюватися з розчином, розрізняють катіоніти, аніоніти та амфоліти. **Катіоніти** складаються з негативно зарядженої матриці та обмінюються з розчином катіонами:

[матриця] Kat (Kat = H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} тощо).

Аніоніти складаються з позитивно зарядженого каркасу і здатні обмінюватися з розчином аніонами:

[матриця] An (An = Cl^- , OH^- та ін.).

Амфоліти залежно від умов (зокрема, від рН середовища) здатні до обміну з розчином електроліту як аніонами, так і катіонами.

Типові представники іонітів (**іонообмінні смоли**) складаються з тривимірної сітки вуглецевих (вуглеводневих) ланцюгів, на яких закріплені функціональні групи тієї чи іншої природи (сульфо-, гідроксо-, аміно-, карбоксигрупи тощо).

За фазовим станом іонообмінні смоли є нерозчинними гель-поліелектролітами з обмеженою здатністю до набухання. Однією з основних характеристик іонітів є їхнє **набухання**. Кількісною характеристикою набухання є **ступінь набухання**, який визначають як відношення різниці об'ємів набряклого та сухого іоніту до об'єму сухого іоніту (або відношення різниці мас набряклого і сухого іоніту до маси сухого іоніту). Набухання

збільшує швидкість іонного обміну, який можна розбити на п'ять основних стадій:

- 1) дифузія іонів, що адсорбуються, з розчину до поверхні зерна іоніту;
- 2) дифузія іонів у об'ємі зерна іоніту до місця іонного обміну;
- 3) власне іонний обмін;
- 4) дифузія заміщених іонів від місця обміну до поверхні зерна іоніту;
- 5) перехід витісненого іона з об'єму зерна іоніту у розчин.

Іншими важливими характеристиками іонітів є їхня обмінна ємність (статична чи динамічна), кислотно-основні характеристики, селективність, хімічна стійкість та механічна міцність. **Ємність** характеризує кількісну здатність іоніту обмінюватися протиіонами; вона вказує, яка кількість молей еквівалентів іонів може адсорбуватися на 1 кг сухого (або на 1 л набряклого) іоніту. **Статична обмінна ємність (СОЄ)** або **повна обмінна ємність** показує, якою кількістю іонів здатний обмінятися іоніт з розчином в результаті тривалого контакту (до настання рівноваги). СОЄ природних та синтетичних іонітів, які використовуються у промисловості та побуті, змінюється в межах 0,2–10,5 (моль·екв)/кг. **Динамічна обмінна ємність (далі – ДОЄ)** або **робоча обмінна ємність** відноситься тільки до тієї частини робочих груп іоніту, яка бере участь у іонному обміні, що протікає в реальних технологічних умовах (наприклад, в іонообмінній колонці за певної об'ємної швидкості руху розчину щодо іоніту). ДОЄ залежить від швидкості руху розчину, розмірів колони та інших факторів і завжди менша СОЄ.

Кислотно-основні характеристики іонітів вказують, яке середовище вони створюють у розчині (обмінюючись з ним протонами або гідроксильними іонами). **Селективність** іонітів характеризує їхню здатність обмінюватися з розчином певним видом іонів. **Хімічна стійкість** іонітів відображає їхню здатність тривалий час не деградувати в агресивних середовищах (наприклад, сильнокислих або сильнолужних), а **механічна міцність** показує їхню здатність протистояти різним механічним впливам.

В аналітичній хімії іоніти застосовують для концентрування малих кількостей речовин (що суттєво розширює можливості аналітичних методів), видалення заважаючих іонів, кількісного розділення компонентів складних сумішей (наприклад, у хроматографії) та багатьох інших цілей. Іонообмінна адсорбція широко використовується для очищення від домішок, знесолення та пом'якшення води в очисних спорудах (зокрема міських та пристроях індивідуального користування – фільтрах для очищення води), в атомній енергетиці, електронній та інших галузях промисловості, гідрометалургійній

переробці бідних руд різних кольорових металів, одержанні лікарських препаратів і т. д. Наприклад, кислотність молока знижують шляхом обробки його аніонами (з функціональними аміногрупами), для розділення амінокислот та уловлювання харчових кислот застосовують катіоніти з функціональними карбоксигрупами, у виробництві пектину та харчових кислот використовують катіоніти з функціональними сульфогрупами.

Іонний обмін наявний у ґрунті, де його іонообмінна ємність розглядається як одна з найважливіших характеристик, що визначає цінність (родючість) ґрунту. Катіонообмінні властивості ґрунтів є основною причиною надходження у ґрунт та утримання в ній багатьох важливих для живлення рослин катіонів (наприклад, Mg^{2+} та Ca^{2+}). Іонообмінні властивості ґрунтів залежать від кількості та виду гумінових кислот, що містяться в них, глини та інших іонів, а також від рН ґрунтів.

ТЕМА 7 СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Всі методи отримання дисперсних систем можна розділити на дві основні групи: диспергування (top down) та конденсація (фізична та хімічна) (bottom up). Іноді в окрему групу виділяють пептизацію (адсорбційну, дисолуційну і хімічну), що є фактично різновидом методу диспергування.

7.1 Диспергування

Диспергування – це дроблення чи подрібнення речовини з метою збільшення ступеня його дисперсності. Диспергування може відбуватися під дією механічного, ультразвукового чи електричного впливу. Залежно від агрегатного стану диспергованої фази процес диспергування може називатися:

- 1) **стиранням** або **подрібненням**, якщо диспергується тверда фаза;
- 2) **розпиленням**, якщо диспергується рідина;
- 3) **барботажем**, якщо диспергується газова фаза.

Основною особливістю диспергаційного методу отримання дисперсних систем є великі витрати енергії, які відповідно до **рівняння Ребіндера** (7.1) витрачаються на деформування подрібнюваного об'єкта та подолання когезійних сил зі збільшенням площі поверхні розділу фаз:

$$W_{\text{дисп.}} = W_{\text{деф.}} + W_{\text{ког.}} \quad (7.1)$$

Диспергування газової фази (барботаж) найменш енерговитратне, розпилення рідини вимагає більших витрат енергії, а подрібнення твердих тіл – високовитратний процес, на який витрачається близько 5 % усієї енергії, що витрачається в промисловості та сільському господарстві.

Робота деформації пропорційна об'єму деформованого об'єкта ($W_{\text{деф.}} = kV$, де k – робота об'ємного деформування одиниці об'єму твердого тіла), а робота когезії – площі утвореної поверхні розділу фаз ($W_{\text{ког.}} = 2\sigma s$). Таким чином, враховуючи, що $V \sim d^3$, а $s \sim d^2$ (d – середній діаметр частинок), рівняння Ребіндера можна записати у вигляді:

$$W_{\text{дисп.}} = k_1 d^3 + k_2 \sigma d^2 = d^2 (k_1 d + k_2 \sigma). \quad (7.2)$$

За великих розмірів частинок, що подрібнюються, головний внесок у роботу диспергування вносить перший доданок:

$$W_{\text{дисп.}} = k_1 d^3, \quad (7.3)$$

і роботу диспергування в цьому випадку (на першому етапі подрібнення) називають просто **роботою подрібнення**. Якщо розміри частинок малі, то переважає другий доданок:

$$W_{\text{дисп.}} = k_2 \sigma d^2, \quad (7.4)$$

і роботу в цьому випадку (на другому етапі подрібнення) називають власне **роботою диспергування**.

Шляхом диспергування складно отримати високодисперсні системи, оскільки зі зменшенням розмірів частинок їхня міцність наближається до міцності ідеального твердого тіла та робота диспергування різко зростає. Під час диспергування утворюється нова поверхня розділу фаз, що має величезну площу ($s_{\text{пит.}}$ збільшується в 10^2 – 10^3 і більше разів), система отримує великий запас надлишкової поверхневої енергії і стає термодинамічно нестійкою. У ході зменшення розмірів частинки дисперсної фази все сильніше і сильніше прагнуть до злипання, щоб зменшити G_s ; для запобігання цьому процесу в систему на стадії диспергування вводять **стабілізатори**.

Для полегшення процесу подрібнення твердих тіл використовують так звані **знижувачі твердості (міцності)**, якими можуть бути:

- рідкі або легкоплавкі метали (під час руйнування (наприклад, різання або шліфування) твердих тугоплавких металів);
- розчини електролітів, поверхнево-активних речовин або просто воду (у ході подрібнення неорганічних мінералів);
- органічні речовини (руйнування органічних монокристалів та матеріалів).

Полегшення руйнування матеріалів шляхом додавання до системи знижувачів міцності засноване на **ефекті Ребіндера (ефект адсорбційного зниження міцності твердих тіл)**, який полягає в тому, що внаслідок адсорбції знижувачів міцності (в ролі яких виступають поверхнево-активні речовини) на поверхні твердих тіл відбувається зменшення поверхневої енергії ($G_s = \sigma s$); у результаті руйнування твердих тіл протікає з меншими енергетичними витратами. Крім того, адсорбуючись в тріщинах та на інших дефектах поверхні твердих тіл, молекули або іони ПАР створюють **розклинювальний тиск**, що полегшує деформування твердих тіл на першій стадії подрібнення. Речовини,

що застосовуються як знижувачі, також стабілізують утворені дисперсні фази і перешкоджають їхньому налипанню на поверхню розмелюючих пристроїв.

Таким чином, використання знижувачів міцності, по-перше, полегшує подрібнення твердих тіл (зменшуючи енерговитрати на цю операцію), а, по-друге, дозволяє диспергувати їх до субмікронних розмірів (ускладнюючи агрегацію частинок, утворених у ході подрібнення порошків).

Диспергування широко застосовується для подрібнення руд, у виробництві цементу, мінеральних солей та добрив, спалюванні рідкого палива, виробництві продуктів харчування (борошна, цукра тощо) та інших матеріалів.

7.2 Фізична та хімічна конденсація

За **фізичної конденсації** пересичення в системі досягається фізичними методами (зменшенням температури, підвищенням тиску і т. д.). Одним із варіантів методу фізичної конденсації є **метод заміни розчинника**. Таким методом отримують золі багатьох органічних речовин, наприклад, золі скипидару або каніфолі. Скипидар є сумішшю біциклічних терпенових вуглеводнів $(C_5H_8)_n$ і є рідиною, яка добре розчиняється в етиловому спирті та практично нерозчинна в воді. У спиртовому розчині скипидар знаходиться в молекулярному стані, оскільки практично не дисоціює на іони. Якщо до невеликої кількості розчину скипидару в спирті (добрий розчинник) додати велику кількість води (поганий розчинник), то в процесі заміни розчинника молекули скипидару об'єднуються в агрегати, тобто в системі з'являться частинки (крапельки) нової фази у вигляді насиченого розчину скипидару в спирті (оскільки розчинність скипидару в етанолі дуже велика, практично чистий скипидар). Щоб зупинити зростання агрегатів на певній стадії (ступені дисперсності), у систему вводять стабілізатор (поверхнево-активну речовину). Тому до спиртового розчину скипидару додають не воду, а водний розчин стабілізатора. Молекули стабілізатора збираються (адсорбуються) на поверхні крапель скипидару, перешкоджаючи їхньому злипанню, тобто стабілізують систему. Такий фактор стабілізації називається **адсорбційно-сольватним**. Молекули стабілізатора орієнтуються на поверхні частинок особливим чином: полярна частина молекули звернена до полярної водної фази, а неполярна частина – усередину краплі (скипидар – неполярна сполука) (рис. 7.1).

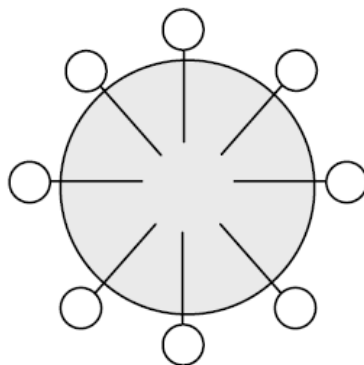


Рисунок 7.1 – Будова частинки дисперсної фази водної емульсії скипидару

Розмір крапель золю (часток дисперсної фази) залежить від багатьох факторів: природи та кількості речовини дисперсної фази, співвідношення між кількістю розчину і стабілізатора в системі та ін.

За правильного добору умов у ході фізичної конденсації утворюється ультрамікрогетерогенна система – **гідрозоль**, тобто система, розмір частинок дисперсної фази якої знаходиться в інтервалі 10^{-7} – 10^{-9} м.

«Білий золь» каніфолі також отримують методом заміни розчинника (білим золь називають з тієї причини, що він не поглинає світло у видимій області спектра). Каніфоль є сумішшю смоляних кислот із загальною формулою RCOON . Вона добре розчинна в етиловому спирті і проявляє в ньому властивості електроліту, частково дисоціюючи на іони RCOO^- і H^+ . Якщо до істинного спиртового розчину каніфолі додати воду (поганий розчинник), то відбувається конденсація: утворюються частинки з молекул каніфолі, тобто формується дисперсна система. У цьому випадку немає потреби в додаванні стабілізаторів – цю функцію виконують іони RCOO^- та H^+ , які формують на поверхні частинок каніфолі подвійний електричний шар (далі – ПЕШ). Такий фактор стабілізації називається **електростатичним**.

Структурну одиницю дисперсної фази гідрозолю (далі – СОГ) отриманої дисперсної системи можна подати у вигляді:



де $[\text{RCOON}]_m$ – компактний агрегат (далі – КА), що складається з m молекул каніфолі;

$n \text{RCOO}^-$ – потенціаловизначальні іони (далі – ПВІ) у кількості n ;

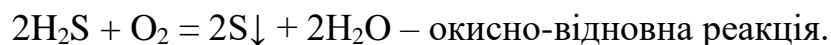
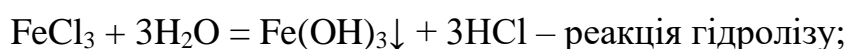
$[\text{RCOON}]_m n \text{RCOO}^-$ – ядро колоїдної частинки;

$(n - x)H^+$ – протиіони адсорбційного шару у кількості $(n - x)$, які доволі міцно утримуються зарядженою поверхнею агрегату;

xH^+ – протиіони дифузного шару в кількості x (вони не закріплені міцно, рухаються вільно та можуть обмінюватися інші протиіони, що знаходяться в дисперсійному середовищі);

$\{[RCOON]_m n RCOO^-(n - x)H^+\}^{x-}$ – колоїдна частка (далі – КЧ), яка має заряд $(x-)$.

За хімічної конденсації нова фаза також утворюється у пересиченому розчині, проте пересичення в цьому випадку досягається в результаті протікання хімічної реакції (гідролізу, обміну, окислення-відновлення, у ході якої утворюється важкорозчинна сполука або газ):



Для отримання високодисперсних систем (золей, розмір часток дисперсної фази яких становить 10^{-7} – 10^{-9} м) необхідно, щоб швидкість утворення зародків $v_{утв.}$ була набагато більша швидкості їхнього росту $v_{зр.}$: $v_{утв.} \gg v_{зр.}$. За хімічної конденсації цього досягають, зливаючи розчини або додаючи по краплях концентрований розчин до розведеного. В останньому випадку велика концентрація першого розчину забезпечує високу швидкість утворення великої кількості центрів конденсації, а маленька концентрація іншого – обмежує шляхом уповільненої дифузії швидкість їхнього зростання. Для отримання гідрозолу, що має достатню стійкість, необхідно, щоб у системі був стабілізатор, роль якого у хімічній реакції зазвичай виконує одна з вихідних речовин, взята у надлишку.

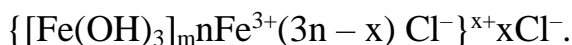
Розглянемо отримання гідрозолу в результаті протікання реакції іонного обміну, наприклад, $FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3KCl$. Якщо під час зливання розчинів вихідні компоненти знаходяться у стехіометричному співвідношенні ($FeCl_3 : KOH = 3 : 1$), то частинки нової фази будуть випадати в осад. Якщо один з електролітів взятий у надлишку, він буде виконувати роль стабілізатора. У результаті адсорбції (концентрування) іонів електроліту-стабілізатора на поверхні частинок дисперсної фази утворюється подвійний електричний шар (далі – ПЕШ), будова якого визначається природою самих частинок і присутніх іонів.

Розглянемо загальні закономірності формування ПЕШ на прикладі стабілізації гідрозолу $Fe(OH)_3$ (важкорозчинна сполука) розчином $FeCl_3$

(електроліт, взятий у надлишку). Адсорбуватися на поверхні частинок дисперсної фази з розчину будуть лише ті іони, які здатні добудувати її кристалічну решітку, а саме: іони, які входять до її складу (Fe^{3+} , OH^-); іони, ізоморфні іонам кристалічної решітки (здатні замінити їх), у цьому випадку – OH^- та SH^- ; іони, які утворюють з її іонами важкорозчинну сполуку.

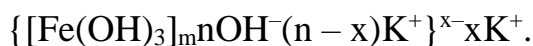
У цьому випадку з присутніх у розчині іонів (K^+ , Cl^- , Fe^{3+}) на поверхні частинок ($[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$) (на компактному агрегаті) адсорбуватимуться іони Fe^{3+} . Ці іони називають **потенціалвизначальними**, оскільки вони визначають заряд поверхні компактного агрегату та формують міжфазний потенціал φ_0 (у нашому випадку $\varphi_0 > 0$). Адсорбція потенціалвизначальних іонів є хімічною, ці іони утворюють внутрішню обкладку ПЕШ. У результаті електростатичної взаємодії потенціалвизначальні іони притягують з розчину іони протилежного знаку – протиіони, які утворюють зовнішню обкладку ПЕШ (у нашому випадку – іони Cl^-). Протиіони повністю компенсують заряд поверхні. Згідно з сучасною теорією будови ПЕШ (теорія Штерна), шар протоіонів складається з двох частин: одна частина знаходиться у безпосередній близькості до міжфазної поверхні і утворює адсорбційний шар, а інша – дифузний шар. Товщина адсорбційного шару δ дорівнює діаметру гідратованого протиіона, а товщина дифузного шару λ значно більша і може у багато разів перевищувати δ .

Структурну одиницю гідрозолу (далі – СОГ) можна записати так:



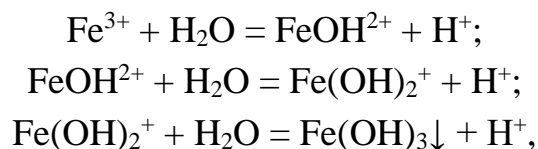
З будови СОГ видно, що знак заряду колоїдної частки збігається зі знаком заряду потенціалвизначальних іонів і визначається як алгебраїчна сума зарядів цих іонів та протиіонів адсорбційного шару. Структурна одиниця гідрозолу в цілому електронейтральна: протиіони дифузійного шару компенсують заряд колоїдної частки.

Якщо в надлишку взяти електроліт KOH , то як потенціалвизначальні іонів виступатимуть іони OH^- , а будова СОГ матиме вигляд:

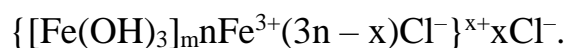


Як видно, заряд колоїдної частинки гідрозолу, утвореної в реакції іонного обміну, визначається співвідношенням електролітів, що беруть участь у хімічній реакції: взятий у надлишку електроліт виступає як електроліт-стабілізатор та визначає знак заряду колоїдної частинки.

Якщо гідрозоль утворюється у реакції гідролізу, то заряд його колоїдної частинки визначається не співвідношенням реагентів (у надлишку, очевидно, у будь-якому випадку буде вода, яка крім ролі реагенту виступає як розчинник), а природою гідролізованої солі. Наприклад, гідроліз FeCl_3 протікає у три стадії:

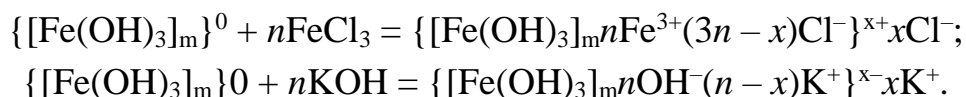


у ході яких утворюється осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$, на поверхні якого можуть адсорбуватися присутні в розчині катіони Fe^{3+} , FeOH^{2+} та $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (FeO^+). Таким чином, потенціалвизначальні іони є катіонами, внаслідок чого колоїдна частка буде заряджена позитивно, а будова СОГ у найпростішому випадку може бути записана так:



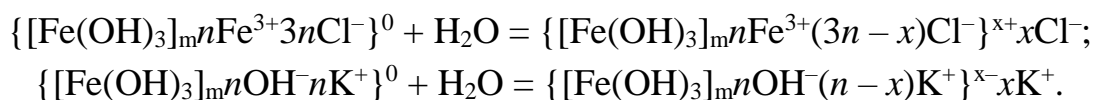
7.3 Пептизація, її види

Крім диспергування та конденсації (хімічної та фізичної) серед методів отримання дисперсних систем іноді виділяють пептизацію (що становить фактично різновид диспергування). Під **пептизацією** розуміють переведення свіжого осаду у зважений стан (у золь). Осад має бути свіжим, оскільки, якщо його витримати протягом деякого часу, утворюються більш-менш міцні зв'язки між частинками, що перешкоджає їхньому переведенню до зваженого стану. Розрізняють три види пептизації: адсорбційну, дисольюційну та хімічну. За **адсорбційної пептизації** до свіжого осаду, частинки якого не мають подвійного електричного шару, додають електроліт, що містить іони, здатні адсорбуватися на незарядженій поверхні твердого тіла та формувати на поверхні частинки ПЕШ і тим самим стабілізувати її. Цей електроліт називають **електролітом-стабілізатором** або **пептизатором**. Наприклад, переведення свіжого осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у зважений стан (золь) можна досягти, додаючи до цього осаду розчин FeCl_3 або розчин KOH :



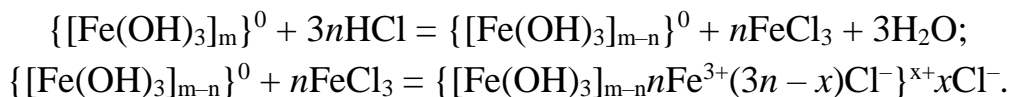
У першому випадку стабілізація досягається шляхом адсорбції на поверхні компактного агрегату $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$ позитивно заряджених потенціаловизначальних іонів Fe^{3+} , у другому – негативно заряджених іонів OH^- . Таким чином, знак заряду колоїдних частинок гідрозолу, що утворюється в результаті адсорбційної пептизації, визначається природою використаного електроліту-стабілізатора.

Дисолюційна пептизація здійснюється у такий спосіб. Свіжий осад з ПЕШ промивають великою кількістю води. Під час цього відбувається розмивання адсорбційного шару протиіонів і частина іонів ПЕШ переходить до дисперсійного середовища, утворюючи дифузний шар протиіонів. У ході цього процесу колоїдна частка заряджається і утворений у результаті дисолюційної пептизації зі свіжого осаду золь набуває відносної стійкості:



У цьому випадку заряд колоїдних частинок визначається не природою пептизатора (яким в обох розглянутих випадках є вода), а зарядом потенціалвизначальних іонів, що входили до складу вихідних частинок гідрозолу.

За **хімічної пептизації** до часток свіжоутвореного осаду, що не має ПЕШ, додають електроліт, іони якого не здатні адсорбуватися на незарядженій поверхні частинок осаду. Проте в результаті хімічної взаємодії електроліту-пептизатора з частинками осаду відбувається розчинення їхнього тонкого поверхневого шару, внаслідок чого в середовищі утворюються потенціалвизначальні іони, здатні стабілізувати частинки гідрозолу:



Знак заряду колоїдних частинок, що утворюються в ході хімічної пептизації, визначається природою електроліту-пептизатора.

Враховуючи процеси, що протікають на другій стадії утворення колоїдних частинок за хімічної пептизації, останню іноді вважають окремим випадком адсорбційної пептизації (принципова відмінність полягає в тому, що за власне адсорбційної пептизації неіндиферентний електроліт-пептизатор додається в систему ззовні, а за хімічної пептизації він продукується у самій

системі під час внесення в систему того чи іншого індиферентного електроліту).

Шляхом дисолюційної пептизації у зважений стан можуть бути переведені свіжі осад, що утворилися в результаті концентраційної коагуляції (оскільки тільки в цьому випадку частинки зберігають ПЕШ). Якщо осад утворився в результаті нейтралізаційної коагуляції, то для його переведення у зважений стан необхідно використовувати адсорбційну чи хімічну пептизацію.

7.4 Ліофільні дисперсні системи. Міцели, їхні види.

Критична концентрація міцелоутворення

Ліофільні дисперсні системи характеризуються інтенсивною взаємодією частинок дисперсної фази з молекулами або іонами дисперсійного середовища. Ці системи є термодинамічно стійкими і можуть утворюватися самочинно як у результаті диспергування, так і у процесах конденсації. Можливість самочинного утворення таких систем обумовлена тим, що зростання поверхневої енергії:

$$\Delta G_s = \sigma \Delta s, \quad (7.5)$$

внаслідок диспергування зі збільшенням площі поверхні або в результаті конденсації шляхом утворення нової поверхні розділу фаз компенсується її зменшенням:

$$\Delta G_v = \Delta H - T \Delta S, \quad (7.6)$$

шляхом сольватації утворених частинок дисперсної фази молекулами дисперсійного середовища (сольватація – екзотермічний процес, $\Delta H < 0$) та участі цих частинок у броунівському русі ($\Delta S > 0$). Крім того, необхідно врахувати внесок в ентропію системи поверхневого шару частинок дисперсної фази, який упорядковується в процесах коагуляції (агрегації), що також термодинамічно невигідно з погляду ентропійного чинника.

У результаті загальна зміна енергії:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v, \quad (7.7)$$

має негативний знак, і такі системи, як вказувалося вище, здатні утворюватися самочинно і є термодинамічно стійкими (на відміну від гідрофобних гідрозолей різних неорганічних сполук).

До ліофільних дисперсних систем належать міцелярні (колоїдні) розчини різних типів, що утворюються з молекул (або іонів) колоїдних поверхнево-активних речовин як у полярних, так і неполярних розчинниках, а також мікроемульсії (критичні емульсії).

Умова **самочинного диспергування (критерій Ребіндера – Щукіна)** виглядає так:

$$\sigma d^2 < bkT, \quad (7.8)$$

де σ – міжфазний поверхневий натяг (поверхневий натяг на межі розділу фаз «дисперсна фаза – дисперсійне середовище»);

d – розмір утворених частинок дисперсної фази;

b – коефіцієнт, що враховує форму частинок та зміну ентропії системи шляхом диспергування ($b = 15-30$);

k – постійна Больцмана;

T – температура.

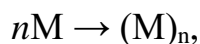
Як видно з критерію Ребіндера – Щукіна, самочинне диспергування може відбуватися за доволі сильного зниження міжфазного поверхневого натягу, яке має бути тим більшим, чим меншим є розмір утворених у ході самочинного диспергування частинок дисперсної фази (якщо ми хочемо отримати дисперсну систему, то розмір частинок дисперсної фази повинен бути більшим за розміри молекул). Зниження міжфазного поверхневого натягу може відбутися в результаті адсорбції на міжфазній поверхні з розчину поверхнево-активних речовин; саме завдяки адсорбції ПАР, які є компонентами жовчі, здійснюється самочинне диспергування жирів у кишківнику тварин і людини (порушення діяльності жовчного міхура, яке призводить до зменшення кількості виділеної з нього в процесі харчування жовчі, істотно обмежує здатність організму перетравлювати жири).

Під час утворення дисперсних систем з частинками нанометрового діапазону необхідне сильне зниження міжфазного поверхневого натягу, іноді до значень порядку $10^{-1}-10^{-2}$ мДж/м².

Підвищення температури сприяє самочинному диспергуванню, по-перше, через ентропійний фактор, а, по-друге, завдяки тому, що зі зростанням температури спостерігається зниження поверхневого натягу. Саме за

підвищення температури утворюються так звані **критичні емульсії** або **мікроемульсії**.

Типовими прикладами ліофільних дисперсних систем є міцелярні розчини, що утворюються в розчинах колоїдних ПАР за підвищення їхньої концентрації. Особливістю колоїдних ПАР є те, що за малих концентрацій розчини є молекулярними (істинними), а за збільшення концентрації в них з'являються міцели (агрегати), утворені дифільними молекулами ПАР:



де n – число агрегації.

Концентрація, за якої у розчині починають утворюватись міцели, називається **критичною концентрацією міцелутворення** (далі – **ККМ**), яка зазвичай невелика і становить $\sim 10^{-3}$ – 10^{-5} моль/л.

Утворені міцели залежно від природи ПАР мають різну будову (рис. 7.2) і знаходяться в термодинамічній рівновазі з молекулами ПАР у розчині. Міцелли, що утворюються в полярних розчинниках, направлені полярною частиною назовні, а неполярною звернені всередину і називаються **прямими міцелами**. У неполярних розчинниках спостерігається обернення міцел: полярні частини дифільних молекул колоїдних ПАР направлені всередину міцели, а неполярні звернені назовні, до розчинника; такі міцели називають **оберненими**.

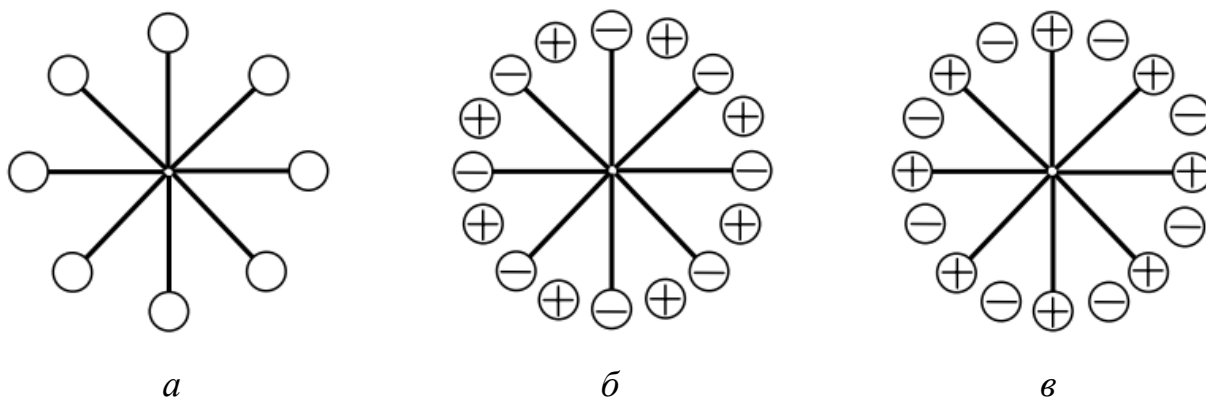


Рисунок 7.2 – Вигляд сферичних прямих міцел неіоногенної (а), аніонактивної (б) и катіонактивної (в) ПАР у полярному розчиннику

За підвищення концентрації ПАР ($c > \text{ККМ}$) протікають одночасно два процеси: 1) збільшення числа міцел; 2) ускладнення форми (вигляду) міцел.

Наприклад, за підвищення концентрації ПАР сферичні міцели перетворюються на циліндричні, а останні – у стрічкові чи пластинчасті і т. д. У результаті утворюються об'ємні міцели (рис. 7.3). Крім розглянутих на рисунку 7.3 міцел, у розчинах колоїдних ПАР (к-ПАР) можуть утворюватися більш складні (двошарові, трубчасті та ін.) міцели.

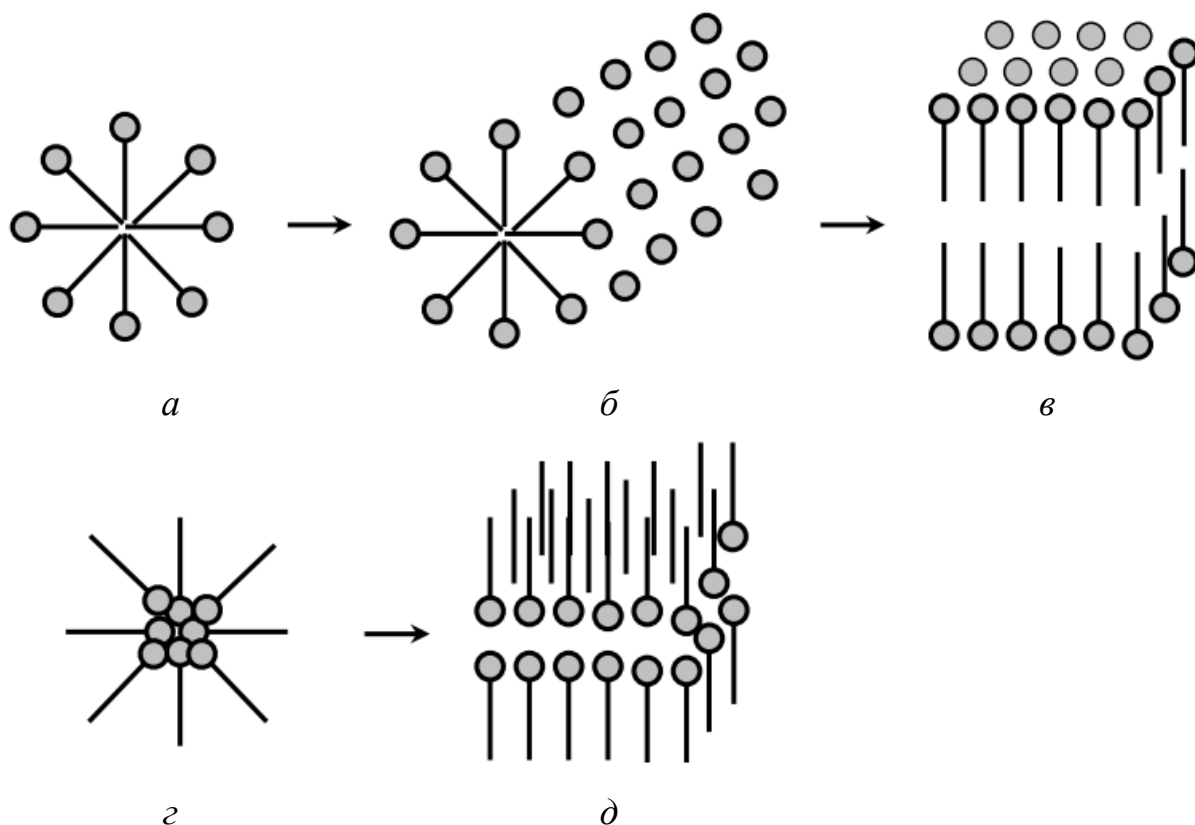


Рисунок 7.3 – Ускладнення форми міцел: *a, z* – сферичні; *б* – циліндрична; *в, д* – пластинчасті в полярному (*a–в*) та неполярному (*z, д*) розчинниках

Структури з упорядкованим розташуванням об'ємних міцел називають **рідкими кристалами**. Останні характеризуються анізотропією властивостей (залежністю від обраного напрямку).

Збільшення загального вмісту ПАР у розчині зменшує рухливість міцел і призводить до зростання в'язкості системи аж до втрати здатності рідини до течіння з утворенням гелю.

Отже, спостерігаються такі види рівноваги між трьома типами систем:

молекулярний розчин ПАР ↔ колоїдний (міцелярний) розчин ПАР (золь) ↔ гель.

Рівновага в системі може зміщуватися за зміни концентрації розчину або температури. У цьому полягає оборотність ліофільних міцелярних систем.

Таким чином, розчинам к-ПАР притаманне явище **тиксотропії**, тобто можливість переходу системи з вільнодисперсного (золь) до зв'язанодисперсного (гель) стану і навпаки.

7.5 Фазова діаграма розчину колоїдної поверхнево-активної речовини

Фазова діаграма розчину к-ПАР, подана на рисунку 7.4, є графічною залежністю розчинності ПАР від температури. **Область I** – область існування істинного (молекулярного) розчину, система **однофазна**. **Область II** – область існування колоїдного (міцелярного) розчину, система **двофазна** (одна фаза – міцели ПАР, інша – істинний розчин ПАР). **Область III** – область існування двох фаз – істинного розчину ПАР та чистої ПАР (твердої або рідкої); **обидві фази суцільні**. Лінія **AT** відображає залежність істинної розчинності ПАР від температури; **OC** – залежність критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) від температури; **BB** – залежність міцелярної розчинності ПАР від температури.

Мінімальна температура, за якої в розчині колоїдної ПАР можуть утворитися міцели, називається **точкою Крафта (T_K)**.

Отже, ККМ – нижня концентраційна, а T_K – нижня температурна межа утворення міцел. Тому для ПАР з високою T_K навіть у концентрованих розчинах за $T < T_K$ міцелоутворення не відбувається.

За допомогою діаграми можна проілюструвати два основні способи отримання міцелярного (колоїдного) розчину. Це – самочинне диспергування твердої фази під час підвищення температури за $c = \text{const}$ (лінія ab) та фізична конденсація (агрегація) молекул ПАР у міцели у ході підвищення концентрації розчину за $T = \text{const}$ (лінія cb).

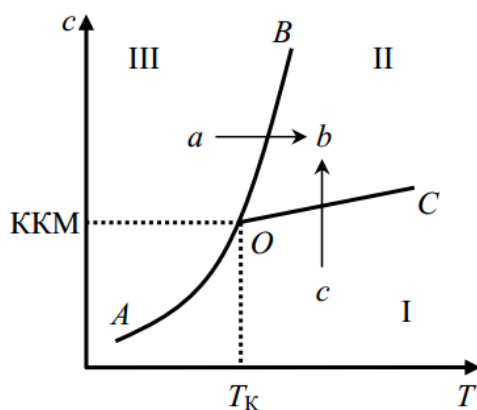


Рисунок 7.4 – Фазова діаграма розчину колоїдної ПАР

Якщо в системі, крім сферичних міцел (міцел Гартлі), можуть утворюватися циліндричні, пластинчасті та інші міцели (міцели Мак-Бена), то на діаграмі розчину к-ПАВ з'являється декілька ліній ККМ, які проходять вище лінії ОС.

7.6 Критична концентрація міцелоутворення, способи її визначення

Колоїдні ПАР є речовинами, які за малих концентрацій утворюють істинні (молекулярні) розчини, а за концентрацій, що перевищують критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ), – колоїдні або міцелярні розчини. Величина ККМ для практично важливих к-ПАВ дуже мала і за кімнатної температури становить 10^{-3} – 10^{-5} моль/л.

За ККМ у розчинах к-ПАР утворюється значна кількість міцел (агрегатів, утворених молекулами або іонами к-ПАВ), що призводить до різкої зміни фізико-хімічних властивостей розчинів. Тому методи визначення ККМ засновані на реєстрації їхньої різкої зміни під час підвищення концентрації к-ПАР (поверхневого натягу σ , питомої χ або еквівалентної λ електропровідності (для іоногенних к-ПАР у полярних розчинниках), показника заломлення n , осмотичного тиску π , каламутності τ) (рис. 7.5).

На кривій «властивість – концентрація» зазвичай з'являється перегин, ліворуч від якого (за нижчих концентрацій) крива описує властивості молекулярного, а праворуч (за вищих концентрацій) – міцелярного розчину. Абсцису точки зламу приймають за ККМ.

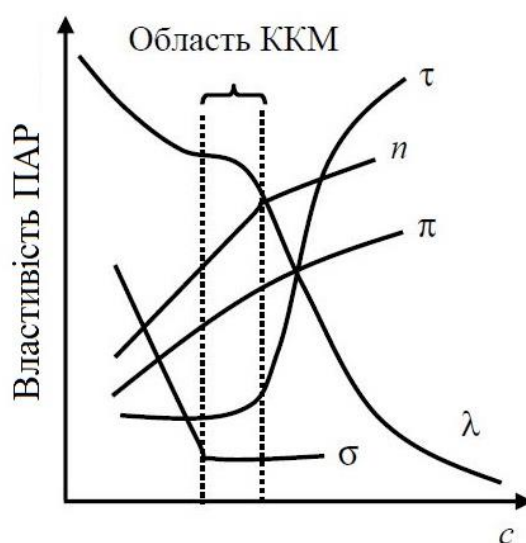


Рисунок 7.5 – Концентраційні залежності властивостей водного розчину ПАР

Кондуктометричний метод застосовують для визначення ККМ іоногенних ПАР у полярних розчинниках. Внаслідок утворення іонних міцел, які оточені дифузним шаром протиіонів, рухливість іонів знижується і еквівалентна електропровідність λ за $c > \text{ККМ}$ зі зростанням концентрації зменшується більш різко, ніж до ККМ. Нахил концентраційної залежності питомої електропровідності χ таких ПАР до осі абсцис (концентрацій) в області ККМ зменшується внаслідок зниження рухливості іонів.

Інший метод визначення ККМ заснований на вимірюванні поверхневого натягу розчинів ПАР. Він зменшується зі зростанням її концентрації, а за $c > \text{ККМ}$ не змінюється. Визначення ККМ цим методом проводять, використовуючи графік $\sigma = f(\ln c)$. У цих координатах перегин на залежності поверхневого натягу виражений більш сильно (рис. 7.6).

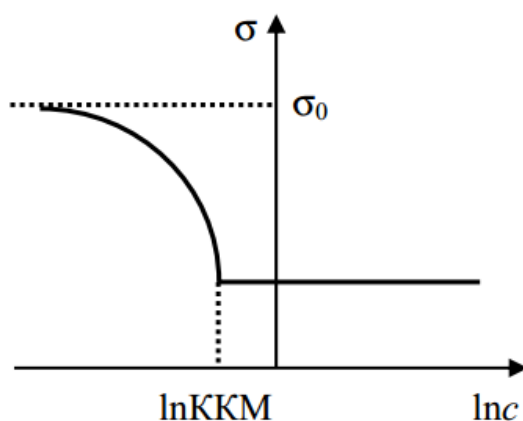


Рисунок 7.6 – Визначення ККМ за допомогою концентраційної залежності поверхневого натягу

Графік залежності показника заломлення розчину к-ПАР від концентрації є ламаною лінією, що складається з двох відрізків; точка перетину цих відрізків відповідає ККМ.

На концентраційній залежності осмотичного тиску розчину к-ПАВ в області ККМ з'являється перегин, пов'язаний з тим, що за $c > \text{ККМ}$ осмотичний тиск міцелярного розчину зі збільшенням концентрації зростає слабше, ніж для молекулярного розчину.

Молекулярні (справжні) розчини не розсіюють світло, а колоїдні (міцелярні) – розсіюють, тому утворення значної кількості міцел за ККМ у розчині к-ПАР призводить до його помутніння, що можна зафіксувати за допомогою турбідиметрії або нефелометрії (див. рис. 7.5). Солюбілізація барвників і вуглеводнів у міцелах к-ПАР дозволяє визначати ККМ іоногенних і неіоногенних к-ПАР як у полярних, так і неполярних розчинниках.

За досягнення в розчині к-ПАР концентрації, що відповідає ККМ, розчинність барвників та вуглеводнів різко збільшується. Для визначення ККМ зручніше застосовувати жиророзчинні барвники, які інтенсивно забарвлюють розчин за $c > \text{ККМ}$, що легко зафіксувати колориметричним методом.

7.7 Солюбілізація, її механізми

До основних властивостей колоїдних ПАР (к-ПАР) відносяться:

- висока поверхнева активність g ;
- здатність до самочинного міцелоутворення;
- здатність до солюбілізації;
- можливість стабілізації ліофобних дисперсних систем.

Одним із найважливіших у практичному застосуванні вважається явище солюбілізації. **Солюбілізацією** називають розчинення у розчинах к-ПАР тих речовин, які нерозчинні у чистому розчиннику. Солюбілізація наявна тільки в міцелярних розчинах к-ПАР, концентрація ПАР у яких досягла або перевищила ККМ. Процес солюбілізації пов'язаний з проникненням у міцели молекул нерозчинних у розчиннику речовин. Речовину, солюбілізовану розчином к-ПАР, називають **солюбілізатом**, а к-ПАР – **солюбілізатором**.

Солюбілізацію (солюбілізуючу здатність) характеризують за допомогою **молярної солюбілізації** S_M , яка є відношенням кількості молей солюбілізату n_1 до кількості молей солюбілізатора n_2 , у якому розчинився солюбілізат:

$$S_M = \frac{n_1}{n_2}. \quad (7.9)$$

Солюбілізація, залежно від природи розчинника, солюбілізатора і солюбілізату, може протікати різними шляхами. Солюбілізацію з полярних розчинників називають **прямою**, а з неполярних – **зворотною**. За прямої солюбілізації у прямі міцели к-ПАР впроваджуються неполярні або слабополярні молекули речовин, які погано розчиняються в полярних розчинниках. За зворотної солюбілізації у зворотні міцели впроваджуються полярні молекули речовин, погано розчинні у неполярних розчинниках. Оскільки ядро міцели у прямих міцел більша, ніж у зворотних, то ефективність прямої солюбілізації набагато вища, ніж у зворотної.

Механізми прямої солюбілізації зображені на рисунку 7.7.

Механізми солюбілізації бувають такими:

1) солюбілізація неполярних сполук (бензол, гексан) відбувається шляхом їхнього впровадження в неполярну частину прямої міцели, а полярних (вода) – у полярну частину зворотної міцели (рис. 7.7, а, з);

2) солюбілізати з однією полярною групою при солюбілізації впроваджуються неполярною частиною в ядро прямої міцели або полярною – у ядро зворотної міцели (рис. 7.7 б, д);

3) солюбілізація сполук, молекули яких містять декілька полярних груп, відбувається шляхом впровадження в центральну частину прямої міцели середньої неполярної частини таких молекул або за допомогою впровадження в ядро зворотної міцели полярних частин молекули (рис. 7.7, в, ж).

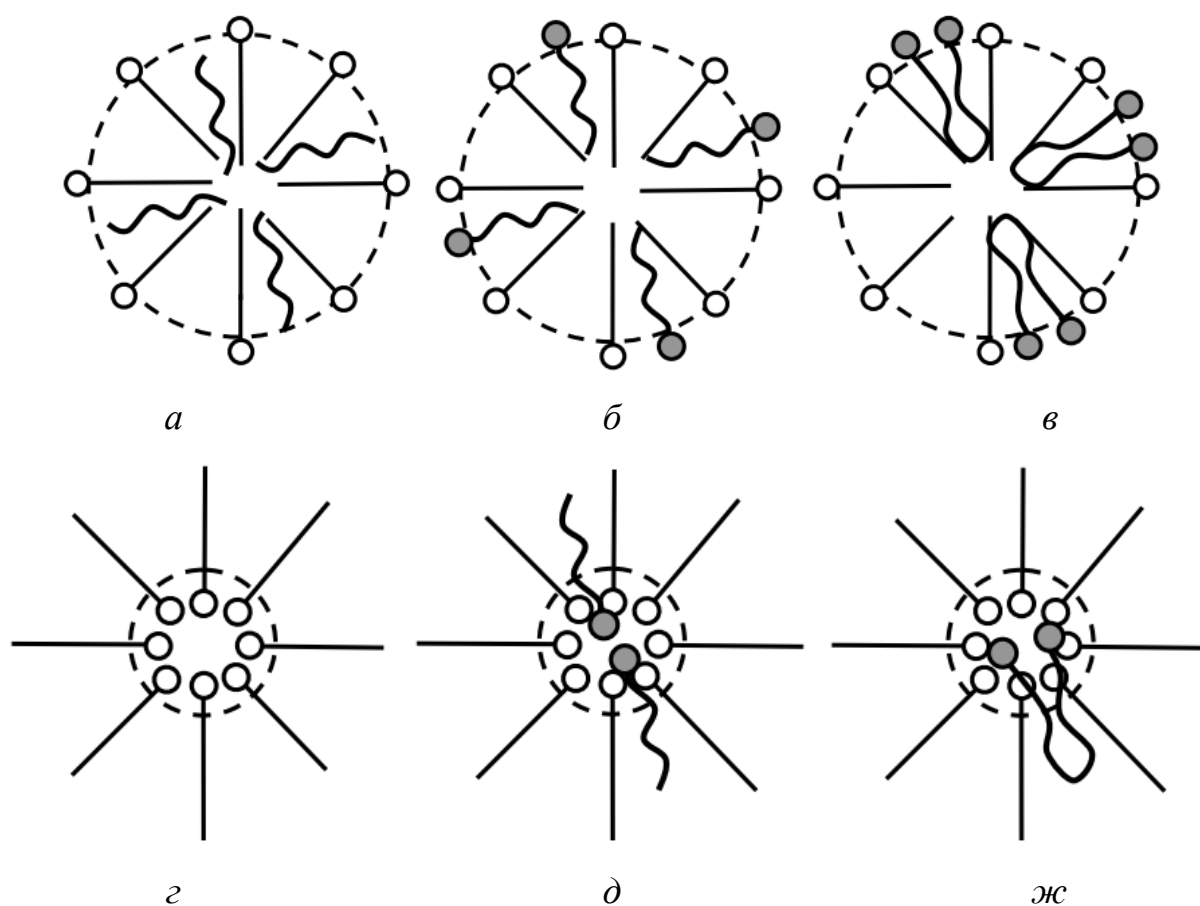





Рисунок 7.7 – Механізми прямої (а–в) та зворотної (з–ж) солюбілізації. Штриховою лінією позначена солюбілізуюча частина міцел (внутрішній об'єм).

Солюбілізати: ● – полярний;  – неполярний;  – з однією полярною групою;  – із двома полярними групами

Солюбілізація – найважливіший фактор миючої дії ПАР. На відміну від звичайних ПАР багато колоїдних ПАР мають миючу дію і є основним

компонентом синтетичних мийних засобів (СМС) (детергентів). Мийна дія є складним комплексом колоїдно-хімічних процесів, таких як змочування, адсорбція, адгезія, пептизація, солюбілізація та ін. Роль ПАВ полягає в зниженні поверхневого натягу рідини та поліпшенні змочування забруднених місць та у зменшенні роботи адгезії (відриву) частинок забруднень від поверхні (тканини) і їхньому подальшому видаленні, зокрема внаслідок солюбілізації.

У промисловості міцелярні розчини к-ПАВ широко застосовують для очищення ємностей (наприклад, цистерн чи баків) від залишків нафти або нафтопродуктів, що значно дешевше, ніж очищення цих ємностей за допомогою неполярних розчинників (бензину і т. д.). Пряма солюбілізація допомагає у вирішенні проблем екології. Наприклад, тонкі шари нафти та нафтопродуктів, які потрапляють у довкілля внаслідок аварій, катастроф або просто внаслідок порушення режиму їхнього транспортування, можна доволі легко видалити (зв'язати) за допомогою міцелярних розчинів к-ПАВ.

ТЕМА 8 МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

8.1 Броунівський рух

Всі молекулярно-кінетичні властивості (броунівський рух, дифузія, осмос та ін.) дисперсних систем обумовлені тепловим рухом молекул (атомів, іонів) дисперсійного середовища і, природно, характерні тільки для вільнодисперсних систем. Молекули рідкого та газоподібного дисперсійного середовища знаходяться в безперервному русі та постійно стикаються одна з одною, проходячи до зіткнення відстань, яка називається **середньою довжиною вільного пробігу l** . Величина l набагато перевищує розміри самих молекул d , сильно залежить від температури і становить, наприклад, для повітря за 293 і 298 К порядку 20 і 70 нм відповідно.

Середнє значення кінетичної енергії однієї молекули дисперсійного середовища може бути обчислене за формулою:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (8.1)$$

де m – маса молекули;

v – її швидкість;

k – постійна Больцмана;

T – абсолютна температура.

Флуктуації (відхилення) значень кінетичної енергії окремих молекул дисперсійного середовища від середнього значення і є причиною молекулярно-кінетичних властивостей дисперсних систем. Наприклад, частинку аерозолу розміром ≈ 100 нм оточує $\approx 10^5$ молекул газу, частота зіткнень між якими досягає $\approx 10^{14}$ с⁻¹. Таким чином, одна частка дисперсної фази аерозолу за 1 с відчуває 10^{19} ударів, у результаті чого починає хаотично переміщуватись у дисперсійному середовищі.

Броуновським рухом називають безперервний, хаотичний, рівновірогідний у всіх напрямках рух дрібних частинок дисперсної фази, зважених у рідині або в газі, завдяки впливу молекул дисперсійного середовища.

Великі частинки дисперсної фази через свої великі розміри відчувають величезну кількість зіткнень з молекулами дисперсійного середовища за

одиницю часу, проте через свою значну масу (значну інертність) залишаються практично нерухомими.

Для високодисперсних систем (мікро- та ультрамікрогетерогенних) внаслідок дуже малих розмірів частинок дисперсної фази (порівняно з довжиною вільного пробігу молекул дисперсійного середовища) броунівський рух теж є характерною ознакою. Оскільки частинки дисперсної фази, що беруть участь у броунівському русі, постійно змінюють свій напрямок, за його характеристику приймають не шлях, що проходить частинка фази за одиницю часу, а зміщення цієї частинки у просторі (рис. 8.1).

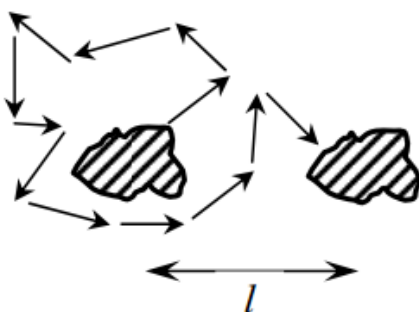


Рисунок 8.1 – До визначення поняття зміщення частинки дисперсійної фази

Середнє зміщення частинки дисперсної фази за розгляду броунівського руху в одному напрямку розраховують за рівнянням:

$$\bar{l} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n l_i^2}, \quad (8.2)$$

де l_i – зміщення i -ї частинки дисперсної фази.

Середнє зміщення частинок дисперсної фази $\bar{\Delta}$ пов'язане з середнім окремим зміщенням частинки дисперсної фази \bar{l} співвідношенням (8.3), у якому враховується, що окремі частинки можуть зміщуватися в протилежних напрямках:

$$\bar{\Delta} = \frac{\bar{l}}{\sqrt{2}}. \quad (8.3)$$

Теорія броунівського руху була розроблена А. Ейнштейном та М. Смолуховським, які, постулювавши єдність природи броунівського руху

частинок дисперсної фази та теплового руху молекул дисперсійного середовища, встановили кількісний зв'язок між середнім зміщенням частинок дисперсної фази (амплітудою зміщення) та коефіцієнтом дифузії D частинок дисперсної фази. Теорія броунівського руху виходить з уявлень щодо взаємодії випадкової сили $f(t)$, яка характеризує удари окремих молекул дисперсійного середовища, сили F_t (рівнодіючої), яка залежить від часу, та сили тертя за руху частинок дисперсійної фази у дисперсійній середовищі зі швидкістю v .

Рівняння випадкового броунівського руху (закон Ланжевена) у диференціальній формі має вигляд:

$$m \frac{dv}{dt} + \eta v = F_t + f(t), \quad (8.4)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища.

Якщо розглядати систему за тривалий проміжок часу ($t \gg \frac{m}{\eta}$), інерцією частинок дисперсної фази ($m \frac{dv}{dt}$) можна знехтувати і рівняння Ланжевена набуває вигляду:

$$\eta v = F_t + f(t). \quad (8.5)$$

Як буде показано нижче, величина середнього зміщення частинок дисперсної фази зростає з підвищенням температури, зменшенням в'язкості дисперсійного середовища та розміру частинок дисперсної фази (табл. 8.1).

Таблиця 8.1 – Величина середнього зсуву $\bar{\Delta}$ частинок аерозолі різного радіуса r у повітрі за $\tau = 1$ с ($T = 298$ К)

$r, \text{ м}$	10^{-9}	10^{-7}	10^{-5}
$\bar{\Delta}, \text{ м}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-7}$	$1,23 \times 10^{-8}$

Як видно, броунівський рух найбільш яскраво виражений у високодисперсних (ультрамірогетерогенних) системах, а його інтенсивність сильно залежить від дисперсності. Для середньодисперсних (мікрогетерогенних) систем середнє зміщення невелике і становить порядку 1 мкм. Для грубодисперсних (макрогетерогенних) систем (частинки розміром понад 10 мкм) броунівським рухом можна знехтувати.

8.2 Дифузія

Під **дифузією** розуміють самочинне поширення речовини з області з більшою концентрацією в область з меншою концентрацією, що спричиняє вирівнювання концентрації речовини у системі. Фізичний зміст дифузії – кількість речовини, що переноситься через одиницю площі за одиницю часу за одиничного градієнта концентрації.

Розрізняють молекулярну, іонну дифузію та дифузію колоїдних частинок. Явище дифузії описують за допомогою законів Фіка. Якщо дифузія речовини протікає за сталості градієнта концентрацій у системі ($\frac{dc}{dx} \neq f(\tau) = \text{const}$), то говорять про **стаціонарну дифузію**, якщо градієнт концентрацій реагентів змінюється з часом $\frac{dc}{dx} = f(\tau) \neq \text{const}$, то це **нестаціонарна дифузія**.

Кількісно стаціонарна та нестаціонарна дифузія описуються відповідно першим і другим законами Фіка, які для одномірної дифузії (в напрямку осі x) мають вигляд:

$$J = -D \frac{dc}{dx}; \quad (8.6)$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (8.7)$$

де J – потік дифузії, що показує, скільки речовини проходить (дифундує) через поперечний переріз одиничної площі за одиницю часу, моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), кг/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) або частинок/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$);

D – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$;

c – молярна концентрація речовини моль/ м^3 .

Для опису дифузії колоїдних частинок закони Фіка виражають через зміну їхньої частинкової концентрації v (частинок/ м^3):

$$J = -D \frac{dv}{dx}; \quad (8.8)$$

$$\frac{dv}{dt} = D \frac{d^2v}{dx^2}. \quad (8.9)$$

Значення коефіцієнтів дифузії в рідині невеликі і складають $\approx 10^{-8}$, $\approx 10^{-9}$ $\approx 10^{-10}$ м²/с відповідно для іонів, молекул та колоїдних частинок.

Ейнштейн і Смолухівський, постулюючи єдину природу броунівського руху частинок дисперсної фази та теплового руху молекул (атомів, іонів) дисперсного середовища, встановили кількісний взаємозв'язок між середнім зміщенням частинок (амплітудою зміщення) $\bar{\Delta}$ і коефіцієнтом дифузії частинок дисперсної фази D . Це співвідношення називається **рівнянням Ейнштейна – Смолуховського** і має вигляд:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2Dt}. \quad (8.10)$$

Для виведення рівняння Ейнштейна – Смолуховського були прийняті такі припущення: частинки дисперсної фази рухаються незалежно одна від одної і між ними відсутня взаємодія, середня енергія поступального руху частинок в одному напрямку складає $\frac{kT}{2}$.

Підставивши у формулу (8.10) рівняння Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{B} = \frac{RT}{N_A B}, \quad (8.11)$$

де k – постійна Больцмана;

T – абсолютна температура;

B – коефіцієнт тертя;

R – універсальна постійна газова;

N_A – число Авогадро,

отримаємо **рівняння Ейнштейна – Смолуховського** у такому вигляді:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RTt}{N_A B}}. \quad (8.12)$$

Відповідно до рівняння (8.12), середнє зміщення частинок дисперсної фази (для цієї дисперсної системи $B = \text{const}$) залежить тільки від температури та часу фіксації зсуву. Цікаво відзначити, що швидкість середнього зміщення частинок дисперсної фази залежить від проміжку часу між вимірюваннями відстані, на яку перемістилася частинка, і зменшується зі зростанням цього проміжку часу.

Якщо до руху частинок дисперсної фази можна застосувати **закон Стокса**:

$$V = 6\pi\eta r, \quad (8.13)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища;

r – радіус дифундуючих частинок ДФ,

то, підставивши (8.13) рівняння Ейнштейна, отримаємо **формулу Стокса – Ейнштейна**:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{6\pi\eta N_A r}. \quad (8.14)$$

Хоча форма колоїдних частинок у дисперсних системах часто далека від сферичної, рівняння Стокса – Ейнштейна, тим не менш, добре передає залежність коефіцієнта дифузії від температури, в'язкості дисперсійного середовища та розміру частинок дисперсної фази.

Підставивши (8.14) у (8.12), отримаємо ще одну форму рівняння Ейнштейна – Смолуховського:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RTt}{3N_A\pi\eta r}}, \quad (8.15)$$

з якого видно, що переміщення частинок дисперсної фази дисперсної системи протікає тим швидше, чим вища температура, менші розмір частинок та в'язкість дисперсійного середовища.

У повітрі за кімнатної температури (298 К) коефіцієнт дифузії частинок радіусом 1 нм становить $\sim 1,28 \times 10^{-6}$ м²/с, радіусом 100 нм – $2,21 \times 10^{-10}$ м²/с і, нарешті, радіусом 10 мкм – $\sim 1,38 \times 10^{-10}$ м²/с. Для грубодисперсних систем ($r > 10^{-5}$ м) коефіцієнт дифузії та сама дифузія малі.

Таким чином, подібно до броунівського руху, дифузія повною мірою проявляється в ультрамікрогетерогенних (високодисперсних) системах, ослаблена в мікрогетерогенних (середньодисперсних) і практично відсутня в макрогетерогенних (грубодисперсних) системах.

8.3 Осмотичний тиск зольей

За умови розділення двох розчинів з різною концентрацією або розчину і чистого розчинника напівпроникною перегородкою (мембраною) виникає потік розчинника, спрямований від розчину з меншою концентрацією розчиненої речовини до розчину з більшою концентрацією цієї речовини (потік розчинника від більш розведеного до більш концентрованого розчину), що спричиняє вирівнювання концентрації розчиненої речовини в обох розчинах. Цей процес називається **осмосом**. Інакше кажучи, осмос є односторонньою дифузією (через напівпроникну мембрану) молекул розчинника (для істинних розчинів) або дисперсійного середовища (для дисперсних систем).

Якщо розмістити ємність з більш розбавленим розчином під другою (з більш концентрованим розчином), то в результаті переміщення рідини через напівпроникну мембрану у верхню ємність на неї буде тиснути певний надлишковий тиск, що називається **осмотичним тиском**. У цьому випадку перенесення розчинника у верхню ємність відбуватиметься доти, доки гідростатичний тиск стовпа рідини у верхній ємності повністю не компенсує осмотичний тиск розчинника (рис. 8.2).

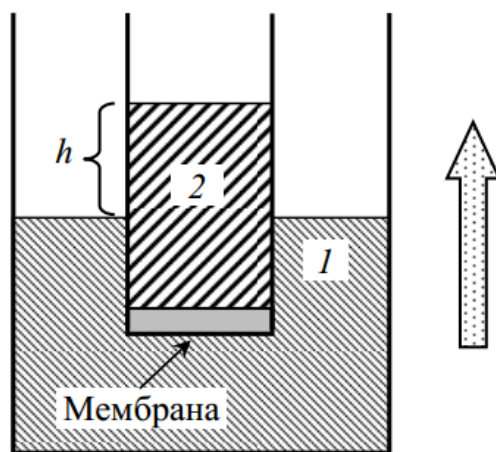


Рисунок 8.2 – До визначення осмотичного тиску: 1 – розчинник; 2 – розчин.

Стрілка вказує напрямок потоку розчинника (для нього $c_1 > c_2$, $\mu_1 \gg \mu_2$)

Таким чином, якщо перенесенню речовини в результаті осмосу не перешкоджають (сприяють) будь-які сили (сили тяжіння за горизонтального розташування ємності), то концентрація в контактуючих ємностях вирівнюється повністю, якщо перешкоджають (сприяють) (сили тяжіння при вертикальному розташуванні ємності), то вона вирівнюється лише частково.

Під **осмотичним тиском** розуміють такий надлишковий тиск над розчином, який необхідно прикласти до мембрани для зупинення перенесення розчинника через мембрану. Іншими словами, осмотичний тиск дорівнює тому тиску, яка би створювала розчинена речовина, якби вона у вигляді ідеального газу за тієї ж температури займала той же об'єм, як і розчин.

Осмотичний тиск π може бути визначений за **рівнянням Вант-Гоффа**, яке для молекулярних розчинів має вигляд:

$$\pi = cRT, \quad (8.16)$$

де c – молярна концентрація розчиненої речовини;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура.

У розчинах електролітів загальна кількість частинок розчиненої речовини перевищує число молекул (внаслідок дисоціації молекул), що враховують, вводячи в рівняння Вант-Гоффа **ізотонічний коефіцієнт**:

$$i = 1 + \alpha(v - 1),$$

де α – ступінь дисоціації електроліту;

v – число іонів, які утворюються в результаті дисоціації однієї молекули електроліту.

Для розбавлених розчинів слабких електролітів рівняння Вант-Гоффа виглядає так:

$$\pi = icRT. \quad (8.17)$$

Для дисперсних систем осмотичний тиск виражається рівнянням Вант-Гоффа у вигляді:

$$\pi = \nu kT = \nu \frac{RT}{N_A}, \quad (8.18)$$

де ν – частинкова концентрація;

k – постійна Больцмана;

N_A – число Авогадро.

Враховуючи, що частинкова концентрація v пов'язана з масовою концентрацією ω сферичних частинок та їхньою густиною ρ виразом:

$$v = \frac{3\omega}{4\pi r^3 \rho}, \quad (8.19)$$

рівняння Вант-Гоффа для осмотичного тиску золів можна записати так:

$$v = \frac{3\omega RT}{4\pi r^3 N_A \rho}. \quad (8.20)$$

Як видно, осмотичний тиск залежить від кількості частинок в одиниці об'єму дисперсної системи та для золю з однією і тією самою масовою концентрацією дисперсної фази може змінюватися в результаті агрегації або диспергування частинок.

Зокрема, відношення осмотичних тисків двох гідрозолів з однаковими розмірами частинок дисперсної фази дорівнює відношенню частинкових v або масових ω концентрацій золів:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2}. \quad (8.21)$$

Якщо золі мають однакову масову концентрацію, то відношення їхніх осмотичних тисків обернено пропорційне відношенню кубів радіусів частинок дисперсної фази (за сферичної форми частинок):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^3. \quad (8.22)$$

Така сильна залежність осмотичного тиску від радіуса частинок дисперсної фази використовується для визначення розмірів частинок та вивчення процесів їхнього агрегування в дисперсних системах.

Варто зазначити, що осмотичний тиск колоїдних розчинів або золів (високодисперсних систем із рідким дисперсійним середовищем), незначний і зазвичай становить ~ 10 Па. Для порівняння: осмотичний тиск 6 % розчину

цукру дорівнює 60×10^5 Па, соку цукрових буряків – 35×10^5 Па, екстракту кави – 25×10^5 Па, фруктових соків – $1,5 \times 10^5$ Па.

8.4 Седиментація

Седиментацією називають процес осідання або спливання частинок дисперсної фази у дисперсних системах, обумовлений відмінностями у густині дисперсної фази і дисперсійного середовища. Осідання частинок дисперсійної фази (якщо $\rho_{д.ф.} > \rho_{д.сер.}$) називається **прямою**, а спливання (якщо $\rho_{д.ф.} < \rho_{д.сер.}$) – **зворотною** седиментацією (рис. 8.3).

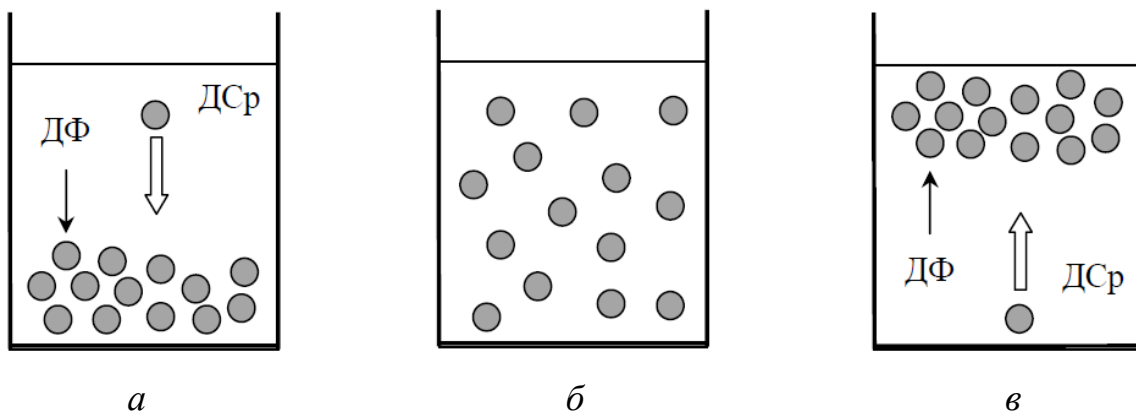


Рисунок 8.3 – До визначення поняття седиментації:

a – пряма седиментація ($\rho_{д.ф.} > \rho_{д.сер.}$); *б* – седиментація відсутня ($\rho_{д.ф.} = \rho_{д.сер.}$);
в – обернена седиментація ($\rho_{д.ф.} < \rho_{д.сер.}$)

На нерухому частинку дисперсної фази у дисперсійному середовищі діє дві сили: сила Архімеда F_A та сила тяжіння F_g :

$$F_A = V\rho_{д.сер.}g; \quad (8.23)$$

$$F_g = V\rho_{д.ф.}g, \quad (8.24)$$

де V – об'єм частки;

$\rho_{д.ф.}$, $\rho_{д.сер.}$ – густина дисперсійного середовища та частинок дисперсної фази відповідно;

g – прискорення вільного падіння.

Різниця цих сил є силою седиментації:

$$F_{сед.} = F_g - F_A = V(\rho_{д.ф.} - \rho_{д.сер.})g. \quad (8.25)$$

Пряма седиментація відбувається за умови, що $F_{\text{сед.}} > 0$ ($F_g > F_A$), а зворотна – $F_{\text{сед.}} < 0$ ($F_g < F_A$).

За ламінарного руху частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі виникає сила опору (тертя), яка сповільнює їхній рух:

$$F_{\text{тер.}} = Bv, \quad (8.26)$$

де B – коефіцієнт тертя;

v – швидкість седиментації частинок.

Таким чином сила, що діє на седиментуючі (осідаючі або спливаючі) частинки, визначається виразом:

$$F = F_{\text{сед.}} - F_{\text{тер.}} = V(\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})g - Bv. \quad (8.27)$$

У початковий момент швидкість руху мала і частка рухається прискорено; зі збільшенням швидкості седиментації зростає сила тертя та за доволі великого значення коефіцієнта тертя настає момент, коли сила тертя стає однаковою з силою седиментації та рівнодіюча цих сил дорівнює нулю ($F = 0$), а швидкість седиментації частки стає постійною та дорівнює:

$$v = \frac{V(\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})g}{B}. \quad (8.28)$$

Для сферичних частинок коефіцієнт тертя можна виразити із закону Стокса:

$$B = 6\pi\eta r,$$

де η – в'язкість рідини;

r – радіус частинок.

Тоді з огляду на те, що для сферичних частинок:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3,$$

де r – радіус частки дисперсної фази, вираз для швидкості седиментації набуде вигляду:

$$v = \frac{2(\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})gr^2}{9\eta}. \quad (8.29)$$

Таким чином, постійна швидкість руху частки за її седиментації пропорційна квадрату радіуса частинки, різниці густин речовин дисперсної фази та дисперсійного середовища і обернено пропорційна в'язкості дисперсійного середовища (табл. 8.2).

Таблиця 8.2 – Значення швидкості осідання v частинок дисперсної фази SiO_2 ($\rho_{\text{д.ф.}} = 2,7 \text{ г/см}^3$) з різним радіусом у воді, а також час τ , за який ці частинки опускаються на 1 см ($T = 298 \text{ К}$)

$r, \text{ м}$	$v, \text{ см/с}$	τ
10^{-5}	$3,6 \times 10^{-2}$	28 секунд
10^{-6}	$3,6 \times 10^{-4}$	46,5 хвилин
10^{-7}	$3,6 \times 10^{-6}$	77,5 годин
10^{-8}	$3,6 \times 10^{-8}$	323 днів
10^{-9}	$3,6 \times 10^{-10}$	89 років

За відомою швидкістю седиментації частинок дисперсної фази легко можна визначити їхній радіус:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2g(\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})}}. \quad (8.30)$$

Здатність дисперсної системи до седиментації зазвичай характеризують за допомогою константи седиментації, яка є відношенням швидкості седиментації до прискорення вільного падіння:

$$S_{\text{сед.}} = \frac{v}{g} = \frac{V(\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})}{B}. \quad (8.31)$$

Для сферичних частинок:

$$S_{\text{сед.}} = \frac{2r^2(\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})}{9\eta}. \quad (8.32)$$

Константа седиментації залежить від природи дисперсної фази і дисперсного середовища та розмірів частинок дисперсної фази. Її значення прийнято виражати у Сведбергах ($1 \text{ Сб} = 10^{-13} \text{ с}$). Наприклад, для частинок SiO_2 у воді ($\rho_{\text{д.ф.}} = 2,7 \text{ г/см}^3$, $r = 10^{-5} \text{ м}$) $S_{\text{сед.}} = 3,25 \times 10^{-5} \text{ с} = 325 \text{ МСб}$.

Для прискорення процесу седиментацію частинок ультрамікрогетерогенних систем часто проводять не в гравітаційному, а в центробіжному полі (у центрифугі). У цьому випадку радіус частинок розраховують за формулою:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \frac{x}{x_0}}{2\omega^2 \tau (\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})}}, \quad (8.33)$$

де x_0 , x – відповідно початкове і кінцеве (у момент часу τ) положення межі дисперсної системи в пробірці (відраховується від дна пробірки);

ω – кругова частота ($\omega = 2\pi\nu$, де ν – число оборотів центрифуги за секунду);

τ – тривалість центрифугування.

8.5 Застосування седиментаційного аналізу для визначення розмірів частинок дисперсної фази

Принцип седиментаційного аналізу дисперсних систем полягає у вимірюванні швидкості осідання частинок дисперсної фази (зазвичай у рідкому дисперсійному середовищі). За відомою швидкістю осідання за відповідним набором рівнянь розраховують розміри частинок. Метод дозволяє також визначити розподіл частинок за розмірами і знайти їхню питому поверхню.

Седиментаційний метод аналізу у гравітаційному полі використовується для аналізу мікрогетерогенних і деяких грубодисперсних систем (розміри частинок дисперсної фази яких перебувають у інтервалі 10^{-4} – 10^{-7} м).

Для застосування рівняння седиментації окремої частки до всієї сукупності частинок повинна виконуватись умова незалежності руху кожної частки. Ця умова досягається в розведених системах; іноді в систему необхідно додатково вводити стабілізатори, що перешкоджають злипанню частинок.

Дисперсні системи можна розділити на дві групи: монодисперсні та полідисперсні. У **монодисперсних системах** розміри частинок дисперсної фази (дисперсність) однакові і всі частинки осідають з однаковою швидкістю.

Знайшовши цю швидкість у будь-який момент часу, можна легко визначити розмір частинок за формулою (8.30).

Якщо седиментацію вивчають гравіметричним методом, вимірюючи масу осаду m на чашці ваг у різні моменти часу τ від початку седиментації, то, знаючи відстань від чашки ваг до рівня рідини в системі (шлях седиментації) h і загальну масу часток дисперсної фази в об'ємі дисперсійного середовища над чашкою ваг m_0 , радіус частинок можна розрахувати з рівняння:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta h m}{2g m_0 (\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}}) \tau}}, \quad (8.34)$$

використовуючи масу осаду будь-якої миті часу τ (рис. 8.4).

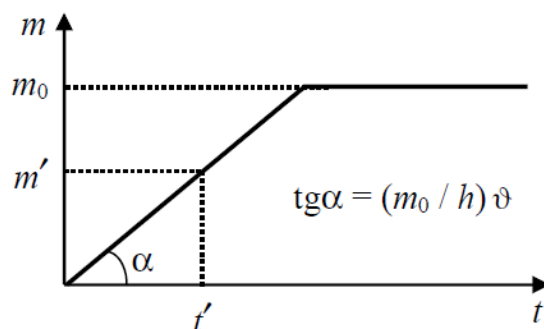


Рисунок 8.4 – Крива седиментація для монодисперсної системи

У **полідисперсних системах** частинки мають різні розміри (дисперсність) та осідають з різною швидкістю. В основу дисперсійного седиментаційного аналізу полідисперсних систем покладено уявлення про те, що системи складаються з кількох фракцій, які можна розглядати як окремі монодисперсні системи.

У випадку седиментаційного аналізу полідисперсних систем спочатку визначають час повного осідання частинок окремих фракцій, що відповідає часу осідання частинок фракції з мінімальним розміром l :

$$l = \frac{9\eta h}{2gr_i^2 (\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})}, \quad (8.35)$$

після чого графічно або аналітично знаходять масу цієї фракції в системі загалом m_i .

Математичну обробку седиментаційної кривої проводять за допомогою рівняння Одена:

$$m = m_i + \frac{dm}{d\tau} \tau, \quad (8.36)$$

де m – маса дисперсійної фази, що осіла на момент часу τ ;

m_i – маса фракцій частинок дисперсійної фази, що повністю осіли на момент часу τ .

У рівнянні Одена передбачається, що частинки окремих фракцій осідають незалежно одна від одної. Приклад аналізу седиментаційної кривої полідисперсної системи, розбитої на чотири фракції (з розмірами частинок $r > r_1, r_1 > r > r_2, r_2 > r > r_3, r_3 > r > r_4$), подано на рисунку 8.5.

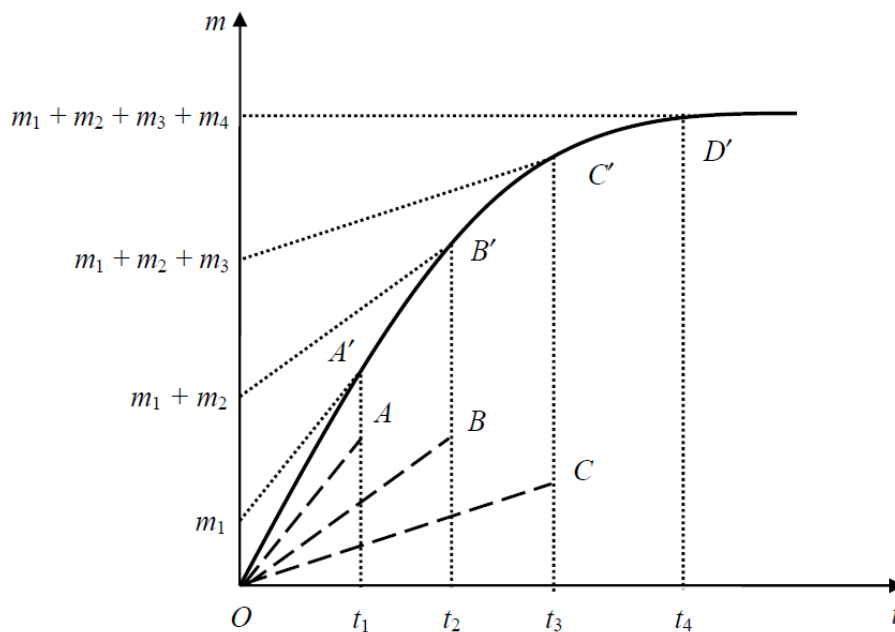


Рисунок 8.5 – Седиментаційна крива для полідисперсної системи, розбитої на чотири фракції частинок

Час $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ відповідає повному осіданню частинок фракцій з частинками мінімального радіуса r_1, r_2, r_3, r_4 відповідно. Окремі ділянки седиментаційної кривої $OA'B'C'D'$ – $OA', A'B', B'C', C'D'$ описуються рівняннями Одена відповідно у вигляді:

$$m = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4)\tau; \quad (8.37)$$

$$m = m_1 + (k_2 + k_3 + k_4)\tau; \quad (8.38)$$

$$m=(m_1 + m_2) + (k_3 + k_4)\tau ; \quad (8.39)$$

$$m=(m_1 + m_2 + m_3) + k_4\tau , \quad (8.40)$$

де m_i – маса фракції, що повністю осіла на момент часу τ_i ;

k_i – швидкість осідання цієї фракції.

Відрізки OA , OB , OC описують осідання окремих фракцій; чим менший нахил прямої, тим менший розмір частинок у цій фракції.

Закінчивши аналіз системи, будують **диференційну** та **інтегральну** криві розподілу частинок за розмірами (рис. 8.6).

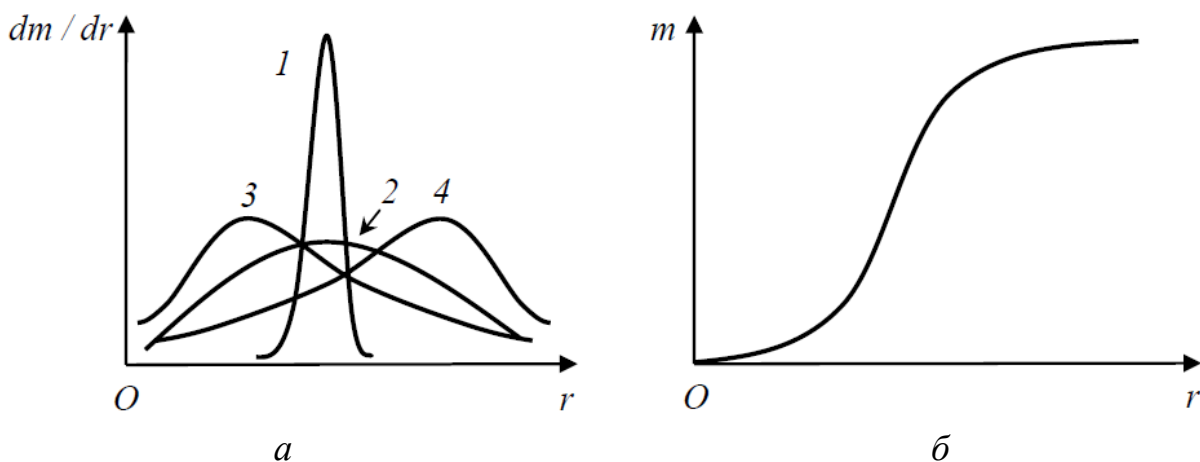


Рисунок 8.6 – Диференційна (а) та інтегральна криві (б) розподілу частинок за розмірами: 1 – система, що наближається до монодисперсної; 2 – найбільш полідисперсна система; 3, 4 – системи, що містять переважно дрібні (максимум зрушений вліво) та великі частинки (максимум зрушений вправо)

За допомогою кривих розподілу можна визначити дисперсність та ступінь полідисперсності системи, середні значення радіуса, об’єму та маси частинок дисперсної фази, питому поверхню системи та багато інших характеристик дисперсної системи. Середні значення параметрів дисперсної системи визначають різними способами, знаходячи середньочислове значення:

$$\bar{Y}_{\text{с.ч.}} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i Y_i}{\sum_{i=1}^k n_i} = \sum_{i=1}^k X_{\text{чи}} Y_i, \quad (8.41)$$

середньоповерхневе значення:

$$\bar{Y}_{\text{с.п.}} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i x_i^2 Y_i}{\sum_{i=1}^k n_i x_i^2} = \sum_{i=1}^k X_{\text{пi}} Y_i, \quad (8.42)$$

середньооб'ємне (середньомасове) значення:

$$\bar{Y}_{\text{с.м.}} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i x_i^3 Y_i}{\sum_{i=1}^k n_i x_i^3} = \sum_{i=1}^k X_{\text{мі}} Y_i, \quad (8.43)$$

де Y – величина, середнє значення якої \bar{Y} розраховується;

n_i – число частинок у цій фракції;

$X_{\text{чі}}, X_{\text{пі}}, X_{\text{мі}}$ – відповідно чисельні, поверхневі та об'ємні (масові) частки від загального числа частинок, їх поверхні та об'єму (маси).

На практиці полідисперсність систем найчастіше характеризують відношенням середньочисельного значення того чи іншого параметра системи до середньомасового:

$$P = \frac{\bar{Y}_{\text{с.ч.}}}{\bar{Y}_{\text{с.м.}}}. \quad (8.44)$$

Це співвідношення для полідисперсної системи завжди є меншим одиниці, причому чим відношення менше, тим більша полідисперсність системи (для монодисперсних систем відношення дорівнює одиниці). Варто зазначити, що різні методи визначення розмірів частинок можуть давати різні значення середнього діаметра, оскільки принципи методів встановлення дисперсності можуть бути засновані на властивостях, які залежать від числа частинок або від їхньої поверхні, або від їхнього об'єму (маси).

Очевидно, чим на більшу кількість фракцій буде розбита полідисперсна система, тим більше ці фракції будуть відповідати монодисперсним системам і тим більше коректним буде опис системи загалом.

8.6 Седиментаційно-дифузійна рівновага

Седиментації частинок у дисперсних системах повинна, очевидно, протидіяти їхня дифузія. Необхідно враховувати наявність у системі двох потоків: седиментаційного $I_{\text{сед.}}$, у результаті якого відбувається поступове розділення дисперсної системи на окремі фази (дисперсну фазу і дисперсійне середовище), і дифузійного $I_{\text{диф.}}$, що спричиняє вирівнювання концентрації частинок дисперсної фази у всьому об'ємі дисперсійного середовища:

$$I_{\text{сед.}} = \frac{V(\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})g}{B}; \quad (8.45)$$

$$I_{\text{диф.}} = -\frac{kT}{B} \cdot \frac{dv}{dh} \quad (8.46)$$

де V – об'єм частки;

$\rho_{\text{д.ф.}}$, $\rho_{\text{д.сер.}}$ – густини речовин дисперсної фази та дисперсійного середовища відповідно;

g – прискорення вільного падіння;

B – коефіцієнт тертя;

k – постійна Больцмана;

T – абсолютна температура;

v – часткова концентрація;

h – висота дисперсної системи.

У грубодисперсних (марогетерогенних) системах $I_{\text{сед.}} > I_{\text{диф.}}$, тому для них характерна седиментація і не характерна дифузія; з часом усі частинки дисперсної фази таких систем концентруються в одній області дисперсної системи, внаслідок чого рано чи пізно відбувається просторове розділення фаз.

В ультрамікрогетерогенних (високодисперсних) системах $I_{\text{сед.}} < I_{\text{диф.}}$, тому для них не характерна седиментація і характерна дифузія; у таких системах шляхом дифузії частки дисперсної фази рівномірно розподіляються по всьому об'єму дисперсійного середовища.

У мікрогетерогенних (і деяких ультрамікрогетерогенних) системах інтенсивність седиментації та дифузії близькі, внаслідок чого з плином часу в таких системах відбувається вирівнювання дифузійного та седиментаційного потоків і $I_{\text{сед.}} = I_{\text{диф.}}$:

$$\frac{V(\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})g}{B} = -\frac{kT}{B} \cdot \frac{dv}{dh}, \quad (8.47)$$

і встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага, яка описується гіпсометричним законом Лапласа:

$$v_h = v_0 \exp\left(-\frac{V(\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})gh}{kT}\right), \quad (8.48)$$

який показує, як змінюється концентрація частинок у дисперсній системі залежно від відстані від дна ємності.

Гіпсометричний закон Лапласа аналогічний барометричній формулі Лапласа, за допомогою якої можна розрахувати, як залежить тиск газу (наприклад, атмосферний тиск) від висоти над рівнем моря:

$$p_h = p_0 \exp\left(-\frac{V(\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})gh}{kT}\right). \quad (8.49)$$

Як видно, концентрація частинок дисперсної фази (як і тиск газу) експоненційно зменшується за збільшення відстані від дна ємності з дисперсною системою (від рівня моря). Для частинок золей спостерігається більш різка, ніж для молекул газів залежність концентрації від висоти. Для газів концентрація (тиск) знижується вдвічі на висоті ~ 5 км, для розчинів полімерів ($M \approx 4000$ а. о. м., $\rho \approx 1,3$ г/см³) – на висоті ~ 20 м, для золів золота ($d \approx 2$ нм) – на висоті 2 м, для суспензій гуммігуту ($d \approx 230$ нм) – 30 мкм від дна ємності.

Стійкість дисперсних систем до осадження (седиментаційна стійкість) може забезпечуватися різними факторами. Мірою **кінетичної седиментаційної стійкості** (далі – **КСУ**) дисперсних систем до осідання є величина, зворотна **константі седиментації**:

$$\text{КСУ} = \frac{1}{S_{\text{сед.}}} = \frac{B}{V(\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.сер.}})}. \quad (8.50)$$

Якщо частки дисперсної фази мають сферичну форму, то КСУ такої дисперсної системи виражається рівнянням:

$$КСУ = \frac{9\eta}{2r^2(\rho_{д.ф.} - \rho_{д.сер.})}. \quad (8.51)$$

Як видно зі співвідношення (8.51), КСУ дисперсної системи зростає за збільшення в'язкості дисперсійного середовища, зменшення розміру частинок і різниці між густинами речовин дисперсної фази та дисперсійного середовища.

Термодинамічна седиментаційна стійкість (далі – ТСУ) дисперсних систем обумовлена статистичними законами дифузії і безпосередньо пов'язана з седиментаційно-дифузійною рівновагою. Мірою ТСУ є гіпсометрична висота, тобто висота, на якій концентрація частинок дисперсної фази знижується у e разів:

$$ТСУ = h_e = \frac{kT}{V(\rho_{д.ф.} - \rho_{д.сер.})g}. \quad (8.52)$$

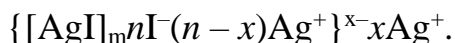
Як видно з рівняння (8.52), в'язкість не впливає на ТСУ дисперсних систем, а підвищення температури сприяє їхній стійкості, оскільки за цього зростає інтенсивність теплового руху молекул дисперсійного середовища.

ТЕМА 9 ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА

9.1 Формування подвійного електричного шару

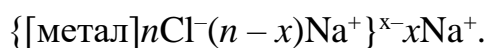
Виникнення подвійного електричного шару (далі – ПЕШ) на міжфазній поверхні, як і адсорбція, є результатом взаємодії дотичних фаз завдяки надлишковій поверхневій енергії. Прагнення гетерогенної системи до зменшення G_S викликає певну орієнтацію полярних молекул і іонів у поверхневому шарі, внаслідок чого контактуючі фази набувають заряду протилежного знака і однакової величини.

Розрізняють три можливі механізми формування ПЕШ, першим з яких є **поверхнева дисоціація (іонізація)** частинок дисперсної фази. Якщо внести дрібні частинки речовини у рідину (наприклад, у воду) їхній поверхневий шар починає розчинятися, причому більш інтенсивно в рідину переходитимуть ті іони, які будуть більш сильно сольватуватися цією рідиною. Наприклад, за розчинення кристаликів AgI у воду переходять переважно катіони Ag^+ , які внаслідок меншого радіуса та більшої поверхневої густини заряду гідратуються сильніше, ніж аніони I^- . У результаті поверхня частинок заряджається негативно, як потенціалвизначальні іони (далі – ПВІ) виступають аніони I^- , катіони Ag^+ відіграють роль протиіонів, а будова структурної одиниці утвореного гідрозолу має вигляд:



Зарядження протяжної поверхні та формування на ній ПЕШ відбувається так само, як і утворення колоїдних частинок неорганозолей.

Іншим механізмом формування ПЕШ є **адсорбція іонів**, причому в цьому випадку ПЕШ може утворюватися як відповідно до правила Фаянса – Панета (див. розд. 6.2), так і за вибіркової адсорбції в міжфазному шарі іонів електролітів, які не входять до складу речовин, що утворюють контактуючі фази (точніше, іонів, які здатні утворювати важкорозчинні сполуки з іонами речовин, що входять до складу цих фаз). Якщо у водний розчин $NaCl$ внести якийсь метал, то на поверхні цього металу з розчину будуть вибірково адсорбуватися аніони Cl^- , які є ПВІ, катіони Na^+ будуть протиіонами, а будова ПЕШ (у формі структурної одиниці гідрозолу) матиме вигляд:



Якщо в розчині знаходяться іоногенні ПАР, то на поверхні металів адсорбуються переважно органічні іони, які виступають у ролі ПВІ, а неорганічні протиіони формують ПЕШ з боку водної фази, оскільки взаємодіють з нею більш сильно.

Якщо речовини, що складають фази системи, не здатні обмінюватися зарядами (тобто не є ні іоногенами, ні іонофорами), то ПЕШ може утворитися внаслідок орієнтування полярних молекул контактуючих фаз у результаті їхньої взаємодії; у цьому полягає третій, **орієнтаційний**, механізм формування ПЕШ. Будова утвореного так само ПЕШ визначається **правилом Кена**: з двох дотичних фаз позитивно заряджається та, що характеризується вищим значенням діелектричної проникності.

9.2 Моделі будови подвійного електричного шару

Всі електричні властивості міжфазних поверхонь і явища, що протікають на них, обумовлені наявністю ПЕШ на межі розділу фаз. Кількісні зв'язки між параметрами подвійного електричного шару визначаються його будовою.

ПЕШ, що сформувався на протяжній міжфазній поверхні або на поверхні колоїдних частинок, складається з двох обкладок: внутрішньої, яка утворена **потенціаловизначальними іонами** (далі – ПІ), які адсорбувались на поверхні **компактного агрегату** (далі – КА), і зовнішньої, що складається з **протиіонів адсорбційного** (далі – ПІАШ) та **дифузного** (далі – ДШПІ) шарів (рис. 9.1 і 9.2).



Рисунок 9.1 – Схема будови структурної одиниці гідрозолі (СОГ)

Компактний агрегат разом з ПВІ (тут – іони Ag^+) утворюють ядро колоїдної частинки, поверхня якої має потенціал φ_0 , який називається

потенціалом поверхні або **поверхневим потенціалом**. У результаті електростатичної взаємодії ядро притягує з розчину протиіони, формуючи зовнішню обкладку ПЕШ (тут – іони F^-).

Відповідно до сучасної теорії будови ПЕШ (теорія Штерна), шар протиіонів складається з двох частин: одна частина знаходиться поблизу міжфазної поверхні (ядра колоїдної частки) і утворює адсорбційний шар протиіонів, а інша – дифузний шар протиіонів.

Товщина адсорбційного шару δ дорівнює діаметру гідратованого протиіона, а товщина дифузійного шару λ значно більша і може в десятки та сотні разів перевищувати δ . Структура шару протиіонів визначається дією двох факторів: електростатичним полем із потенціалом φ_0 , що прагне притягнути протиіони до поверхні частинок, і тепловим рухом частинок, що сприяє рівномірному розподілу протиіонів у всьому об'ємі дисперсійного середовища.

Ядро колоїдної частинки разом з адсорбційним шаром утворюють колоїдну частинку. Разом із протиіонами дифузного шару вона є структурною одиницею гідрозолу (СОГ). Знак заряду колоїдної частки збігається зі знаком заряду ПВІ та визначається як алгебраїчна сума зарядів потенціалвизначальних іонів та протиіонів адсорбційного шару. СОГ в цілому електронейтральна: протиіони дифузного шару компенсують заряд колоїдної частки.

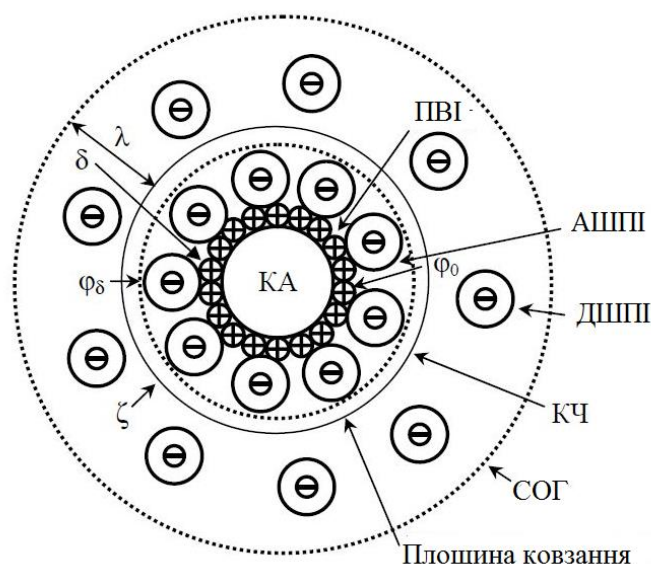


Рисунок 9.2 – Будова структурної одиниці гідрозолу (СОГ):

ПВІ – потенціалвизначальні іони; АШПІ – адсорбційний шар протиіонів; ДШПІ – дифузний шар протиіонів; КЧ – колоїдна частка; δ – товщина АШПІ; λ – товщина ДШПІ; φ_0 – потенціал на межі шарів ПВІ/АШПІ; φ_δ – потенціал на межі шарів АШПІ/ДШПІ; ζ – потенціал на площині ковзання

Оскільки протиіони в ПЕШ розташовуються нерівномірно і по мірі віддалення від поверхні компактного агрегату їхня концентрація зменшується, спостерігається падіння потенціалу від його максимального значення на поверхні ядра колоїдної частинки φ_0 до деякого значення, близького до нуля. У межах адсорбційного шару зменшення потенціалу відбувається сильно і лінійно, а у дифузійному шарі – слабо й експоненційно (що пояснюється характером розподілу протиіонів). Потенціал на межі адсорбційного та дифузійного шарів φ_δ протиіонів називають **потенціалом адсорбційного шару**. Величина цього потенціалу визначається зарядом колоїдної частинки і завжди менша величини заряду поверхні: $|\varphi_\delta| < |\varphi_0|$.

За дії зовнішнього електричного поля (або під дією інших факторів) на гідрозоль може відбуватися розрив ПЕШ по площині, яку називають **площиною ковзання**. Потенціал на її межі називають **електрокінетичним** або **ζ -потенціалом**. Положення площини ковзання залежить від багатьох факторів, але часто збігається з границею адсорбційного та дифузійного шарів протиіонів, і в цьому випадку величина ζ -потенціала визначається зарядом колоїдної частинки та чисельно дорівнює φ_δ ($\zeta \approx \varphi_\delta$).

Розглянемо деякі теорії, що описують будову ПЕШ, якщо колоїдний агрегат з AgCl поміщений у розчин KF.

У **теорії Гельмгольца – Перрена** враховується електростатична взаємодія між потенціалвизначальними іонами і протиіонами, проте не беруть до уваги наявності теплового руху протиіонів. ПЕШ розглядається як плаский конденсатор, потенціал поверхні якого визначається:

$$\varphi_0 = \frac{q_s \delta}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (9.1)$$

де q_s – поверхневий заряд;

δ – товщина адсорбційного шару;

ε – діелектрична проникність дифузійного шару;

ε_0 – діелектрична проникність вакууму.

Конденсатор складається з двох шарів: внутрішнього шару потенціалвизначальних іонів і зовнішнього адсорбційного шару протиіонів з товщиною діаметра гідратованого протиіона δ . Дифузійний шар протиіонів відсутній. Потенціал лінійно змінюється у адсорбційного шарі до нуля ($\varphi_\delta = 0$). Концентрації потенціалвизначальних іонів та протиіонів стрибкоподібно змінюються на межі адсорбційного шару та розчину (рис. 9.3, а).

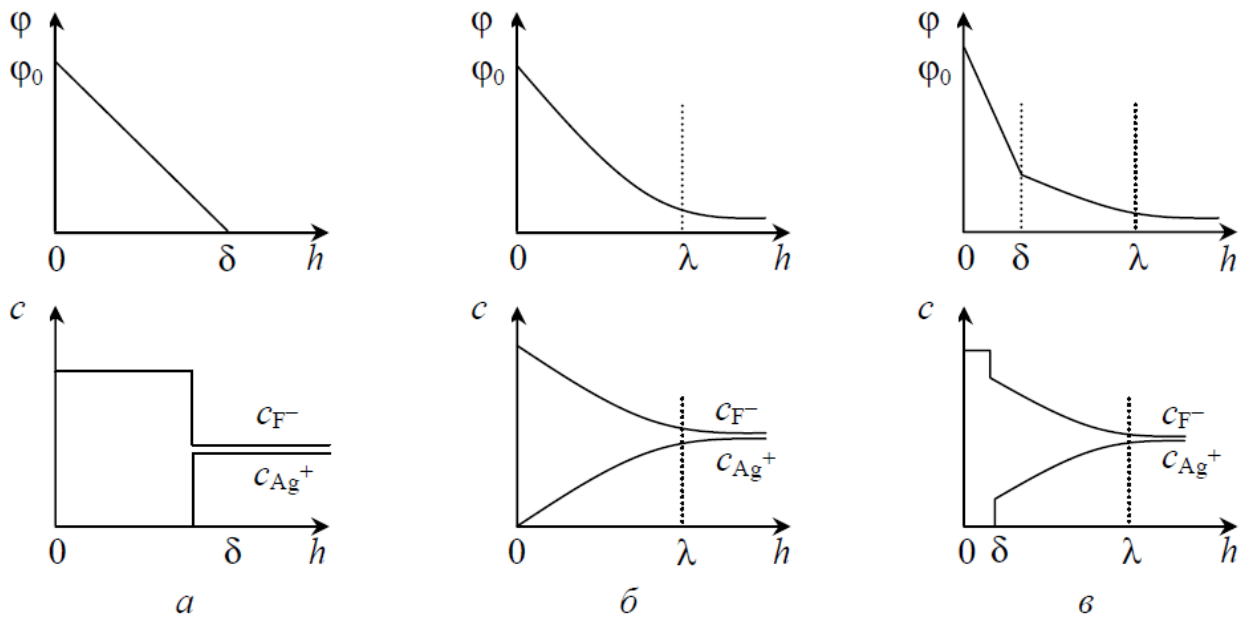
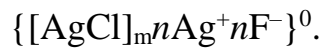


Рисунок 9.3 – Зміна потенціалу та концентрації іонів у межах СОГ відповідно до теорій Гельмгольца – Перрена (а), Гуї – Чепмена (б) та Штерна (в):

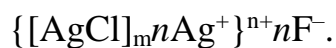
h – відстань від поверхні ядра колоїдної частки

Будову золю Гельмгольца можна зобразити так:



Теорія Гельмгольца – Перрена задовільно описує будову ПЕШ у концентрованих розчинах електролітів (коли кулонівська взаємодія між обкладками ПЕШ переважає тепловий рух іонів та розмиванням адсорбційного шару можна знехтувати).

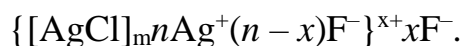
У теорії Гуї – Чепмена передбачається, що електростатична (кулонівська) взаємодія між потенціалвизначальними іонами та протиіонами повністю врівноважується тепловим рухом іонів, внаслідок чого адсорбційний шар не утворюється і всі протиіони розташовуються в дифузному шарі товщиною λ . Потенціал експоненційно зменшується у дифузійному шарі, а концентрації потенціалвизначальних іонів та протиіонів також експоненційно змінюються у дифузійному шарі і на його межі дорівнюють концентрації іонів в об'ємі розчину (рис. 9.3, б). Будова золя зображується так:



Теорія Гуї – Чепмена задовільно описує будову ПЕШ у розведених розчинах електролітів або за високих температур (коли тепловий рух сильно виражений).

У **теорії Штерна** (сучасна теорія будови ПЕШ, яка об'єднує теорії Гельмгольца – Перрена і Гуї – Чепмена) враховується як сильна кулонівська взаємодія між потенціалвизначальними іонами та протиіонами, так і тепловий рух протиіонів, а також специфічна адсорбція протиіонів під дією некулонівських (ван-дер-ваальсових) сил. Внаслідок цього у шарі протиіонів виділяють дві частини: внутрішню (адсорбційний шар протиіонів товщиною δ) і зовнішню (дифузний шар протиіонів товщиною λ).

В адсорбційному шарі потенціал знижується лінійно, а у дифузійному шарі – експоненційно. Концентрації катіонів та аніонів стрибкоподібно зменшуються на межі адсорбційного і дифузійного шарів, а у дифузійному шару експоненційно наближаються до значень, що відповідають концентраціям іонів в об'ємі розчину (рис. 9.3, в). Золь Штерна має таку будову:



Теорія Штерна виконується у всьому інтервалі концентрацій електролітів, але оптимально описує будову ПЕШ у розчинах електролітів середньої концентрації (за невисоких температур).

9.3 Прямі та зворотні електрокінетичні явища

Для дисперсних систем із зарядженими частинками дисперсної фази характерна наявність електрокінетичних явищ. За причинно-наслідковим зв'язком всі електрокінетичні явища ділять на прямі та зворотні.

До **прямих** електрокінетичних явищ відносять явища, за яких рух однієї фази дисперсної системи відносно іншої відбувається внаслідок розміщення системи в електричному полі (викликані різницею потенціалів у системі). Прикладами прямих електрокінетичних явищ є електрофорез та електроосмос.

До **зворотніх** електрокінетичних явищ відносять явища, за яких рух однієї фази дисперсної системи відносно іншої викликає виникнення в системі різниці потенціалів (електричного поля). Прикладами зворотніх електрокінетичних явищ є потенціал течії та потенціал седиментації.

Відповідно до того, що рухається (дисперсна фаза або дисперсійне середовище), парними явищами виступають електрофорез і потенціал

седиментації (в обох явищах відбувається рух частинок дисперсної фази щодо нерухомого дисперсійного середовища), електроосмос і потенціал течії (в обох явищах спостерігається рух дисперсійного середовища щодо нерухомої дисперсної фази). Під **електрофорезом** розуміють явище переміщення заряджених частинок дисперсної фази щодо нерухомого дисперсійного середовища під дією зовнішнього електричного поля до одного з електродів.

Електрофорез може відбуватися лише у седиментаційно стійких ультрамікрогетерогенних або мікрогетерогенних вільнодисперсних системах із рідким або газоподібним дисперсійним середовищем. Електрофорез відкритий професором Московського університету Ф. Ф. Рейссом у 1808 році. У дослідях Рейсс занурював у вологу глину дві скляні трубки, заповнені водою і опускав у кожну трубку по електроду. Накладаючи на електроди різницю електричних потенціалів, він спостерігав, як рідина у трубці з позитивно зарядженим електродом каламутніла, а в трубці з негативно зарядженим електродом залишалася прозорою (рис. 9.4). Таким чином, у досліді відбувалося переміщення частинок дисперсної фази до позитивно зарядженого електрода. Появу каламуті у лівій трубці можна пояснити так. Під дією зовнішнього електричного поля відбувається розрив ПЕШ у структурі частинок дисперсної фази по площині ковзання, внаслідок чого негативно заряджені частинки глини набувають здатності рухатися до позитивного електрода.

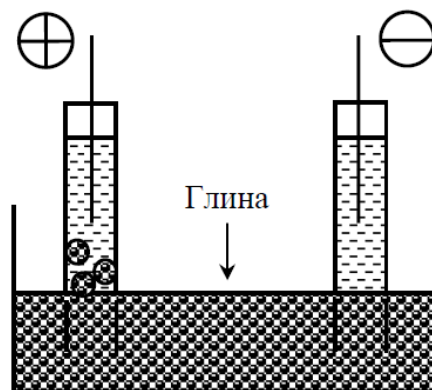


Рисунок 9.4 – Схема електрофорезу

Знаючи лінійну швидкість руху колоїдних частинок v в електричному полі, величину електрокінетичного потенціалу можна розрахувати за **рівнянням Гельмгольца – Смолуховського**:

$$\zeta = \frac{v\eta}{\varepsilon\varepsilon_0 H}, \quad (9.2)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища;

ε – відносна діелектрична проникність дисперсійного середовища (води);

ε_0 – діелектрична проникність вакууму;

H – градієнт електричного потенціалу (напруженість електричного поля).

Під **електроосмосом** розуміють рух рідкого дисперсійного середовища щодо твердої нерухомої дисперсної фази під впливом зовнішнього електричного поля. Електроосмос відкритий Ф. Ф. Рейссом у 1808 р. одночасно з електрофорезом (під час дослідження електролізу води). В одному з дослідів Рейс використовував U-подібну трубку, яка була перегороджена у нижній частині діафрагмою з кварцового піску та заповнена водою (рис. 9.5). Накладаючи на систему електричне поле, він виявив переміщення рідини в те коліно трубки, у якому розміщувався негативно заряджений електрод. Переміщення відбувалося доти, доки в колінах трубки не встановлювалася постійна різниця рівнів h , після чого подальшого підняття рівня рідини вже не спостерігалось. У контрольному досліді (без діафрагми в середній частині трубки) переміщення рідини не відбувалося, з чого Рейсс зробив висновок про те, рідина заряджається внаслідок контакту з частинками кварцу SiO_2).

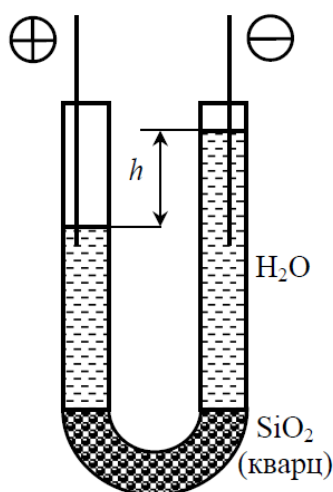


Рисунок 9.5 – Схема електроосмосу

Явище електроосмосу можна пояснити тим, що під дією зовнішнього електричного поля рухомі гідратовані протіюни дифузної частини ПЕШ рухаються до протилежно зарядженого електрода, захоплюючи за собою молекули дисперсійного середовища (води). Рух зарядженого шару передається сусіднім шарам незарядженої рідини, і завдяки внутрішньому тертю виникає рух маси (об'єму) рідини. Під час опису електротроосмосу лінійну швидкість

переміщення дисперсійного середовища зазвичай замінюють об'ємною швидкістю руху рідини, яка достатньо легко визначається експериментально.

Перший кількісний опис явища електроосмосу був поданий у 1852 р. Г. Відеманном, який знайшов, що об'ємна швидкість переміщення рідини у пористому тілі під дією електричного поля пропорційна силі струму, яка протікає через систему, а відношення об'ємної швидкості до сили струму є постійною величиною та не залежить від площі перерізу і товщини пористої діафрагми.

Розрахунок електрокінетичного потенціалу електроосмотичним методом проводять за **рівнянням Гельмгольца – Смолуховського**, яке для явища електроосмосу має вигляд:

$$\zeta = \frac{v_{об.} \eta}{\varepsilon \varepsilon_0 I} \chi, \quad (9.3)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища;

$v_{об.}$ – об'ємна швидкість руху дисперсійного середовища;

ε – відносна діелектрична проникність дисперсійного середовища (води);

ε_0 – діелектрична проникність вакууму;

I – сила струму;

χ – питома електропровідність дисперсійного середовища.

Розрахунок електрокінетичного потенціалу за рівнянням Гельмгольца – Смолуховського в методі електротроосмосу, як і в методі електрофорезу, дає неточні значення ζ . Основна причина похибки полягає в тому, що у рівняння Гельмгольца – Смолуховського необхідно підставляти значення в'язкості, електропровідності та діелектричної проникності в області площини ковзання (тобто там, де відбувається розрив ПЕШ), а на практиці, зважаючи на експериментальні труднощі, замість цих характеристик використовують значення η , χ і ε дисперсійного середовища загалом (а іноді, за найбільш наближених розрахунків, підставляють значення для води, не враховуючи зміни її в'язкості, діелектричної проникності і особливо електропровідності завдяки наявності у дисперсійному середовищі заряджених частинок – іонів).

Явище, зворотне електроосмосу, було виявлене у 1859 р. Г. Квінке, який встановив, що під час протікання рідини через пористе тіло під дією зовнішнього тиску в системі виникає різниця потенціалів (рис. 9.6). Ця різниця потенціалів виникла під час протіканні води і водних розчинів різних речовин через пористі матеріали різної природи (глина, пісок, деревина, графіт та ін).

Виявлене Квінке явище отримало назву **потенціалу течіння** або **потенціалу (ефекту) Квінке**. Величина потенціалу течіння не залежить від товщини та площі поперечного перерізу діафрагми та кількості рідини, яка протікає через пористу діафрагму, однак, як і за електроосмосу, пропорційна об'ємній швидкості рідини. Отже, **потенціал течіння** – це різниця потенціалів, що виникає за продавлювання (за протікання) дисперсійного середовища через пористу перегородку під впливом зовнішнього тиску.

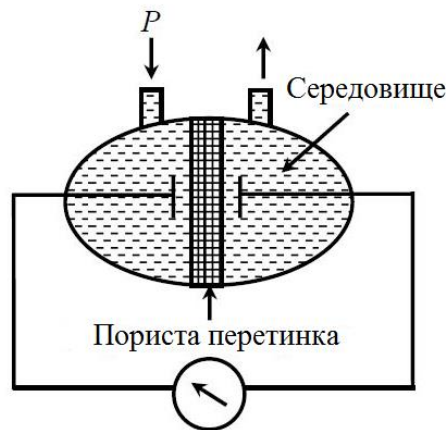


Рисунок 9.6 – Потенціал течіння

Поява потенціалу течіння обумовлена тим, що потік рідини, який рухається по капілярах пористої перегородки під дією зовнішнього тиску p , захоплює з собою протиіони дифузної частини ПЕШ, що слабо утримуються стінками капілярів. У результаті руху іонів уздовж поверхні пор виникає поверхневий струм, а також різниця потенціалів на кінцях діафрагми E_t , яку можна експериментально виміряти.

Рівняння Гельмгольца – Смолуховського для розрахунку ζ -потенціалу за допомогою потенціалу течіння має вигляд:

$$\zeta = \frac{\eta E_t}{\varepsilon \varepsilon_0 p} \chi, \quad (9.4)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища;

ε – відносна діелектрична проникність дисперсійного середовища (води);

ε_0 – діелектрична проникність вакууму;

p – зовнішній тиск;

χ – питома електропровідність дисперсійного середовища.

У рівняння Гельмгольца – Смолуховського зазвичай підставляють в'язкість та діелектричну проникність, що характеризують дисперсійне середовище загалом. Водночас у подвійному електричному шарі значення η та ε можуть значно відрізнятись від довідкових, що характеризують ізотропну рідину; це різниця стає дуже відчутною, якщо товщина ПЕШ і радіус капілярів пористого тіла, через які здійснюється протікання рідини, стають зіставними. Тому застосування потенціалу течіння для визначення електрокінетичного потенціалу обмежене.

Урахування потенціалу течіння на практиці має велике значення, оскільки в одних випадках це дозволяє значно спростити і здешевити деякі стадії технологічних процесів (фільтрування рідини пористими фільтрами та ін.), а в інших – знизити ризики виникнення неполадок, аварій та катастроф. Зокрема, протікання полярної рідини, у якій розчинені електроліти, через пористу перегородку спричиняє виникнення на цій перегородці різниці потенціалів. Цю різницю потенціалів в одних випадках можна використовувати як сигнал системи, що дозволяє контролювати технологічний процес, в інших – як фактор, що прискорює (або уповільнює) перекачування.

Явище, зворотне електрофорезу, відкрив і вивчив у 1878 р. Г. Дорн, який виміряв різницю потенціалів, що виникає під час осідання частинок суспензії кварцу в відцентрованому полі (рис. 9.7). Явище виникнення різниці потенціалів за осідання частинок дисперсної фази у гравітаційному чи відцентровому полі отримало назву **потенціалу осідання (седиментації)** або **потенціалу (ефекту) Дорна**.

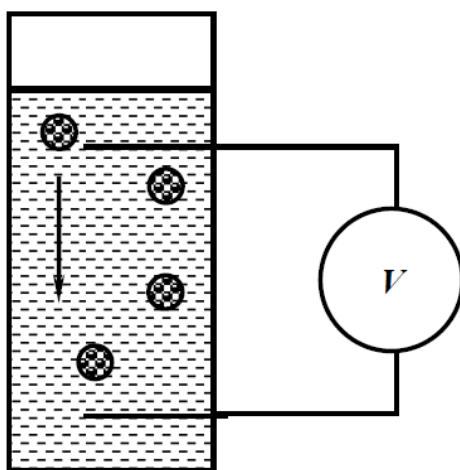


Рисунок 9.7 – Потенціал седиментації

Під час осідання частинок кварцу гідратовані протиіони дифузної частини ПЕШ відстають від рухомої частинки внаслідок дії сил тертя між ними

та молекулами води. У результаті відбувається розділення зарядів у системі і виникає різниця потенціалів. Подібний ефект спостерігається як у гравітаційному полі, так і в полі відцентрованої сили за центрифугування суспензій. В останньому випадку цей ефект виражений значно сильніше, оскільки у центрифугуванні можна досягти прискорень у десятки і сотні g .

Зв'язок між потенціалом седиментації $E_{\text{сед}}$ та електрокінетичним потенціалом ζ частинок виражається **рівнянням Гельмгольца – Смолуховського** у вигляді:

$$\zeta = \frac{\eta E_{\text{сед}}}{\varepsilon \varepsilon_0 \omega (\rho_{\text{д.ф.}} - \rho_{\text{д.ср.}}) g} \chi, \quad (9.5)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища;

ε – відносна діелектрична проникність дисперсійного середовища (води);

ε_0 – діелектрична проникність вакууму;

ω – об'ємна частка дисперсної фази;

$\rho_{\text{д.ф.}}$, $\rho_{\text{д.ср.}}$ – відповідно густина дисперсної фази та дисперсійного середовища;

g – прискорення вільного падіння;

χ – питома електропровідність дисперсійного середовища.

Похибки у визначенні ζ -потенціалу за допомогою потенціалу седиментації пов'язані з тими ж причинами, що й у визначенні електрокінетичного потенціалу іншими способами: у рівняння Гельмгольца – Смолуховського доводиться підставляти характеристики дисперсійного середовища (в'язкість, діелектричну проникність та електропровідність), а не їхні значення на площині ковзання (у місці розриву ПЕШ).

Явища потенціалу седиментації та потенціалу течіння спостерігаються на виробництвах, де здійснюється транспортування рідин (перекачування технологічних розчинів, рідкого палива), осадження суспензій та емульсій у ході розділення фаз. На кінцях трубопроводів та апаратів може виникати висока різниця потенціалів, здатна стати причиною іскрових розрядів, що може призвести до пожеж або вибухів. Потенціал осідання зручно використовувати для визначення знака заряду частинок дисперсної фази суспензій або емульсій, оскільки фіксація різниці потенціалів у шарі рідини становить доволі просте завдання для експериментатора. Врахування потенціалу седиментації в описі окремих стадій технологічних процесів дозволяє значно полегшити їхній контроль.

9.4 Макро- та мікроелектрофоретичний методи визначення електрокінетичного потенціалу

Найбільш часто знак і величину електрокінетичного потенціалу визначають за допомогою електрофорезу. Розрізняють макро- та мікроелектрофоретичний методи визначення ζ -потенціалу. У **макроелектрофорезі** за величину лінійної швидкості руху колоїдних частинок приймають швидкість руху границі розділу фаз «золь – контактна рідина». На рисунку 9.8 показана схема приладу для проведення макроелектрофорезу. Прилад становить U-подібну трубку 1, обидва коліна якої проградуєвані і наполовину заповнені контактною рідиною, якою може бути розчин NH_4NO_3 , NH_4Cl або іншого електроліту (концентрацію розчину підбирають так, щоб його іонна сила була близькою до іонної сили золю). У верхні отвори трубки 1 вставлені електроди 2. Золь заливають у резервуар 3, після чого за допомогою крана 4 проводять заповнення електрофоретичної трубки 1. За обережно відкритого крана 4 золь повільно надходить з резервуара 3 у нижню частину трубки 1 і рівень контактної рідини в обох колінах трубки підвищується. Кран 4 закривають за заповнення трубки золем приблизно наполовину (лінія aa). Потім на електроди 2 подають постійну напругу U та засікають час початку досліду.

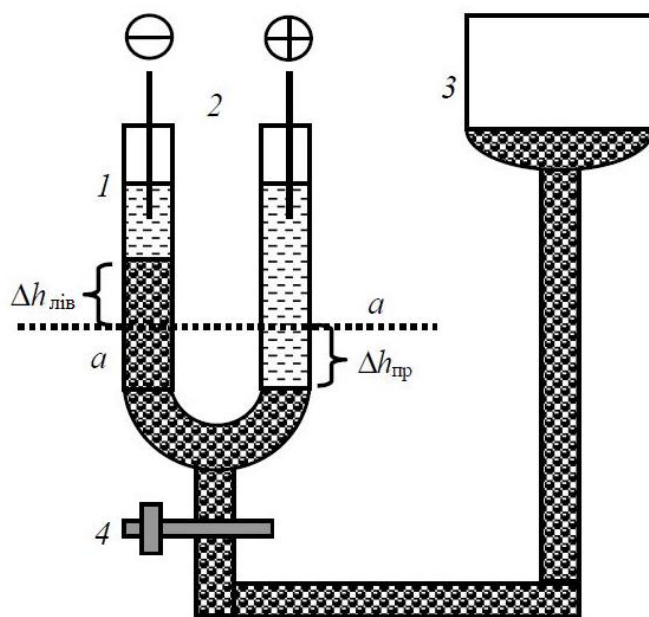


Рисунок 9.8 – Визначення електрокінетичного потенціалу за допомогою макроелектрофорезу: 1 – електрофоретична трубка; 2 – електроди; 3 – резервуар із золем; 4 – кран

Під дією постійного електричного поля межа розділу «золь – контактна рідина» (лінія aa) починає переміщуватись: в одному коліні трубки l вона піднімається, а в іншому – опускається. Через деякий час τ струм вимикають.

Зміщення меж розділу «золь – контактна рідина» $\Delta h_{\text{лів.}}$ і $\Delta h_{\text{пр.}}$ за час τ визначають як різницю між положеннями меж розділу «золь – контактна рідина» у кожному коліні після експерименту і до нього (лінія aa). Середнє зміщення межі розділу фаз «золь – контактна рідина» $\Delta h_{\text{ср.}}$, лінійну швидкість руху частинок v і напруженість електричного поля H знаходять за формулами:

$$\Delta h_{\text{ср.}} = \frac{\Delta h_{\text{лів.}} - \Delta h_{\text{пр.}}}{2}; \quad (9.6)$$

$$v = \frac{\Delta h_{\text{ср.}}}{\tau}; \quad (9.7)$$

$$H = \frac{U}{l}, \quad (9.8)$$

де l – відстань між електродами, виміряна з урахуванням форми U-подібної трубки.

Далі, використовуючи формулу (9.2), за допомогою рівняння Гельмгольца – Смолуховського розраховують величину електрокінетичного потенціалу досліджуваного гідрозолу. Знак ζ -потенціала визначається тим, до якого електрода зміщується межа розділу фаз «золь – контактна рідина»: якщо до позитивного, то колоїдні частинки заряджені негативно, і навпаки.

Оскільки будь-який гідрозоль є полідисперсною системою, розміри частинок якого і величина їхнього заряду (і, як наслідок, ζ -потенціал) різні, то під дією зовнішнього електричного поля рух частинок дисперсної фази гідрозолу буде відбуватись з різною швидкістю. Тому передній фронт руху частинок дисперсної фази буде розмитим (і тим сильніше, чим більшою є тривалість проведення експерименту), а задній фронт, навпаки, ущільненим. Внаслідок цього середнє зміщення межі розділу фаз «золь – контактна рідина» і, як результат, значення ζ -потенціалу (усереднене для всіх частинок дослідженого гідрозолу), визначене за допомогою макроелектрофорезу, міститиме доволі високу похибку.

У методі мікроелектрофорезу золь розміщують у горизонтально розташованій тонкій скляній або кварцовій трубці, на кінцях якої знаходяться електроди. Після подачі на електроди постійної напруги U за допомогою мікроскопа стежать за переміщенням окремих частинок дисперсної фази

гідрозолі. Визначивши швидкість руху частинки дисперсної фази v та напруженість електричного поля H , за рівнянням (9.2) розраховують величину ζ -потенціалу колоїдної частинки. До переваг методу можна віднести швидкість, а також доволі високу точність визначення ζ -потенціалу. Разом із тим, як згадувалося вище, величина електрокінетичного потенціалу окремих колоїдних частинок гідрозолі може сильно різнитися, тому для визначення середнього значення ζ -потенціалу частинок гідрозолі необхідно провести серію мікроелектрофоретичних експериментів, щоб потім за знайденими значеннями ζ -потенціалів окремих колоїдних частинок встановити середню величину.

ТЕМА 10 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

10.1 Загальна характеристика оптичних явищ у дисперсних системах

Дисперсні системи, що складаються з дисперсної фази та дисперсійного середовища, є оптично неоднорідними системами. Їхні оптичні властивості обумовлені взаємодією електромагнітного випромінювання, що має певну енергію, з частинками дисперсної фази та з молекулами (атомами, іонами) дисперсійного середовища. Велике практичне значення має вивчення взаємодії дисперсних систем з електромагнітним випромінюванням видимої області спектра (довжина хвилі $\lambda = 350\text{--}750$ нм).

Під час проходження світлової хвилі через дисперсну систему спостерігаються різні явища: поглинання, розсіювання, відбивання, заломлення світла (рис. 10.1).

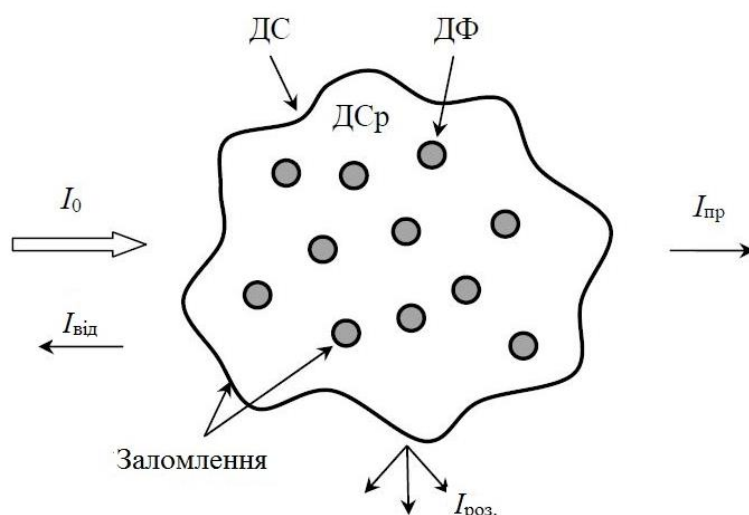


Рисунок 10.1 – Взаємодія світла з дисперсною системою: I_0 , $I_{від}$, $I_{пр.}$ та $I_{роз.}$ – інтенсивності падаючого, відбитого, пропущеного і розсіяного світла

Заломлення світла відбувається на межі дисперсної системи та навколишнього середовища, а також у об'ємі дисперсної системи на межі розділу дисперсної фази і дисперсного середовища (за умови відмінності показників заломлення дисперсної фази і дисперсного середовища – $n_{д.ф.} \neq n_{д.ср.}$).

Залежно від співвідношення між довжиною хвилі падаючого світла λ і діаметром частинок дисперсної фази d дисперсні системи можна розділити на дві групи: системи, у яких $d > \lambda$ (грубодисперсні та значна частина

мікрогетерогенних систем), і системи, у яких $d < \lambda$ (високодисперсні та незначна частина мікрогетерогенних систем). У дисперсних системах з розмірами частинок дисперсної фази $d > \lambda$ промені світла, потрапляючи на поверхню частинок, відбиваються під різними кутами і виходять із системи в різних напрямках. У цьому випадку взаємодія світла з частинками дисперсної фази підпорядковується законам геометричної оптики.

Поглинання світла визначається природою речовин, що складають дисперсну систему, і не залежить від розмірів частинок дисперсної фази. Тому поглинання світла може відбуватися у всіх дисперсних системах, незалежно від розміру частинок дисперсної фази.

Найбільший інтерес з погляду колоїдної науки мають оптичні властивості дисперсних систем із розмірами частинок $d < \lambda$, для яких характерне розсіювання світла.

Інтенсивність світла, що пройшло через дисперсну систему, залежить у загальному випадку від усіх оптичних явищ і визначається рівнянням:

$$I_{\text{пр.}} = I_0 - I_{\text{роз.}} - I_{\text{відб.}} - I_{\text{погл.}}, \quad (10.1)$$

де I_0 , $I_{\text{роз.}}$, $I_{\text{відб.}}$, $I_{\text{погл.}}$ – відповідно інтенсивності падаючого, відбитого і поглиненого системою світла.

Залежність $I_{\text{пр.}}$ від товщини шару дисперсної системи l , через який проходить світло, виражається формулою:

$$I_{\text{пр.}} = I_0 e^{-k'l}, \quad (10.2)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого на дисперсну систему світлового потоку;

k' – екстинція або коефіцієнт ослаблення світлового потоку, який визначається різними оптичними явищами (розсіянням, поглинанням та відбиттям світла).

Кількісними характеристиками, що оцінюють ослаблення інтенсивності падаючого світлового потоку, є **оптична густина**:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр.}}}, \quad (10.3)$$

та **коефіцієнт пропускання**:

$$T = \frac{I_{\text{пр.}}}{I_0}, \quad (10.4)$$

які пов'язані між собою співвідношенням:

$$D = \lg \frac{1}{T} = -\lg T. \quad (10.5)$$

10.2 Розсіювання світла. Рівняння Релея

У процесі розсіювання енергія падаючого променя світла, яка поглинута частинками дисперсної фази і не перейшла у теплову, знову випромінюється частинками у різних напрямках. Це обумовлене тим, що змінне електричне поле світлової хвилі збуджує частинку дисперсної фази, індукуючи в ній змінний дипольний момент шляхом деформації електронної хмари атомів речовини, внаслідок чого частка стає джерелом власного випромінювання.

Явище розсіювання світла колоїдними системами докладно описане Д. Тіндалем у 1868 році. За пропускання світлового потоку через золь кожна частка дисперсної фази розсіює світло у всіх напрямках. Якщо спостерігати за такою системою збоку, то на темному тлі проявляється конус, що світиться (**конус Тіндаля**). Явище світлорозсіювання можна спостерігати, наприклад, у кінотеатрі, коли в промені світла видно саяво частинок пилу в повітрі.

Теорія світлорозсіювання була розроблена англійським фізиком Д. Релеєм для розбавлених оптично неоднорідних ($n_{\text{д.ф.}} \neq n_{\text{д.сер.}}$) дисперсних систем, що містять сферичні частинки, які не поглинають світло і не проводять електричний струм, діаметр яких однаковий і становить менше однієї десятої довжини хвилі падаючого світла ($d \leq 0,1\lambda$).

Рівняння Релея має вигляд:

$$I_{\text{роз.}} = \frac{24\pi^3 v V^2}{R^2 \lambda^4} \left(\frac{n_{\text{д.ф.}}^2 - n_{\text{д.сер.}}^2}{n_{\text{д.ф.}}^2 + 2n_{\text{д.сер.}}^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \Theta) I_0, \quad (10.6)$$

де $I_{\text{роз.}}$ – інтенсивність світла, що розсіюється одиницею об'єму дисперсної системи;

v – часткова концентрація, тобто кількість частинок дисперсної фази в одиниці об'єму дисперсійної системи;

V – об’єм однієї частки;

R – відстань від дисперсної системи, на якій фіксується величина $I_{\text{роз.}}$;

λ – довжина хвилі падаючого світла у дисперсійному середовищі ($\lambda = \frac{\lambda_0}{n_{\text{д.сер.}}}$,

тут λ_0 – довжина хвилі світла, що падає на дисперсну систему);

$n_{\text{д.ф.}}$ – показник заломлення дисперсної фази;

$n_{\text{д.сер.}}$ – показник заломлення дисперсного середовища;

Θ – кут, під яким спостерігається розсіювання світла;

I_0 – інтенсивність падаючого джерела світла.

Якщо розглядати розсіювання світла на одиничній відстані від дисперсної системи під кутом 90° відносно падаючого світла (зазначимо, що за цієї умови інтенсивність світлорозсіяння мінімальна, а світло повністю поляризоване), то рівняння Релея набуває вигляду:

$$I_{\text{роз.}} = \frac{24\pi^3 v V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_{\text{д.ф.}}^2 - n_{\text{д.сер.}}^2}{n_{\text{д.ф.}}^2 + 2n_{\text{д.сер.}}^2} \right)^2 I_0. \quad (10.7)$$

З виразу (10.7) видно, що інтенсивність світла, розсіяного одиницею об’єму дисперсної системи, тим більша, чим більшою є інтенсивність падаючого світла, розмір часток (але $d \leq 0,1\lambda$), різниця між показниками заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища, частинкова концентрація і чим менше довжина хвилі падаючого світла. Наприклад, червоне світло, що характеризується найбільшою довжиною хвилі у видимій області спектра, розсіюється найбільш слабо, внаслідок чого аварійна автомобільна сигналізація, сигнали маяків, заборонний сигнал світлофора мають червоний колір. Найменшою довжиною хвилі у видимій частині спектра характеризується синє світло, тому він розсіюється найбільш інтенсивно, що і обумовлює, зокрема, забарвлення атмосфери. Під час розсіяння світла дрібними частинками дисперсної фази дисперсна система має блакитні відтінки у розсіяному світлі, червоні – у світлі, що проходить через систему і білі – у відбитому світлі. За збільшення розмірів частинок дисперсної фази залежність $I_{\text{роз.}}$ від довжини хвилі падаючого світла послаблюється, і, якщо розміри частинок дисперсної фази наближаються до довжини хвилі, інтенсивність розсіяного світла стає обернено пропорційна квадрату (а не четвертому ступеню) довжини хвилі. Це пояснює той факт, що за падаючого природного

світла розсіяне світло від дисперсної фази з дрібними частинками має блакитний відтінок, а від систем із великими частинками – білий.

Цікаво відзначити, що у випадку, коли $n_{д.ф.} \approx n_{д.ср.}$, явище світлорозсіювання в дисперсних системах відсутнє. Зокрема, емульсія гліцерину в тетрахлорметані, стабілізована олеатом натрію, практично прозора.

Дисперсні системи, частинки яких інтенсивно розсіюють світло у всіх напрямках, виглядають каламутними, тому кількісною характеристикою здатності системи розсіювати світло є **каламутність системи τ** , яка є часткою світла, розсіяного частинками дисперсної фази відносно інтенсивності падаючого на систему світла:

$$\tau = \frac{I_{роз.}}{I_0}. \quad (10.8)$$

Якщо світло, що пройшло через дисперсну систему, тільки розсіюється, а інші оптичні явища відсутні, то у рівнянні (10.2) $k' = \tau$ і воно має вигляд:

$$I_{пр.} = I_0 e^{-\tau l}. \quad (10.9)$$

Проведемо деякі перетворення:

$$\begin{aligned} \frac{I_0}{I_{пр.}} &= e^{-\tau l}; \\ \ln \frac{I_0}{I_{пр.}} &= \tau l; \\ 2,303 \log \frac{I_0}{I_{пр.}} &= \tau l. \end{aligned}$$

З урахуванням (10.3) величина τ може бути розрахована як:

$$\tau = \frac{2,303D}{l}. \quad (10.10)$$

Підставивши в рівняння Релея (10.7) послідовно формули (10.8) і (10.10), отримаємо співвідношення:

$$\tau = \frac{24\pi^3 \nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_{д.ф.}^2 - n_{д.сер.}^2}{n_{д.ф.}^2 + 2n_{д.сер.}^2} \right)^2; \quad (10.11)$$

$$D = \frac{24\pi^3 \nu V^2 l}{2,303\lambda^4} \left(\frac{n_{д.ф.}^2 - n_{д.сер.}^2}{n_{д.ф.}^2 + 2n_{д.сер.}^2} \right)^2. \quad (10.12)$$

Якщо у двох останніх рівняннях прийняти ν , V , $n_{д.ф.}$, $n_{д.сер.} = \text{const}$, то їх можна записати у спрощеному вигляді:

$$\tau = \frac{\text{const}}{\lambda^4}; \quad (10.13)$$

$$D = \frac{\text{const}}{\lambda^4}. \quad (10.14)$$

Відповідно до рівняння Релея (формули (10.6), (10.7), (10.11)–(10.14)), оптичні характеристики (інтенсивність розсіяного світла, каламутність, оптична густина) дисперсних систем із розмірами частинок $d \leq 0,1\lambda$ обернено пропорційні довжині хвилі у четвертому ступені. Експериментально встановлено, що зі збільшенням розміру частинок залежність (10.14) не дотримується і наявне співвідношення:

$$D = \frac{K}{\lambda^m}, \quad (10.15)$$

де m – показник дисперсності системи ($1 \leq m \leq 4$ для систем, розміри частинок дисперсної фази яких перебувають у межах $0,1\lambda \leq d \leq 0,3\lambda$).

Рівняння (10.15) називають емпіричним **рівнянням Геллера**. Дисперсні системи, для яких виконуються співвідношення Релея і Геллера, іноді називають «**білими золями**», оскільки ці дисперсні системи є високодисперсними і не поглинають світла у видимій області спектра.

10.3 Поглинання світла дисперсними системами

Розглянемо поглинання світла дисперсними системами. Поглинання світла забарвленими **істинними розчинами** підпорядковується **закону Бугера – Ламберта – Бера**:

$$I_{\text{пр.}} = I_0 e^{(-kcl)}, \quad (10.16)$$

де k – молярний коефіцієнт поглинання світла;

c – молярна концентрація істинного розчину забарвленої речовини;

l – товщина поглинаючого шару.

Велика кількість дисперсних систем також має певне забарвлення, що вказує на поглинання ними світла у відповідній області спектра. Коли поглинання світла відбувається у золі, то воно обов'язково супроводжується розсіюванням світла.

У цьому випадку рівняння (10.16) має аналогічний вигляд:

$$I_{\text{пр.}} = I_0 e^{(-k^*vl)}, \quad (10.17)$$

де v – частинкова концентрація дисперсійної фази;

k^* – константа, яка враховує ослаблення світлового потоку внаслідок його поглинання k та розсіювання дисперсною системою τ :

$$k^* = \tau + k. \quad (10.18)$$

Особливо сильно поглинають світло металеві золі, причому більша частина поглиненої енергії перетворюється на теплову. Встановлено, що для золів металів характерна селективність поглинання (здатність поглинати світло певних довжин хвиль), що залежить від їхньої дисперсності. Зі зростанням дисперсності максимум поглинання зрушується в область коротких довжин хвиль. Наприклад, золі золота з радіусом частинок дисперсної фази ~ 20 нм поглинають світло зеленої частини спектра (~ 530 нм) і мають яскраво-червоні кольори забарвлення, за радіусу частинок ~ 40 – 50 нм максимум поглинання припадає на жовту частину спектра (~ 590 – 600 нм) і такий золь здається синім. Дуже високодисперсний золь золота, поглинаючи світло видимої частини спектра (440 – 450 нм), має жовте забарвлення, як і справжній розчин солі золота, наприклад, AuCl_3 .

Криві поглинання світла золів сірки у міру збільшення дисперсності також поступово наближаються до кривої поглинання світла молекулярних розчинів сірки. Все це підтверджує безперервність деяких властивостей за переходу від дисперсних систем до дійсних розчинів.

Дисперсність впливає також на інтенсивність забарвлення дисперсійної системи, яка максимальна за середніх розмірів частинок

ультрамикрогетерогенних системи ($d \approx 10^{-8}$ м) і зменшується як за зниження, так і за збільшення дисперсності. Наприклад, найбільша інтенсивність забарвлення гідрозолу золота відповідає розмірам частинок від 20 нм до 37 нм. Цікаво, що золі з металевими частинками дисперсної фази характеризуються надзвичайно високою інтенсивністю забарвлення, яка іноді в сотні разів перевищує інтенсивність забарвлення деяких неорганічних та органічних барвників.

Забарвлення багатьох мінералів і коштовного каміння обумовлене наявністю в них високодисперсних частинок металів та їхніх оксидів. Наприклад, прозорому рубіновому склу забарвлення надають колоїдні частки оксидів золота і заліза. Варто зазначити, що практично всі кольори фарбам та емалям повідомляються дисперсними пігментами з оксидів і солей металів (титану, олова, заліза, міді, свинцю та ін.).

10.4 Оптичні методи аналізу дисперсних систем

Усі оптичні методи дослідження дисперсних систем можна розбити на три групи: **мікроскопічні** (оптична, електронна, атомно-силова мікроскопія, ультрамікроскопія та ін.), **дифракційні** (рентгенографія, нейтронографія, електронографія) та інші, до яких можна віднести нефелометрію та турбідиметрію.

Об'єктами дослідження в мікроскопічних методах є окремі частинки дисперсної фази, розмір, ступінь анізотропії та інші параметри яких можуть бути безпосередньо визначені. Окремо варто зупинитися на **ультрамікроскопії**, яка відрізняється від звичайної мікроскопії тим, що досліджуваний об'єкт (дисперсна система) освітлюється збоку потужним потоком світла. Розсіяне частинками дисперсної фази світло утворює конуси Тіндалля, розміри яких у багато разів більші за розміри самих частинок, що і дозволяє фіксувати крапки, що світяться, за допомогою звичайного оптичного мікроскопа. Застосування ультрамікроскопа дозволяє спостерігати рух частинок, підраховувати їхнє число та визначати розмір частинок діаметром до 2–3 нм. Оскільки інтенсивність розсіяного світла набагато нижча, ніж падаючого, то головною умовою можливості спостереження в мікроскопі частинок є відсутність поширення падаючого світла в напрямку розсіяних променів.

Ультрамікроскоп був сконструйований 1903 р. австрійськими вченими Г. Зідентопфом і Р. Зігмонді, і з цього часу з'явилася можливість досліджень

високодисперсних ($d < 100$ нм) систем. Більш зручним і автоматизованим приладом є потоковий ультрамікроскоп, запропонований Б. В. Дерягіним і Г. Я. Власенко. У цьому приладі золь протікає через спеціальну кювету в напрямку осі мікроскопа за бічного освітлення. Проходячи через освітлену зону, кожна частка дисперсної фази дає спалах (конус Тіндаля), який реєструється лічильником. За різною яскравістю спалахів частинки можна розділити на фракції та побудувати криві розподілу за розмірами.

Рентгенографічний метод, що входить до другої групи досліджень, застосовується для дисперсійного аналізу твердих фаз. Метод заснований на використанні явища дифракційного розширення інтерференційних максимумів, що утворюються під час розсіяння рентгенівських променів частинками високодисперсних (ультрамірогетерогенних) систем. Залежно від ступеня впорядкованості частинок, які просвічують, розрізняють два типи розсіювання рентгенівських променів: інтерференційне та дифракційне.

Методом **інтерференційного розсіювання** визначають концентрацію кристаликів у дисперсних системах та їхній розподіл за розмірами, а також, у низці випадків, форму кристаликів. Цей метод не застосовується до систем, частинки яких мають аморфну структуру.

Дифракційне розсіювання рентгенівських променів характерне для ультрамірогетерогенних дисперсних систем із частинками аморфної структури. Метод використовується, якщо розміри досліджуваних частинок дисперсної фази порівняні або більші довжин хвиль рентгенівських променів. Перевага методу малокутового розсіювання полягає в тому, що він застосовується для вивчення великої кількості високодисперсних систем незалежно від структури їхніх частинок. Визначати розподіл функції розподілу частинок за розмірами за допомогою такого методу експериментально і теоретично зручніше, ніж за допомогою інтерференційного розсіювання, оскільки облік впливу різних сторонніх факторів за дифракційного розсіювання набагато простіший.

Електронографія широко використовується для визначення геометричної структури молекул, просторового розташування атомів, валентних кутів, міжатомних відстаней, електронної густини між атомами та інших структурних параметрів. Такі дослідження зазвичай проводять у газовій фазі через малу проникаючу здатність пучка електронів у тверде тіло. За допомогою електронографії можна досліджувати будову поверхневих шарів і дуже тонких плівок, твердих розчинів, аморфних фаз і т. д.

У нефелометричному та турбідиметричному методах дослідженням визначають властивості не окремих частинок дисперсної фази, а їхньої сукупності, інакше кажучи, дисперсної системи загалом.

Турбідиметричним методом аналізу називається метод, заснований на вимірюванні інтенсивності світла, що пройшло через систему, за умови, що інтенсивність падаючого світлового потоку послаблюється в результаті тільки його розсіювання дисперсною системою (тобто поглинання та відбиття світла мають бути відсутні). Принципово цей метод можна застосовувати і для забарвлених систем (які поглинають світло певного інтервалу довжин хвиль), але в ході експерименту необхідно використовувати падаюче на систему світло іншого інтервалу довжин хвиль (того, яке не поглинається дисперсною системою). Таким чином, турбідиметрія є непрямим методом визначення інтенсивності світла, розсіяного дисперсною системою:

$$I_{\text{роз.}} = I_0 - I_{\text{пр.}} \quad (10.19)$$

Турбідиметрію застосовують для визначення розмірів частинок дисперсних систем (методи Релея та Геллера), для встановлення порогів коагуляції гідрозолів під дією електролітів-коагуляторів, для визначення «захисного числа» полімерів та поверхнево-активних речовин відносно гідрозолів (стабілізуюча дія) та ін.

Метод Релея використовують для дослідження систем, у яких, крім інших умов, виконується співвідношення $d < \lambda$. За цим методом обчислення розмірів частинок (об'єму V) і радіуса r проводять на основі рівняння Релея у вигляді (10.12), у яке вводять вагову концентрацію дисперсної фази:

$$\omega = V \rho_{\text{д.ф.}} \quad (10.20)$$

Після перетворення рівняння (10.12) набуває вигляду:

$$D = \frac{24\pi^3 \omega V l}{2,303 \rho_{\text{д.ф.}} \lambda^4} \left(\frac{n_{\text{д.ф.}}^2 - n_{\text{д.сер.}}^2}{n_{\text{д.ф.}}^2 + 2n_{\text{д.сер.}}^2} \right)^2 \quad (10.21)$$

або з урахуванням того, що $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_{\text{д.сер.}}}$:

$$D = \frac{24\pi^3 \omega V n_{д.ф.}^4}{2,303 \rho_{д.ф.} \lambda_0^4} \left(\frac{n_{д.ф.}^2 - n_{д.сер.}^2}{n_{д.ф.}^2 + 2n_{д.сер.}^2} \right)^2. \quad (10.22)$$

З (10.22) можна виразити у явному вигляді і знайти:

$$D = \frac{2,303 D \rho_{д.ф.} \lambda_0^4}{24\pi^3 \omega V n_{д.ф.}^4} \left(\frac{n_{д.ф.}^2 + 2n_{д.сер.}^2}{n_{д.ф.}^2 - n_{д.сер.}^2} \right)^2. \quad (10.23)$$

Якщо прийняти, що частинки дисперсної фази мають сферичну форму, то можна розрахувати їхній середній радіус:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}. \quad (10.24)$$

Метод Релея можна використовувати як порівняльний. З рівняння Релея випливає, що для двох дисперсних систем, які складаються з дисперсної фази і дисперсного середовища однакової природи (тобто $\rho_{д.ф.,1} = \rho_{д.ф.,2}$, $n_{д.ф.,1} = n_{д.ф.,2}$, $n_{д.сер.,1} = n_{д.сер.,2}$) і освітлених світлом однакової довжини хвилі, виконується співвідношення:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{V_1^2}{V_2^2} \cdot \frac{v_1}{v_2} = \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{\omega_1}{\omega_2}. \quad (10.25)$$

Таким чином, відношення оптичних густин двох дисперсних систем із частинками однакових розмірів дорівнює відношенню їхніх частинкових (вагових) концентрацій:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2}. \quad (10.26)$$

Якщо дві дисперсійні системи мають однакові масові концентрації, то їхні оптичні густини відносяться як об'єми частинок дисперсних фаз (або куби радіусів частинок дисперсної фази):

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}, \quad (10.27)$$

а якщо однаковими є частинкові концентрації, то – як квадрати розмірів частинок дисперсної фази (або шостого ступеня їхніх радіусів):

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{V_1^2}{V_2^2} = \frac{r_1^6}{r_2^6}. \quad (10.28)$$

Для опису світлорозсіяння дисперсними системами, розмір частинок дисперсної фази яких більший однієї десятої довжини хвилі падаючого на них світла (точніше, за $0,1\lambda \leq d \leq 0,3\lambda$), застосовують **метод Геллера**. Цей метод заснований на експериментальному визначенні характеристики дисперсності m . Для цього рівняння (10.15) логарифмуванням приводять до лінійного виду:

$$\lg D = \lg K - m \lg \lambda, \quad (10.29)$$

і будують графік залежності $\lg D = f(\lg \lambda)$, з якого графічно (рис. 10.2) або аналітично визначають параметр m , після чого, використовуючи дані таблиці 10.1, будують **криву Геллера** (залежність $m = f(d)$) і знаходять діаметр частинок дисперсної фази.

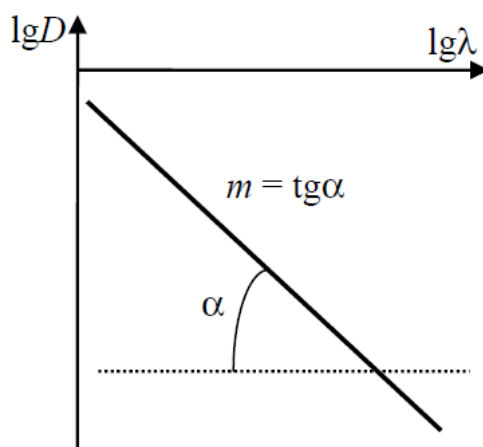


Рисунок 10.2 – Визначення параметра дисперсності m із залежності $\lg D = f(\lg \lambda)$

Перевага турбідиметричного методу полягає у простоті методики вимірювань. Як турбідиметр (прилад для проведення турбідиметричних вимірювань) можна використовувати широко розповсюджені фотоелектроколориметри, призначені для визначення оптичної густини забарвлених молекулярних розчинів.

Точність турбідиметричного методу невелика, оскільки інтенсивність світлорозсіяння (відносно мала величина) визначається за різницею двох більших значень інтенсивностей падаючого і пропущеного світла. Внаслідок

цього застосування методу обмежене золями, що характеризуються порівняно високими значеннями каламутности.

Таблиця 10.1 – Залежність параметра дисперсности m від розміру частинок дисперсної фази

m , м	3,92	3,64	3,54	3,30	3,23	3,04
d , нм	77,0	88,0	95,0	106,7	111,0	119,0
m , м	3,04	2,82	2,72	2,66	2,45	2,36
d , нм	119,0	132,0	139,0	143,0	158,0	167,0

Нефелометричний метод заснований на безпосередньому вимірюванні інтенсивності світла, розсіяного дисперсною системою. Більш висока чутливість і точність цього методу порівняно з турбідиметричним дозволяє визначати не тільки концентрацію і розміри частинок дисперсної фази у гідрозолях, але і форму частинок, міжчастинкову взаємодію, а також інші властивості дисперсних систем. Основу нефелометрії складає рівняння Релея. Для нефелометрії зазвичай використовують стандартні золі (або градувальні колоїдні розчини), за допомогою яких легко можна визначити розмір і концентрацію частинок дисперсної фази у робочому золі (за постійної довжини хвилі падаючого світла):

$$\frac{I_{\text{роз.1}}}{I_{\text{роз.2}}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} \quad (\omega = \text{const}); \quad (10.30)$$

$$\frac{I_{\text{роз.1}}}{I_{\text{роз.2}}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} \quad (V = \text{const}). \quad (10.31)$$

Нефелометрію широко застосовують для визначення молекулярних мас макромолекул. В основі таких вимірювань лежить рівняння Релея, подане у вигляді:

$$\tau = \frac{\text{const} \omega m}{\lambda^4 \rho} = \frac{\text{const} \omega M}{\lambda^4 \rho N_A}, \quad (10.32)$$

де m – маса макромолекули;

ρ – густина полімеру;

M – молекулярна маса полімеру;

N_A – число Авогадро.

ТЕМА 11 РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Властивості дисперсних систем залежать від концентрації частинок дисперсної фази. За їхньої високої концентрації взаємодія між ними посилюється і утворюються структури, які надають системам міцності. За цього дисперсні системи набувають здатності чинити опір руйнуванню під дією зовнішнього навантаження, хоча за певних умов такі структуровані системи можуть текти. Закономірності структуроутворення, сукупність механічних і реологічних властивостей (в'язкість, пружність, пластичність, міцність) є структурно-механічними властивостями дисперсних систем. Ці властивості вивчає **фізико-хімічна механіка** – гранична галузь науки про поверхневі явища і дисперсні системи, яка виникла на стику фізичної хімії, фізики твердого тіла та механіки матеріалів; засновником фізико-хімічної механіки є П. А. Ребіндер. Розрізняють структурно-механічні властивості пружнов'язкопластичних тіл (асфальт, бітум, тісто) та сипких матеріалів (цемент, крупа, борошно).

11.1 Основні поняття реології. Ідеальні реологічні елементи

Реологія – наука про деформації та течіння матеріальних систем. Під **деформацією** розуміють відносне зміщення точок системи, за якого не порушується її суцільність. Розрізняють пружні та залишкові деформації. За **пружної деформації** структура тіла повністю відновлюється після зняття навантаження; **залишкова деформація** незворотна, після зняття навантаження в системі залишаються зміни. Якщо за залишкової деформації не відбувається руйнування тіла, то деформація називається **пластичною**.

Серед пружних деформацій розрізняють об'ємні (розтягування або стискання), зсувні та деформації кручення. Пружні деформації характеризуються відносними (безрозмірними) величинами. Зокрема, за одновимірного деформування розтягування γ виражається через відносне подовження:

$$\gamma = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad (11.1)$$

де Δl – відносне подовження;

l_0, l – довжина тіла відповідно до та після розтягування.

Деформація зсуву визначається відносним зсувом під дією напруження p (рис. 11.1):

$$\gamma = \frac{y}{x} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{dy}{dx}, \quad (11.2)$$

де y – зміщення верхнього шару;

x – висота, протягом якої відбувається зміщення.

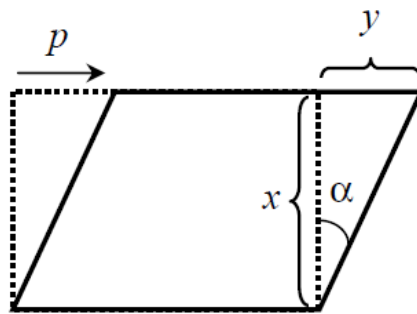


Рисунок 11.1 – Схематичне зображення деформації зсуву

Рідини та гази деформуються за накладання мінімального навантаження і течуть під дією різниці тисків. **Течіння** є одним з видів деформації, за якого величина деформації безперервно зростає під впливом постійного навантаження. Гази за течіння стискаються, на відміну від рідин, густина яких залишається практично незмінною.

Навантаження, яке викликає деформацію тіла, визначають як відношення сили до площі, на яку воно діє. Цю силу можна розкласти на дві компоненти: нормальну, яка спрямована перпендикулярно до поверхні тіла, і тангенціальну (дотичну), спрямовану по дотичній до цієї поверхні. Відповідно до цього розрізняють **нормальні** та **тангенціальні** напруження, яким відповідають два основні види деформації: **розтягування (стискання)** та **здвиг**. Інші види деформацій можна уявити за допомогою різних комбінацій цих деформацій. Напруження вимірюють у Паскалях.

Відповідність типу деформації виду напруги відображає **перша аксіома реології**: за всебічного (ізотропного) стискання всі матеріальні системи поведуться однаково – як ідеально пружні тіла. У різних за своєю природою тілах (металах, смолах, рідинах, газах) ізотропне стискання викликає тільки пружну деформацію, за якої зменшуються розміри системи і за збереження форми системи зростає її густина. Після зняття навантаження всі параметри

системи приймають початкові значення. Таким чином, ізотропне стискання не дозволяє виявити якісні відмінності у структурі тіл.

Згідно з **другою аксіомою реології**, будь-яка матеріальна система має всі реологічні властивості, основними з яких є пружність, пластичність, в'язкість та міцність. Зазначені властивості виявляються за зсувної деформації, яка вважається найбільш важливою у реологічних дослідженнях.

Під **пружністю** розуміють здатність тіл відновлювати початкові розміри після зняття навантаження, під **в'язкістю** – здатність рідини чинити опір руху (течінню). **Пластичність** є властивість тіл розвивати необоротні істинно залишкові деформації. Під **міцністю** розуміють властивість тіл чинити опір прикладеному навантаженню.

У реології механічні властивості матеріалів представляють у вигляді реологічних моделей, в основу яких покладені три основні ідеальні закони, що пов'язують напруження з деформацією. Цим законам відповідають три елементарні моделі (реологічні елементи) ідеалізованих матеріалів, які відповідають основним реологічним характеристикам (пружності, пластичності, в'язкості): ідеально пружне тіло (далі – ППТ) Гука, ідеально в'язке тіло (далі – ІВТ) Ньютона (ньютонівська рідина) та ідеально пластичне тіло (далі – ІПТ) Сен-Венана – Кулона (рис. 11.2).

Ідеально пружне тіло Гука представляють у вигляді спіральної пружини (рис. 11.2, *а*). Відповідно до закону Гука деформація в пружному тілі пропорційна напруженню зсуву p :

$$\gamma = \frac{p}{E}, \quad (11.3)$$

де E – коефіцієнт пропорційності, що становить модуль Юнга.

Модуль Юнга – характеристика матеріалу, яка кількісно відображає його пружні властивості (жорсткість). Як і напруження, модуль Юнга вимірюється у Паскалях; визначають E за тангенсом кута нахилу залежності $\gamma = f(p)$ (рис. 11.2, *б*). Для молекулярних кристалів модуль Юнга складає $\sim 10^9$ Па, для металів та ковалентних кристалів – 10^{11} Па і більше.

Після зняття навантаження ідеально пружне тіло Гука миттєво повертається у початковий стан. Приймають, що цей перехід у тілах відбувається зі швидкістю, яка не менша швидкості розповсюдження в них звуку.

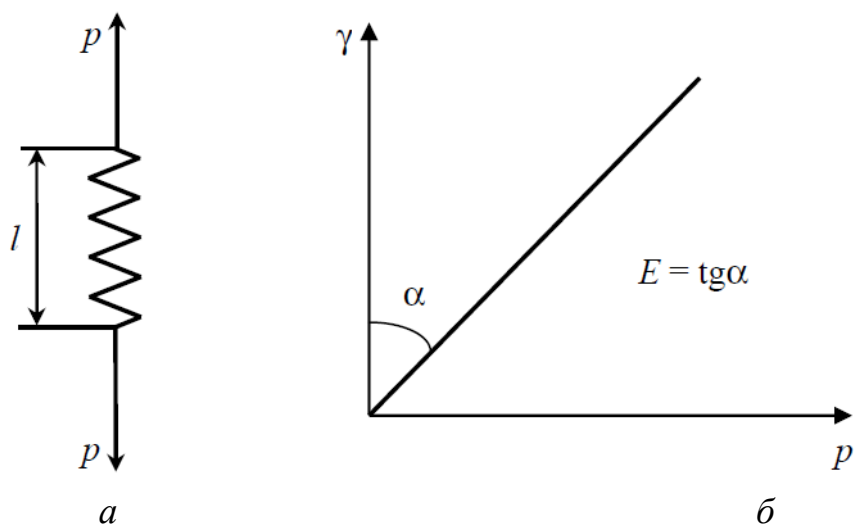


Рисунок 11.2 – Модель ідеально пружного тіла Гука (а) та залежність деформації цього тіла від навантаження (б)

Ідеально в'язке тіло Ньютона представляють у вигляді поршня з отворами, який поміщений у циліндр із рідиною (рис. 11.3, а).

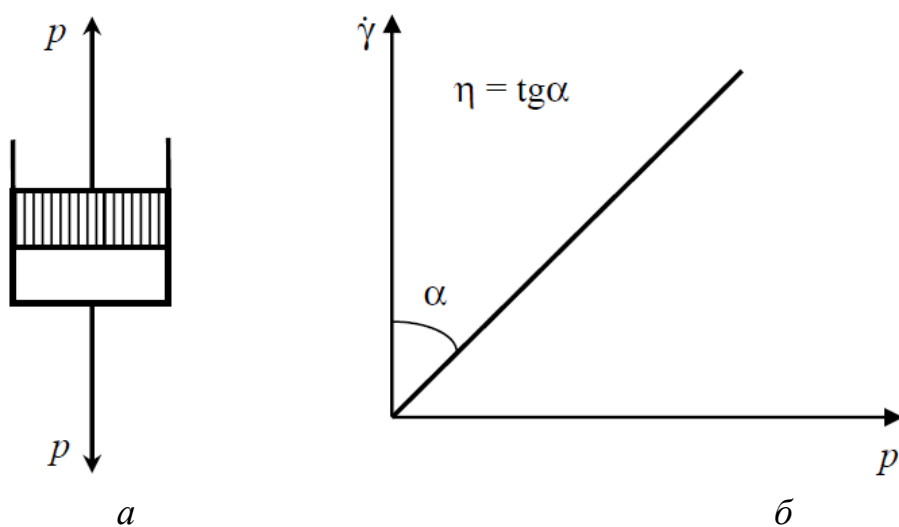


Рисунок 11.3 – Модель ідеально в'язкої рідини Ньютона (а) та залежність швидкості деформації цієї рідини від напруження (б)

Ідеально в'язка рідина тече відповідно до **закону Ньютона**, згідно з яким напруження зсуву за ламінарного течіння рідини з в'язкістю η пропорційне градієнту її швидкості:

$$p = \eta \frac{dv}{dx} . \quad (11.4)$$

За плоскопаралельного руху двох шарів рідини відбувається зсув одного шару щодо іншого. Позначивши швидкість течіння рідини як $\frac{dy}{dx}$ і врахувавши, що координата x і час τ є незалежними змінними, отримаємо:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{d^2y}{dx d\tau} = \frac{d\gamma}{d\tau} = \gamma', \quad (11.5)$$

$\gamma' = \frac{d\gamma}{d\tau}$ – швидкість деформації зсуву.

Таким чином, закон Ньютона можна сформулювати так: напруження зсуву пропорційне швидкості деформації:

$$p = \eta \gamma'. \quad (11.6)$$

Реологічні властивості ІВР ідеально характеризуються її в'язкістю η , яка може бути визначена за тангенсом кута нахилу залежності $\gamma' = f(p)$ (рис. 11.3, б). Величину, зворотну в'язкості, називають **текучістю**. У той час як в'язкість характеризує опір рідини руху, текучість описує рухливість рідини. В'язкість вимірюється в Паскалях в секунду ($1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ П}$ (Пуаз)) і становить $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$ для газів, $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ для води за 293 К, $1-10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$ для високов'язких рідин, а для твердих тіл вона може досягати $10^{15}-10^{20} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Розмір деформації рідини залежить від часу дії напруження:

$$\gamma = \frac{p}{\eta} \tau, \quad (11.7)$$

тобто деформація за постійного напруження пропорційна тривалості дії цього напруження.

Ідеальні (ньютонівські) рідини здатні текти (деформуватися) під дією дуже малих зовнішніх навантажень до тих пір, поки ці навантаження діють.

Моделлю **ідеально пластичного тіла Сен-Венана – Кулона** є тверде тіло, що знаходиться на площині, за руху якої тертя постійне і не залежить від нормальної (тобто перпендикулярної поверхні) сили (рис. 11.4, а).

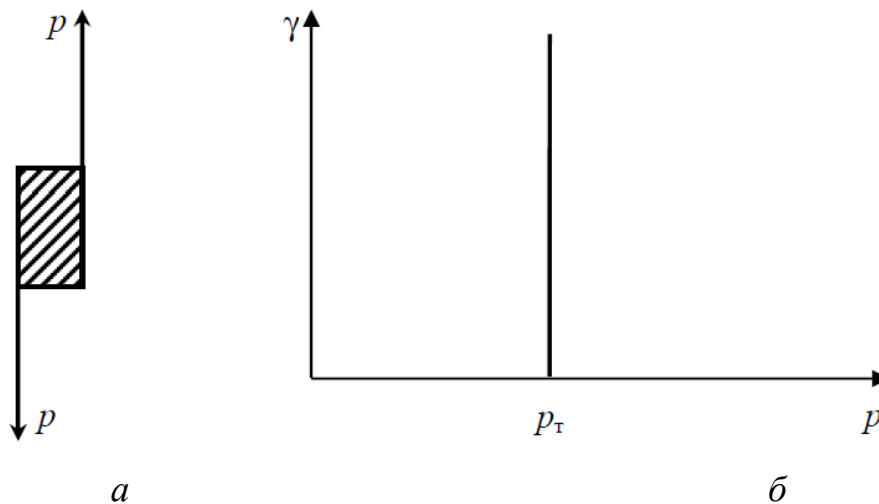


Рисунок 11.4 – Модель ідеально пластичного тіла Сен-Венана – Кулона (а) та залежність деформації цього тіла від напруження (б)

В основу моделі покладено закон зовнішнього (сухого) тертя, згідно з яким деформація відсутня, якщо напруження зсуву менше деякої величини p_t , яка називається **межею течіння**, тобто якщо $p < p_t$:

$$\gamma = 0 \text{ і } \gamma' = 0. \quad (11.8)$$

Якщо напруження досягає межі течіння, то деформація не має межі, і течіння відбувається з будь-якою швидкістю, тобто за $p = p_t$:

$$\gamma > 0 \text{ і } \gamma' > 0. \quad (11.9)$$

Ця залежність подана на рисунку 11.4, б. Як видно, до елемента сухого тертя (ідеально пластичного тіла) не може бути прикладене навантаження, що перевищує p_t . Величина p_t є характеристикою міцності структури тіла. За умови $p = p_t$ структура ППТ руйнується, після чого опір напруженню повністю відсутній.

Порівнюючи ідеальні елементи, можна помітити, що енергія, витрачена на деформацію ППТ, повертається після зняття напруження (за зняття навантаження), а за деформації ІВТ та ППЛТ перетворюється на теплоту. Таким чином, тіло Гука можна віднести до **консервативних систем** (що зберігають енергію), а тіла Ньютона та Сен-Венана – Кулона – до **дисипативних** (тих, що втрачають або розсіюють енергію).

11.2 Моделі реологічних властивостей реальних тіл

Реологічні властивості різних реальних тіл можна моделювати за допомогою розглянутих ідеальних моделей. Складні моделі складаються з декількох ідеальних, з'єднаних між собою послідовно чи паралельно. За послідовного з'єднання елементів повне навантаження p припадає на кожен елемент, а повна деформація γ або її швидкість γ' складаються з деформацій та швидкостей деформації складаючих елементів:

$$p = p_1 = p_2 = \dots = p_n; \quad (11.10)$$

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n; \quad (11.11)$$

$$\gamma' = \gamma'_1 + \gamma'_2 + \dots + \gamma'_n. \quad (11.12)$$

За паралельного з'єднання деформації γ та їхньої швидкості γ' однакові для всіх елементів, а повне навантаження складається з навантажень окремих елементів:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n; \quad (11.13)$$

$$\gamma = \gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_n; \quad (11.14)$$

$$\gamma' = \gamma'_1 = \gamma'_2 = \dots = \gamma'_n. \quad (11.15)$$

За допомогою правил (11.10)–(11.15) достатньо просто моделювати реологічні властивості реальних тіл, для розширення можливостей кількісного опису яких використовують декілька складаних ідеальних моделей, найважливіші з яких будуть розглянуті нижче.

Між реологічними властивостями реальних рідин та твердих тіл немає принципової різниці, оскільки і ті, й інші є конденсованими фазами, що характеризуються високою густиною упаковки атомів (іонів, молекул) і малою стисливістю. Максвеллом було надане уявлення щодо механічних властивостей тіл як безперервний ряд переходів між ідеальною рідиною та твердим тілом. Механічні властивості були змодельовані за допомогою послідовно з'єднаних елементів Гука і Ньютона (рис. 11.5, *a*) у моделі, що отримала назву **моделі Максвелла** або **Шведова – Максвелла**. У цій моделі:

$$p = p_{\Gamma} = p_{\text{Н}}; \quad (11.16)$$

$$\gamma = \gamma_{\Gamma} + \gamma_{\text{Н}}; \quad (11.17)$$

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{d\gamma_{\Gamma}}{d\tau} + \frac{d\gamma_{\text{H}}}{d\tau}. \quad (11.18)$$

Підставивши вирази деформацій із співвідношень (11.3) і (11.7), отримаємо формули:

$$\gamma = \frac{p}{E} + \frac{p}{\eta} \tau = p \left(\frac{1}{E} + \frac{\tau}{\eta} \right); \quad (11.19)$$

$$\gamma = \frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{1}{E} \cdot \frac{dp}{d\tau} + \frac{p}{\eta}, \quad (11.20)$$

які є математичним виразом моделі Максвелла – Шведова (моделі пружнов'язкого тіла (ПВТ) або пружнов'язкої рідини (ПВР)).

Залежність деформації від часу подана на рисунку 11.5, б. Додавання до системи постійного напруження призводить спочатку до пружної деформації $\gamma_{\text{пр}}$, а потім до рівномірного розтягування всієї системи, що визначається в'язким опором. Після зняття напруження відбувається часткове повернення системи до вихідного стану із збереженням залишкової пластичної деформації $\gamma_{\text{пл}}$.

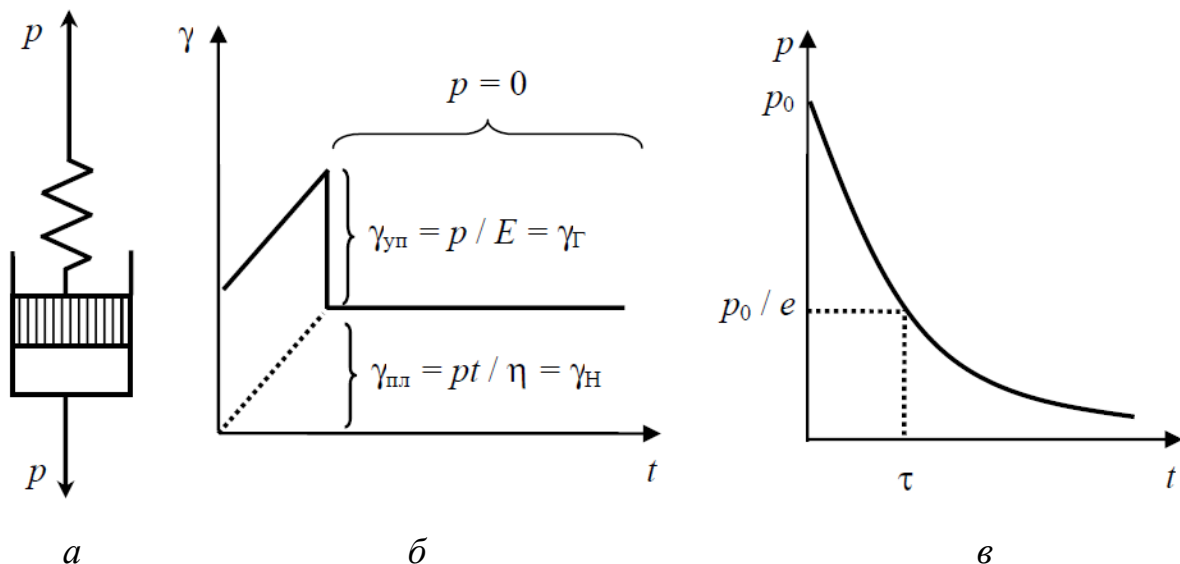


Рисунок 11.5 – Модель пружнов'язкого тіла Максвелла (а) та залежності його деформації (за $p = \text{const}$) (б) і напруження (за $\gamma = \text{const}$) (в) від часу

У випадку миттєвого розтягування із збереженням у подальшому постійної величини деформації напруження поступово зменшується з часом (релаксує) та рівняння (11.20) набере вигляду:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{E}{\eta} d\tau. \quad (11.21)$$

Після інтегрування (11.21) у межах від p_0 за $\tau = 0$ до p за τ , отримаємо:

$$p = -p_0 e^{-\tau/\tau_p}, \quad (11.22)$$

де τ_p – **час релаксації напруження** або **характеристичний час**.

Величина τ_p є часом, протягом якого початкове напруження p_0 зменшується у e разів (див. рис. 11.5). Чим більший τ_p , тим більш повільно розсмоктуються (релаксують) напруження у системі. Релаксація, як і процес дифузії, пов'язана з тепловим рухом молекул або частинок дисперсної фази.

Для пружної рідини характерна незворотність деформацій. Як видно з рівняння (11.22), з позицій реології відмінність між твердим тілом і рідиною не є різкою і має кінетичний (релаксаційний) характер. Якщо час релаксації більше часу дії напруження, то тіло веде себе як тверде. Якщо час релаксації малий порівняно з часом дії напруження, то тіло поводить себе як рідина – напруження зменшуються завдяки її течії. Наприклад, за дії тривалих навантажень лід, що становить тверду речовину, тече, і рух льодовиків описується закономірностями руху рідин.

З іншого боку, якщо час дії навантаження на типову рідину (воду) менший періоду релаксації напруження у ній, то рух не встигає розвинутися і вода поводить себе як тверде тіло. Струмінь води ($\eta = 10^{-3}$ Па · с, $E = 10^{10}$ Па, $\tau = 10^{-13}$ с) розколюється кулею на частини як крихке тіло.

Поведінка в'язкопружного тіла (ВПТ), здатного відновлювати свої властивості після зняття навантаження (еластичність), описується **моделлю Кельвіна – Фойгта**. Вона є паралельно об'єднаними елементами Гука та Ньютона (рис. 11.6, а).

Для цієї моделі справедливі співвідношення:

$$p = E\gamma + \eta\gamma', \quad \frac{d\gamma}{d\tau} + \frac{E}{\eta}\gamma - \frac{p}{\eta} = 0, \quad (11.23)$$

що є математичним виразом моделі Кельвіна – Фойгта.

Деформація в такому тілі під дією постійного навантаження p_0 розвивається у часі; швидкість її знижується, оскільки на пружний елемент Гука припадає зростаюче зусилля і коли $\gamma' = 0$, деформація досягає

максимального значення. За умови постійної напруги ($p = \text{const} = p_0$) математична модель Кельвіна – Фойгта набуває вигляду:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} + \frac{E}{\eta}\gamma - \frac{p_0}{\eta} = 0. \quad (11.24)$$

Рішення рівняння (11.24) приводить до формули:

$$\gamma = \frac{p_0}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{\eta}\tau\right) \right] = \frac{p_0}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_p}\right) \right], \quad (11.25)$$

де $\tau_p = \frac{\eta}{E}$ – час релаксації деформації за постійного навантаження, що характеризує еластичність тіла.

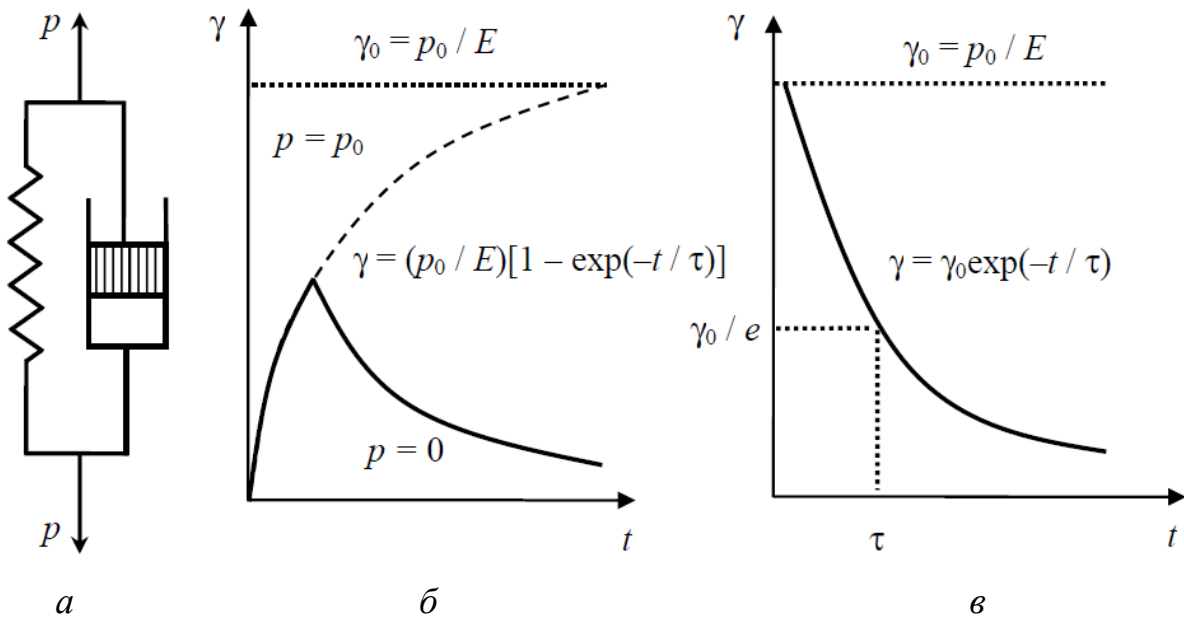


Рисунок 11.6 – Модель в'язкопружного тіла Кельвіна – Фойгта (а) і залежності його деформації за $p = p_0 = \text{const}$ (б) та після зняття навантаження (в) від часу

Залежність деформації в'язкопружного тіла від часу наведена на рисунку 11.6, б. Як видно, крива поступово наближається до значення максимальної деформації ($\gamma_0 = \frac{p_0}{E}$). Якщо в певний момент часу зняти навантаження, то система повертається до початкового стану та залежність деформації від часу виглядає так:

$$\gamma = \frac{P_0}{E} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_p}\right), \quad (11.26)$$

де τ – час релаксації або час, протягом якого початкова деформація після зняття навантаження зменшується у e разів (див. рис. 11.6, в).

На відміну від пружності, що характеризується миттєвими деформаціями (E_1 – **модуль швидкої деформації**), за яких рівноважний стан досягається зі швидкістю, близькою до швидкості звуку в цьому тілі, еластичність або пружна післядія проявляється у часі. Чим більший час релаксації деформації, тим більш еластичним вважається тіло. Характеристикою еластичності є модуль повільної еластичної деформації:

$$E_2 = \frac{P_0}{\gamma}. \quad (11.27)$$

Пружна післядія, характерна для **коагуляційних структур**, викликається взаємною орієнтацією анізодіаметричних частинок у напрямку зсуву. Швидка високоеластична деформація ($\tau_p \approx 10^{-2}-10^{-3}$ с) обумовлена поворотом частинок дисперсної фази навколо коагуляційних контактів, а повільна деформація, тривалість релаксації якої становить кілька хвилин, – переміщенням цих контактів уздовж поверхні однієї із частинок. Високоеластичні деформації мають ентропійний характер: спочатку під дією зовнішнього навантаження відбувається взаємна орієнтація частинок (за цього $\Delta S < 0$), а після зняття навантаження – самочинна розорієнтація частинок (за цього $\Delta S > 0$), у ході якої еластична деформація спадає до нуля.

У той час як пружні деформації (деформації Гука) твердих тіл зазвичай не перевищують 0,1 %, еластичні деформації можуть досягати декількох сотень відсотків. Подібна властивість характерна для полімерів (високомолекулярних сполук).

Прикладом тіла, яке залежно від напруги, що проявляє в'язкі або пружні властивості, є **модель в'язкопластичного тіла (ВПТ) Бінгама (Бінгама – Шведова)**, яка є комбінацією всіх трьох ідеальних елементів – до з'єднаних паралельно елементів Ньютона та Сен-Венана – Кулона послідовно приєднаний елемент Гука (рис. 11.7, а). У цій моделі за малих напружень розвиваються тільки пружні деформації, а за досягнення $p = p_T$ наявна пластична деформація, що зростає до нескінченності (рис. 11.7, б).

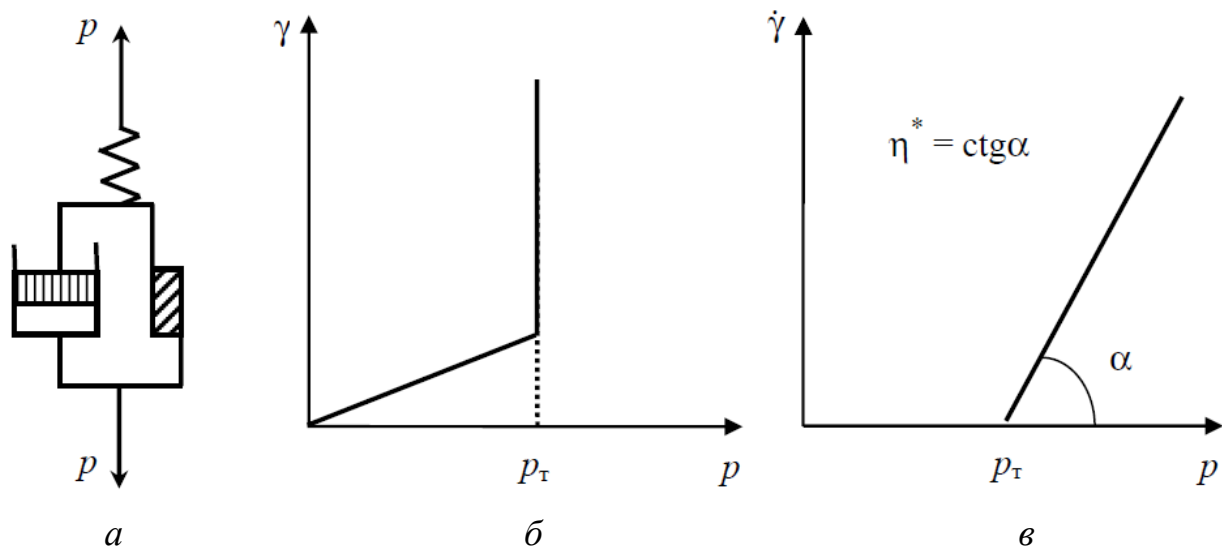


Рисунок 11.7 – Модель в'язкопластичного тіла Бінгама (а) та залежності його деформації (б) і швидкості деформації (в) від напруження

Аналізуючи зміну швидкості деформації за зміни напруження можна помітити, що модель Бінгама може бути подана і без пружного елемента, деформація якого з плином часу не змінюється (за постійного навантаження). Дійсно, часто модель Бінгама подають тільки у вигляді паралельно з'єднаних елементів Ньютона (ІВТ) та Сен-Венана – Кулон (ІПТ).

Складання деформацій та облік незалежності пружної деформації від часу дозволяє отримати математичну модель в'язкопластичного тіла – **рівняння Бінгама (Бінгама – Шведова)**:

$$p = p_0 + \eta' \dot{\gamma}, \quad (11.28)$$

де η' – пластична в'язкість.

Якщо $p < p_T$, швидкість деформації дорівнює нулю, і лише за $p > p_T$ вона зростає зі збільшенням напруження (рис. 11.7, в). За $p_T = 0$ співвідношення (11.28) перетворюється на закон Ньютона. Напруження p розбивається на дві складові: напруження p_T , необхідне для руйнування структури, і напруження $p - p_T$, яке здійснює власне течіння системи.

За фізичним змістом пластична в'язкість η' відрізняється від ньютонівської. Графічний метод визначення η' подано на рисунку 11.7, в. Співвідношення між ньютонівською та пластичною в'язкістю:

$$\eta = \eta' + \frac{p_T}{\dot{\gamma}}, \quad (11.29)$$

показує, що **НЬЮТОНІВСЬКА В'ЯЗКІСТЬ** враховує всі види опору тіла течінню, а пластична в'язкість, яка є частиною ньютонівської, не враховує міцність структури (яка характеризується параметром p_T), але відображає швидкість її руйнування.

Розглянуті найважливіші складові моделі дозволяють визначити деякі реологічні характеристики реальних тіл. Подібним чином можна моделювати реологічні властивості як завгодно складних реальних об'єктів, складаючи різні за складністю комбінації з трьох ідеальних елементів.

11.3 Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями

За структурно-механічними властивостями всі дисперсні системи можна розділити на два основні класи: **конденсаційно-кристалізаційні** (далі – **ККС**) та **коагуляційні структури** (далі – **КС**). Конденсаційно-кристалізаційне структуроутворення, яке відповідає коагуляції за першого (I) потенційного мінімуму (рис. 11.8), здійснюється шляхом безпосередньої хімічної взаємодії між частинками дисперсної фази та їхнього зрощення з утворенням жорсткої об'ємної структури. Якщо частинки дисперсної фази аморфні, то структури, що утворюються, прийнято називати **конденсаційними**, якщо кристалічні – то **кристалізаційними**. За безпосереднього зрощення частинок механічні властивості структур відповідають властивостям самих частинок. ККС типові для зв'язнодисперсних систем, тобто систем із твердим дисперсійним середовищем; ці структури надають тілам міцності, крихкості і не відновлюються після руйнування.

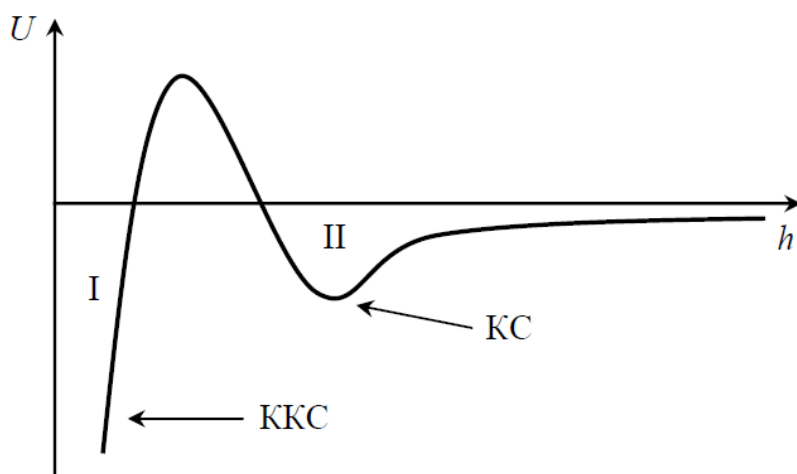


Рисунок 11.8 – Залежність потенційної енергії взаємодії U між частинками дисперсної фази від відстані h між ними

Під коагуляційними структурами розуміють структури, які утворюються під час коагуляції за другого (II) мінімуму потенціальної кривої взаємодії частинок дисперсної фази (рис. 11.8) (хоча ККС також формуються внаслідок коагуляції). У цьому випадку взаємодія частинок дисперсної фази здійснюється через прошарки дисперсійного середовища, є зазвичай ван-дер-ваальсовою, тому просторові каркаси КС переважно неміцні. Механічні властивості таких структур визначаються не так властивостями частинок дисперсної фази, скільки характером і особливостями міжчасткових взаємодій та прошарків середовища.

КС зазвичай мають рідке дисперсійне середовище, для них характерна здатність відновлювати структуру після її руйнування; останнє явище зветься **тиксотропією**. Внаслідок цього коагуляційні структури іноді називають **коагуляційно-тиксотропними**.

Матеріали та вироби з КС зазвичай є твердими тілами з конденсаційно-кристалізаційною структурою (метали та сплави (зокрема порошкові), кераміка і бетон і т. д.), а сировина і проміжні продукти найчастіше є рідкоподібними або твердоподібними системами з коагуляційною структурою. Такі структури зручні у технології, оскільки забезпечують можливість регулювання складу та однорідності, а технологія виробів – регулювання процесів формування та ін. У ході виготовлення матеріалів та виробів із них відбувається перехід від КС до ККС.

За реологічними властивостями всі реальні тіла зазвичай поділяють на **рідкоподібні** ($p_T = 0$) та **твердоподібні** ($p_T > 0$). Рідкоподібні тіла поділяють на ньютонівські та не ньютонівські рідини. **Ньютонівськими рідинами** називають системи, в'язкість яких не залежить від напруження зсуву та відповідно до закону Ньютона (11.6) є константою. В'язкість **неньютоновських рідин** залежить від напруження зсуву; ці рідини поділяють на **стаціонарні**, реологічні характеристики яких не змінюються в часі, і **нестационарні**, для яких ці характеристики залежать від часу. Стаціонарні неньютоновські рідини класифікують на **псевдопластичні** та **дилатантні**. Типові залежності швидкості деформації рідких тіл від напруження (**криві течіння** або **реологічні криві**) показані на рисунку 11.9.

Згідно з експериментальними даними, графічні залежності між напруженням зсуву і швидкістю деформації у логарифмічних координатах для стаціонарних рідкоподібних систем часто лінійні і відрізняються лише нахилом прямої лінії. У зв'язку з цим загальну залежність $p = f(\gamma')$ можна виразити у вигляді:

$$p = k\dot{\gamma}^n, \quad (11.30)$$

де k, n – постійні, що характеризують рідкоподібну систему.

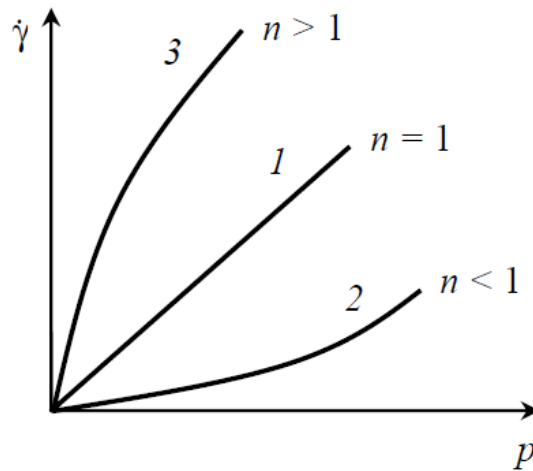


Рисунок 11.9 – Криві течіння рідкоподібних тіл: 1 – ньютонівські рідини; 2 – псевдопластичні рідини; 3 – дилатантні рідини

Рівняння (11.30) відоме під назвою **математичної моделі Оствальда – Вейлі**. Ньютонівська в'язкість неньютонівської стаціонарної рідини визначається формулою:

$$\eta = \frac{p}{\dot{\gamma}} = k\dot{\gamma}^{n-1}. \quad (11.31)$$

Якщо $n = 1$, рідина є ньютонівською і константа k збігається зі значенням ньютонівської в'язкості (рис. 11.9, крива 1). Відхилення n від одиниці характеризує ступінь відхилення властивостей рідини від ньютонівської. Для псевдопластичних рідин ($n < 1$) ньютонівська в'язкість знижується (рис. 11.9, крива 2), а для дилатантних ($n > 1$) – зростає зі збільшенням швидкості деформації зсуву (рис. 11.9, крива 3).

Розведені дисперсні системи з рівноосними частинками дисперсної фази зазвичай є ньютонівськими рідинами. До псевдопластичних рідин відносяться суспензії, що містять асиметричні частинки дисперсної фази, і розчини полімерів, наприклад, похідних целюлози. Зі зростанням напруження зсуву частки орієнтуються великими осями вздовж напрямку потоку, хаотичний рух частинок змінюється на впорядкований, що спричиняє зменшення в'язкості. Дилатантна поведінка спостерігається у дисперсних системах із високим вмістом дисперсної фази; під час течіння таких систем за малих навантажень

дисперсне середовище відіграє роль мастила, знижуючи силу тертя і, як наслідок, в'язкість. Зі збільшенням навантаження щільна упаковка частинок руйнується (розпушується), об'єм системи в результаті зростання міжчастинкового об'єму збільшується, що призводить до відтоку рідкого дисперсного середовища в розширені ділянки та нестачі її для змащування частинок, що труться одна про одну, внаслідок чого в'язкість системи зростає. Явище **дилатансії** – зростання в'язкості концентрованих дисперсних систем за збільшення навантаження вперше було виявлено О. Рейнольдсом у 1885 році.

Твердоподібні дисперсні системи поділяють на бінгамівські та небінгамівські. Їхнє поведіння описується загальним рівнянням:

$$p - p_T = k\dot{\gamma}^n. \quad (11.32)$$

За $n = 1$ рівняння описує бінгамівське тіло, за $n > 1$ – пластичне дилатантне тіло та за $n < 1$ – псевдопластичне твердоподібне тіло (рис. 11.10).

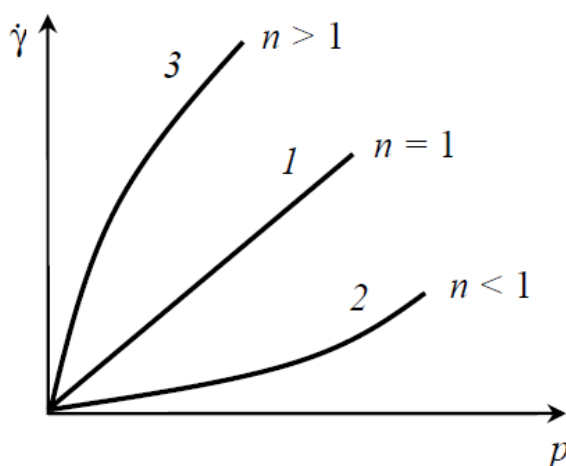


Рисунок 11.10 – Криві течіння твердоподібних тіл: 1 – бінгамівське тіло; 2 – псевдопластичне твердоподібне тіло; 3 – пластичне дилатантне тіло

Твердоподібні та рідкі тіла відрізняються не тільки наявністю чи відсутністю межі плинності, а й поведінкою у разі розвитку деформації. Для структурованих рідин зі зростанням навантаження найчастіше відбувається перехід до ньютонівського течіння, що відповідає гранично зруйнованій структурі; для твердоподібних тіл збільшення навантаження викликає розрив суцільності тіла та його руйнування.

До бінгамівських твердоподібних систем за реологічними властивостям близькі пульпи, шлами, бурові розчини, зубні пасти, масляні фарби і т. д. Ці

системи відрізняються низьким значенням межі течіння, а за розвитку деформації поводяться як структуровані рідини.

Для типових твердоподібних тіл характерні високі значення p_T . Крихкі тіла руйнуються за навантажень, менших межі течіння (пружності), хоча за всебічного стискання крихких тіл вони можуть проявляти пластичність, тобто необоротно деформуватись без втрати суцільності.

Таким чином, розділення твердих тіл на пружні, пластичні і крихкі до певної міри умовне, оскільки характер деформації залежить від умов, типу напруження, тривалості його дії, а також низки інших факторів. До крихких тіл відносять бетони, кераміку і т. д. Метали мають пластичні властивості. Вискоеластичний та в'язкотекучий стан характерний для полімерів.

Для нестационарних систем характерні явища реопексії та тиксотропії. **Тиксотропія** є процесом відновлення структури дисперсної системи після її руйнування. Це відбувається внаслідок рухливості середовища та броунівського руху частинок дисперсної фази. Відновлення структури призводить до збільшення в'язкості системи, тому явище тиксотропії можна визначити як зменшення в'язкості системи у часі за накладання навантаження та поступове зростання в'язкості після зняття навантаження. Явище тиксотропії відповідає поведженню псевдопластичних тіл, у яких в'язкість зменшується зі збільшенням напруження зсуву.

Чим повільніше відновлюється структура після зняття навантаження або чим повільніше вона руйнується за певного напруження зсуву, тим більше для цієї системи виражено явище тиксотропії. Якщо оборотне відновлення структури відбувається дуже швидко, то тіло можна віднести до стаціонарного псевдопластичного; іншими словами, це тіло має миттєву тиксотропію.

Яскраво вираженою тиксотропією характеризуються суспензії бентонітової глини з концентрацією дисперсної фази понад 10 %. У спокійному стані ця система становить пластичне твердоподібне тіло, яке не тече під дією сили тяжіння. Після струшування суспензія розріджується і набуває здатності течіння, проте через певний час витримування суспензії у спокійному стані вона знову перетворюється на неплинну структуровану систему.

Явище тиксотропії проявляється в природі за утворення пливунів, зсувів; його необхідно враховувати під час перекачування суспензій, які можуть структуруватися і тверднути та викликати можливу зупинку насосів. З іншого боку, тиксотропія сприяє збільшенню ефективності ряду технологічних операцій. Зокрема, вона дозволяє проводити вібраційну обробку матеріалів, за якої відбувається руйнування структури, що полегшує перемішування систем,

забезпечує щільну упаковку дисперсної фази в дисперсній системі, зняття внутрішніх напруг і т. д.

До протилежного тиксотропії явища відноситься **реопексія**, яка є зростанням міцності структури (збільшенням в'язкості) з часом за дії напруження зсуву (згідно з Фрейндріхом, реопексія становить утворення гелю з агрегативно нестійкого золю з сильно анізотропними частинками під час обертання). Наприклад, після тиксотропічного розрідження гідрозолю відновлення структури може проходити помітно швидше, якщо систему повільно перемішувати. Явище реопексії зазвичай спостерігається у гідрозолях з частинками стрижнеподібної форми, тому припускають, що невелике збільшення швидкості течіння сприяє паралельному орієнтуванню частинок та прискоренню утворенню структури.

ТЕМА 12 СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

12.1 Види стійкості дисперсних систем

Під **стійкістю** дисперсних систем розуміють постійність їхніх властивостей (насамперед, дисперсності, розподілу частинок дисперсної фази у об'ємі дисперсійного середовища та характеру міжчасткової взаємодії) у часі. Розділяють стійкість дисперсної системи до агрегації (укрупнення) та до осадження (спливання) частинок дисперсної фази. Усі ці процеси характерні для вільнодисперсних систем, хоча за певних умов укрупнення частинок можливі і у зв'язнодисперсних системах (наприклад, у ході рекристалізації).

Проблема стійкості дисперсних систем має величезне значення для перебігу багатьох процесів як природних, так і в різних галузях промисловості. Забезпечити стійкість дисперсних систем важливо за отримання з них різних виробів, покриттів, сполучних матеріалів, продуктів харчування, лікарських препаратів, аерозольних засобів тощо. Зниження стійкості необхідне для проведення структуроутворення у матеріалах, для отримання осадів під час розділенні фаз, очищенні промислових та інших викидів і т. д.

Відповідно до Н. Н. Пескова (1920 р.), прийнято розрізняти **агрегативну (АУ)** та **седиментаційну стійкість (СУ)** дисперсних систем. Під **седиментаційною стійкістю** розуміють здатність дисперсних систем зберігати рівномірній та постійній у часі розподіл частинок дисперсної фази у всьому об'ємі дисперсійного середовища; таким чином, **седиментаційна стійкість** – це стійкість дисперсної системи до розділення фаз. Втрата седиментаційної стійкості призводить до осідання ($\rho_{д.ф.} > \rho_{д.ср.}$, **пряма седиментація**) або спливання частинок дисперсної фази ($\rho_{д.ф.} < \rho_{д.ср.}$, **зворотна седиментація**); індивідуальність частинок дисперсної фази за седиментації в загальному випадку зберігається (рис. 12.1).

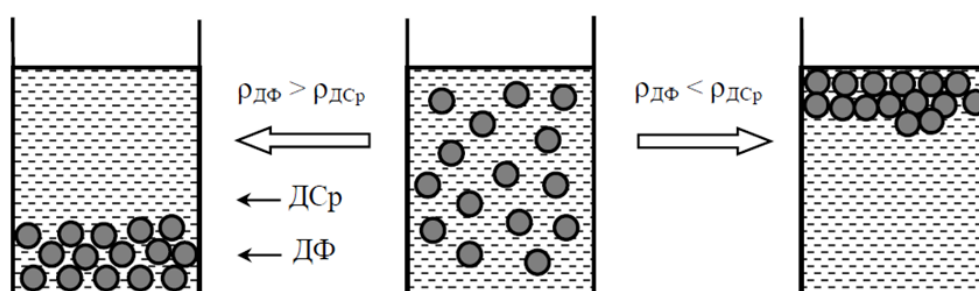


Рисунок 12.1 – Втрата дисперсною системою седиментаційної стійкості у результаті прямої ($\rho_{д.ф.} > \rho_{д.ср.}$) та зворотної ($\rho_{д.ф.} < \rho_{д.ср.}$) седиментації

Прикладами прямої седиментації є осідання піщинок водної суспензії, дощ і снігопад, відстоювання соків, кави і какао і т. д. Зворотня седиментація спостерігається, наприклад, під час відстоювання вершків зі свіжого молока.

Під **агрегативною стійкістю** розуміють здатність дисперсної системи зберігати постійну у часі дисперсність та індивідуальність частинок дисперсної фази.

Варто відмітити, що залежно від умов утворення дисперсної системи поділяють на **ліофільні** та **ліофобні**. Перші характеризуються інтенсивною взаємодією частинок дисперсної фази і молекул дисперсного середовища, внаслідок чого утворюються під час самочинного диспергування однієї з фаз і є термодинамічно, а отже, і агрегативно стійкими. Утворення ліофобних дисперсних систем проходить з високими енерговитратами, внаслідок чого ці системи мають надлишок поверхневої енергії і в них самочинно йдуть процеси укрупнення частинок дисперсної фази, що приводить до зниження поверхневої енергії шляхом зменшення площі міжфазної поверхні. Ліофобні системи є агрегативними нестійкими.

Укрупнення часток може відбуватись двома способами. Перший з них називається **ізотермічною перегонкою** і полягає у перенесенні речовини від дрібних частинок до більших, внаслідок чого дрібні частинки поступово випаровуються (розчиняються), а великі – зростають. Укрупнення частинок дисперсної фази в системах типу Т/Т протікає зазвичай за підвищених температур і називається **рекристалізацією**. Рухливою силою рекристалізації, як і ізотермічної перегонки, є відмінність хімічних потенціалів дрібних та великих частинок дисперсної фази. Найбільш характерним та загальним для дисперсних систем способом укрупнення частинок є коагуляція, внаслідок якої окремі частинки дисперсної фази злипаються (зливаються) (рис. 12.2).

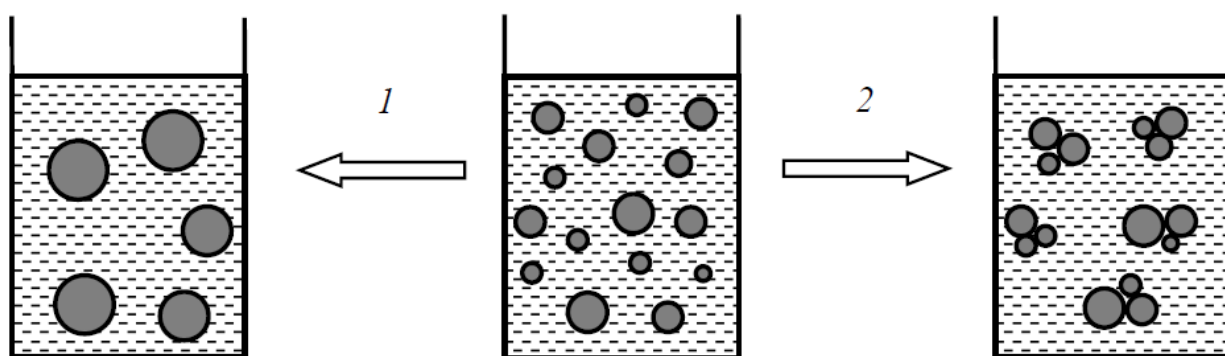


Рисунок 12.2 – Втрата дисперсної системи агрегативної стійкості в ході ізотермічної перегонки (1) або коагуляції (2)

У результаті ізотермічної перегонки та коагуляції просторового розділення фаз не відбувається; разом з тим у деяких випадках, особливо у розведених дисперсних системах, коагуляція призводить до втрати системою седиментаційної стійкості і, як наслідок, до розшарування (розділення фаз). До процесу коагуляції відносять адгезійну взаємодію частинок дисперсної фази з макроповерхнею (**адагуляція**). Таким чином, за адагуляції частинки дисперсної фази злипаються не одна з одною, а з поверхнею розділу фаз.

У вужчому сенсі **коагуляцією** називають процес злипання. Процес злиття частинок дисперсної фази отримав назву **коалесценції**. За коагуляції тонкі прошарки дисперсійного середовища між частинками, що об'єдналися у агрегат, зберігаються (тобто зберігається індивідуальність частинок дисперсної фази), за коалесценції спостерігається повне злиття. Така коагуляція відбувається у розведених дисперсних системах; у концентрованих дисперсних системах втрата системою агрегативної стійкості спричиняє структуроутворення (утворення структур (каркасів) з твердих (рідше – рідких) частинок дисперсної фази, розділених тонкими прошарками дисперсійного середовища) (рис. 12.3).

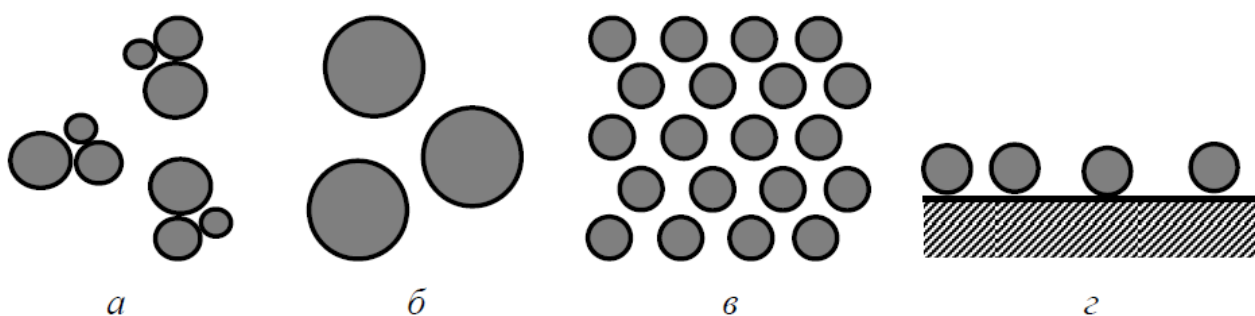


Рисунок 12.3 – Агрегати, утворені в дисперсних системах внаслідок коагуляції (а), коалесценції (б), структуроутворення (в) та адагуляції (г)

Коагуляцію (злипання) частинок дисперсної фази, які мають однакову природу (однаковий заряд колоїдних частинок), називають **гомокоагуляцією**; якщо частинки мають різну природу (якщо колоїдні частинки заряджені протилежно), говорять про **гетерокоагуляцію**. Явище гетерокоагуляції переважно характерне для систем, що містять заряджені частинки, що, втім, завжди спостерігається у випадку неорганічних гідрозолів.

Явище коагуляції найбільш виражене для високодисперсних ліофобних систем, оскільки ці системи мають найбільш розвинену міжфазну поверхню,

яка характеризуються найбільшим надлишком поверхневої енергії і, як наслідок, найбільш агрегативно нестійкі.

Агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсних систем взаємопов'язана. Зокрема, втрата агрегативної стійкості спричиняє укрупнення частинок дисперсної фази, що викликає зменшення термодинамічної седиментаційної стійкості та кінетичної седиментаційної стійкості дисперсної системи, яка зрештою седиментує (необхідною умовою є достатньо велика відмінність у значеннях $\rho_{д.ф.}$ і $\rho_{д.ср.}$, а також невисока в'язкість дисперсійного середовища). Втрата системою седиментаційної стійкості спричиняє зближення частинок дисперсної фази, що може спричинити їхнє злипання (або структурування).

Процес втрати стійкості середньо- та грубодисперсними системами під дією високомолекулярних сполук (далі – ВМС) називають **флокуляцією**, а ці ВМС – **флокулянтами**. Флокуляція широко використовується для очищення природних та промислових стічних вод від дисперсних домішок, для концентрування суспензій та покращення фільтраційних характеристик осадів. Як і за коагуляції, під час флокуляції дисперсна система втрачає спочатку агрегативну, а потім седиментаційну стійкість. Утворюються пухкі структури – пластівці, флокули, які, залежно від співвідношення густин речовини дисперсної фази та дисперсійного середовища, осідають або спливають.

Як флокулянти використовують неорганічні полімери або органічні високомолекулярні сполуки (природні та синтетичні). До природних відносяться активна кремнієва кислота, крохмаль, целюлоза та її похідні. Серед синтетичних найбільш відомий поліакриламід.

Синтетичні флокулянти поділяють на **неіонні сполуки** та **поліелектроліти (аніонні та катіонні сполуки)**. Серед неіонних флокулянтів найбільш поширеним і ефективним є поліетиленоксид (ПЕО) або поліоксіетилен. До аніонних флокулянтів відноситься поліакриламід (ПАА) – полімер акриламиду, а до катіонних – поліетиленімін (ПЕІ).

За допомогою електронно-мікроскопічних та рентгенівських досліджень з'ясовано, що початковою стадією флокуляції є адсорбція кінців макромолекул або макроіонів флокулянта на поверхні частинок дисперсної фази. Викликаючі адсорбцію ВМС сили залежать від природи флокулянту, частинок дисперсної фази та природи дисперсійного середовища. Це – сили міжмолекулярного тяжіння (дисперсійні, індукційні та орієнтаційні), а також хімічні сили (водневий, іонний, ковалентний зв'язки).

Флокуляція під дією ВМС може протікати за двома механізмами – **нейтралізаційному** та **містковому**. У першому випадку флокуляція відбувається під дією макроіонів полімеру, які мають заряд, протилежний знаку заряду частки; макроіони катіонних флокулянтів адсорбуються на негативно заряджених ділянках частинок, а макроіони аніонних флокулянтів – на позитивних ділянках (рис. 12.4, *a*). Адсорбція макроіонів супроводжується нейтралізацією поверхневого заряду частинок дисперсної фази та утворенням агломератів. Флокуляція за нейтралізаційним механізмом аналогічна процесу коагуляції під дією неорганічних електролітів, але не підкоряється правилу Шульце – Гарді (див. розд. 12.5). Згідно з нейтралізаційним механізмом, флокуляція незаряджених частинок або частинок, заряджених однойменно з поліоном, відбуватися не повинна; протікання флокуляції у цих випадках вказує на наявність іншого, місткового механізму.

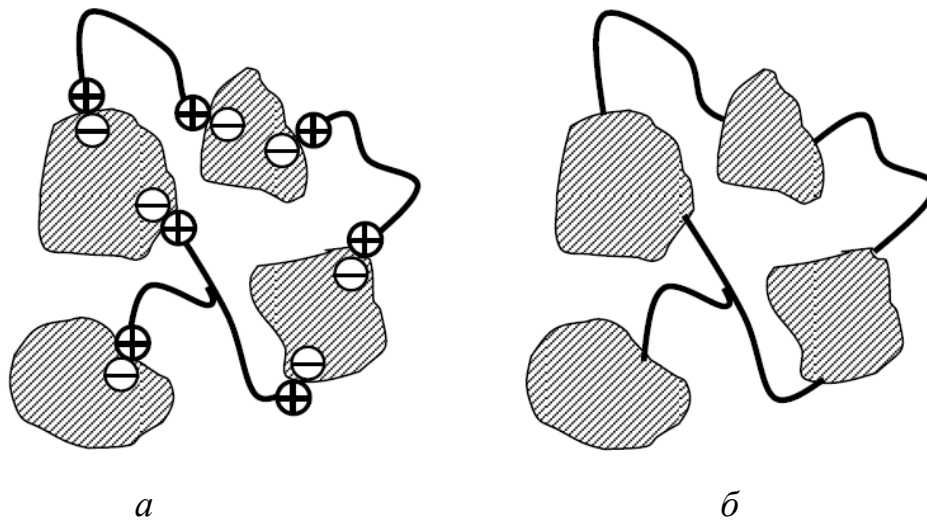


Рисунок 12.4 – Будова флокул, утворених за нейтралізаційним (*a*) та містковим (*б*) механізмом

Відповідно до цього механізму спочатку відбувається адсорбція макромолекули на одній частинці дисперсної фази та молекула флокулянта закріплюється на поверхні частинки частиною своїх сегментів. Не пов'язані з цією часткою сегменти макромолекули закріплюються на вільній поверхні сусідніх частинок, утворюючи «перемички» між частинками дисперсної фази (рис. 12.4, *б*). Наявність такого механізму підтверджується флокуляцією частинок дисперсних систем як зарядженими, і незарядженими флокулянтами; утворення у присутності флокулянтів більш об'ємних та пухких осадів, ніж за коагуляції під впливом електролітів; зростання флокулюючої дії флокулянтів зі збільшенням їхньої молекулярної маси; можливістю флокуляції заряджених

частинок одноіменно зарядженими полііонами. Варто зазначити, що флокуляція за нейтралізаційним механізмом супроводжується здебільшого флокуляцією за містковим механізмом.

Флокулююча дія полімеру (флокулянту) залежить від кількості полімеру, форми молекул полімеру, його молекулярної маси, енергії взаємодії з частинками дисперсної фази і т. д. Лінійні полімери є кращими флокулянтами, ніж ВМС, що складаються з клубкоподібних макромолекул.

Поряд із флокуляцією ВМС можуть сприяти стабілізації дисперсних систем (**колоїдний захист**). За цього агрегативна та седиментаційна стійкості системи підвищуються. Встановлено, що за малого вмісту полімеру у дисперсній системі він поводить ся як флокулянт, за великого вмісту – як стабілізатор. Області концентрацій ВМС у системі, які викликають ті чи інші дії, залежать від природи і молекулярної маси полімеру, концентрації дисперсної фази, температури та інших факторів.

12.2 Фактори стійкості дисперсних систем

Розрізняють **термодинамічні** та **кінетичні** фактори стійкості дисперсних систем. Оскільки рушійною силою коагуляції є надмірна поверхнева енергія, то основими факторами, що забезпечують стійкість дисперсних систем (за збереження площі міжфазної поверхні), будуть ті, які знижують поверхневий натяг. Ці фактори відносять до термодинамічних. Вони зменшують ймовірність ефективних зіткнень частинок дисперсної фази, створюють потенційні бар'єри, що уповільнюють або навіть виключають процес коагуляції.

Кінетичні фактори знижують швидкість коагуляції та пов'язані переважно з гідродинамічними властивостями дисперсійного середовища: з уповільненням руху частинок дисперсної фази, витіканням і руйнуванням прошарків між ними.

До термодинамічних факторів стійкості відносять електростатичний, адсорбційно-сольватний та ентропійний фактори, до кінетичних – структурно-механічний та гідродинамічний. **Електростатичний фактор** полягає у зменшенні міжфазного поверхневого натягу шляхом виникнення подвійного електричного шару на межі розділу фаз. Поява електричного потенціалу на міжфазній поверхні обумовлена поверхневою дисоціацією, адсорбцією іонів або іншими факторами (див. підрозд. 9.1). Чим більше заряди внутрішньої та зовнішньої частин ПЕШ, тим більше агрегативно стійкою є дисперсна система.

Адсорбційно-сольватний фактор полягає у зменшенні міжфазного натягу під час взаємодії частинок дисперсної фази з дисперсним середовищем (завдяки адсорбції та сольватації) відповідно до рівняння Дюпре для роботи адгезії та адсорбційним рівнянням Гіббса. Якщо в дисперсну систему вводити низькомолекулярні ПАР, то їхні молекули або іони, адсорбуючись на поверхні частинок дисперсної фази, знижують поверхневий натяг на міжфазній межі та збільшують агрегативну стійкість дисперсної системи.

Ентропійний фактор діє в системах, у яких частинки або їхні поверхневі шари беруть участь у тепловому русі. Його сутність полягає в прагненні дисперсної фази до рівномірного розподілу по всьому об'ємі дисперсної системи (аналогічно рівномірному розподілу розчиненої речовини у дійсних розчинах). Якщо на поверхні частинок дисперсної фази адсорбуються молекули (або іони) середньоланцюжкових ПАР або ВМС, то прагнення вуглеводневих хвостів цих молекул (іонів) до найбільшої свободи (безладу) також підвищує стійкість дисперсної системи з допомогою ентропійного чинника.

Дія **структурно-механічного фактора** обумовлена тим, що утворені внаслідок адсорбції іонів, молекул ПАР або дисперсійного середовища на поверхні частинок дисперсної фази плівки мають пружність і механічну міцність; руйнування цих плівок вимагає витрат енергії та часу, що уповільнює процес агрегації частинок дисперсної фази. Дія цього фактора найсильніше проявляється за введення в дисперсну систему ВМС, молекули (іони) яких адсорбуються на поверхні частинок дисперсної фази, довгими хвостами та «обволікають» їх, капсулюючи частинки дисперсної фази і запобігаючи їхньому злипанню. Переважно завдяки структурно-механічному фактору забезпечується так званий «колоїдний захист» гідрозолей (див. підрозд. 12.4).

Гідродинамічний фактор знижує швидкість коагуляції завдяки збільшенню в'язкості дисперсійного середовища та густини дисперсної фази та дисперсного середовища. Введення в дисперсні системи цукрів (які є поверхнево-неактивними, тобто не здатними адсорбуватись на поверхні розділу фаз) призводить до зростання в'язкості і густини дисперсійного середовища і часто використовується для підвищення агрегативної стійкості дисперсних систем різної природи.

Для реальних систем найбільш характерна змішана дія, коли агрегативна стійкість дисперсної системи забезпечується не одним фактором, а їхнім комплексом. Найбільш висока стійкість дисперсних систем спостерігається за сукупності дії термодинамічних та кінетичних факторів, коли поряд зі зменшенням міжфазного натягу проявляються структурно-механічні

властивості прошарків між частинками та поряд зі зменшенням міжфазного натягу виявляються структурно-механічні властивості міжчасткових прошарків.

Варто враховувати, що кожному фактору стійкості відповідає специфічний метод його нейтралізації. Наприклад, дія електростатичного фактора значно знижується під час введення у систему електролітів, що викликають стискання ПЕШ. Сольватація за адсорбційно-сольватного фактора може бути виключена ліофобізацією частинок дисперсної фази за допомогою відповідних речовин. Дію структурно-механічного фактора можна зменшити завдяки речовинам, що розріджують і розчиняють пружні структурні шари на поверхні частинок дисперсної фази.

Крім того, необхідно брати до уваги можливість комплексного відгуку системи на зовнішній вплив. Зокрема, розведення гідрозолу водою буде призводити до розмивання адсорбційного шару протиіонів, збільшення електрокінетичного потенціалу і, як наслідок, до стабілізації системи завдяки електростатичному фактору; з іншого боку, розведення дисперсної системи дисперсійним середовищем викличе зменшення її в'язкості і, як наслідок, деякого зниження агрегативної стійкості завдяки гідродинамічному фактору.

12.3 Теорія стійкості та коагуляції дисперсних систем ДЛФО

За сильного зменшення товщини прошарку (плівки) у ній внаслідок перекривання (взаємодії) поверхневих шарів виникає **розклинюючий тиск**, з яким пов'язана ціла низка явищ, що включає стійкість дисперсних систем (зокрема плівок), полімолекулярну адсорбцію, набухання, масоперенесення у дисперсному середовищі та ін.

Під **плівкою** у гетерогенних системах розуміють тонку частину системи, що знаходиться між двома міжфазними поверхнями; якщо плівка має товщину h більше двох товщин поверхневих шарів δ ($h > 2\delta$), то для неї узагальнене рівняння I та II законів термодинаміки відрізняється від рівняння з одним міжфазним шаром (див., наприклад, формулу (5.1) тільки тим, що до нього входять поверхневі натяги двох міжфазних шарів (σ_1 і σ_2). За зменшення товщини плівки поверхневі шари, які її обмежують, починають перекриватися ($h < 2\delta$), через що виникає тиск, викликаний взаємодією як фаз, що зближуються, так і міжфазних шарів – розклинюючий тиск (рис. 12.5). Таким чином, надмірні термодинамічні функції тонкої плівки залежать від її товщини; наприклад, вираз надлишкової енергії Гіббса для такої плівки має вигляд:

$$dG = -SdT + (\sigma_1 + \sigma_2)ds + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, n_i, S} dh, \quad (12.1)$$

де G , S , n_i – сумарні для обох міжфазних поверхонь надлишкові величини (енергія Гіббса, ентропія, кількість молей компонентів i).

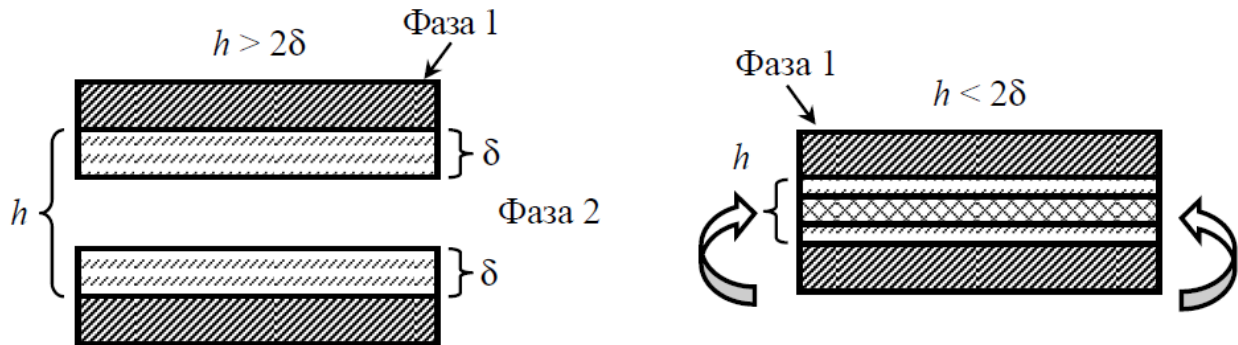


Рисунок 12.5 – Ілюстрація виникнення розклинюючого тиску.

Стрілки вказують напрямок руху рідини за виникнення розклинюючого тиску

Останній член у рівнянні (12.1) виражає внесок розклинюючого тиску в загальну енергію системи. Фізичний сенс цього тиску полягає в тому, що він є тиском, який необхідно прикласти до плівки, щоб зберегти її рівноважну товщину. Таким чином, розклинюючий тиск, названий так Б. В. Дерягіним (1935 р.), є надмірним порівняно з тиском у тій фазі, частиною якої є розглянута плівка. З урахуванням (12.1) можна записати співвідношення для розклинюючого тиску π у плівці товщиною h :

$$\pi = p - p_0 = -\frac{1}{s} \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, n_i, S} dh, \quad (12.2)$$

де p – тиск у плівці;

p_0 – гідростатичний тиск у фазі, яка оточує плівку і частиною якої є ця плівка;

s – площа міжфазної поверхні.

Розклинюючий тиск є сумарним параметром, який враховує діючі в плівці сили тяжіння і сили відштовхування. Відповідно до цього він може бути позитивним і викликати потовщення плівки (за цього для зближення тіл, що розділяються плівкою (прошарком), необхідно докласти деяке зусилля), і

негативним, що потоншує плівку (у цьому випадку, навпаки, зусилля варто прикладати для того, щоб плівка (прошарок) не зникла).

Відповідно до природи чинних сил розглядають різні складові розклинюючого тиску: **молекулярну** (дію ван-дер-ваальсових сил), **електростатичну** (взаємодія між ПЕШ, що перекриваються), **структурну** (зміна структури розчинника за перекриття сольватних шарів поверхонь), **адсорбційну** (сили, обумовлені нерівномірним розподілом розчиненої речовини у плівці), **стеричну** (внаслідок перекриття адсорбційних шарів ПАР та ВМС). Кожна складова може бути як позитивною, так і негативною. Зокрема, електростатична складова розклинюючого тиску позитивна, якщо ПЕШ по обидва боки плівки мають потенціали однакового знака, та негативна – за потенціалів різного знака. Задовільному розрахунку зараз піддається тільки молекулярна та електростатична складові розклинюючого тиску.

Широко поширилася теорія стійкості і коагуляції дисперсних систем, що враховує молекулярну (сили тяжіння) та електростатичну (відштовхування) складові розклинюючого тиску. Ця теорія задовільно описує закономірності поведінки типових ліофобних дисперсних систем, для яких можна знехтувати адсорбційно-сольватним фактором стійкості.

У найбільш загальному вигляді ця теорія була розроблена Б. В. Дерягіним та Л. Д. Ландау (1937–1941 рр.) і трохи пізніше незалежно від них Е. Фервеем та Я. Овербеком; за першими літерами цих прізвищ вчених теорія отримала назву **теорії ДЛФО** (далі – ЛДФО). Цю теорію правомірно віднести до кінетичних, оскільки вона розглядає процес взаємодії частинок дисперсної фази за окремими стадіями: перекривання їхніх поверхневих шарів та виникнення розклинюючого тиску, використовуючи поняття **потенційного бар'єра**, аналогічне поняттю енергії активації у хімічній кінетиці.

Загальна енергія взаємодії між частинками U у теорії ДЛФО розглядається як сума енергій електростатичного відштовхування $U_{\text{від.}}$ та молекулярного тяжіння $U_{\text{тяж.}}$:

$$U = U_{\text{від.}} + U_{\text{тяж.}} \quad (12.3)$$

Енергія відштовхування описується рівнянням:

$$U_{\text{від.}} = \frac{2\epsilon\epsilon_0\phi_\delta^2}{\lambda} e^{-\frac{h}{\lambda}}, \quad (12.4)$$

де ε – діелектрична проникність середовища між взаємодіючими частинками (зазвичай прирівнювана до діелектричної проникності дисперсійного середовища);

ε_0 – діелектрична проникність вакуума;

φ_δ – потенціал на межі розділу адсорбційного та дифузійного шарів протионів (зазвичай прирівнюваний до електрокінетичного потенціалу ζ);

h – відстань між частинками;

λ – товщина дифузного шару протионів.

Рівняння (12.4) отримане для області низьких потенціалів; зі зростанням потенціалу залежність $U_{\text{від.}} = f(\varphi_\delta)$ послаблюється і з квадратичної переходить у лінійну, а за великих значень φ_δ потенціал взагалі перестає впливати на розклинюючий тиск відштовхування. Пояснюється це тим, що зі зростанням φ_δ збільшується притяжіння протионів ПЕШ до поверхні і тому її ефективний заряд практично не змінюється.

Як видно, енергія відштовхування зменшується за збільшення товщини дифузійного шару протионів і зростає за збільшення потенціалу φ_δ та відстані між частинками, причому остання залежність підпорядковується експоненційному закону.

Енергія тяжіння між частинками дисперсної фази може бути розрахована:

$$U_{\text{тяж.}} = \frac{A}{12\pi h^2}, \quad (12.5)$$

де A – константа молекулярних сил Гамакера;

h – відстань між частинками дисперсної фази.

Чим сильніше взаємодіють дисперсна фаза і дисперсне середовище, тим менше величина A і тим слабші сили притяжіння між частинками дисперсної фази. Як видно з рівняння (12.5), енергія притяжіння буде зростати зворотно пропорційно квадрату відстані між частинками дисперсної фази.

Якщо підставити (12.4) і (12.5) у (12.3), можна отримати рівняння сумарної енергії взаємодії між частинками дисперсної фази в області малих потенціалів:

$$U_{\text{від.}} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_\delta^2}{\lambda} e^{-\frac{h}{\lambda}} - \frac{A}{12\pi h^2}. \quad (12.6)$$

Якщо взаємодіючі частки мають сферичну форму, то рівняння, яке описує енергію їхньої взаємодії, ускладнюється. Одне з наближених розв'язань загального рівняння для сферичних частинок з низьким значенням потенціалу φ_8 за умови, що радіус часток дисперсної фази r значно більший за товщину дифузного шару λ , ($r > \lambda$) приводить до формули:

$$U_{\text{від.}} = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r\varphi_8^2 \ln \left[1 + e^{-\frac{h}{\lambda}} \right] - \frac{Ar}{12\pi h^2}. \quad (12.7)$$

Відповідно до теорії ДЛФО (12.6) і (12.7) визначають поведінку дисперсних систем, стійкість (або швидкість коагуляції) яких залежить від знака та величини загальної потенційної енергії взаємодії частинок дисперсної фази. Позитивна енергія відштовхування $U_{\text{від.}}$ зі збільшенням відстані h зменшується за експоненціальним законом, а негативна енергія тяжіння $U_{\text{тяж.}}$ обернено пропорційна квадрату відстані (рис. 12.6). У результаті на малих (за $h \rightarrow 0$, $U_{\text{від.}} \rightarrow \text{const}$, $U_{\text{тяж.}} \rightarrow -\infty$) і великих відстанях (експонента убуває значно швидше, ніж ступенева функція) між частинками переважає енергія тяжіння, а на середніх відстанях – енергія електростатичного відштовхування.

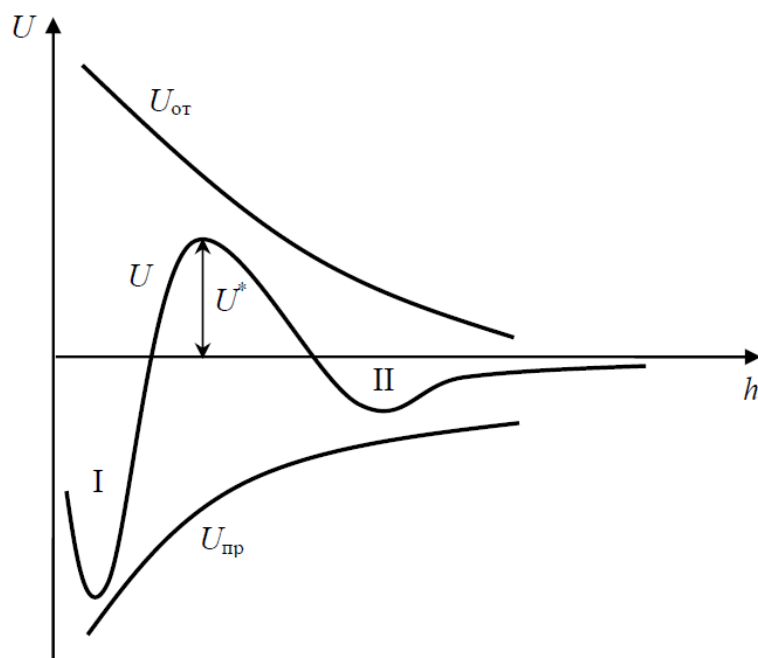


Рисунок 12.6 – Залежність енергії електростатичного відштовхування $U_{\text{від.}}$, енергії молекулярного тяжіння $U_{\text{тяж.}}$ та сумарної енергії взаємодії частинок дисперсної фази U від відстані між ними h

Перший мінімум I відповідає безпосередньому злипанню частинок дисперсної фази, а другий мінімум II – їхньому притяжінню через прошарки середовища (формування відповідно конденсаційно-кристалізаційних та коагуляційних структур). Максимум U^* , який відповідає середнім відстаням, характеризує потенційний бар'єр, що перешкоджає злипанню частинок. Збільшенню потенційного бар'єра сприяє зростання потенціалу на поверхні колоїдних частинок в області його малих значень. Експеримент показує, що вже за $|\phi_0| \approx 30$ мВ виникає потенційний бар'єр, що забезпечує агрегативну стійкість дисперсної системи. Варто зазначити, що потенційний бар'єр зростає зі збільшенням константи Гамакера.

Розрізняють три найхарактерніші види потенційних кривих, що відображають певні стани агрегативної стійкості дисперсних систем. Крива на рисунку 12.7, *a* відповідає стану дисперсної системи з високим потенційним бар'єром ($U^* \gg kT$) та неглибоким другим мінімумом ($U^{II} < kT$); у цьому випадку вірогідність агрегування частинок зникаюче мала і система є агрегативно стійкою (золь).

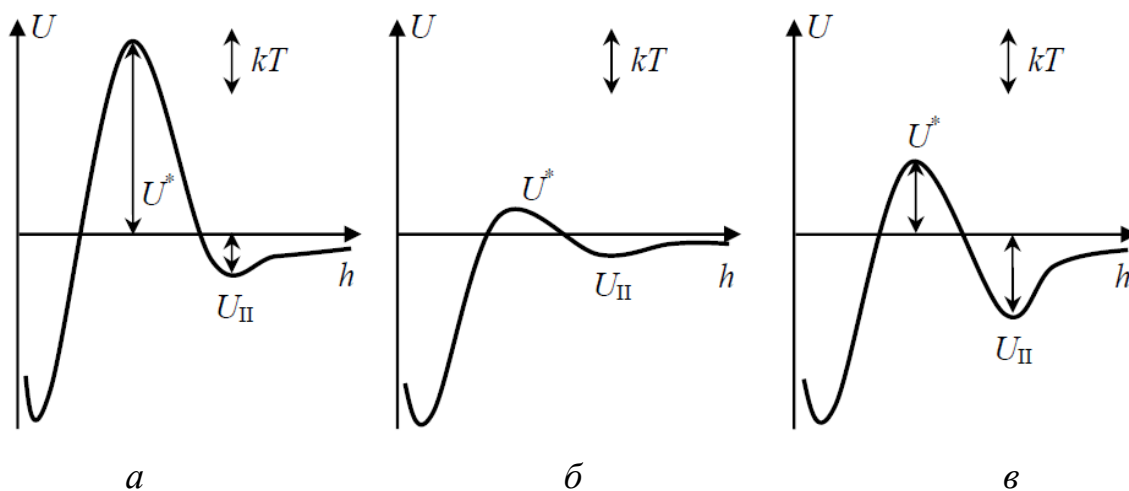


Рисунок 12.7 – Потенційні криві для дисперсних систем з різним ступенем агрегативної стійкості: *a* – агрегативно стійка система (золь) ($U^* \gg kT$, $U^{II} < kT$); *б* – агрегативно нестійка система, у якій відбувається коагуляція (U^* , $U^{II} < kT$); *в* – агрегативно нестійка система, в якій спостерігається структуроутворення (гель) ($U^* + U^{II} > kT$)

Крива на рисунку 12.7, *б* відповідає такому стану системи, за якого на будь-яких відстанях між частинками різниця між енергіями тяжіння та відштовхування між частинками менша теплової енергії ($U^* < kT$, а також $U^* + U^{II} < kT$), внаслідок чого система є агрегативно нестійкою і в ній відбувається

швидка коагуляція з утворенням щільних стійких агрегатів; у системах з рідкою або газоподібною дисперсними фазами спостерігається коалесценція.

Крива на рисунку 12.7, *в* характеризується наявністю доволі глибокого другого мінімуму ($U^{\text{II}} > kT$ або, хоча б, $U^* + U^{\text{II}} > kT$); у такій системі відзначається інтенсивна взаємодія частинок дисперсної фази, які, однак, не можуть зблизитися на відстані, що відповідають власне коагуляції, – результатом такої взаємодії є структурування системи, за якого всі частинки дисперсної фази знаходяться на певній відстані одна від одної, взаємодіючи через прошарки дисперсійного середовища (утворюється **гель**).

Якщо відстань між частинками, що відповідає другому мінімуму, достатньо мала, і в системі протікає коагуляція, то вона легко оборотна, і частинки дисперсної фази можуть бути повернуті у зважений стан шляхом пептизації (шляхом усунення другого мінімуму або зниження його до значень, менших kT).

За допомогою теорії ДЛФО можна пояснити **ортокінетичну коагуляцію** – прилипання дрібних частинок дисперсної фази до великих частинок тієї ж природи. Відповідно до теорії енергія тяжіння між великою часткою (пластиною) і дрібною (сферичною) помітно більша, ніж між двома дрібними частинками. Внаслідок цього ортокінетична коагуляція не підпорядковується рівнянню Смолуховського для швидкої коагуляції. Теорія ДЛФО пояснює також прискорення коагуляції в електричному полі, яке викликає асиметрію ПЕШ на частках дисперсної фази. На них виникає індукційований диполь, з'являється далекодія між частинками, і коагуляція пришвидшується.

12.4 Коагуляція. Поріг коагуляції.

Чинники, що викликають коагуляцію гідрозолів

Нагадаємо, що коагуляцією називають процес злипання частинок дисперсної фази, що протікає під дією різних факторів: зміни температури, механічного або акустичного (ультразвукового) впливу на систему, зміни концентрації частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі, а також додавання до дисперсної системи різних електролітів.

Будь-який з перерахованих факторів може мати як коагулюючу, так і стабілізуючу дію на дисперсну систему. Наприклад, підвищення температури, з одного боку, спричиняє збільшення інтенсивності броунівського руху частинок дисперсної фази, що полегшує подолання ними потенційного бар'єра U^* та прискорює процес коагуляції; з іншого боку, зі зростанням температури

посилюється стабілізація системи завдяки ентропійному фактору стійкості. Додавання в дисперсну систему електротролітів зазвичай становить викликає стискання дифузного шару протиіонів λ і, як наслідок, зменшення адсорбційного потенціалу ϕ_δ , що знижує агрегативну стійкість дисперсної системи; разом із тим у ряді випадків специфічна адсорбція іонів електролітів на поверхні компактного агрегату спричиняє зростання ϕ_δ і підвищення агрегативної стійкості дисперсної системи.

Коагуляцію гідрозолів на практиці зазвичай здійснюють за допомогою електролітів-коагуляторів, внаслідок цього найбільше практичне значення має **коагуляція золів електролітами** або **електролітна коагуляція**.

Найважливішою характеристикою електролітної коагуляції є **порог коагуляції**, під яким відповідно до теорії ДЛФО розуміють мінімальну концентрацію електроліту-коагулятора в дисперсній системі, за якої починається коагуляція (**повільна**) гідрозоля c_m . Для здійснення швидкої коагуляції необхідно досягти у дисперсній системі такого значення концентрації електроліту-коагулятора, за якої c_b швидкість коагуляції досягає максимального значення і за подальшого підвищення концентрації електроліту вже не змінюється (рис. 12.8).

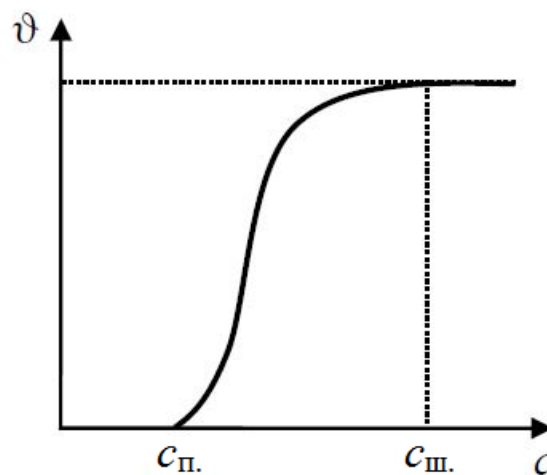


Рисунок 12.8 – Залежність швидкості коагуляції v від концентрації c електроліту-коагулятора: $c_{п.}$ та $c_{ш.}$ – пороги повільної та швидкої коагуляції

Величина порога коагуляції істотно залежить від моменту його фіксування, методу спостереження за коагуляцією, а також від концентрації гідрозолу, тому важливо вказати всі умови визначення цієї величини. На практиці з міркувань зручності під **порогом повільної коагуляції** зазвичай розуміють мінімальну кількість електроліту, яку необхідно додати до одного літра дисперсної системи (гідрозолу), щоб за певний проміжок часу можна

було спостерігати видимий ефект коагуляції цього гідрозолу (помутніння, випадання осаду, зміну забарвлення). Цю величину знаходять за формулою:

$$\gamma_{\text{п}} = \frac{c_{\text{ел}} V_{\text{ел}}}{V_{\text{золя}}}, \quad (12.8)$$

де $c_{\text{ел}}$, $V_{\text{ел}}$ – відповідно молярна концентрація та об'єм електроліту-коагулятора;
 $V_{\text{золя}}$ – об'єм гідрозолу, до якого додавали електроліт.

Під порогом швидкої коагуляції $\gamma_{\text{ш}}$ розуміють мінімальну кількість електроліту, після додавання якого до 1 літра дисперсної системи швидкість коагуляції досягає максимального значення та після додавання до дисперсної системи додаткових порцій електроліту вже не змінюється.

Визначається за формулою (12.8) поріг коагуляції $\gamma_{\text{м}}$, як і $\gamma_{\text{п}}$, має розмірність моль/л золю.

Величина, зворотна порогу коагуляції, називається **коагуляційною здатністю** електроліту-коагулятора і розраховується за формулою:

$$\beta = \frac{1}{\gamma} = \frac{V_{\text{золя}}}{c_{\text{ел}} V_{\text{ел}}}. \quad (12.9)$$

Як видно із співвідношення (12.9), коагулююча здатність показує, який об'єм гідрозолу здатний скоагулювати за додавання до нього 1 моля електроліту-коагулятора; розмірність коагулюючої здатності – л золя/моль.

Введення поняття порога коагуляції дозволяє кількісно описати ще одне явище – **колоїдний захист**, під яким розуміють стабілізацію ліофобних дисперсних систем за допомогою ліофільних колоїдів (переважно ВМС). Сутність явища полягає в тому, що додавання до дисперсної системи ВМС (желатин, білок і т. д.) підвищує стійкість цієї системи до дії електролітів-коагуляторів (головним чином за рахунок структурно-механічного фактора агрегативної стійкості дисперсних систем).

Колоїдний захист характеризують за допомогою **захисного числа**, під яким розуміють мінімальну кількість стабілізатора, що запобігає коагуляції 1 літра дисперсної системи (гідрозолу) за присутності порогової кількості електроліту-коагулятора:

$$S = \frac{c_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_{\text{золя}}}. \quad (12.10)$$

Розмірність захисного числа – моль/л золю або г/л золю.

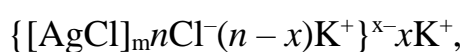
Р. Зігмонді запропонував кількісно оцінювати захисну дію стабілізатора у «золотих числах». «**Золотим числом**» називають мінімальну масу стабілізатора (у міліграмах), яка запобігає коагуляції 10 мл золю золота (зміну забарвлення від червоного до синього) у ході додавання до нього 1 мл 10 % розчину NaCl. Таким чином, чим більше «золоте число», тим слабша захисна дія стабілізатора. Желатин має дуже мале «золоте число» (0,001), що вказує на його високу захисну дію. «Золоте число» гуміарабіку дещо більше (0,5), ще більше воно у картопляного крохмалю (20). Іноді замість золю золота за стандарт вибирають золь срібла («срібне число»), конго рубінового («рубінове число») і т. д.

12.5 Закономірності коагуляції гідрозолів електролітами. Види коагуляції

Агрегативна стійкість дисперсних систем згідно з теорією ДЛФО, знижується за зменшення потенційного бар'єра U^* , що за додавання до гідрозолу електроліту-коагулятора може відбуватися внаслідок:

- стиснення дифузного шару протиіонів λ , що призводить до зниження потенціалу на межі розділу адсорбційного та дифузного шарів протиіонів ϕ_δ і, як наслідок, електрокінетичного потенціалу ζ ;
- зменшення потенціалу поверхні ϕ_0 , що викликає зниження ϕ_δ , а також електрокінетичного потенціалу ζ .

Залежно від зазначених причин розрізняють концентраційну та нейтралізаційну коагуляцію. **Концентраційна коагуляція** викликається збільшенням концентрації протиіонів у дисперсійному середовищі, а отже, і в адсорбційному шарі протиіонів, що призводить до стиснення дифузного шару протиіонів. Цей вид коагуляції характерний для дисперсних систем із високим потенціалом поверхні (точніше, за коагуляції гідрозолі характеризуються високими значеннями ϕ_0). Концентраційна коагуляція гідрозолів протікає під час додавання до них індиферентних електролітів-коагуляторів, тобто електролітів, іони яких не здатні адсорбуватися на поверхні компактного агрегату гідрозолу та нейтралізувати його поверхневий потенціал ϕ_0 . Наприклад, для гідрозолу:



такими електролітами є, наприклад, KNO_3 та NaF .

Нейтралізаційна коагуляція викликається зменшенням (нейтралізацією) потенціалу поверхні φ_0 , що відбувається в результаті зв'язування потенціалвизначальних іонів у важкорозчинну сполуку. Цей вид коагуляції притаманний дисперсним системам з низькими значеннями потенціалу поверхні (точніше, за нейтралізаційної коагуляції цей потенціал досягає нульового значення ($\varphi_0 = 0$)). Нейтралізаційна коагуляція гідрозолів протікає у ході додавання до них неіндиферентних електролітів, тобто електролітів, іони яких здатні адсорбуватися на поверхні компактного агрегату частинки дисперсної фази (крім того, неіндиферентні іони цих електролітів повинні мати заряд, протилежний заряду потенціалвизначальних іонів гідрозолу). Для гідрозолу, схема структурної одиниці якого наведена вище, такими електролітами є, наприклад, AgNO_3 чи $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Основними закономірностями електролітної коагуляції є такі:

1) коагулюючу дію має той іон електроліту-коагулятора, знак заряду якого протилежний знаку заряду колоїдної частки; цей іон називають **іоном-коагулятором (перше правило Шульце – Гарді)**;

2) коагуляція гідрозолів починається тоді, коли величина електрокінетичного потенціалу досягає критичного значення ($-30 \text{ мВ} < \zeta < 30 \text{ мВ}$ (за $T = 300 \text{ К}$));

3) величина порога коагуляції зменшується зі збільшенням заряду іона-коагулятора. Пороги коагуляції гідрозолу під дією одно-, дво- та тризарядних іонів-коагуляторів відносяться як сотні, десятки та одиниці (**друге правило Шульце – Гарді**):

$$\gamma_{\text{Na}^+} : \gamma_{\text{Ca}^{2+}} : \gamma_{\text{Al}^{3+}} = 100 : 10 : 1 \quad (12.11)$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} : \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} : \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} = 100 : 10 : 1; \quad (12.12)$$

4) коагулююча дія іонів-коагуляторів однакового заряду зростає зі збільшенням їхнього іонного радіуса (тобто в ліотропному ряду):

$$\gamma_{\text{Li}^+} > \gamma_{\text{K}^+} > \gamma_{\text{Cs}^+}. \quad (12.13)$$

Відбувається це тому, що великі іони гідратуються слабше, ніж маленькі та його ефективний заряд у дисперсійному середовищі (з урахуванням іонної атмосфери) виявляється вищим;

5) коагулююча здатність органічних іонів-коагуляторів вища, ніж неорганічних із таким самим зарядом; причина цього полягає в тому, що

незаряджена частина органічних іонів є гідрофобною, внаслідок чого вони більш інтенсивно адсорбуються на поверхні компактного агрегату та з більшою легкістю нейтралізують заряд ядра колоїдної частинки.

Відповідно до теорії ДЛФО, величина порога швидкої коагуляції гідрозолу в області високих потенціалів обернено пропорційна заряду іона-коагулятора z в шостій, а в області низьких потенціалів – у другому ступеню:

$$\gamma = \frac{\text{const}}{z^6}; \quad (12.14)$$

$$\gamma = \frac{\text{const}}{z^2}. \quad (12.15)$$

Таким чином, співвідношення порогів коагуляції складає:

$$\gamma_{\text{Me}^+} : \gamma_{\text{Me}^{2+}} : \gamma_{\text{Me}^{3+}} = 9 : 2 : 1, \quad (12.16)$$

за нейтралізаційної та:

$$\gamma_{\text{Me}^+} : \gamma_{\text{Me}^{2+}} : \gamma_{\text{Me}^{3+}} = 729 : 64 : 1, \quad (12.17)$$

за концентраційної коагуляції.

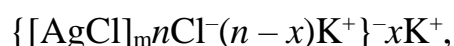
Відповідно до другого правила Шульце – Гарді величина порогу коагуляції за концентраційної коагуляції залежить від заряду іона-коагулятора дещо слабше, ніж це прогнозує теорія ДЛФО (рівняння (12.17)), що, мабуть, пояснюється зростанням ролі специфічної адсорбції за збільшення заряду іонів-коагуляторів.

Коагулююча дія суміші електролітів часто буває неадитивною. Іноді для початку коагуляції потрібно використовувати суміші електролітів у більшій кількості, ніж один із них. Таке явище називають **антагоністичною дією** електролітів. Якщо ж суміш діє ефективніше окремого електроліту, то в цьому випадку проявляється **синергетична дія** електролітів. Дуже сильний вплив на стійкість та коагуляцію дисперсних систем мають електроліти, іони яких здатні вступати в хімічну взаємодію з протиіонами колоїдних частинок або стабілізуючим електролітом.

12.6 Індиферентні та неіндиферентні електроліти

За своїм впливом на будову частинок дисперсної фази (будова структурної одиниці гідрозолу) всі електроліти можна розділити на дві групи: індиферентні та неіндиферентні. Іони, які входять до складу **індиферентних електролітів**, не здатні адсорбуватися на незарядженій поверхні компактного агрегату структурної одиниці гідрозолу (інакше кажучи, не можуть утворювати осад з іонами, що входять до складу компактного агрегата), внаслідок чого вони не входять до складу ядра колоїдної частинки гідрозолу і не можуть впливати на величину потенціалу поверхності ϕ_0 . Індиферентні електроліти-коагулятори здатні викликати лише концентраційну коагуляцію гідрозолів.

Залежно від величини заряду іона-коагулятора, який входить до складу індиферентного електроліту-коагулятора, можливі два випадки. У першому випадку заряд іона-коагулятора не перевищує (дорівнює або менше) за модулем величині заряду потенціаловизначальних іонів, які входять до складу вихідного гідрозолу. Якщо структурна одиниця гідрозолу має такий вигляд:



то як електроліти-коагулятори, що задовольняють зазначеній умові, можуть виступати KNO_3 , NaF або будь-який інший індиферентний електроліт з однозарядним катіоном (для гідрозолу з негативно зарядженою колоїдною частинкою іоном-коагулятором є катіон). Нехай ми додаємо до гідрозолу KNO_3 . Оскільки калію нітрат щодо вихідного гідрозолу є індиферентним, то величина ϕ_0 гідрозолу не залежатиме від концентрації KNO_3 у дисперсійному середовищі. Підвищення концентрації протиіонів (іонів K^+) у дисперсійній системі приведе до стиснення дифузійного шару протиіонів та зменшення **електрокінетичного потенціалу ζ** , який за певної концентрації KNO_3 у дисперсійній системі (в **ізоелектричній точці**) стане рівним нулю. Оскільки коагуляція гідрозолу починається, коли ζ -потенціал досягає не нульового, а деякого критичного значення (для водних середовищ за кімнатної температури ± 30 мВ), то залежно від потенціалів гідрозолу від концентрації електроліту-коагулятора у дисперсійній системі (рис. 12.9) з'являється **зона коагуляції**, що відповідає умовам, коли $|\zeta| < 30$ мВ; за умов $|\zeta| > 30$ мВ золь знаходиться у **зоні стійкості**. У ізоелектричній точці структурна одиниця гідрозолу має будову:



Новий осад, що утворився у зоні коагуляції, можна перевести у зважений стан (назад у золь) шляхом **дисолюційної пептизації**, просто додаючи до дисперсної системи воду; структурна одиниця гідрозолу після пептизації буде та сама, що й до коагуляції.

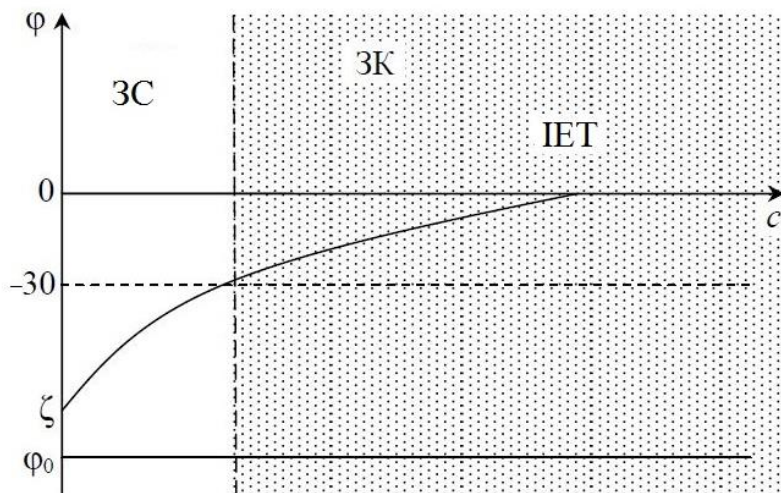
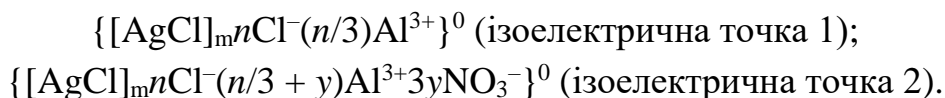


Рисунок 12.9 – Вплив індиферентного електроліту з низьким зарядом іона-коагулятора на величину φ_0 і ζ -потенціалів золь з негативно зарядженою колоїдною частинкою

До другого випадку відноситься ситуація, коли заряд іона-коагулятора більше заряду потенціалвизначального іона; для розглянутого гідрозолу електролітом, що задовольняє цій умові, є $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (і будь-який інший індиферентний електроліт, до складу якого входять багатозарядні катіони). У цьому випадку може відбутися зміна знака електрокінетичного потенціалу ζ (за сталості потенціалу поверхні φ_0) та на залежності потенціалів гідрозолу від концентрації електроліту-коагулятора з'являться дві зони коагуляції та дві зони стійкості (спостерігається явище чергування зон стійкості та коагуляції) (рис. 12.10). В ізоелектричних точках 1 і 2 будова структурної одиниці гідрозолу виглядає так:



Свіжі осад, що утворилися після коагуляції у першій та в другій зонах коагуляції, можуть бути переведені у зважений стан (назад у гідрозоль), як і у попередньому випадку, за допомогою дисолюційної пептизації (додавання до

дисперсної системи з осадом води). Після пептизації структурні одиниці гідрозолу матимуть відповідно вигляд:

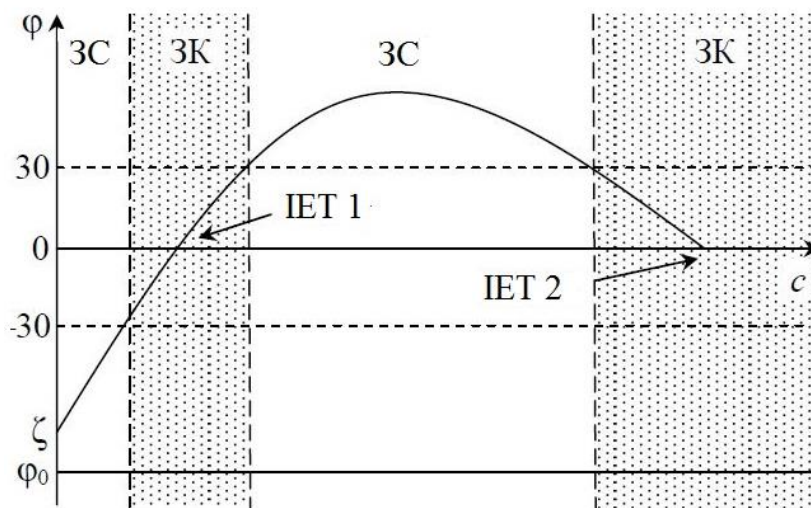
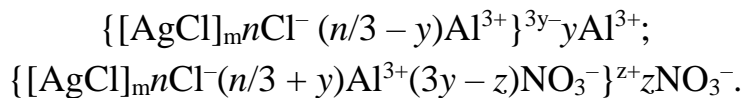
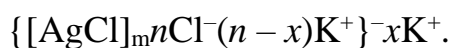


Рисунок 12.10 – Вплив індиферентного електроліту з високим зарядом іона-коагулятора на величину ϕ_0 і ζ -потенціалів золю з негативно зарядженою колоїдною частинкою

До **неіндиферентних** відносять електроліти, іони яких можуть адсорбуватися на незарядженій поверхні компактного агрегату частинок дисперсної фази гідрозолу (здатні утворювати осад з іонами компактного агрегату), входячи до складу ядра колоїдної частинки і змінюючи величину (у деяких випадках і знак) потенціалу поверхні ϕ_0 та електрокінетичного потенціалу ζ . Очевидно, що лише один із іонів електроліту, який додають до гідрозолу, може бути неіндиферентним відносно цього гідрозолу. Неіндиферентні електроліти-коагулятори здатні викликати нейтралізаційну коагуляцію гідрозолу (у тому випадку, коли неіндиферентним є іон-коагулятор). Залежно від знака заряду неіндиферентного іона-коагулятора (як і індиферентного) можливі два випадки.

До першого випадку відноситься ситуація, коли знак заряду неіндиферентного іона збігається зі знаком потенціалу іонів гідрозолу. Нехай у нас є негативно заряджений гідрозоль аргентум хлориду, структурна одиниця якого має вигляд:



Електролітом, який задовольняє зазначеній умові, може виступати КСІ або будь-який інший електроліт, який містить аніони, здатні утворювати осад з іонами аргентуму. Зміна потенціалів (φ_0 і ζ) вихідного гідрозоллю під час додавання до нього калій хлориду наведена на рисунку 12.11.

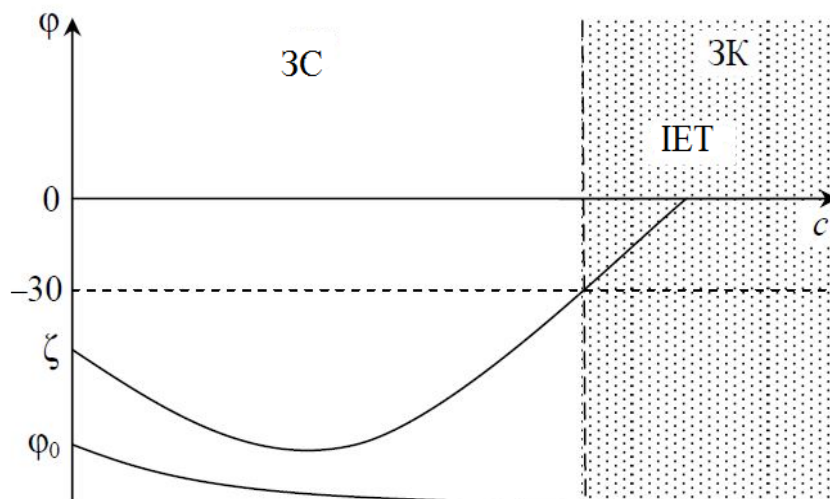
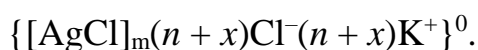
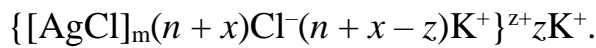


Рисунок 12.11 – Вплив неіндиферентного електроліту із негативно зарядженим іоном-коагулятором на величину φ_0 і ζ -потенціалів золю з негативно зарядженою колоїдною частинкою

Оскільки поверхня компактного агрегату вихідного золя не насичена аніонами Cl^- , то після введення в дисперсну систему додаткових аніонів вони здатні адсорбуватись на вільних місцях поверхні. У результаті відбувається так зване «донасичення» поверхні компактного агрегату потенціалвизначальними іонами. Після того як хлорид-іони заповнять всі доступні для них місця на поверхні компактного агрегату, основний вплив на будову СОГ матимуть іони калію (іони-коагулятори): збільшення їхньої концентрації призводить до стиснення дифузійного шару протиіонів, переходу всіх протиіонів у адсорбційний шар і зменшення електрокінетичного потенціалу (в ізоелектричній точці – до нульового значення). Будова структурної одиниці гідрозоллю в ізоелектричній точці має вигляд:



Як і в двох попередніх випадках, свіжий осад, утворений в процесі коагуляції, може бути переведений назад у гідрозоль шляхом дисольюційної пептизації, причому структурна одиниця гідрозоллю після пептизації буде виглядати так:



У другому випадку знак заряду неіндиферентного іона протилежний знаку заряду потенціалвизначальних іонів. Для вихідного гідрозолу як неіндиферентний електроліт, що задовольняє цій умові, може виступати AgNO_3 (або будь-який електроліт, який містить катіони, здатні утворювати осад з іонами хлору). Після додавання до гідрозолу AgCl з негативно зарядженими колоїдними частинками AgNO_3 неіндиферентні іони Ag^+ зв'язують потенціалвизначальні іони (Cl^-) у важкорозчинну сполуку (AgCl) і нейтралізують потенціал поверхні. Відбувається нейтралізаційна коагуляція гідрозолу (рис. 12.12, перша зона коагуляції ЗК).

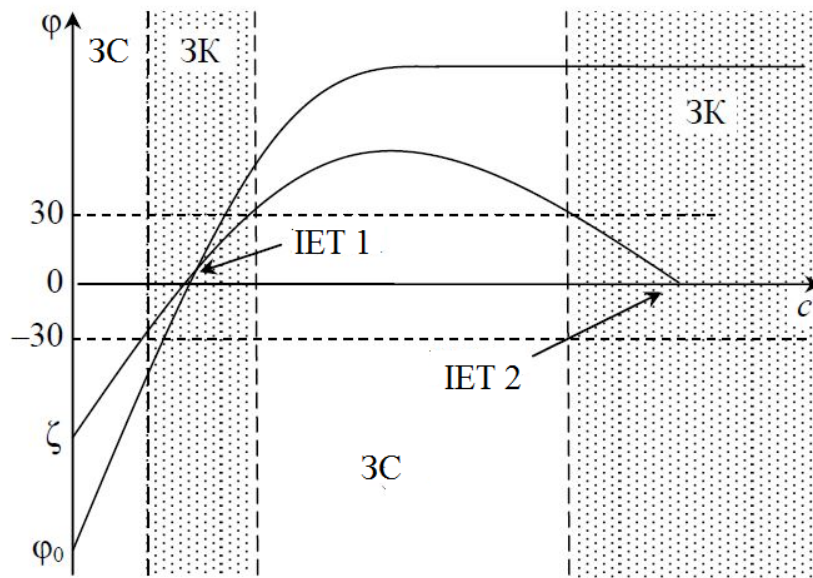
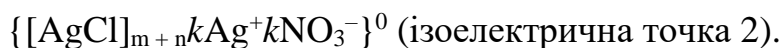


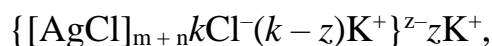
Рисунок 12.12 – Вплив неіндиферентного електроліту із позитивно зарядженим іоном-коагулятором на величину ϕ_0 і ζ -потенціалів золю з негативно зарядженою колоїдною частинкою

Після додавання до дисперсної системи додаткових порцій AgNO_3 іони аргентуму продовжують адсорбуватися на поверхні компактного агрегату, внаслідок чого колоїдна частинка стає позитивно зарядженою (рис. 12.12, друга зона стійкості). За подальшого підвищення концентрації AgNO_3 у дисперсній системі відбувається концентраційна коагуляція гідрозолу шляхом стиснення дифузійної частини подвійного шару. В ізоелектричних точках 1 і 2 будова структурного елемента гідрозолу виглядає так:

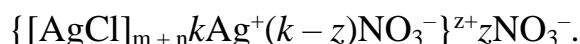




Осад, отриманий після коагуляції у першій зоні коагуляції, можна перевести у зважений стан шляхом адсорбційної пептизації. Якщо до осаду додавати електроліт KCl , то структурна одиниця гідрозолу матиме вигляд:



а якщо AgNO_3 , то:



Така сама СОГ утворюватиметься після промивання осаду, отриманого в другій зоні коагуляції, водою (у ході дисолюційної пептизації).

У деяких випадках залежності потенціалів (φ_0 і ζ) гідрозолу від концентрації доданого електроліту мають більш складний характер. Розглянемо, наприклад, що відбуватиметься, якщо до негативно зарядженого гідрозолу AgCl додавати AlCl_3 . Оскільки Cl^- є неіндиферентним відносно вихідної СОГ, то потенціал поверхні φ_0 буде насичуватися завдяки адсорбції аніонів Cl^- на вільних місцях поверхні компактного агрегату (рис. 12.13). Залежність $\varphi_0 = f(c)$ аналогічна наведеній на рисунку 12.11; інакше кажучи, вплив неіндиферентного аніона Cl^- на ядро колоїдної частки не залежить від природи індиферентного катіона, що входить до складу доданого електроліту.

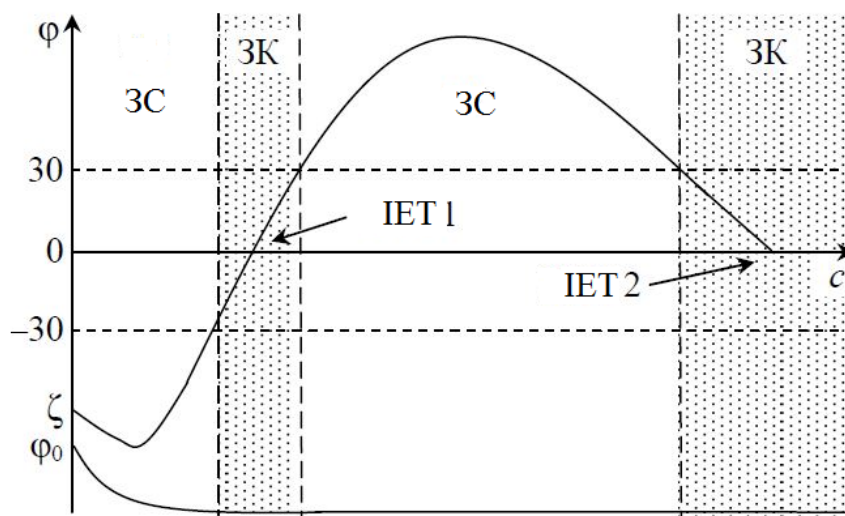
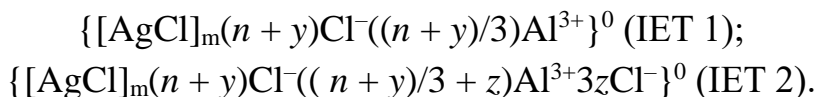
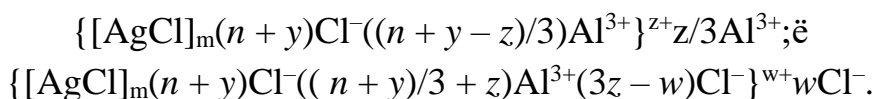


Рисунок 12.13 – Вплив концентрації AlCl_3 на величину φ_0 - і ζ -потенціалів гідрозолу $\{[\text{AgCl}]_m n\text{Cl}^-(n-x)\text{K}^+\}^{-x}\text{K}^+$

Залежність $\zeta = f(c)$ більш складна: на ділянці 0-ІЕТ 1 вона аналогічна показаній на рисунку 12.11, а на ділянці ІЕТ 1-ІЕТ 2 – на рисунку 12.10; на першій ділянці іонами-коагуляторами є Al^{3+} , а на другому – Cl^- . Таким чином, аніони Cl^- спочатку поводяться як неіндиферентні, а згодом, після перезарядки електрокінетичного потенціалу ζ , відіграють роль індиферентних іонів-коагуляторів. Будова СОГ в ізоелектричних точках має вигляд:



Свіжі осади, отримані після коагуляції в обох зонах коагуляції, можна перевести назад у золь за допомогою дисолуційної пептизації; будова СОГ гідрозолу утворених дисперсних систем будет мати вигляд:



За видом залежностей $\varphi_0 = f(c)$ і $\zeta = f(c)$ (точніше, за їхнім значенням у ізоелектричних точках) можна легко визначити вид коагуляції у тій чи іншій зоні коагуляції: за нейтралізаційної коагуляції в ізоелектричній точці обидва потенціали стають рівними нулю ($\varphi_0 = 0$, $\zeta = 0$), тоді як за концентраційної коагуляції електрокінетичний потенціал в ізоелектричній точці дорівнює нулю, а потенціал поверхні – ні ($\varphi_0 \neq 0$, $\zeta = 0$).

12.7 Швидка та повільна коагуляція. Теорія Смолуховського

Під швидкістю коагуляції v розуміють зміну частинкової концентрації дисперсної фази v за одиницю часу:

$$v = -\frac{dv}{d\tau}. \quad (12.18)$$

Величина швидкості коагуляції залежить від природи дисперсної фази та дисперсійного середовища, концентрації частинок дисперсної фази (частинкової концентрації), температури, а за електролітної коагуляції – і від концентрації електроліту-коагулятора.

Залежність швидкості коагуляції від концентрації електроліту-коагулятора наведена на рисунку 12.14; як видно, криву $v = f(c)$ можна розбити на три ділянки. Область I – **система агрегативна стійка**, оскільки потенційний бар'єр високий ($U^* \gg kT$) та частинки дисперсної фази не можуть його подолати; $v \approx 0$, але, оскільки окремі частинки дисперсної фази можуть, зіштовхуючись, злипатися, область називають **областю прихованої коагуляції**. Область II – **область повільної коагуляції** (система стає агрегативно нестійкою); за концентрації електроліту, що відповідає порогу повільної коагуляції γ_p , потенційний бар'єр U^* та електрокінетичний потенціал ζ частинок дисперсної фази зменшуються настільки, що найбільш швидкі частинки стають спроможними подолати потенційний бар'єр та скоагулювати; з підвищенням концентрації електроліту-коагулятора потенційний бар'єр і ζ -потенціал знижуються, а швидкість коагуляції зростає ($v = f(c)$). Область III – **область швидкої коагуляції**; за досягнення концентрації електроліту, що відповідає порогу швидкої коагуляції γ_{sh} , потенційний бар'єр зменшується настільки ($U^* \approx 0$), що будь-яке зіткнення частинок дисперсної фази призводить до їхнього злипання (коагуляції); швидкість коагуляції досягає максимального значення і вже не змінюється зі збільшенням концентрації електроліту-коагулятора ($v \neq f(c)$).

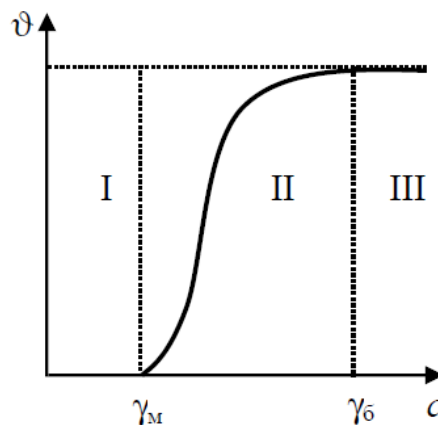


Рисунок 12.14 – Залежність швидкості коагуляції v від концентрації c електроліту-коагулятора: I, II та III – області прихованої, повільної та швидкої коагуляції відповідно

Теорія швидкої коагуляції була розроблена М. Смолухівським. Основними положеннями теорії є такі: зіткнення частинок дисперсної фази є не тільки необхідною, а й достатньою умовою коагуляції (будь-яке зіткнення частинок дисперсної фази призводить до коагуляції); враховуються тільки парні зіткнення частинок дисперсної фази, як найбільш ймовірні. Таким чином,

кінетику швидкої коагуляції можна описати як реакцію другого порядку: швидкість коагуляції пропорційна квадрату часткової концентрації частинок дисперсної фази відповідно до рівняння:

$$v = k_k v^2, \quad (12.19)$$

де k_k – константа швидкості швидкої коагуляції, що залежить від природи дисперсної фази, дисперсійного середовища та температури і не залежить від частинкової концентрації.

Підставивши (12.19) у (12.18), отримаємо рівняння для кінетики швидкої коагуляції у диференціальній формі:

$$\frac{dv}{d\tau} = -k_k v^2. \quad (12.20)$$

Розділивши у цьому рівнянні змінні та проінтегрувавши його частинами від v_0 за $\tau = 0$ до v у момент часу τ , отримаємо інтегральну форму кінетичного рівняння для швидкої коагуляції:

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} = -k_k \tau, \quad (12.21)$$

або:

$$v = \frac{v_0}{1 + v_0 k_k \tau}. \quad (12.22)$$

Для опису кінетики швидкої коагуляції зручно використовувати характеристичний час або час половинної коагуляції $\tau_{1/2}$ (час, за який концентрація частинок дисперсної фази зменшується вдвічі). З початковою концентрацією частинок дисперсної фази v_0 $\tau_{1/2}$ пов'язане співвідношенням:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{v_0 k_k}. \quad (12.23)$$

Підставивши (12.23) у (12.22), отримаємо **рівняння Гельмгольца – Смолуховського** для швидкої коагуляції:

$$v = \frac{v_0}{1 + \tau / \tau_{1/2}}. \quad (12.24)$$

Відповідно до теорії Смолуховського, константа швидкості швидкої коагуляції залежить від коефіцієнта дифузії частинок дисперсної фази D та відстані між ними за коагуляції ($h = 2r$, де r – радіус частинок дисперсної фази):

$$k_k = 4\pi h D = 8\pi r D. \quad (12.25)$$

Підставивши формулу у (12.25) рівняння Стокса – Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{6\pi\eta N_A r},$$

отримаємо вираз:

$$k_k = \frac{4kT}{3\eta} = \frac{4RT}{3\eta N_A}, \quad (12.26)$$

з якого випливає, що константа швидкості швидкої коагуляції залежить тільки від температури та в'язкості дисперсійного середовища і не залежить від розміру частинок дисперсної фази.

Отримана розрахунковим шляхом із рівняння (12.26) константа $k_{k, \text{теор.}}$ характеризує швидку коагуляцію. Якщо знайдене експериментальне значення константи $k_{k, \text{експ.}}$ менше теоретичного ($k_{k, \text{експ.}} < k_{k, \text{теор.}}$), отже, у системі спостерігається повільна коагуляція.

ТЕМА 13 ТИПИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. СИСТЕМИ З РІДКИМ ДИСПЕРСІЙНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

13.1 Суспензії, їхня класифікація та властивості

Суспензії або зависі порошоків у рідині в природі, промисловості та сільському господарстві, а також у побуті мають виняткове значення, яке значно перевищує значення ліофобних золей із твердою дисперсною фазою. За доволі великого вмісту вологи до суспензій відносяться ґрунти, керамічні маси, цементні та вапнякові розчини, що застосовуються у будівництві. Суспензіями є суспензії пігментів в органічних середовищах, які використовуються як масляні фарби і лаки; суспензії графіту і вугілля застосовуються для створення центрів кристалізації для перешкоджання утворення накипу в котлах і т. д. До суспензій відносяться зародки та мезга кукурудзяного крохмалю, продукти ізомеризації жирних кислот, а також пігменти неочищеної рослинної олії.

Суспензії – це дисперсні системи, у яких дисперсну фазу утворюють частинки твердого тіла із розміром більше 100 нм, а дисперсійним середовищем є рідина (найчастіше вода). Таким чином, суспензії є дисперсними системами типу Т/Р (іноді суспензіями називають суспензії порошоків у рідинах). Розмір частинок дисперсної фази в суспензіях такий, що колоїдні розчини (золі або високодисперсні системи) за своєю дисперсністю ($10^{-9} < d < 10^{-7}$ м) займають проміжне місце між суспензіями ($10^{-7} \text{ м} < d$) і істинними розчинами ($d < 10^{-9}$ м). Внаслідок цього суспензії за своїми властивостями відрізняються від колоїдних розчинів настільки, наскільки колоїдні розчини відрізняються від істинних. Оскільки розмір частинок дисперсної фази в суспензіях достатньо великий, для суспензій практично не виражені броунівський рух і дифузія, проте дуже характерне явище седиментації (у суспензіях з дуже дрібними розмірами частинок встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага).

Суспензії поділяють на різні групи. Залежно від природи дисперсійного середовища розрізняють **водні суспензії** (дисперсійне середовище – вода) та **органосуспензії** (дисперсійне середовище – будь-яка органічна рідина). Виходячи з розмірів частинок дисперсної фази суспензії класифікують на **грубі** ($10^{-4} \text{ м} < d$), **тонкі** ($5 \cdot 10^{-7} < d < 10^{-4}$ м) та **каламуті** ($10^{-7} < d < 5 \cdot 10^{-7}$ м). Залежно від концентрації частинок дисперсної фази розрізняють **розбавлені суспензії** або **зависі**, і **концентровані суспензії** або **пасти**. Зависі є вільно-, а пасти – зв'язнодисперсними системами.

Суспензії отримують двома основними способами – диспергаційним та конденсаційним. У першому випадку великі частинки дисперсної фази подрібнюють безпосередньо у рідині (мокрый помел, що приводить до утворення пасти за диспергування протягом тривалого часу) з наступним їхнім розведенням дисперсійним середовищем (перехід від пасти до суспензії) або змішують порошки з дисперсійним середовищем (наприклад, водою); утворення суспензії відбувається за схемою: $T/\Gamma + P = T/P$, тобто, по суті, відбувається заміна дисперсійного середовища.

Отримання суспензій конденсаційними методами аналогічне отриманню золів, проте в цьому випадку процес проводять так, щоб утворені в процесі конденсації частинки дисперсійної фази мали достатньо великий розмір ($10^{-7} \text{ м} < d$). Цього досягають різними способами: наприклад, зливанням не розбавлених, а концентрованих розчинів або проводять процес таким чином, щоб утворення частинок дисперсної фази проходило за малих ступенів пересичення розчину речовиною дисперсної фази (саме в цьому у випадку утворюються великі частинки).

Розбавлені суспензії або зависі виявляють різноманітність властивостей. До **оптичних властивостей** суспензій відносяться поглинання і відбивання світла; світлорозсіювання характерне тільки для каламутей, розмір частинок яких можна порівняти з довжинами хвиль видимого світла (350–750 нм). Частинки дисперсної фази у грубих та деяких тонких суспензіях достатньо великі і можуть спостерігатися у звичайний оптичний мікроскоп.

З **молекулярно-кінетичних властивостей** для більшості суспензій найбільше виражена седиментація; броунівський рух та дифузія в них виявляються слабо внаслідок великого розміру частинок. Водночас у каламуті, а також близьких до них за розмірами частинок дисперсної фази тонких суспензіях ($d \approx 10^{-7} - 10^{-6} \text{ м}$) в результаті інтенсивних теплових конвекційних потоків, що перешкоджають осіданню частинок дисперсної фази, встановлюється дифузійно-седиментаційна рівновага, внаслідок чого розподіл частинок дисперсної фази у всьому об'ємі дисперсійного середовища у таких системах нерівномірний та не змінюється з часом.

Електрокінетичні властивості суспензій аналогічні властивостям гідрозолів; величина електрокінетичного потенціалу ζ практично важливих суспензій змінюється в межах від -100 до $+50$ мВ. Суспензії із зарядженими частинками дисперсної фази характеризуються високою криючою здатністю і їх застосовують для нанесення покриттів на різні поверхні. Наприклад, ґрунтування кузовів автомобілів проводять електрофоретичним методом на

автоматичних лініях автомобілебудівних заводів. На практиці значення ζ суспензій найчастіше встановлюють методом електроосмосу (для концентрованої суспензії або пасти) або за допомогою потенціалу седиментації (ефект Дорна – для розбавлених суспензій або каламуті).

В'язкість суспензій (низькоконцентрованих вільнодисперсних систем) визначається здебільшого в'язкістю дисперсійного середовища, і, залежно від природи утворюючих її речовин, для рідин та рідкоподібних тіл становить 10^{-2} – 10^{10} Па · с. Введення в систему частинок дисперсної фази спричиняє збільшення її в'язкості; якщо розподілені у дисперсійному середовищі частинки дисперсної фази мають симетричну форму та не взаємодіють одна з одною, в'язкість системи η зростає пропорційно об'ємній частці дисперсної фази ϕ відповідно до **рівняння Ейнштейна**:

$$\eta = \eta_0(1 + k\phi), \quad (13.1)$$

де η_0 – в'язкість дисперсійного середовища;

k – коефіцієнт, який для сферичних невзаємодіючих частинок дорівнює 2,5.

Для відносної $\eta_{\text{відн.}}$ та питомої в'язкості $\eta_{\text{пит.}}$ рівняння Ейнштейна записується так:

$$\eta_{\text{відн.}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + k\phi; \quad (13.2)$$

$$\eta_{\text{пит.}} = \eta_0(1 + k\phi). \quad (13.3)$$

Таку систему можна вважати **ньютонівською рідиною**. В'язкість такої системи лінійно зростає зі збільшенням об'ємної частки дисперсної фази ϕ і не залежить від її ступеня дисперсності. Якщо форма частинок значно відрізняється від сферичної, то система може перетворитися на **неньютонівську рідину**, в'язкість якої залежить від напруження зсуву (або від швидкості течіння). Наприклад, частки паличкоподібної форми орієнтуються в потоці, що спричиняє зменшення в'язкості системи зі збільшенням швидкості течії.

Формула Ейнштейна не враховує наявності у частинок поверхневих шарів (адсорбційного, сольватного, ПЕШ). Зростання в'язкості, викликане наявністю таких шарів, називають відповідно **адсорбційним**, **сольватним** та **електров'язкісним ефектом**. Оскільки поверхневі шари не змінюють форму частинок, їхній вплив можна врахувати, просто збільшивши об'ємну долю

дисперсної фази на об'єм шарів. Такий підхід іноді використовують для визначення товщини поверхневих шарів. Позначивши об'ємну частку шарів через ϕ_s і ввівши позначення $K = \phi_s/\phi$, отримаємо рівняння, що пов'язує в'язкість дисперсної системи з об'ємною часткою дисперсної фази:

$$\eta = \eta_0 [1 + k\phi(1 + K)]. \quad (13.4)$$

Оскільки об'єм поверхневих шарів лінійно пов'язаний з питомою поверхнею системи, то в'язкість у системі повинна зростати зі збільшенням дисперсності системи (за постійної об'ємної частки дисперсної фази). «Об'ємна частка» ПЕШ шару залежить від величини електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази. Електроув'язкісний ефект можна зменшити введенням у систему електролітів, що призводять до стискання дифузного шару протиіонів і, як наслідок, зниження електрокінетичного потенціалу.

В умовах високих концентрацій стає особливо помітною роль стабілізуювальних шарів на поверхні частинок дисперсної фази. Поверхневі шари сусідніх частинок перекриваються, що викликає різке зростання сил відштовхування. За певних умов сили тяжіння та відштовхування між частинками стають однаковими, а за подальшого збільшення концентрації частинок дисперсної фази ці сили продовжують зростати, залишаючись однаковими. Розташування частинок на далеких відстанях фіксується, що спричиняє утворення так званих **періодичних колоїдних структур (далі – ПКС)**, для яких характерна висока впорядкованість частинок у системі. За концентрацій, що відповідають утворенню ПКС, різко збільшується в'язкість системи. Якщо система стабілізується завдяки ПЕШ, то її «розрідження» можна досягти додаванням невеликої кількості електроліту.

13.2 Седиментаційна та агрегативна стійкість суспензій

Зважаючи на те, що в більшості суспензій частинки дисперсної фази великі і не можуть брати участь у броунівському русі та дифузії, ці системи (суспензії) є седиментаційно нестійкими. Оскільки розвиненість поверхні частинок дисперсної фази у суспензіях порівняно із золями невелика, то агрегація частинок дисперсної фази в суспензіях або відсутня взагалі або слабо виражена. Якщо седиментація частинок дисперсної фази суспензій супроводжується їхньою агрегацією, то на седиментаційних кривих з'являється

перегин, що відповідає збільшенню швидкості осідання частинок дисперсної фази шляхом збільшення їхніх розмірів під час агрегації (рис. 13.1).

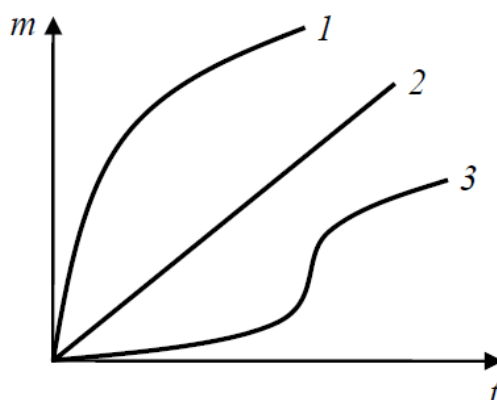


Рисунок 13.1 – Седиментаційні криві різних суспензій: 1 – монодисперсна суспензія; 2 – полідисперсна суспензія; 3 – седиментація суспензії супроводжується агрегацією

В **агрегативно стійких суспензіях** осідання частинок проходить повільно та формуються щільні осади. Розподіл частинок дисперсної фази у об'ємі осаду визначається співвідношенням між силою тяжіння, молекулярним тяжінням частинок і силами відштовхування між частинками (саме ці сили забезпечують агрегативну стійкість суспензій). В **агрегативно нестійких суспензіях** осідання частинок дисперсної фази відбувається значно швидше внаслідок утворення агрегатів. Осади, які утворюються в цьому випадку, є нещільними, а найчастіше – пухкими.

Агрегативна стійкість розведених суспензій подібна агрегативній стійкості золів; порівняно з золями суспензії агрегативно більш стійкі через те, що міжфазна поверхня у них менш розвинена.

Для досягнення агрегативної стійкості суспензій необхідно виконання хоча б однієї з умов:

- змочуваність поверхні частинок дисперсної фази дисперсійним середовищем;
- наявність у системі стабілізатора.

Наприклад, агрегатно стійкими є суспензії кварцу (SiO_2) у воді ($\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$) (кварц добре змочується водою) або сажі (C) у бензолі ($\text{C}/\text{C}_6\text{H}_6$) (частинки вугілля добре змочуються бензолом). Сольватна оболонка, що утворюється в цих випадках на поверхні частинок дисперсної фази, має пружні властивості, що забезпечує стійкість частинок до агрегації (рис. 13.2, а, г). Агрегативно нестійкими є суспензії кварцу в бензолі ($\text{SiO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$) або сажі у воді ($\text{C}/\text{H}_2\text{O}$) (в

обох випадках спостерігається погана (недостатня) змочуваність частинок дисперсної фази дисперсійним середовищем) (рис. 13.2, б, д).

Для підвищення агрегативної стійкості до системи додають стабілізатори, якими можуть виступати низькомолекулярні електроліти (електростатичний фактор стійкості), колоїдні поверхнево-активні речовини, а також високомолекулярні сполуки.

За використання ПАР агрегативна стійкість суспензій досягається внаслідок ліофілізації поверхні частинок дисперсної фази шляхом адсорбції на них ПАР (адсорбційно-сольватний фактор стійкості). Зокрема, додавання олеату натрію до суспензії кварцу у бензолі ($\text{SiO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$) або сажі у воді ($\text{C}/\text{H}_2\text{O}$) спричиняє їхню стабілізацію (рис. 13.2, в, е).

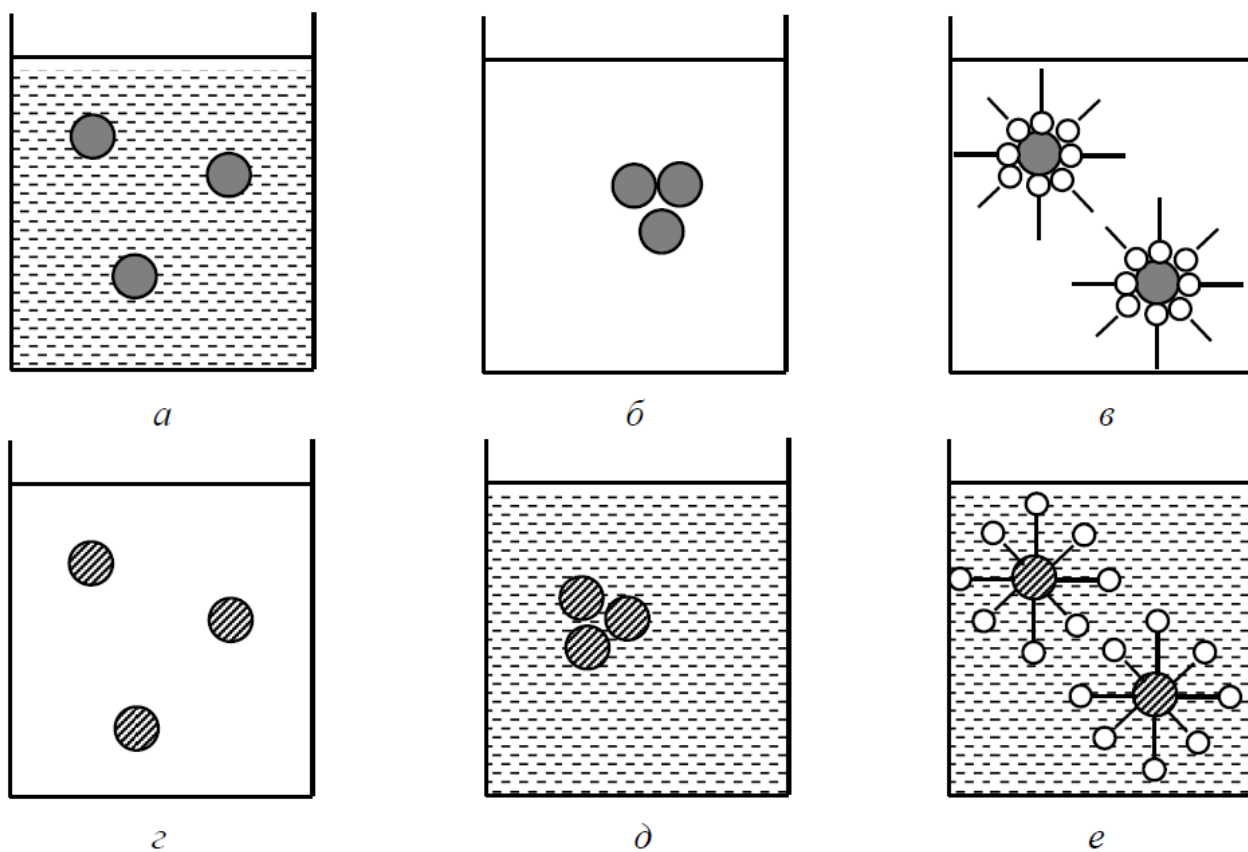
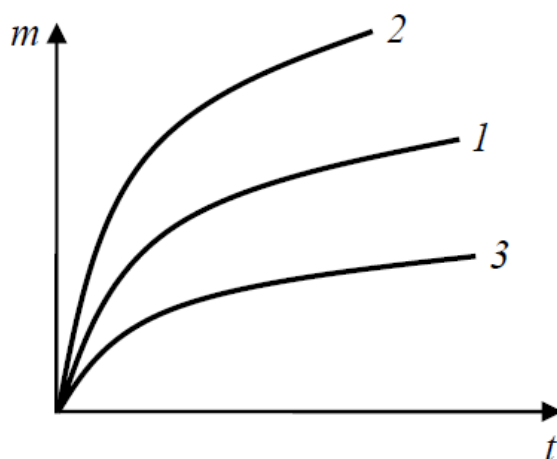


Рисунок 13.2 – Суспензії кварцу (SiO_2) (а–в) і графіту (С) (г–е) у воді (а, д, е) і бензолі (б–г). о— – молекула стабілізатора

Поверхнево-активні ВМС відрізняються від колоїдних ПАР тим, що вони утворюють на поверхні часток дисперсної фази щільні структури (дія структурно-механічного фактора стійкості; крім того, прагнення хвостів молекул ВМС до рівномірного розподілу навколо частинок дисперсної фази додатково стабілізує систему завдяки ентропійному фактору стійкості).

Адсорбція ВМС є зазвичай незворотною. У харчовій промисловості як стабілізатори застосовують різні речовини: лецитин, ланолін, пропанол і т. д.

Зменшення агрегативної стійкості суспензій досягають шляхом сенсibiliзації під впливом ВМС. Під **сенсibiliзацією** розуміють зниження агрегативної стійкості дисперсної системи додаванням до неї ВМС. Сенсibiliзація виявляється за малого вмісту в системі макромолекул (відбувається зв'язування окремих частинок дисперсної фази одна з одною «містками», якими виступають молекули ВМС); за великих концентрацій ВМС спостерігається стабілізація суспензій шляхом, наприклад, зв'язування всіх частинок дисперсної фази в єдиний просторовий комплекс). Наприклад, метилцелюлоза сенсibiliзує суспензії каоліну або полістиролу, якщо її вміст у дисперсній системі не перевищує 1–2 об. % від дисперсної фази; якщо концентрація метилцелюлози вище 4 об. %, вона виступає як стабілізатор (рис. 13.3).



Рисуюнок 13.3 – Седиментаційні криві суспензії каоліну: 1 – без домішок; 2 – з домішкою 1 % метилцелюлози; 3 – з домішкою 4 об. % метилцелюлози

13.3 Методи руйнування розведених суспензій

Руйнування розбавлених суспензій можна домогтися різними способами:

1) **механічним впливом** (використання відстійників, фільтрів, центрифуг – методи засновані на седиментаційній нестійкості суспензій і застосовуються для агрегативно нестійких систем); на практиці ці методи зазвичай використовують на заключних стадіях, коли агрегативна стійкість суспензій значно знижена, а частинки дисперсної фази агрегували до чималих розмірів;

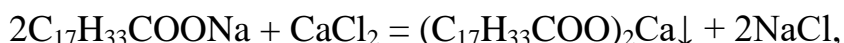
2) **термічним впливом** (заморожуванням з наступним відстоюванням або висушуванням); ці методи вимагають великих енерговитрат і зазвичай не

застосовуються в промислових масштабах, коли необхідно зруйнувати великі об'єми суспензій;

3) **хімічним (реагентним) впливом** шляхом зниження електростатичного фактора стійкості (шляхом введення індиферентних електролітів. У подібний спосіб відбувається формування родючих дельт багатьох великих річок – Нілу, Тигра, Євфрату, Волги та ін. – внаслідок те, що частинки родючих ґрунтів (гумусу) та мулу, присутні у річковій воді у вигляді суспензії, за зустрічі з солоною водою морів і океанів (що містять велику кількість іонів Na^+ , K^+ , Cl^- та ін.) коагулюють і випадають в осад) або адсорбційно-сольватного фактора стійкості (шляхом додавання до суспензії колоїдного ПАР), зміни хімічної природи стабілізатора (наприклад, шляхом переведення його в важкорозчинну сполуку), зміни будови адсорбційного шару на поверхні частинок дисперсної фази суспензій, гетерокоагуляції або сенсibiliзації (флокуляції суспензій під дією ВМС);

4) **електричним впливом** (застосовується для суспензій, частинки яких несуть на собі заряд); як і термічні, ці методи вимагають високих енерговитрат і спеціального обладнання внаслідок чого не використовуються для руйнування великих об'ємів суспензій.

Зміна хімічної природи стабілізатора застосовується для руйнування стабілізованих к-ПАР суспензій. Наприклад, додавання кальцій хлориду до суспензії, частинки дисперсної фази якої стабілізовані натрій олеатом, приводить до утворення важкорозчинного кальцій олеату:



у результаті чого в системі знижується концентрація стабілізатора і відбувається агрегація частинок дисперсної фази з їхньою наступною седиментацією.

Не змінюючи хімічну природу стабілізатора, можна змінити будову адсорбційного шару на поверхні частинок суспензії. Наприклад, можна зменшити змочуваність частки дисперсійним середовищем, утворивши на ній другий шар протилежно орієнтованих молекул ПАР. Якщо суспензія стабілізована амфолітним ПАР, то ефективним є наближення рН середовища для його ізоелектричної точки.

Для руйнування суспензій із зарядженими частинками дисперсної фази широко використовують **гетерокоагуляцію**; якщо у вихідній суспензії частинки заряджені позитивно, то ефективним буде додавання до суспензії

багатозарядних аніонів (у вигляді добре розчинних солей). Якщо частинки дисперсної фази суспензії заряджені негативно, то руйнування суспензії можна викликати додаванням до неї солей алюмінію чи заліза; під час гідролізу цих солей утворюються позитивно заряджені золі гідроксидів алюмінію або заліза, які викликають взаємну коагуляцію (гетерокоагуляцію) негативних частинок дисперсної фази суспензії.

Ефективним методом зниження агрегативної стійкості суспензій є їхня сенсibiliзація (обробка ВМС). Як флокулянти зазвичай використовують лінійні полімери з довжиною ланцюга до 1 мкм, що несуть полярні групи на обох кінцях ланцюга. Прикладами флокулянтів є ПАА, ПВС, ПЕІ. Встановлено, що найкраще флокулянт вносити окремо у вигляді подвійної добавки, тобто вся доза флокулянту спочатку додається до половині об'єму суспензії, а через деякий час отриману суміш доливають до другої половини об'єму суспензії.

13.4 Пасты, їхні властивості, стійкість та руйнування

Пасты є висококонцентрованими суспензіями, які мають структуру, під якою розуміють просторову сітку, утворену частинками дисперсної фази, у петлях якої знаходиться дисперсійне середовище. Пасты займають проміжне положення між порошками та розведеними суспензіями. Відповідно, пасты можна отримати двома способами:

– **розтираючи порошок у в'язкій рідині** (зокрема, деякі види зубних паст готують шляхом змішування крейди з в'язкою рідиною, отриманою шляхом варіння крохмалю у водному розчині гліцерину з додаванням невеликої кількості ПАР);

– **шляхом седиментації або часткового висушування** розбавленої суспензії.

Визначальною характеристикою пасты незалежно від способу отримання, є наявність у ній структурно-просторового каркаса, утвореного частинками дисперсної фази, що зчепилися між собою.

Мінімальну концентрацію дисперсного середовища, за якої у ній виникають такі структури, називають **критичною концентрацією структуроутворення** (далі – **ККС**). Можливість структуроутворення визначається співвідношенням між силою тяжіння, що діє на частинку (за вирахуванням сили Архімеда), і силою її зчеплення з сусідніми частинками. Чим більша перевага сил зчеплення над силою тяжіння, тим більше міцна структура може утворитися у дисперсній системі.

На структуроутворення впливають такі фактори:

1) **агрегативна стійкість розведеної суспензії** (попередника пасти); у агрегативно стійких суспензіях в результаті седиментації утворюються компактні осади з упаковкою частинок, близькою до щільної; сили зчеплення між частинками у контакті близькі до нуля, тому міжчасткові зв'язки практично відсутні; у таких осадах структура не утворюється або дуже неміцна;

2) **концентрація частинок дисперсної фази суспензії**; залежність структуроутворення від концентрації частинок дисперсної фази має складний характер і може бути розбита на три області: в області малих концентрацій суспензія є безструктурною; в області середніх концентрацій (менших, ніж критична концентрація структуроутворення) у системі з'являються окремі структурні елементи (агрегати), не зв'язані між собою, та дисперсну систему можна описувати як структуровану рідкоподібну систему ($p_T = 0$); в області великих концентрацій (перевищують критичну концентрацію структуроутворення) суспензії (пасти) характеризуються межею плинності ($p_T > 0$), тобто в них з'являється та розвивається структура, і дисперсну систему можна відносити до структурованих твердо подібних систем;

3) **вплив розмірів частинок** (ступеня дисперсності) дисперсної фази; структуроутворення інтенсифікується за зменшення розмірів частинок дисперсної фази, однак перехід в область частинок колоїдного розміру ($d < 10^{-7}$ м) внаслідок інтенсифікації броунівського руху і дифузії супроводжується зворотнім структуроутворенню процесом – самочинним диспергуванням системи або її дезагрегацією;

4) **вплив форми частинок**; чим сильніше виражена анізотрія частинок дисперсної фази та утворених ними агрегатів, тим за меншої концентрації частинок у системі з'являється межа плинності та у неї з'являється структура. Наприклад, у суспензії кізельгура (м'яка гірська порода), частки якої мають форму плівкоподібних пластинок неправильної форми, межа плинності спостерігається вже за концентрації 3 об. %. Ниткоподібні молекули органічних речовин, особливо з полярними групами, утворюють твердоподібні структури у водному середовищі за дуже малих концентрацій (~0,1 об. % для агар-агару та ~0,5 об. % для желатину).

Оскільки пасти є структурованими системами, то для них визначальними є їхні структурно-механічні властивості, що характеризуються такими параметрами, як в'язкість, пружність та пластичність. З позицій реології пасти відносяться до пружнов'язкопластичних тіл. Оскільки пасти є коагуляційними структурами, то їхні механічні властивості визначаються, здебільшого,

механічними властивостями міжчасткових рідких прошарків та обумовлюються сукупністю двох різних основних причин:

– молекулярним зчепленням частинок дисперсної фази у місцях контакту (там, де товщина прошарків дисперсійного середовища між ними мінімальна; у граничному випадку можливий повний фазовий контакт); коагуляційна взаємодія частинок викликає утворення структур із вираженими оборотними пружними властивостями;

– наявністю найтоншої плівки дисперсійного середовища у місцях контакту між частинками.

Для паст, як і для будь-яких коагуляційних структур, характерні такі властивості: невисока механічна міцність (обумовлена низькою міцністю коагуляційного контакту – $< 10\text{--}10\text{ Н}$), тиксотропія, синерезис, повзучість, пластичність та набухання.

Тиксотропія паст має велике практичне значення. Тиксотропні властивості бентонітових глин зумовлюють їхнє застосування як основного компонента бурових промислових розчинів у нафтовидобувній промисловості. Під час роботи бура такі розчини поведуться як типові рідини; якщо відбувається раптова зупинка бура (зокрема, у разі необхідності видалення труб) і виникає небезпека швидкого осідання (седиментації) вибуреної породи, що може викликати заклинювання бура, то тиксотропні властивості високодисперсної глинистої суспензії забезпечують виникнення коагуляційної структури, що утримує у своїй сітці частинки породи і тим перешкоджає її осіданню. За відновлення роботи бура коагуляційна структура швидко руйнується і система знову набуває рідкоподібних властивостей.

Синерезис обумовлений наростанням числа і міцності контактів між частинками дисперсної фази у часі; у результаті цього процесу можуть виникати кристалізаційні «перемички», які з'єднують окремі частинки, а у граничних випадках дисперсна система може перетворюватися на монолітне тіло. Інакше кажучи, коагуляційна структура з часом може перетворюватись у конденсаційно-кристалізаційну з «вичавлюванням» рідини. На практиці перетворення пасти (конденсаційної системи) у монолітне тверде тіло (конденсаційно-кристалізаційної системи) проводять і прискорюють шляхом висушування, пресування і спікання (виготовлення гончарних виробів та іншої кераміки). Негативна роль синерезису часто проявляється в тому, що під час зберігання продукт може погіршувати свою якість або навіть ставати повністю непридатним. Наприклад, за тривалого зберігання зубної пасти у результаті

синерезису виділяється частина рідини і утворюються грудки, що роблять пасту непридатною для використання.

Пасти, частинки дисперсної фази яких сильно зв'язані, **набухають незначно**. Якщо зв'язки між частинками слабкі, то за набухання структура пасти може руйнуватися і система перетворюється на розведену суспензію. Набухання пасти з міцною структурою спричиняє її пластифікацію, тобто різке зниження міцності, що супроводжується, однак, підвищенням пластичних властивостей пасти.

На відміну від суспензій (розведених суспензій) пасти (висококонцентровані суспензії) седиментаційно стійкі внаслідок фіксації положення часток дисперсної фази у суцільній просторовій структурній сітці внаслідок виникнення коагуляційних (або атомних) контактів між частинками.

Агрегативна стійкість паст у класичному розумінні цього поняття відсутня. Для паст цей термін використовують, щоб оцінити здатність останніх зберігати незмінною у часі свою просторову структуру (насамперед, товщину прошарків рідини та міцність контактів у структурній сітці).

Як стабілізатори паст застосовують аніонні колоїдні ПАР, неіоногенні колоїдні ПАР та поверхнево-активні полімери, за цього насамперед реалізуються адсорбційно-сольватний та структурно-механічний фактори стійкості (адсорбція ПАР призводить до зменшення міжфазного натягу, а утворення структур із довголанцюгових радикалів у адсорбційному шарі надає пружності та механічної міцності оболонці). Суміш аніонактивної та неіоногенної ПАР має **синергетичний ефект** внаслідок утворення змішаного адсорбційного шару, що збільшує внесок адсорбційної та структурної складових факторів механічного бар'єра. Якщо стабілізатор є іоногенною речовиною, то стійкість паст підвищується також шляхом електростатичного фактора через утворення ПЕШ на поверхні частинок дисперсної фази.

Руйнування просторових структур у пастах є доволі складним процесом, оскільки за збільшення ступеня руйнування суттєво змінюється сам механізм розпаду структури.

Зазвичай виділяють три основні етапи руйнування структури:

1) руйнування суцільної просторової сітки з розпадом структури на окремі агрегати;

2) руйнування агрегатів, що супроводжується зменшенням їхніх розмірів та зростання кількості як агрегатів, так і окремих частинок;

3) граничне руйнування структури за повної відсутності агрегатів із частинок.

Для руйнування паст використовують механічне перемішування; вібрацію, причому більш ефективною, є вібрація із частотами від 10 Гц до 10 кГц; ультразвук; нагрівання; електричні та магнітні поля; зміну природи поверхні частинок дисперсної фази (зазвичай шляхом додавання у систему колоїдних ПАР). Найчастіше механічні та вібраційні впливи поєднують з ультразвуковими або тепловими.

13.5 Дисперсійний аналіз

Під **дисперсійним аналізом** розуміють сукупність методів вимірювання (визначення) розмірів частинок дисперсної фази (їхньої дисперсності та питомої поверхні). Методи дисперсійний аналіз можна умовно розбити на три групи:

1) методи, засновані на **визначенні розмірів окремих частинок дисперсної фази** (з наступною статистичною обробкою вимірювань):

- оптична мікроскопія (частки розміром 10^{-3} – 10^{-6} м);
- електронна мікроскопія (частки розміром 10^{-6} – 10^{-9} м);
- ультрамікроскопія (розсіювання світла окремими частинками розміром від 2 нм до 500 нм);
- вимірювання світлового потоку за пропускання суспензії через тонкий канал (розміри частинок від 5 мкм до 500 мкм);
- електричні методи (частки розміром 10^{-5} – 10^{-7} м);

2) методи, що базуються на **механічному розділенні дисперсної системи на окремі класи** (фракції) крупності (дисперсності) частинок із наступним аналізом класів (фракцій):

- ситовий аналіз (частки розміром 5×10^{-5} – 10^{-2} м);
- розділення частинок на фракції у потоці газу чи рідини (частки розміром 10^{-2} – 10^{-4} м);

3) методи, засновані на **вивченні властивостей сукупності частинок** (дисперсної системи в цілому):

- **седиментаційний аналіз** у різних варіаціях (частки розміром від 10^{-7} м і більше: седиментометр Фігуровського дозволяє визначити розміри частинок від 10^{-6} до 5×10^{-4} м, використання центрифуг знижує межу до 10^{-7} м, а ультрацентрифуг – до 10^{-9} – 10^{-7} м);
- **нефелометрія** (частки розміром 10^{-9} – 10^{-6} м);
- **турбідиметрія** (частки розміром 10^{-9} – 10^{-7} м);

- **адсорбційні методики** (визначення розмірів частинок через питому поверхню дисперсної фази) (частки розміром 10^{-8} – 10^{-5} м);
- **порометрія** (для пористих тіл) (пори розміром 10^{-9} – 10^{-6} м);
- **газопроникність** (для пористих тіл) (пори розміром 10^{-9} – 10^{-6} м).

У низці випадків дисперсність порошоків визначають за швидкістю їхнього розчинення, теплофізичним, магнітним та іншим характеристиками системи, пов'язаним із розміром частинок дисперсної фази або величиною міжфазної поверхні.

У всіх згаданих методах дисперсійного аналізу отримують інтегральну характеристику, що дозволяє судити щодо деяких середніх параметрів системи. У деяких випадках вдається визначити також диференціальну (і інтегральну) функції розподілу числа частинок (їхнього об'єму, маси) за розмірами.

13.6 Емульсії, їхня класифікація, властивості та застосування

Емульсіями називають мікрогетерогенні системи, що складаються з двох взаємонерозчинних рідин, розподілених одна в іншій у вигляді крапельок (ультрамикрогетерогенні системи типу Р/Р також відносяться до емульсій, проте з огляду на малий розмір частинок дисперсної фази (10^{-7} м $< d < 10^{-9}$ м) ці системи розглядають разом з іншими високодисперсними системами, тобто золями).

Емульсії зазвичай класифікують за двома ознаками:

1) залежно від **концентрації дисперсної фази** c_d : **розбавлені** ($c_d < 0,1$ об. %), **концентровані** ($0,1$ об. % $< c_d < 74$ об. %) та **висококонцентровані (желатиновані)** (74 об. % $< c_d$). За $c_d < 0,1$ об. % відстань між частинками дисперсної фази набагато більша за їхній розмір та ці системи є вільнодисперсними; концентрація 74 об. % відповідає щільній упаковці жорстких куль однакового розміру, системи з такою і вищою концентрацією частинок дисперсної фази є зв'язанодисперсними структурованими системами і за багатьма властивостями подібні до гелів;

2) виходячи з **полярності дисперсної фази та дисперсійного середовища**: емульсії I роду (прямі) – М/В та емульсії II роду (зворотні) – В/М. Варто відмітити, що будь-яку полярну рідину прийнято позначати буквою «В» (вода), а неполярну – літерою «М» (масло). У прямих емульсіях крапельки неполярної рідини (масла) розподілені у воді, у зворотних – крапельки полярної рідини (води) розподілені у маслі.

Тип емульсії можна визначити експериментально. Для цього до емульсії додають деяку кількість рідини, яка складає одну з фаз. Якщо емульсія легко розбавляється, то додана рідина проникає в безперервну частину системи, яка і буде дисперсійним середовищем. Інакше кажучи, прямі емульсії розбавляються полярною рідиною (водою), зворотні – неполярною (маслом). Визначити тип емульсії можна також за допомогою барвника, розчинного тільки в одній із фаз. Якщо барвник розчиняється у дисперсійному середовищі, то вся система забарвлюється в колір цього барвника, якщо у дисперсійній фазі – то забарвлюються дрібні краплі, що можна побачити за допомогою мікроскопа. До використовуваних на практиці водорозчинних барвників відносяться оранжевий та бриліантовий синій, до маслорозчинних (жиророзчинних) – фуксин і судан III. Крім того, електропровідність прямих емульсій зазвичай значно вища, ніж зворотних.

Значна частина емульсій відноситься до середньо- та грубодисперсних систем, розміри частинок дисперсної фази яких перевищують 1 мкм. Майонез, наприклад, є концентрованою прямою емульсією ($c_d = 40\text{--}70$ об. %) у воді з розміром жирових кульок від 1 мкм до 10 мкм.

На сьогодні все більшого значення набувають **мікроемульсії**; дисперсна фаза таких емульсій складається з набряклих міцел колоїдних ПАВ (з цієї причини мікроемульсії також називають **міцелярними емульсіями**). Розмір міцел у таких емульсіях коливається в межах 10–100 нм, що відповідає високодисперсним системам. Мікроемульсії зазвичай термодинамічно стійкі і їхня концентрація може досягати 50 об. %, що відповідає концентрованим емульсіям.

Основними характеристиками, що визначають властивості емульсій, є **дисперсність** емульсії, її **стійкість у часі**, і **концентрація частинок дисперсної фази**.

Дисперсність емульсії визначається розмірами частинок дисперсної фази; якщо емульсія полідисперсна, то для її характеристики необхідно вказати розподіл частинок за розмірами (найчастіше у вигляді гістограми). **Стійкість** емульсій у часі зазвичай характеризують, вказуючи швидкість розшарування емульсії, а також час життя окремих крапель у контакті з іншими. Швидкість розшарування емульсії визначають, вимірюючи висоту (об'єм) фази, що відшарувалася через певні проміжки часу після отримання емульсії. Час життя окремих крапель визначають шляхом мікроскопічних спостережень за краплею, поміщеною на міжфазну межу. Наприклад, краплю масла підводять до межі

розділу М/В з боку води та вимірюють проміжок часу, через який вона зіллється з фазою масла.

Розведені емульсії зазвичай тонкодисперсні і за властивостями близькі до ліофобних золей. Для них характерні броунівський рух, дифузія, світлорозсіювання і т. д., і вони є седиментаційно стійкими. Агрегативна стійкість таких емульсій, як і ліофобних золів, визначається наявністю дифузних електричних шарів, а коагуляція під дією електролітів підпорядковується правилу Шульце – Гарді. Прикладами розведених емульсій є конденсат відпрацьованої пари у паровій машині (дисперсною фазою є дрібні крапельки машинного масла), а також сира нафта, у якій крапельки води утворюють зворотну емульсію.

Висококонцентровані емульсії за своїми властивостями близькі до структурованих колоїдних систем – гелів. Концентрація крапель наближається до 100 %, дисперсійне середовище набуває вигляду дуже тонких прошарків рідини – емульсійних плівок. Такі емульсії за структурою аналогічні рідким пінам, а їхні властивості визначаються переважно властивостями емульсійних плівок, стабілізованих емульгаторами.

Краплі в концентрованих емульсіях зазвичай достатньо великі та помітні в оптичний мікроскоп. Ці емульсії седиментаційно нестійкі; краплі дисперсної фази внаслідок високої концентрації знаходяться в постійному контакті і легко коалесцюють. Стійкість концентрованих емульсій повністю залежить від наявності, природи та концентрації емульгатора.

Агрегативна стійкість емульсій є їхньою здатністю протистояти коалесценції, тобто зберігати постійними у часі розміри частинок крапель дисперсної фази. До основних факторів стійкості емульсій відносяться електростатичний, адсорбційно-сольватний та структурно-механічний.

Утворення навколо крапель емульсії ПЕШ спричиняє виникнення завдяки **електростатичному фактору стійкості** потенційного бар'єра, що перешкоджає зближенню частинок до відстаней, де може початися коалесценція крапель. Цей фактор є суттєвим для емульсій, стабілізованих іоногенними колоїдними ПАР та поліелектролітами.

Емульгатори, адсорбуючись на поверхні крапель, зменшують поверхневий натяг на міжфазній межі «крапля – дисперсійне середовище» шляхом **адсорбційно-сольватного фактора** і роблять систему стійкішою. Якщо у ролі емульгаторів виступають колоїдні ПАР, то утворена оболонка є структурованою.

Шар молекул емульгатора, що утворюється на поверхні крапель, має підвищену в'язкість і пружність та перешкоджає злиттю крапель завдяки **структурно-механічному фактору**. Цей фактор відіграє вирішальну роль, якщо емульгатором є ВМС або неіоногена колоїдна ПАР.

Емульсії знаходять різноманітне застосування в різних областях промисловості, зокрема у виробництві продуктів харчування. До емульсій відносяться молоко, вершки, вершкове масло, сметана, маргарин (тобто жиромісні продукти харчування).

До складу **молока** (емульсія типу М/В) входять рідкі та іноді тверді жири, що є дисперсною фазою, а дисперсійним середовищем є вода, у якій розчинені білки, солі та цукор. **Вершки** порівняно з молоком є більш концентрованими емульсіями. **Маргарин** – це висококонцентрована емульсія типу В/М, у якій як дисперсійна фаза виступає вода, а дисперсійним середовищем слугує очищений від домішок харчовий жир (гідрогенізовані та частково затверділі жири гліцерину та ненасичених кислот). Крім того, компонентами маргарину виступають вітаміни, барвники та інші речовини. **Вершкове масло** є висококонцентрованою структурованою системою і є прикладом множинної емульсії. Це одночасно і пряма емульсія М/В (причому більшою мірою), і зворотна В/М, але в меншій мірі. Унікальні смакові характеристики вершкового масла, що відрізняють його від маргаринів найвищої якості, обумовлені саме його особливою мікроструктурою. **Майонез** є концентрованою емульсією рослинної (оливкової, соняшникової та ін.) олії у воді (пряма емульсія), у якій додатково містяться оцет, цукор, спеції, гірчиця, а також яєчний жовток.

Емульсії відіграють значну роль у життєдіяльності організму людини. До складу крові входить емульсія, дисперсною фазою якої є еритроцити (дисперсійне середовище – вода), а як емульгатори виступають різні білки. Жири є необхідною складовою раціону людини, однак вони нерозчинні у воді і можуть бути засвоєні людиною тільки в емульгованому стані. Молоко та інші молочні продукти є емульсіями і додаткового емульгування не вимагають (додавання в товарне молоко емульгаторів має на меті подовження термінів зберігання молока без його відстоювання). Рослинна олія та тваринні жири емульсій у водному середовищі самочинно не утворюють і для засвоєння організмом повинні бути переведені в емульгований стан. Це здійснюється спочатку в шлунку, а потім у дванадцятипалій кишці. Як емульгатор виступає жовч, до складу якої входять жовчні кислоти – монокарбонові оксикислоти (клас стероїдів). За відносно високих значень рН (8,0–8,5) утворюються солі жовчних кислот, що виступають як емульгатори і знижують поверхневий натяг

на границі розділу фаз «вода – рослинна олія» («вода – тваринний жир») у сотні разів, до значень нижче критичного, у результаті чого система з ліофобної перетворюється на ліофільну. Таким чином, у шлунку відбувається попереднє диспергування жиру, а утворення стійкої емульсії завершується в кишківнику. Диспергуванню жиру та утворенню емульсії сприяють перистальтичні скорочення кишківника.

Емульсіями є багато лікарських препаратів, причому для перорального введення ліків їх зазвичай готують у вигляді прямих (М/В), а за введення препаратів через шкіру – у вигляді зворотних (В/М) емульсій. Значна частина косметичних препаратів (креми, мазі і т. д.) становлять зворотні емульсії.

Емульгування в промисловості спостерігається під час зневоднення сирової нафти, виробництва нафтопродуктів та очищення нафтових ємностей, одержання асфальтових сумішей та переробки натурального каучуку, виробництва кінофотоматеріалів, отримання консистентних мастил і мастильно-охолоджувальних рідин (далі – МОР), а також у низці інших процесів.

Для склеювання та проклеювання паперу, імпрегнування тканин, приготування шкірозамінників (штучної шкіри) використовують синтетичні лаки, що є емульсіями синтетичного каучуку та смоли. Для фарбування часто використовують емульсійні (водно-емульсійні, водно-дисперсійні) фарби, які, на відміну від олійних та інших, нетоксичні, пожежо- та вибухобезпечні.

У промислових умовах іноді доводиться вести боротьбу з емульсіями. Наприклад, це необхідно для зневоднення сирової нафти (руйнування зворотної емульсії В/М), у паперовій та шкіряній промисловості для запобігання осадженню крапель дисперсної фази на волокні тощо.

13.7 Способи отримання та руйнування емульсій

Отримують емульсії конденсаційними (конденсація з парів або заміна розчинника) або диспергаційними методами (механічне диспергування – переривчасте струшування, використання змішувачів (блендерів) чи гомогенізаторів; емульгування ультразвуком або електричними методами).

Емульсію можна отримати, використовуючи монодисперсний аерозоль, отриманий конденсацією. Для цього в злегка пересичену пару вводять дрібні ($d \approx 10^{-8}$ м) частинки і дозволяють центрам краплеутворення рости протягом певного часу. Як наслідок утворюється практично монодисперсний туман, пропусканням якого через дисперсійне середовище отримують емульсію.

У методі «заміни розчинника» речовину, яка буде в емульсії дисперсною фазою, розчиняють у «хорошому» розчиннику з утворенням істинного розчину. Якщо потім у одержаний розчин ввести інший розчинник («поганий», у якому речовина дисперсної фази розчиняється дуже погано), то розчинена речовина буде об'єднуватися в краплі, утворюючи емульсію. Якщо до істинного розчину бензолу в етанолі додати воду, то утворюється пряма емульсія, дисперсною фазою якої є краплі бензолу (точніше, насичений розчин етанолу у бензолі), а дисперсійним середовищем – розчин етанолу у воді. Процес фіксується візуально, оскільки краплі бензолу, на відміну від води, розсіюють і відбивають світло, що проявляється в опалесценції утвореної емульсії.

Диспергаційні методи, залежно від виду роботи, що здійснюється над грубодисперсною системою, поділяють на три групи. Робота, що витрачається під час **механічного диспергування**, зводиться до струшування, змішування, гомогенізацію, витискання суцільних рідин, одна з яких містить емульгатор.

Метод **переривчастого струшування** дає можливість отримати емульсії з розмірами крапель 50–100 мкм, а застосування змішувачів та гомогенізаторів дозволяє знизити розмір крапель до 0,2 мкм. Гомогенізатор є пристроєм, у якому диспергування рідини досягається пропусканням її через малі отвори під високим тиском; гомогенізоване молоко має розмір крапель 0,2 мкм і не відстоюється.

Емульгування ультразвуком ($\nu = 1,5 \times 10^3 - 10^9$ Гц; для емульгування необхідний ультразвук великої потужності, причому найбільш ефективною є область частот 20–50 кГц) дуже перспективне, хоча в промисловості поки широко не застосовується.

До **електричних методів емульгування** відноситься спосіб електричного «дроблення», який полягає в такому. Дисперговану рідину поміщають у ємність, яка закінчується капілярною лішкою, сполученою з позитивним полюсом джерела високої напруги. Ємність вставляють у велику круглодонну колбу, заповнену рідиною, яка буде слугувати дисперсійним середовищем в одержуваній емульсії. На дні колби розміщують заземлений металевий електрод. Дрібні краплі, що утворюються під час витікання з капіляра, потрапляючи в рідину, що знаходиться в колбі, утворюють емульсію. Змінюючи величину прикладеної напруги та регулюючи зазор між капіляром і рідиною, можна отримувати емульсії з певним розміром частинок дисперсної фази (зазвичай в інтервалі 1–10 мкм). Додаванням у систему емульгатора таким способом можна одержувати стійкі емульсії типів М/В і В/М з концентрацією дисперсної фази до 30 об. %. Переваги електричних методів полягають у

високій монодисперсності утвореної емульсії, витрата емульгатора за отримання як прямих, так і зворотних емульсій значно нижча, ніж за використання інших методів. Основним недоліком електричних методів є те, що з їхньою допомогою не можна емульгувати високов'язкі рідини.

Самочинне емульгування (диспергування) спостерігається, коли міжфазний поверхневий натяг знижується до значень менше критичного (зазвичай $\sigma_{кр.} \approx 0,1$ мДж/м²), що можливе або додаванням у систему дуже сильного понижувача поверхневого натягу (к-ПАР, наприклад, самочинне диспергування рідких жирів у кишечнику під дією таурохолату) або за температур, близьких до критичної температури взаємного розчинення рідин (**критичні емульсії**). Емульсії, які утворюються у результаті самочинного диспергування, є ліофільними дисперсними системами, вони термодинамічно стійкі, оскільки надлишок вільної поверхневої енергії, що виникає за утворення крапель, компенсується завдяки ентропійному фактору – прагнення речовини до рівномірного розподілу у всьому об'ємі дисперсної системи.

Умова самочинного диспергування (**критерій Ребіндера – Щукіна**) виглядає так:

$$\sigma d^2 < b k T, \quad (13.5)$$

де σ – міжфазний поверхневий натяг;

d – розмір утворених частинок дисперсної фази;

b – коефіцієнт, який враховує форму частинок і зміну ентропії системи шляхом диспергування ($b = 15-30$);

k – постійна Больцмана;

T – температура.

Для самочинного утворення емульсій із розміром крапель порядку 10^{-8} м міжфазний поверхневий натяг має бути знижений до значень, менших за $0,1$ мДж/м² (за кімнатної температури). Зменшення міжфазного поверхневого натягу може статися внаслідок адсорбції на міжфазній поверхні ПАР. Саме завдяки ПАР, що є компонентами жовчі (система «таурохолат (жовчна сіль) – моногліцеридолеїнова кислота» за $6,0 < \text{pH} < 8,5$ дійсно має дуже низьке значення поверхневого натягу ($\sigma < 10^{-4}$ Дж/м²), за якого може відбуватися самочинне емульгування), відбувається самочинне диспергування жирів у кишковому тракті тварин і людини (порушення діяльності жовчного міхура, яке призводить до зниження кількості виділеної з нього у процесі харчування жовчі, обмежує здатність організму засвоювати (перетравлювати) жири).

Звичайні емульсії є ліофобними дисперсними системами. Вони термодинамічно нестійкі і щоб надати їм хоча б відносної стійкості, використовують спеціальні речовини, які називають **емульгаторами**. Практично всі емульсії отримують лише у присутності емульгаторів, які додають до системи на початкових стадіях процесу емульгування. Як емульгатори (стабілізатори) можуть виступати неорганічні електроліти та колоїдні ПАР, ВМС, а також порошки.

Електроліти можуть використовуватися як стабілізатори емульсій завдяки тому, що внаслідок їхньої адсорбції на міжфазній поверхні (В/М або М/В) утворюється ПЕШ, що призводить до зменшення міжфазного поверхневого натягу і збільшення стійкості системи завдяки електростатичному фактору. Наприклад, додавання невеликої кількості тіоціанату калію KNCS до суміші «вода – олія» дозволяє отримати розбавлену пряму емульсію з невеликим часом життя. Відносна стійкість емульсії обумовлена виникненням ПЕШ на водному боці міжфазної поверхні завдяки вибіркової адсорбції аніонів SCN^- , а малий час життя – низькою густиною поверхневого заряду. Цей тип стабілізації достатньо слабкий для отримання емульсій потрібної концентрації з достатнім часом життя.

Дія колоїдних ПАР заснована на адсорбційно-сольватному факторі стійкості дисперсних систем: за адсорбції ПАР на міжфазній поверхні знижується міжфазний поверхневий натяг, що спричиняє підвищення стійкості системи та зменшує її схильність до коагуляції (коалесценції). Стабілізувальна дія ПАР визначається **правилом Банкрофту**, згідно з яким за емульгування системи дисперсійним середовищем стає та з рідин, у якій молекули ПАР краще розчинні. Орієнтування ПАР в емульсіях підкоряється **правилу зрівнювання полярностей Ребіндера**: полярні групи ПАР обернені до полярної фази (води), а неполярні радикали – до неполярної (олії).

Ефективність емульгатора тим вища, чим більша спорідненість полярної та неполярної частин його молекул до відповідних фаз емульсії. Наприклад, ефективними емульгаторами прямих емульсій є натрієві солі жирних органічних кислот (мила), що містять 8–10 атомів вуглецю, а також алкілсульфати, алкілсульфонати і т. д. У ряді жирних кислот гарними емульгаторами є лауринова ($C_{11}H_{20}COOH$) та миристидинова ($C_{13}H_{27}COOH$) кислоти, що дають, згідно з правилом Траубе, найбільше зниження поверхневого натягу порівняно з попередніми членами гомологічного ряду.

У кулінарії як емульгатори використовують природні продукти, що містять ПАР: мелений перець, гірчиця, ячні жовтки та ін. У харчовій

промисловості для цих цілей зазвичай застосовуються синтетичні ПАР: олеати, пропанол, моногліцериди жирних кислот, цукрогліцериди та ін.

Кількісно ефективність емульгатора характеризують за допомогою **гідрофільно-ліпофільного балансу (далі – ГЛБ)**, який визначається співвідношенням між гідрофільною та гідрофобною частинами молекули ПАР і може бути розрахований за формулою:

$$\text{ГЛБ} = \sum_{\text{гідро}} \text{ГЛБ}_г + \sum_{\text{ліпо}} \text{ГЛБ}_л, \quad (13.6)$$

де ГЛБ_г, ГЛБ_л – гідрофільні та ліпофільні показники відповідно гідрофільних та ліпофільних груп у молекулі стабілізатора (емульгатора).

Згідно з Гріффіном, значення гідрофільних показників складають 21,1 та 19,1 для гідрофільних (ліпофобних) груп –COOK та –COONa, 2,4 – для групи –COOH, 1,9 – для гідроксильної групи –OH та 1,3 – для кетонної групи =O. Для ліпофільних (гідрофобних) груп =CH–, –CH₂– та –CH₃ значення ліпофільних показників однакові та становлять 0,475. Підрахувавши кількість гідро- та ліпофільних груп у молекулі емульгатора, визначають його ГЛБ-показник, залежно від величини якого емульгатор може відігравати різну роль.

Зокрема, зворотні емульсії (В/М) стабілізують емульгатори, ГЛБ яких змінюється від 3 до 6; за значень ГЛБ на рівні 8–13 емульгатор стабілізує прямі емульсії (М/В). Речовини, ГЛБ яких становить 7–9, є хорошими змочувачами. ПАР з ГЛБ 13–15 мають гарну мийну дію і використовуються як компоненти синтетичних мийних засобів.

Іншою кількісною характеристикою емульгаторів є їхнє **гідрофільно-олеофільне співвідношення (далі – ГОС)**, яке за Кругляковим визначають як:

$$\text{ГОС} = \frac{W_{\text{М/В}}}{W_{\text{В/М}}}, \quad (13.7)$$

де $W_{\text{М/В}}$, $W_{\text{В/М}}$ – робота перенесення полярної частини молекули ПАР з масла у воду та неполярної частини молекули ПАР з води у масло відповідно.

Роботи перенесення ($W_{\text{М/В}}$, $W_{\text{В/М}}$) близькі за величиною до робіт адсорбції ПАР з неполярної ($W_{\text{М}}$) та полярної фаз ($W_{\text{В}}$), тому значення ГОС можна також знайти за формулою:

$$\text{ГОС} = 1 + \frac{RT \ln K_{\text{В/М}}}{W_{\text{В}}}, \quad (13.8)$$

де R – універсальна постійна газова;

T – абсолютна температура;

$K_{\text{В/М}}$ – коефіцієнт розподілу ПАР між полярною (В) та неполярною (М) рідинами.

Якщо значення ГОС ПАР невеликі ($\text{ГОС} < 0,65$), то такі ПАР можуть виступати як стабілізатори (емульгатори) в отриманні зворотних (В/М), а якщо великі ($\text{ГОС} > 0,95$), то – прямих (М/В) емульсій. За середніх значень ГОС ($0,65 < \text{ГОС} < 0,95$) ПАР, залежно від умов (співвідношення кількостей полярної та неполярної рідини у системі, температури і т. д.), можуть стабілізувати як прямі, так і зворотні емульсії.

Заміна емульгатора може спричинити обертання емульсії (обернення фаз емульсій може відбуватися також шляхом зміни концентрації компонентів (наприклад, додавання неполярної рідини (М) до прямої емульсії (М/В) може привести до її переходу у зворотну емульсію (В/М), зміни температури, механічного впливу, а також внаслідок зміни динаміки емульгування. Іноді за таких впливів на систему утворюються емульсії змішаного типу або множинні емульсії (наприклад, вершкове масло). Якщо до прямої емульсії (М/В), дисперсною фазою якої є оливкова олія, а стабілізатором – натрієве мило, додавати розчин кальцій хлориду, то емульгатор (мило) переходить у кальцієву форму та емульсія обертається, тобто масло стає дисперсійним середовищем. Пояснюється це тим, що кальцієве мило у маслі розчиняється краще, ніж у воді.

Стабілізація зворотних емульсій за допомогою ПАР обумовлюється не тільки здатністю ПАР знижувати міжфазний поверхній натяг. Колоїдні ПАР можуть утворювати на поверхні крапель емульсії плівки, що характеризуються значною в'язкістю і механічною міцністю (**структурно-механічний фактор**), а також високою ентропією, обумовленою участю радикалів у тепловому русі (**ентропійний фактор**). Ці фактори найбільш значні, якщо для стабілізації використовують поліелектролітні ПАР або ВМС. Структурно-механічний фактор – утворення структурованої та гранично сольватованої дисперсійним середовищем адсорбційної плівки – має величезне значення під час стабілізації концентрованих і особливо висококонцентрованих емульсій. Тонкі структуровані прошарки між краплями дисперсної фази у висококонцентрованих емульсіях надають цим системам яскраво виражених твердоподібних властивостей (вершкове масло, плавлені сири і т. д.).

ВМС, що додаються до емульсій, стабілізують їх переважно завдяки структурно-механічному фактору стійкості: молекули ВМС, адсорбуючись на міжфазній поверхні, утворюють навколо часток дисперсної фази щільні шари (як би «капсулюють» частинки дисперсної фази). У цьому випадку міжфазний натяг зменшується слабо, проте швидкість коалесценції уповільнюється настільки, що час життя емульсій (час, що минає до їхнього розшарування або до злиття окремих крапель) подовжується настільки, що на практиці емульсії вважатимуться повністю стійкими до агрегації (коалесценції).

У харчовій промисловості значно поширилися білки молочної сироватки, соєвий білковий ізолят, казеїнат натрію, білки плазми крові, бичачий сироватковий альбумін, а також відходи переробки харчової сировини, з яких одержують білки, що застосовуються як емульгатори.

Порошки можуть стабілізувати емульсії, розташовуючись на поверхні розділу двох рідких фаз. Для стабілізації емульсій, очевидно, можна використовувати порошки з частинками дуже малих розмірів (набагато менше розмірів крапель емульсії); частинки порошку повинні вибірково змочуватися полярною (В) і неполярною (М) рідинами. Якщо ступінь змочування частинок порошку дисперсійним середовищем та дисперсною фазою (полярною (В) та неполярною (М) рідинами) розрізняються дуже сильно, то практично весь порошок буде перебувати в об'ємі тієї фази, яка його добре змочує; стабілізація емульсії буде відсутньою. Порошки з гідрофільною поверхнею (глина, кремнезем і т. д.) стабілізують прямі емульсії (М/В), а порошки з гідрофобною поверхнею (сажа, гідрофобізований аеросил та ін.) здатні підвищувати стійкість зворотних емульсій (В/М). На поверхні крапель емульсії частинки порошку-стабілізатора розташовуються так, що більша частина поверхні твердих частинок виявляється у дисперсійному середовищі (рис. 13.4). Для забезпечення стабільності емульсії необхідно, щоб частинки порошку повністю покривали поверхню крапель.

Емульгувальну здатність порошків характеризують за допомогою ГОС, яке розраховують за формулою:

$$\text{ГОС} = \left(\frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \right)^2, \quad (13.9)$$

де Θ – кут вибіркового змочування, що визначається за положенням меж контакту трьох фаз «М – В – порошок».

Якщо порошок краще змочується полярною рідиною (В), ніж неполярною (М), то $\Theta < 90^\circ$, ГОС > 1 , і такий порошок здатен стабілізувати (емульгувати) прямі (М/В) емульсії. Якщо ж частинки порошку краще змочуються неполярною, ніж полярною рідиною ($\Theta > 90^\circ$, ГОС < 1), то такий порошок стабілізує зворотні (В/М) емульсії. У вузькій області ГОС ≈ 1 ($\Theta \approx 90^\circ$ – ситуація нейтрального змочування) порошки здатні стабілізувати як прямі, і зворотні емульсії.

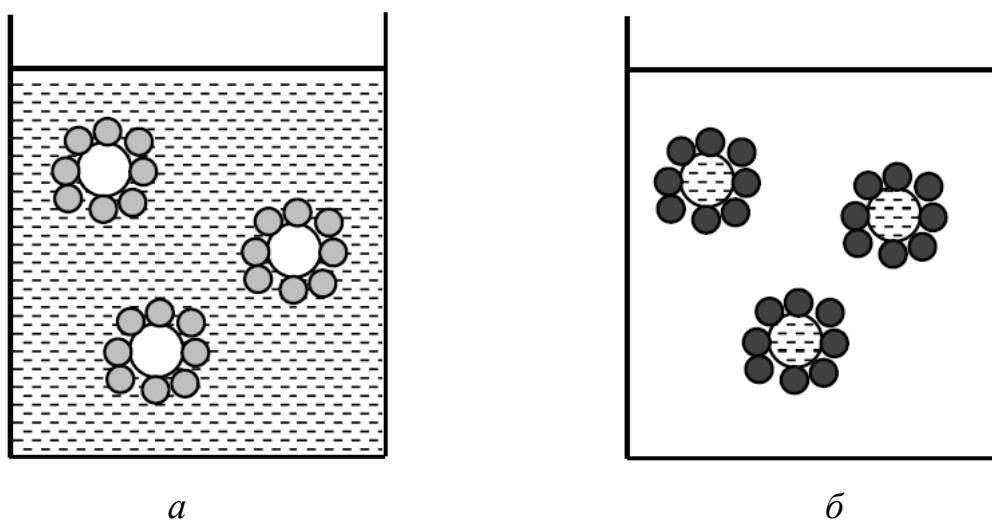


Рисунок 13.4 – Стабілізація прямої емульсії (М/В) каоліном (а) та зворотної (В/М) – сажею (б)

Стабілізації мікрогетерогенних емульсій сприяє самочинне утворення мікроемульсії навколо частинок. Мікроемульсії виникають внаслідок турбулентності у приповерхневих шарах частинок основної емульсії. За цього шари, що складаються з крапель мікроемульсій, виступають як структурно-механічний бар'єр, який уповільнює коалесценцію крапель основної емульсії.

Проблема деемульгування не менш важлива, ніж проблема одержання емульсій. Деемульгування лежить в основі багатьох технологічних процесів, наприклад, виробництва олії та вершків з молока, каучуків з латексів і т. д. На деемульгуванні засноване зневоднення сирової нафти, вміст води в якій необхідно знизити з 10–60 до 1 %, очищення стічних вод та багато інших важливих процесів. Руйнування емульсій мож бути досягнуте двома шляхами: **седиментацією** та **коалесценцією**. За руйнування емульсій спостерігаються дві стадії: флокуляція та власне коалесценція. На першій стадії краплі дисперсної фази утворюють агрегати, що легко розпадаються за слабого перемішування; на другий – дрібні краплі в агрегаті зливаються в одну велику краплю.

Розділення фаз за коалесценції видно неозброєним оком. У промислових масштабах емульсії руйнують **осадженням** під дією сил тяжіння або відцентрових сил, а також **хімічними, термічними та електричними** методами.

Грубі емульсії (наприклад, нафтові) розділяють на звичайні у відстійниках (тривалість відстоювання ~1 год). Більш ефективно осадження проводять у центрифугах, у яких більш важка рідина виштовхується до периферії, а легша збирається поблизу центра (тривалість операції становить декілька хвилин).

У хімічних методах деемульгування застосовують **деемульгатори** – речовини, що нейтралізують дію захисного шару, наприклад CS_2 та CCl_4 , які розчиняють захисні плівки.

Стабілізовані емульгаторами прямі емульсії можна зруйнувати за допомогою електролітів із полівалентними іонами, які не тільки стискають ПЕШ, а й переводять емульгатор в малорозчинну у воді фазу. Як деемульгатори можна використовувати речовини, що мають більшу поверхневу активність, ніж емульгатор, але не утворюють міцних плівок. Наприклад, спирти (аміловий, гексиловий та ін.) витісняють емульгатори, розчиняють їхні плівки та сприяють коалесценції.

Деякі емульсії можна розділити на компоненти шляхом **нагрівання** до високої температури з наступним відстоюванням. Ймовірно, нагрівання прискорює хімічні реакції, які можуть протікати в емульсіях, змінює природу поверхневого шару та зменшує в'язкість дисперсної фази та дисперсного середовища. У процесі **заморожування** в емульсіях зароджуються і ростуть кристали льоду, які розривають оболонки, що запобігають коалесценції. Протистоять заморожуванню лише емульсії, у яких краплі оточені жорсткою оболонкою, наприклад молочні вершки.

Електричні методи руйнування застосовують, коли краплі дисперсної фази заряджені або коли вони електронейтральні, але набувають дипольного моменту, що індукується у постійному чи змінному електричному полі. В останньому випадку відбувається коалесценція диполів. Деемульгування електричними методами проводять у спеціальних апаратах.

13.8 Рідкі піни

Піни є грубодисперсними висококонцентрованими системами, у яких дисперсною фазою є бульбашки газу, а дисперсійним середовищем – рідина у вигляді тонких плівок. Відповідно до агрегатного стану дисперсної фази і дисперсного середовища піни записують у вигляді дробу Г/Р. Термін

«грубодисперсні» в пінах позначає, що бульбашки газу в них можуть мати макророзміри аж до 10 см. Термін «висококонтровані» означає, що об'ємна концентрація бульбашок газу c_d має бути понад 74 об. %. Бульбашки газу (комірки піни) у монодисперсних пінах мають форму пентагонального додекаедру (рис. 13.5).

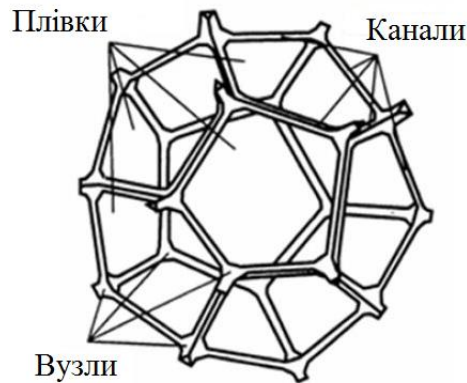


Рисунок 13.5 – Будова комірки піни Плато

Бульбашки газу розділені тонкими прошарками рідкого дисперсійного середовища. У зоні дотику трьох плівок, які належать трьом бульбашкам, утворюється **канал Плато** (на ім'я бельгійського вченого Ж. Плато, який вивчав стійкість дисперсних систем). У площині рисунка (рис. 13.6) канал має форму зазору між трьома дотичними циліндрами – бульбашками газу.

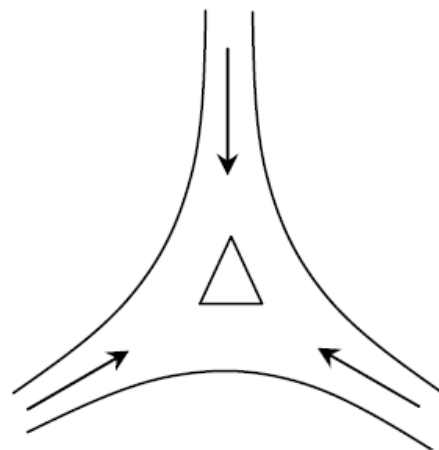


Рисунок 13.6 – Будова комірки піни

Оскільки натяг плівок $\gamma = 2\sigma$ (σ – поверхневий натяг рідини – дисперсного середовища) однаковий, то сили їхнього натягу в одній площині врівноважуються тільки за однакових кутів (120°) між плівками (**перше**

правило Плато). У кожній вершині багатогранника (комірки) сходяться чотири канали, утворюючи кут, що дорівнює $109^{\circ}28'$ (**друге правило Плато**). Місце перетину каналів називається **вузлом**. Канали пронизують структуру піни, становлячи цільну систему; у результаті утворюється просторова конструкція, яка нагадує бджолині соти. Така піна характеризується мінімальною поверхневою енергією, тому вона найстійкіша.

У полідисперсних пінах (бульбашки газу мають різні розміри) форма правильного пентагонального додекаедра порушена, що призводить до зниження стійкості плівки.

Варто зазначити, що якби концентрація дисперсної фази була менше 74 об. %, то бульбашки газу мали б сферичну форму, товщина прошарків була б порівняна з товщиною бульбашок, а сама система становила б не рідку піну, а газову емульсію. Прикладами газових емульсій є газувана вода, шампанське в келиху і т. д. На відміну від пін, газові емульсії є безструктурованими вільнодисперсними системами. Хоча бульбашки газу в пінах можуть мати макророзміри, піна вважається мікрогетерогенною системою. Це пов'язане з тим, що дисперсне середовище, хоч і є безперервним, становить тонкі плівки, що мають мікророзміри. На підставі цього П. А. Ребіндер визначив піни як пластинчасто-дисперговану рідину у газі.

Класифікують піни за такою важливою характеристикою, як **кратність піни**, яку визначають як:

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{р}}} = \frac{V_{\text{г}} + V_{\text{р}}}{V_{\text{р}}}, \quad (13.10)$$

де $V_{\text{п}}$ – об'єм піни;

$V_{\text{р}}$ – об'єм рідини, використаної для отримання піни;

$V_{\text{г}}$ – об'єм газової фази в піні.

За ГОС кратність пін визначають у такий спосіб. У градуйований циліндр ємністю 1 000 мл наливають 98 мл води та 2 мл піноутворювача, закривають пробкою і струшують протягом 30 с (тримаючи циліндр у горизонтальному положенні і струшуючи його вздовж осі). Після цього циліндр ставлять на стіл, виймають пробку та вимірюють об'єм піни.

Якщо кратність пін $\beta \leq 10$, то піни називають **рідкими (вологими або низькоразовими)**; якщо $\beta = 10-1\ 000$, то **сухими** (іноді піни з кратністю $\beta = 10-100$ відносять до **напівсухих**, а сухими вважають піни, для яких $\beta > 100$). У будівництві та виробництві будівельних матеріалів використовують піни з

кратністю 5–10, у пральних порошках – з кратністю 10–20. Для пожежогасіння застосовують піни з кратністю 70–90. Відомі піни із кратністю 1 000.

Утворення стійкої піни в чистій рідині неможливе, тому для отримання пін використовують спеціальні речовини – **стабілізатори**, які часто називають **піноутворювачами**.

Утворення піни можна простежити на прикладі поведінки декількох бульбашок газу, які спливають у воді, яка містить піноутворювач (далі – ПАР). Коли у такому розчині з'являються бульбашки газу, на їхній поверхні починають адсорбуватись молекули ПАР, утворюючи своєрідну захисну «шубу» (моношар молекул). Спливаючи, бульбашка досягає поверхні рідини та розтягує її, утворюючи напівсферичний купол. Молекули ПАР з розчину спрямовуються до зростаючої поверхні і адсорбуються на ній, запобігаючи розриву плівки рідини; бульбашка виявляється оточеною оболонкою вже з двох шарів піноутворювача, між якими знаходиться плівка рідини.

Адсорбційні шари ПАР суттєво подовжують час життя плівок. Зростання кількості бульбашок на поверхні веде до їхнього зближення, форма бульбашок поступово змінюється зі сферичної на поліедричну, а товщина перегородок зменшується, унаслідок чого виникають тонкі рідкі плівки. На поверхні рідини спочатку утворюється моношар газових бульбашок, потім формуються другий та наступні шари, і в результаті з'являється об'ємна піна, на яку поступово перетворюється вся рідина.

Як і будь-яку дисперсну систему, піни отримують двома шляхами: **диспергуванням** (з грубодисперсних систем) і **конденсацією** (з істиних розчинів).

Диспергаційні методи засновані на дробленні газу на бульбашки за його подачі у розчин піноутворювача. У промисловості використовують такі підходи:

1) проходження струменів газу через рідину в аераторах, барботерах, апаратах з «пінним шаром», а також у піногенераторах з сіткою, що зрошується розчином піноутворювача;

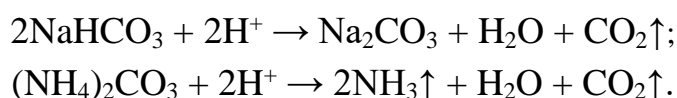
2) дія рухомих пристроїв на рідину або рух рідини на перешкоду (технічні апарати з швидкохідними мішалками; збивання, переливання, струшування розчинів);

3) ежектування (викидання) повітря струменем розчину, який рухається, у піногенераторах.

У конденсаційних методах газова фаза спочатку присутня у вигляді окремих молекул з яких потім утворюються бульбашки. Конденсаційне спінювання можна провести, використовуючи фізичні, хімічні, мікробіологічні та електрохімічні процеси.

Фізичне спінювання здійснюють, знижуючи тиск пари над розчином (спінювання пива під час відкритті пляшки) або підвищуючи температуру розчину (утворення рясної піни під час кип'ятіння молока, що містить велику кількість ПАР).

Причиною хімічного спінювання є протікання у рідині хімічних реакцій, що супроводжуються виділенням газу: взаємодія карбонатів із кислотами, гідроген пероксиду з калій перманганатом, розкладання амоній карбонату. Цей спосіб використовують для приготування прісного тесту, коли як розрихлювачі застосовується питна сода або амонію карбонат:



Ці реакції протікають у кислому середовищі, тому до борошна додають лимонну кислоту або змішують з нею розпушувач, отримуючи так званий пекарський порошок.

За мікробіологічного спінювання використовують процеси, що супроводжуються виділенням газів (зазвичай CO_2). Подібним шляхом отримують дріжджове тісто: під дією дріжджів йде спиртове бродіння гексоз:



Виділений газ розпушує тісто, яке збільшується у об'ємі в декілька разів. У виробництві пива та натурального шампанського вуглекислий газ також утворюється в ході мікробіологічних процесів.

Електрохімічно піну можна отримати, наприклад, під час електролізу води; на катоді виділяється водень, а на аноді – кисень. Цей метод застосовують в електрофлотації. Конденсаційні методи широко використовують у харчовій промисловості, виробництві пінопластів, у побутових вогнегасниках, а також у виробництві пінобетону.

Основними характеристиками пін є їхня **кратність**, **дисперсність** та **стійкість у часі**. Для оцінки дисперсності піни використовують середній радіус бульбашки (радіус сфери, еквівалентної за об'ємом бульбашці поліедричної піни), максимальну відстань між протилежними «стінками» бульбашки (умовний діаметр) або питома поверхня розділу фаз «рідина – газ». Найбільш повно дисперсність пен характеризують розподілом бульбашок за розмірами, наприклад за радіусом еквівалентної сфери.

Від дисперсності піни залежить швидкість багатьох технологічних процесів у мікробіологічній та хімічній промисловості, ефективність гасіння пожеж, якість спіненої пластмаси, смак морозива та цукерок. З цієї причини визначення дисперсності пін є обов'язковим майже на всіх виробництвах, які їх використовують. Стійкість у часі пін часто оцінюють, визначаючи час, що проходить з моменту їхнього утворення до самочинного руйнування. Іноді для характеристики вказують час зменшення об'єму піни у два рази. Стійкість пін також описують часом життя окремої бульбашки газу на поверхні рідини, з якої вона утворилася, хоча цей показник відносний, оскільки час життя окремої бульбашки газу може істотно відрізнятись від часу його життя у піні.

До найважливіших реологічних властивостей пін відносяться **граничне напруження зсуву та в'язкість**, оскільки течіння пін – частина багатьох процесів за їхнього отримання та застосування (підземне пожежогасіння, отримання спінених полімерних матеріалів та замороженої піни, пиловловлення та ін.).

Граничне напруження зсуву виражають через жорсткість, яка характеризує здатність пін сприймати механічні навантаження, наприклад, тиск вищого стовпа піни без деформації (зміни форми). Жорсткість пін досить велика, хоча вони і характеризуються дуже низькою густиною (так, водна піна з бульбашками діаметром 1 см та плівками товщиною 10 мкм має густину порядку 0,003 г/см³).

Знання в'язкості піни дозволяє визначати умови її перекачування по трубах, розтікання пінної маси по поверхні, а також здатність до вільного витікання з отворів. Значення структурної (ефективної) в'язкості пін залежно від їхньої кратності, дисперсності та напруги зсуву змінюються у широких межах. Наприклад, в'язкість пін з кратністю 100–400 змінюється у межах 0,7–2,0 Па·с за малих напружень зсуву і в межах 0,07–0,2 Па·с – за великих напружень зсуву.

Електропровідною у піні є лише рідка фаза, тому електропровідність піни $\chi_{\text{п}}$ залежить від вмісту рідкої фази та її питомої електропровідності χ :

$$\chi_{\text{п}} = \frac{\chi}{\beta B}, \quad (13.11)$$

де β – кратність піни;

B – коефіцієнт форми, який залежить від кратності піни та розподілу рідини між каналами та плівками у піні.

Зі зростанням кратності піни B монотонно зростає від 1,5 до 3,0.

Ослаблення світлового потоку, що проходить через шар піни, відбувається переважно через розсіяння світла.

Піни володіють тільки відносною стійкістю, яку поділяють на два види:

– **кінетичну (седиментаційну) стійкість** – здатність системи зберігати незмінним у часі розподіл частинок дисперсної фази у об'ємі дисперсного середовища (здатність протистояти силі тяжкості);

– **агрегативну стійкість** – здатність зберігати незмінними розміри (дисперсність) та індивідуальність частинок дисперсної фази.

Реальна піна полідисперсна, тобто складається з бульбашок газу, що мають різні розміри. Чим менший розмір бульбашки, тим більший у ній тиск. Тому в такій піні буде самочинно йти процес дифузії газу з менших бульбашок у великі, що приведе до зміни стабільності піни (її «старіння»). Чим більший ступінь полідисперсності, тим вища швидкість дифузійного руйнування піни. Крім полідисперсності, на цю швидкість впливають:

1) розчинність газу у рідкій плівці;

2) коефіцієнт дифузії газу у цій плівці (для більшості газів, які застосовуються для отримання пін, він становить $\approx 10^{-9}$ м²/с);

3) товщина рідких плівок;

4) поверхневий натяг розчину піноутворювача.

Оскільки дифузія газу в піні протікає достатньо повільно, піни можна вважати відносно агрегатно стійкими.

Порушення седиментаційної стійкості пін пов'язане з процесом самочинного стікання рідини в плівці піни, що призводить до потоншення та подальшого розриву плівки; процес обумовлений дією сил гравітації та капілярного всмоктування.

Для стабілізації пін, крім ПАР, застосовують спеціальні домішки, які можна поділити на п'ять груп:

– речовини, що підвищують в'язкість піноутворювального розчину (**загусники**), до яких відносяться гліцерин, етиленгліколь, метилцелюлоза. Для стабілізації пін необхідні великі кількості загусників: похідні целюлози збільшують в'язкість розчину в десятки разів у кількості 1–2 %, а гліцерин ефективний лише за концентрації 15–20 %;

– речовини, що викликають утворення у плівках рідини колоїдних частинок, що уповільнює зневоднення плівок. Колоїдні стабілізатори більш ефективні, ніж загусники; до них належать желатин, клей, крохмаль, агар-агар. Ці речовини у кількості 0,2–0,3 % від маси ПАР збільшують в'язкість дисперсного середовища більш ніж у 100 разів, а стійкість пін – у 2–8 разів;

– речовини, що полімеризуються в об'ємі піни. Ці стабілізатори найбільш ефективні; до них відносяться синтетичні смоли, наприклад, латекси;

– речовини, що утворюють з піноутворювачем нерозчинні осади. Ці речовини бронюють піни, перешкоджаючи їхньому руйнуванню, вони найбільш дешеві і поширені; прикладами цих стабілізаторів є солі важких металів (Cu, Fe, Ba, рідше Al);

– речовини, що беруть участь у побудові адсорбційного шару на межі розділу фаз «дисперсна фаза – дисперсне середовище». Їхніми головними представниками є жирні спирти, зазвичай тетрадециловий спирт. Введення 0,05 % цього спирту у розчини піноутворювачів сильно знижує поверхневий натяг, що приводить до підвищення стійкості піни.

Тонкоподрібнені тверді речовини (тальк, азбест, кварц, сажа) за рівномірного розподілу на поверхні бульбашок піни зміцнюють плівки та продовжують пін, які в цьому випадку називають **мінералізованими** чи **трифазними**.

Поряд зі стабілізацією, важливою проблемою є руйнування пін, які необхідно знищувати у виробництві антибіотиків та інших лікарських препаратів, паперу, цукру, дріжджів, пива, томатного соку, очищенні стічних вод, обробці пряжі та тканин тощо.

Можливі два шляхи боротьби з піною: **попередження піноутворення і руйнування утвореної піни**. Для попередження піноутворення найчастіше застосовують хімічні способи, тобто використовують речовини, що перешкоджають утворенню пін. Наприклад, для попередження спінювання мастил, оліф, мас для виробництва паперу застосовують спирти (ізоаміловий, октиловий, цетиловий, гліцерин), а також деякі кремнійорганічні сполуки. Іншим способом є видалення з технологічних розчинів, що містять ПАР, стабілізаторів пін. Зокрема, у процесі отримання дріжджів розчин на основі патоки обробляють бентонітовими глинами, які видаляють з рідини колоїди, які є ефективними стабілізаторами піни. Введення у патоку 2 % бентоніту знижує стійкість піни у 6 разів, а її об'єм – у 40 разів.

Способи руйнування пін можна розділити на **хімічні** (за допомогою піногасників) та **нехімічні**. Для піногасників характерна специфічність дії: речовини, що викликають гашення піни у одному середовищі, виявляються малоефективними в іншій.

Як **піногасники** використовують природні жири і масла, органічні кислоти, кремнійорганічні сполуки, силіконові олії, спирти, ефіри, неорганічні сполуки. У виробництві цукру та харчового спирту застосовують соняшникову,

оливкову та касторову олії, у виробництві дріжджів – вазелінову олію, під час проведення ферментації – свинячий жир.

Піногасіння за обробки стічних вод, розчинів мийних засобів, бурових розчинів здійснюють за допомогою спиртів, стеаринової кислоти, фосфорорганічних сполук (зокрема, трибутилфосфату), вапна. Широко поширені набули піногасники з сімейства кремнійорганічних високомолекулярних сполук – вони стійкі, хімічно інертні, дешеві та ефективні за високих температур.

Нехімічні способи руйнування пін поділяють за механізмом на **фізичні**, серед яких розрізняють **термічні** (руйнування нагріванням), **акустичні** (вплив ультразвуком) та **електричні** (гасіння пін дією електричного поля). Під час нагрівання відбувається випаровування рідини із плівки піни, що забезпечує її руйнування. Ця методика застосовується для піногашення у цукроварінні, очищенні стічних вод, виробництві паперу та ін. Акустичний спосіб зручний для гасіння піни в промислових апаратах невеликого об'єму у виробництві розчинні кави, барвників та ін. За використання цього методу дуже важливо правильно підібрати частоту звуку. Цей метод не завжди надійний і не застосовується для руйнування пін, які швидко піднімаються.

Цікавим є піногасіння за допомогою електричного розряду безпосередньо у піні. Подача високоімпульсної напруги викликає майже миттєве осідання пін (руйнуються навіть високостійкі білкові піни). Разом із тим застосування цього методу вимагає надійних заходів безпеки, оскільки використовується висока напруга, а піни мають достатньо високу електропровідність.

Для механічного піногашення застосовують диспергатори, сітки та крильчатки, струмені пари або повітря, вакуумні пристрої. За характером впливу на піну механічні способи можуть бути **відцентрованими** (піна руйнується внаслідок удару об нерухому поверхню), **гідродинамічними** та **аеродинамічними** (піна руйнується струменем рідини або газу, які викидаються під тиском), **барометричними** (піна руйнується внаслідок зміни тиску). До недоліків механічного піногашення відносяться: мала ефективність руйнування високостійких низькократних пін, складність та громіздкість обладнання, великі витрати енергії. Механічні способи піногашення зазвичай тільки дозволяють знизити об'єм і кратність піни та не руйнують її повністю.

Вибір того чи іншого способу піногашення визначається стійкістю піни, технологічними вимогами та економічними показниками.

ТЕМА 14 СИСТЕМИ З ГАЗОПОДІБНИМ ДИСПЕРСНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

14.1 Аерозолі, їхня класифікація та властивості

Аерозолем називається ультрамікрогетерогенна або мікрогетерогенна вільнодисперсна система, у якій частинки твердої речовини або крапельки рідини, зважені у газі. Умовним позначенням аерозолів є: Т/Г, Р/Г.

За агрегатним станом аерозолі поділяють на **тумани** (Р/Г), **дими** або **пили** (Т/Г) та **смоги** (Р + Т/Г). Відповідно до дисперсності розрізняють **тумани** (Р/Г, $10^{-7} \text{ м} < d < 10^{-5} \text{ м}$), **дими** (Т/Г, $10^{-9} \text{ м} < d < 10^{-5} \text{ м}$) та **пили** (Т/Г, $10^{-5} \text{ м} < d$).

Залежно від методу отримання розрізняють **конденсаційні** та **диспергаційні** аерозолі.

Обов'язковою умовою утворення нової фази у конденсаційних методах є наявність пересиченої пари, конденсація якого спричиняє утворення частинок дисперсної фази. Об'ємна конденсація пересиченої пари може відбуватися у трьох випадках: за адіабатичного розширення, за змішування газів і парів, що мають різні температури та охолодженні газової суміші.

Завдяки адіабатичному розширенню утворюються хмари; теплі маси вологого повітря піднімаються в більш високі і більш розріджені шари атмосфери, адіабатично розширюються, що супроводжується охолодженням повітря та конденсацією водяної пари. На відносно невеликій висоті утворюються купчасті хмари (дисперсна фаза – краплі рідини), а у верхніх шарах атмосфери за більш низької температурі формуються перисті хмари (дисперсна фаза – краплі рідини та кристалики льоду).

У результаті змішування газів і парів з різними температурами утворюються атмосферні тумани: тепле вологе повітря, стикаючись з більш холодною землею або з холодним повітрям поблизу її поверхні, утворює краплі рідини. Це ж відбувається за змішування фронтів теплого та холодного повітря.

Охолодження газової суміші, яка містить пару, можна проілюструвати прикладом закипіння чайника. З носика виринає водяна пара, яка невидима, оскільки не розсіює і не відбиває світла; у результаті охолодження водяна пара конденсується і вже на невеликій відстані від носика чайника можна спостерігати молочну хмару – туман, що став видимим внаслідок своєї здатності розсіювати і відбивати світло. Аналогічне явище відбувається за відкриванні кватирки у морозний день.

Більш насичений аерозоль утворюється, коли закипіле на сковороді масло утворює в приміщенні масляний аерозоль, видалити який можна лише інтенсивним провітрюванням приміщення.

Конденсаційний аерозоль може також сформуватися у результаті газових реакцій, у ході яких утворюються нелеткі продукти:

1) за згоряння палива виникають димові гази, конденсація яких призводить до утворення топочного диму;

2) за згоряння фосфору у повітрі утворюється білий дим (дисперсна фаза – частинки оксиду фосфору P_2O_5);

3) за взаємодії газоподібних NH_3 та HCl утворюється дим NH_4Cl (Т/Г);

4) окислення металів на повітрі у різних металургійних або хімічних процесах супроводжується утворенням димів, дисперсну фазу яких становлять частинки оксидів металів.

Диспергаційні аерозолі утворюються у ході подрібнення (розпилення) твердих або рідких тіл у газовому середовищі та під час переходу порошків у зважений стан внаслідок дії повітряних потоків. У побутових умовах практично єдиним методом отримання аерозолів є пристрій, що називається «аерозольною упаковкою» або «аерозольним балоном», у якому речовина, ущільнена тиском, розпорошується за допомогою зріджених або стиснених газів.

У таблиці 14.1 наведені розміри частинок дисперсної фази деяких перерахованих вище аерозолів.

Аерозольні частинки внаслідок малих розмірів мають високорозвинену поверхню, на якій можуть протікати адсорбція, горіння та інші хімічні реакції. Велика поверхня надає аерозолям гігроскопічності, а також здатності взаємодіяти з електричними зарядами.

Аерозолям притаманні ті ж оптичні властивості, що і ліозолям, проте у аерозолях вони проявляються сильніше через високу різницю між показниками заломлення дисперсної фази та дисперсного середовища.

Типові аерозолі інтенсивно розсіюють світло, що, наприклад, обумовлює блакитний колір неба вдень і червоний – вранці та ввечері. Справді, коли Сонце наближається до горизонту, ми спостерігаємо майже горизонтально розташовані промені, які проходять через запилені нижні шари атмосфери, які сильно розсіюють світло; через ці шари проходить переважно червоне світло. Коли Сонце знаходиться високо, у вертикальному стовпі атмосферного повітря сумарна кількість частинок аерозолію відносно мала, тому невеликим є і світлорозсіювання; у результаті сонячне світло ми спостерігаємо

неспотвореним. Незначно розсіюється тільки короткохвильова (блакитна) складова світла, яка і надає небу блакитного кольору.

Таблиця 14.1 – Розміри частинок деяких аерозолів

Аерозолі	Тип	Розміри частинок, м
Туман (H ₂ O)	Р/Г	5×10^{-7}
Шаруваті хмари	Р/Г	$10^{-6}-10^{-5}$
Дощові хмари	Р/Г	$10^{-5}-10^{-4}$
H ₂ SO ₄ (туман)	Р/Г	$10^{-6}-10^{-5}$
ZnO (дим)	Т/Г	5×10^{-8}
Тютюновий дим	Т/Г	$10^{-7}-10^{-8}$
Топочний дим	Т/Г	$10^{-7}-10^{-4}$
P ₂ O ₅ (дим)	Т/Г	$10^{-6}-10^{-5}$

Деякі частинки (переважно металеві або вугільні) можуть поглинати світло. Чорний колір диму обумовлений тим, що димові частинки інтенсивно поглинають видиме світло всієї області спектра. Білий колір димів обумовлений сильним розсіюванням світла аерозольними частинками димів.

Завдяки здатності інтенсивно розсіювати світло аерозолі широко використовуються для створення димових завіс. З усіх димів найбільшою здатністю розсіювати і відбивати світло має дим P₂O₅, маскувальну здатність якого приймають за одиницю.

Особливості молекулярно-кінетичних властивостей аерозолів обумовлені низькою концентрацією частинок дисперсної фази, малими в'язкістю та густиною дисперсного середовища. Внаслідок цього рух частинок у аерозолях відбувається набагато інтенсивніше, ніж у ліозолях.

Якщо радіус часток дисперсної фази невеликий ($r < 10^{-8}$ м), то $I_{\text{осід.}} \ll I_{\text{диф.}}$ та седиментацією можна знехтувати – у системі відбувається інтенсивна дифузія, внаслідок якої частки досягають стінок ємності та прилипають до них. Якщо частинки аерозолію достатньо великі ($r > 10^{-6}$ м), то $I_{\text{осід.}} \gg I_{\text{диф.}}$ і дифузією можна знехтувати – у системі йде швидка седиментація і частки дисперсної фази осідають на дно ємності.

Для частинок аерозолів характерний рух частинок у полі градієнта температури у напрямку зміни температури, що обумовлює такі явища, як термофорез, термопреципітацію і фотофорез. **Термофорез** є самочинним рухом частинок у напрямку зниження температури; причина його полягає в тому, що з «гарячої» сторони з частинкою стикаються більш швидкі молекули газу і вона зміщується у «холодний» бік. **Термопреципітація** – осадження частинок аерозолію переважно на холодних поверхнях, коли поблизу знаходяться гарячі

тіла; цим явищем обумовлено осадження пилу на стінах та стелі поблизу радіаторів, печей, гарячих труб і т. д. **Фотофорез** є рухом аерозольних частинок за одностороннього освітлення. Для непрозорих частинок спостерігається **позитивний фотофорез** (частки переміщуються у напрямку світлового потоку), для прозорих – **негативний**, причому зі зростанням розмірів частинок він може переходити у позитивний.

На частках аерозолію не виникає ПЕШ, оскільки у газовій фазі практично не відбувається електролітичної дисоціації (діелектрична проникність середовища має дуже низьке значення). Заряд на частках дисперсної фази має випадковий характер і обумовлений невивіркованою адсорбцією іонів, що утворюються в газовій фазі внаслідок іонізації газу космічними, ультрафіолетовими або радіоактивними променями. Заряди частинок невеликі і можуть розрізнятися за знаком і змінюватися з часом.

Специфічна адсорбція іонів характерна для аерозолів, частинки дисперсної фази яких утворені сильнополярною речовиною, оскільки в цьому випадку на міжфазній поверхні виникає достатньо великий стрибок потенціалу через поверхневу орієнтацію молекул. Зокрема, на міжфазній поверхні аерозолей води або снігу генерується позитивний електричний потенціал до 250 мВ.

Частинки аерозолів металів та їхніх оксидів зазвичай несуть негативний заряд (Zn, ZnO, MgO, Fe₂O₃), а частинки аерозолів неметалів заряджаються позитивно. Позитивно заряджені також частинки NaCl, крохмалю, а частинки борошна несуть на поверхні негативний заряд.

Хоча аерозолі і є агрегативно нестійкими, проблема їхнього руйнування дуже актуальна. Руйнування аерозолів необхідне для очищення атмосферного повітря від промислових аерозолів, уловлювання з промислових димів цінних продуктів, штучного дощування або розсіювання хмар та туманів.

Найбільш давньою очисною спорудою є димові труби. Шкідливі аерозолі намагаються випускати в атмосферу якомога вище, оскільки в приземних шарах атмосфери під дією сонячних променів і в ході різних хімічних реакцій компоненти аерозолів можуть перетворюватися на менш небезпечні речовини (наприклад, на Норильському гірничо-металургійному комбінаті триканальна труба має висоту 420 м).

Для руйнування аерозолів і уловлювання частинок дисперсної фази використовують седиментаційний, конденсаційний та інші методи. Великі частинки уловлюють у пилових камерах. За зміни напрямку газових потоків на частинки дисперсної фази діє сила інерції, у результаті чого вони стикаються зі стінками газоходів, втрачають швидкість (імпульс) і осідають на стінках. На

цьому принципі заснована дія інерційних пиловловлювачів та циклонів. Крім сухих пиловловлювачів (циклонів) широко використовують мокрі пиловловлювачі – скрубери. У скруберах частинки дисперсної фази змочуються та осідають на дно ємності. Однак у цьому випадку вловлюються, здебільшого, великі частинки (розміром 3–5 мкм), дрібніші знаходяться в бульбашках повітря і ймовірність їхньої взаємодії з рідиною дуже мала.

Ультразвукові установки застосовують для руйнування туманів. Достатньо кількох секунд, щоб туман, який рухається в ультразвуковому полі, скоагулював на 90 %. На жаль, цей метод не дозволяє руйнувати сильно розведені аерозолі та залишає нескоагульованою найбільш шкідливу високодисперсну частину аерозолу.

Для ефективного руйнування аерозолів використовують електрофільтри (апарати Коттрелу), у яких на коронуючому електроді, що знаходиться під високою напругою (70–100 кВ), генеруються негативно заряджені іони газів та електрони. Рухаючись до позитивного електрода, негативні іони віддають частинкам дисперсної фази аерозолу свій заряд, внаслідок чого заряджені частинки дисперсної фази починають переміщатися у тому ж напрямі. На позитивному електроді частинки дисперсної фази втрачають заряд і осідають. За допомогою електрофільтрів з аерозолів можна ефективно видаляти частинки дисперсної фази розміром понад 1 мкм.

Широко поширилися методи фільтрування аерозолів. Водночас ефективність усіх методів руйнування аерозолів зменшується за збільшення ступеня їхньої дисперсності, тому для руйнування високодисперсних аерозолів на початкових стадіях застосовують методи попередньої коагуляції (гомо- або гетеро-), внаслідок чого відбувається укрупнення частинок дисперсної фази.

Найбільше в промисловості поширилися методи уловлювання аерозолів, засновані на конденсації парів рідини (зазвичай води) у середовищі аерозолу. У цьому випадку частинки аерозолу виступають як центри конденсації, укрупнюються і коагулюють шляхом конденсації на них парів рідини (води), що у багато разів полегшує їхнє уловлювання.

14.2 Порошки

Порошками називають висококонцентровані дисперсні системи, у яких дисперсною фазою є тверді частинки, а дисперсійним середовищем – повітря чи інший газ. Умовним позначенням порошків є Т/Г. Традиційно до порошків відносять більшість сипучих матеріалів, проте у вузькому значенні термін

«порошки» застосовують до високодисперсних систем з розміром частинок менше деякого критичного значення, за якого сили міжчастинкової взаємодії стають співставними з масою частинок. Найбільшого поширення мають порошки з розмірами частинок 1–100 мкм; $s_{\text{пит.}}$ таких порошоків варіюється в межах від декількох квадратних метрів на грам (сажа) до часток квадратного метра на грам (дрібні піски).

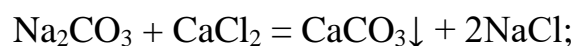
За формою частинок розрізняють **рівноосні (ізометричні), волокнисті та пласкі** порошки. Виходячи з міжчастинкової взаємодії виділяють **зв'язанодисперсні** (частки зчеплені між собою, тобто система має деяку структуру) і **вільнодисперсні** порошки (опір зсуву обумовлений лише тертям між частинками). Залежно від розмірів частинок дисперсної фази виділяють **піски** ($10^{-5} \text{ м} < r < 10^{-3} \text{ м}$), **пили** ($10^{-6} \text{ м} < r < 10^{-5} \text{ м}$) та **пудри** ($r < 10^{-6} \text{ м}$).

Порошки можна одержати чотирма способами: **конденсацією із справжніх розчинів, седиментацією аерозолів** (типу Т/Г), **диспергування макрооб'єктів і висушуванням суспензій**.

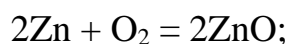
Одержання порошоків шляхом **дроблення сировини** проводиться на вальцьових, кульових, вібраційних або колоїдних млинах з наступним поділом на фракції, оскільки під час помелу утворюються полідисперсні порошки (наприклад, борошно одного того ж сорту може містити частинки від 5 мкм до 60 мкм). Ефективне диспергування може бути проведено перетиранням дуже концентрованих суспензій (паст). Для полегшення диспергування застосовують знижувачі твердості, якими бувають ПАР. Одержання лускатих порошоків, що входять до складу фарб та піротехніки, здійснюють у кульових млинах, кулі яких розплющують і прокочують частки подрібнюваного матеріалу. Порошки з частинками сферичної форми з тугоплавких металів (W, Mo, Nb) отримують у низькотемпературній плазмі дугового та високочастотного розряду. Проходячи через зону плазми, частинки плавляться і набувають сферичної форми, після чого охолоджуються і тверднуть.

Конденсаційні методи можна поділити на дві групи. Методи першої групи пов'язані з осадженням частинок унаслідок коагуляції ліофобних золів. У ході упарювання розчину або часткової заміни розчинника утворюється суспензія, з якої після фільтрації та сушіння отримують порошок. Методи другої групи пов'язані з проведенням хімічних реакцій (хімічна конденсація). Ці методи можна класифікувати на основі типу використовуваної реакції:

1) обмінні реакції між електролітами. Наприклад, осаджену крейду (зубний порошок) отримують в ході реакції:



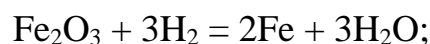
2) окислення металів. Високодисперсний оксид цинку (основний компонент цинкових білил) отримують окисленням парів цинку повітрям за 300 °С:



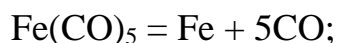
3) окислення вуглеводнів. Різні види сажі, яка використовується у виробництві гуми, пластмас, друкарської фарби, отримують спалюванням газоподібних або рідких вуглеводнів за нестачі кисню:



4) відновлення оксидів металів. Відновлення природнім газом, воднем або твердими відновниками використовується для отримання високодисперсних порошків металів:



5) термічна дисоціація карбонілів металів. Карбоніли $\text{Me}(\text{CO})_n$ становлять леткі сполуки, які утворюються в результаті обробки металів оксидом вуглецю за тиску 200 атм та температури ~200 °С. Під час нагрівання карбоніли розкладаються, утворюючи високодисперсні металеві порошки:



б) електроліз водних розчинів солей. Цим методом отримують високодисперсні порошки металів та сплавів високого ступеня чистоти.

Характеристики порошків залежать від розміру їхніх частинок. Зростання питомої міжфазної поверхні спричиняє посилення інтенсивності забарвлення пігментів, підвищення якості композиційних матеріалів, покращення смакових характеристик продуктів харчування, а також інтенсифікацію процесів, що протікають на поверхні порошку.

Разом із тим за зменшення розмірів частинок порошку підвищуються його злежуваність і прилипання до поверхонь обладнання та тари, а також

зменшується плинність (сипкість) порошків. Все це ускладнює технологічні процеси (змішування, дозування, транспортування і т. д.).

Важливою характеристикою порошків є **критичний розмір їхніх частинок $d_{кр.}$** ; за зменшення розмірів частинок дисперсної фази до $d_{кр.}$ сили зв'язку між частинками стають однаковими з силами тяжіння. Подальше зменшення розмірів частинок призводить до самочинного утворення просторових структур в об'ємі порошку.

Високодисперсні порошки з діаметром частинок менше критичного ($d < d_{кр.}$) є зв'язанодисперсними системами, в них з'являються просторові структури. Якщо $d \gg d_{кр.}$, то такі порошки є вільнодисперсними.

Характерними властивостями порошків є їхня **здатність до течіння та розпилення, флюїдизація** (перехід у рідкоподібний стан) і **гранулювання**. Як і суцільні тіла, порошки здатні текти під дією зовнішнього зусилля, спрямованого щодо дотичної до поверхні.

Рух може здійснюватися трьома способами: **перекочуванням** частинок по поверхні; **відривом і падінням** частинок назад (перенесення «стрибками»); **перенесенням** частинок у стані аерозолі. Як приклад можна розглянути рух піску, розміщеного товстим шаром на дні аеродинамічної труби. За певної швидкості повітря частинки, що виступають з шару піску, починають перекочуватися по поверхні, зупиняючись у заглибленнях. За певної швидкості повітря, що називається **критичною**, більшість частинок буде переміщатися стрибками, причому з полідисперсного порошку видуватиметься дрібніша фракція. Найбільш тонка фракція під дією повітряного потоку буде переходити в стан аерозолі і в такому вигляді переміщатися над поверхнею порошку. Грубодисперсні порошки мають більш високу плинність, ніж високодисперсні.

Важливою характеристикою порошку є його розпилення під час пересипання; вона визначається силами зчеплення між частинками і зростає за збільшення розмірів частинок і зменшенні вологості. Існує ряд емпіричних закономірностей:

- гідрофобні порошки розпорошуються краще за гідрофільні;
- порошки з твердих речовин розпорошуються краще, ніж із м'яких;
- монодисперсні порошки розпорошуються краще полідисперсних.

Псевдозрідження або **флюїдизація** є перетворенням шару порошку під впливом висхідного газового потоку у систему, тверді частинки якої знаходяться у зваженому стані, що нагадує рідину – у псевдозріджений стан. Через зовнішню схожість із киплячою рідиною цей шар іноді називають **киплячим**. Найпростішу псевдозріджену систему створюють у заповненому

порошком вертикальному апараті, через днище якого рівномірно продувають інертний **розріджувальний агент** (газ). За малої швидкості газу v порошок нерухомий. За зростання v шар розширюється; коли v досягає критичного значення (сила гідравлічного опору шару потоку газу стає рівною вазі твердих частинок), шар набуває плинності і переходить у псевдозріджений стан.

Якщо порошок є високодисперсним, то на його властивостях позначається сила зчеплення частинок та спостерігається нерівномірне розширення порошку з утворенням окремих агрегатів, розділених каналами, між якими проходить основна частина газу. Таке явище називають **агрегативною флюїдизацією**. Найбільш рівномірна і повна флюїдизація характерна для порошоків, радіус частинок яких близький до 20–25 мкм.

Лінійна швидкість зріджувального агента, за якої порошок переходить у псевдозріджений стан, називається **швидкістю початку псевдозрідження** або його **першою критичною швидкістю** $v_{к1}$. Для дрібних частинок ($d \leq 1$ мм) $v_{к1} \sim d$, для великих ($1 \text{ мм} \leq d$) $v_{к1} \sim d$. Перша критична швидкість зменшується зі зростанням швидкості висхідного потоку. За подальшого збільшення v шар руйнується і починається інтенсивне винесення порошку з апарату. Швидкість потоку, яка відповідає такому стану, називається **швидкістю винесення (вільного витання)** частинок або **другою критичною швидкістю псевдорозрідження** $v_{к2}$, яка перевищує $v_{к1}$ в десятки разів.

Псевдозріджений шар застосовують у проточних системах «газ – тверде тіло» за нагрівання, охолодження, адсорбції, сушіння і т. д.; за цього створюються оптимальні умови взаємодії фаз. Псевдозрідження використовують також у ході проведення різних хімічних процесів, а також отриманні гранульованих продуктів.

Гранулювання (грануляція) – формування твердих частинок (гранул) певних розмірів та форми із заданими властивостями. Розмір гранул залежить від виду матеріалу, способу його подальшої переробки та застосування і зазвичай складає, мм: для мінеральних добрив – 1–4, для термопластів – 2–5, для реактопластів – 0,2–1,0, для каучуків та гумових сумішей – 15–25, для лікарських препаратів (таблетки) – 3–25. Формування гранул розміром менше 1 мм іноді називають **мікрогранулюванням**. Найважливішими методами гранулювання є **сухе гранулювання (обкатування)**, **мокре обгортання** та **пресування**. **Сухе гранулювання** проводять у спеціальних обертових барабанах, а в порошкоподібну масу вводять зародки (дрібні щільні грудочки), на які під час обкатування ніби налипає порошок, утворюючи гранули. **Мокре обгортання** здійснюють у дві стадії: на першій частинки порошку змочують

сполучною рідиною (водою, сульфiт-спиртовою бардою, сумiшшю води з вапном, глиною, шлаком та iншими в'язучими матерiалами), внаслідок чого утворюються агрегати частинок i відбувається нашаровування дрiбних частинок на бiльшi; на другий стадiї проводять ущiльнення агрегатiв, що утворилися у шарi матерiалу, для чого використовують барабаннi, тарiлчастi чи вiбрацiйнi гранулятори. **Пресування** є отриманням гранул у виглядi брикетiв, плиток, таблеток шляхом ущiльнення сухих порошокiв, якi мають вологiсть до 15 %, iнодi з подальшим дробленням спресованого матерiалу. Для пресування використовують валковi i вальцевi преси або таблетки.

У процесi зберiгання за тривалого перебування сипких матерiалiв у нерухомому станi цi матерiали втрачають здатнiсть текти i перетворюються на монолiт. Особлива шкода злежування спостерiгається пiд час зберiгання борошна, цукру, крохмалю, дрiжджiв та iнших харчових продуктiв. Способи боротьби зi злежуванням можна умовно подiлити на двi групи: **активнi** та **пасивнi**. **Активнi способи** перешкоджають злежуванню i пов'язанi з впливом на сипучу масу до початку злежування. **Пасивнi способи** дозволяють повернути продукту, що злежався, вихiдну плиннiсть або хоча б зменшити негативний вплив злежування. Для запобiгання злежування проводять гiдрофобiзацiю гiдрофiльних продуктiв (модифiкацiя поверхнi частинок порошоку за допомогою ПАР або введення в систему твердих високодисперсних нерозчинних у водi домишок), вводять у порошок водопоглинальнi домишки (наприклад, у цукор додають подрiбнену мальтозу або глюкозу; у кухонну сiль, що використовується для технiчних цiлей – до 2 % порошоку цеолiту); здiйснюють укрупнення частинок порошоку з утворенням гранул або таблеток, або герметизують ємностi для зберiгання порошокiв.

14.3 Вуглецевi та оксиднi нанотрубки

Ще одним прикладом дисперсних систем типу Т/Г (а по сутi, Г/Т/Г) є **вуглецевi нанотрубки** (далi – **ВНТ**) або **тубулени**, якi є протяжними цилiндричними структурами дiаметром до кiлькох десяткiв нанометрiв i довжиною до декiлькох мiлiметрiв i складаються з однiєї або кiлькох гексагональних графiтових площин (графенiв), згорнутих у трубку, яка зазвичай закiнчується напiвсферичною голiвкою. Вважається, що першовiдкривачем ВНТ є Сумiо Iджiма (Японiя), який у 1991 р. спостерiгав структури багатошарових нанотрубок, вивчаючи пiд електронним мiкроскопом осади, що утворюються у процесi синтезу молекулярних форм чистого

вуглецю, що має клітинну структуру (**фулеренів**). Існують, однак, більш ранні свідчення відкриття ВНТ. Наприклад, у 1974–1975 рр. у Японії був опублікований ряд робіт з описом тонких вуглецевих трубок діаметром менше 10 нм, отриманих методом конденсації пари. У 1952 р. у статті Радушкевича та Лук'яновича (СРСР) повідомлялося про електронно-мікроскопічне спостереження волокон з діаметром порядку 100 нм, отриманих за термічного розкладання СО на залізному каталізаторі.

Важливо, що ВНТ є однією з кристалічних форм вуглецю, поряд з іншими його алотропними модифікаціями – алмазом, графітом, карбіном та ін. (рис. 14.1). Вуглецеві нанотрубки разом із фулеренами та мезопористими вуглецевими структурами утворюють новий клас вуглецевих наноматеріалів або вуглецевих каркасних структур, з властивостями, які чітко відрізняються від інших форм вуглецю, таких як графіт та алмаз. Однак найбільш перспективними є саме нанотрубки.

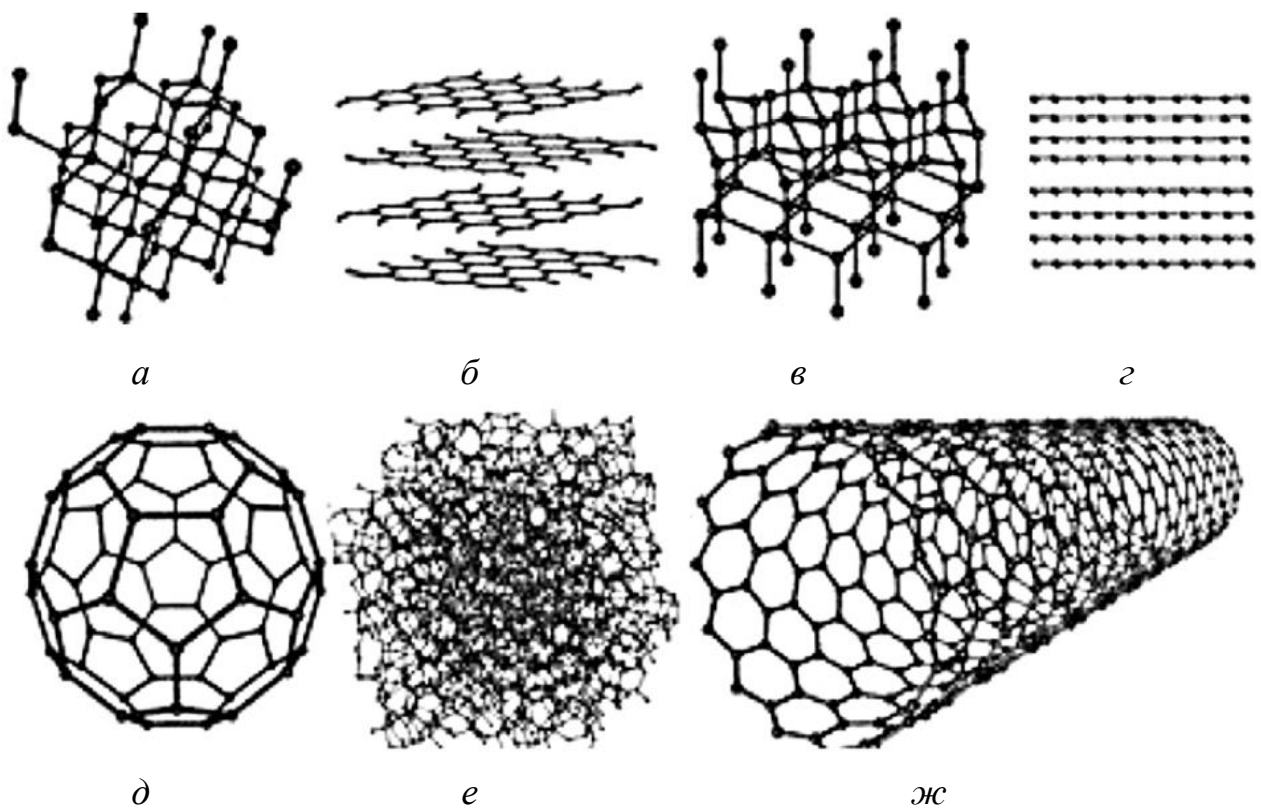


Рисунок 14.1 – Алотропні модифікації вуглецю: *а* – алмаз; *б* – графен; *в* – графіт; *г* – карбін; *д* – фулерен; *е* – технічний вуглець (сажа); *ж* – вуглецева нанотрубка

Основна класифікація нанотрубок проводиться за кількістю шарів, які її складають. Одношарові (одностінні) нанотрубки є найпростішим видом нанотрубок. Більшість із них мають діаметр порядку нанометра за довжини до

декількох мікрометрів. Структуру одношарових нанотрубок можна представити як «згортання» гексагональної сітки графіту (графена), основу якої складають шестикутники з розташованими у вершинах кутів атомами вуглецю, у безшовний циліндр. Верхні кінці трубок закриті напівсферичними кришечками, кожен шар яких складений з шести- і п'ятикутників, які нагадують структуру половини молекули фулерену (рис. 14.2).

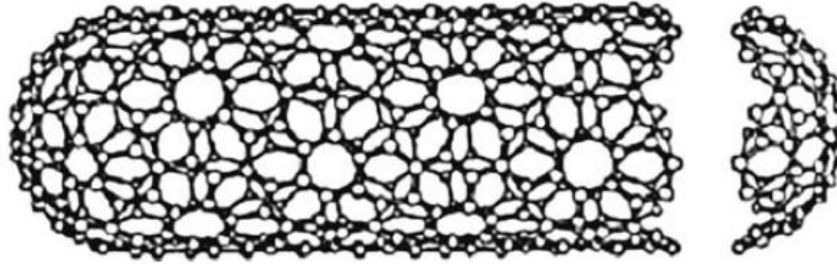


Рисунок 14.2 – Ідеалізована модель одношарової нанотрубки

Багатошарові (багатостінні) нанотрубки складаються з декількох шарів графену, складених у формі трубки. Відстань між шарами, як і у кристалічному графіті, дорівнює 0,34 нм. Багатошарові нанотрубки можуть складатися з декількох одношарових нанотрубок, вкладених одна в іншу (так звана «матрьошка»). Іноді один «аркуш» графена обертається кілька разів навколо себе, що схоже на прокрутку пергаменту чи газети (модель «пергаменту»).

Розрізняють металеві та напівпровідникові нанотрубки. Металеві нанотрубки проводять електричний струм навіть за абсолютного нуля температур, у той час як провідність напівпровідникових трубок дорівнює нулю за абсолютного нуля та зростає за підвищення температури.

Найпоширенішими методами синтезу ВНТ є **електродуговий метод**, **лазерна абляція** та **хімічне осадження із газової фази**. Сутність **електродугового методу** полягає в отриманні вуглецевих нанотрубок у дуговій плазмі розряду, що горить в атмосфері гелію, на технологічних установках для отримання фулеренів. Однак у синтезі ВНТ використовують інші режими горіння дуги: низька густина струму дугового розряду, більш високий тиск гелію (~500 мм рт. ст.), катоди більшого діаметра. Для збільшення виходу нанотрубок у графітовий стрижень вводять каталізатор (метали групи заліза), змінюють тиск гелію та режим розпилення. У катодному осаді вміст нанотрубок досягає 60 %. Нанотрубки довжиною до 40 мкм ростуть перпендикулярно поверхні катода і об'єднуються у циліндричні пучки діаметром ~50 мкм.

Метод **лазерної абляції** заснований на випаровуванні графітової мішені у високотемпературному реакторі. ВНТ з'являються на охолодженій поверхні реактора під час конденсації графіту з газової фази. Вихід продукту у цьому методі – 70 %. З його допомогою отримують переважно одношарові вуглецеві нанотрубки з контрольованим діаметром. Недолік методу – висока вартість.

Для отримання ВНТ методом **хімічного осадження з газової фази** готують підкладку з шаром каталізатора (частки металів групи заліза). Діаметр нанотрубок, вирощених таким способом, залежить від розміру металевих частинок. Підкладку нагрівають приблизно до 700 °С. Для ініціації росту нанотрубок у реактор вводять технологічний газ (аміак, азот, водень тощо) і вуглецевмісний газ (ацетилен, етилен, етанол, метан і т. д.). ВНТ починають рости на активних ділянках металевих каталізаторів. Цей метод є основним комерційним методом виробництва вуглецевих нанотрубок. Перевагами цього методу вважаються його відносно низька вартість (порівняно з електродуговим методом та методом лазерної абляції), а також можливість отримувати вертикально орієнтовані ВНТ на будь-якому субстраті, а також контролювати їхній ріст за допомогою модифікації каталізатора.

Вуглецеві нанотрубки мають унікальні властивості: рекордні значення питомої поверхні (у середньому до 1 600 м²/г для одностінних ВНТ), високу міцність (модуль Юнга одностінних ВНТ становить ~10¹² Па), здатність пружно подовжуватися до 10–15 %, надпровідність (за низьких температур), високу чутливість провідності до механічних напружень і магнітних полів, високу емісійну здатність, а також капілярні властивості, для проявлення яких необхідно відкрити нанотрубки, тобто видалити кінцеву їхню частину – кришечки. Один із способів видалення кришечек полягає у відпалі нанотрубок за температури 850 °С протягом декількох годин у потоці вуглекислого газу. У результаті окислення ~10 % всіх нанотрубок виявляються відкритими. Інший шлях руйнування закритих кінців нанотрубок – витримка у концентрованій нітратній кислоті протягом 4,5 год за температури 240 °С. У результаті такої обробки 80 % нанотрубок стають відкритими.

Рідина проникає всередину каналу нанотрубки, якщо її поверхній натяг не вищий 0,2 Дж/м², тому для введення речовин у нанотрубки використовують розчинники, що мають низький поверхневий натяг. Наприклад, для введення у нанотрубки деяких металів застосовують концентровану нітратну кислоту ($\sigma \approx 0,043$ Дж/м²), після чого нанотрубки відпалюють за 400 °С протягом 4 год у атмосфері водню, що спричиняє відновлення металу. Таким шляхом були отримані нанотрубки, що містять нікель, кобальт та залізо. Поряд із металами

ВНТ можуть заповнюватись газоподібними речовинами, наприклад, молекулярним воднем. Ця має велике практичне значення, бо відкриває можливість безпечного зберігання водню, який можна використовувати як екологічно чисте паливо у двигунах внутрішнього згорання.

Одним із найбільш перспективних напрямків застосування ВНТ є мікроелектроніка, де вони можуть бути основою для створення нових типів транзисторів, нанодротів, прозорих провідних поверхонь, суперконденсаторів, анодів паливних елементів, нанозондів і т. д. Висока міцність нанотрубок обумовлює використання їх у виготовленні надміцних ниток («космічний ліфт»), навісів, наповнювачів композиційних матеріалів (нанокомпозити). Завдяки капілярним властивостям ВНТ можна застосовувати як капсули для активних молекул, контейнери для зберігання металів та газів, нанопіпетки та ін. Нанотрубки перспективні для створення контактів між біологічними нейронами та електронними пристроями у нейрокомп'ютерних розробках, вони можуть слугувати компонентами дисплеїв та світлодіодів. Одностінні нанотрубки (індивідуальні, невеликі у збірках або в мережах) є мініатюрними датчиками з ультрависокою чутливістю до адсорбції молекул з газового або рідкого середовища (за адсорбції молекул на поверхні нанотрубки її опір, а також характеристики нанотранзистора можуть значно змінюватися). Ці датчики можна використовувати в екології, військовій, медичній сферах.

Поряд із перевагами застосування нанотрубок необхідно враховувати екологічні проблеми, пов'язані з їхнім отриманням та використанням. Зокрема, за масового виробництва ВНТ у методі хімічного осадження з газової фази у навколишнє середовище виділяється значна кількість канцерогенних вуглеводнів, найбільш шкідливим з яких є поліциклічний бензопірен. Під час отримання нанотрубок, виготовленні з них різного роду пристроїв та подальшої експлуатації цих пристроїв окремі ВНТ можуть переходити в атмосферу, утворюючи доволі стійкий аерозоль. З часом частки дисперсної фази цього аерозолу – нанотрубки, що мають високу рухливість у газовій фазі та проникаючу здатність, – можуть потрапляти у деталі різних пристроїв і в організм тварин і людини (безпосередньо або через продукти харчування), завдаючи значної шкоди.

Відкриття у 1991 р. ВНТ стимулювало значний інтерес до нанотубулярного стану речовини. За останні роки отримані нанотрубки різних дихалькогенідів металів (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 та ін.), гексагонального нітриду (BN), карбіду (BC_x) та карбонітриду бору ($\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$), а також великої кількості оксидів металів (TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , MoO_3 та ін.).

Сучасні методи отримання нанотубулярних оксидів можна розділити на дві групи: **хімічні** та **темплатні**. За **хімічного синтезу** проходить самочинне утворення нанотрубок у результаті взаємодії вихідних реагентів у різних станах: у водних або водно-органічних середовищах, твердій або парогазовій фазі, у ході термолізу солей і т. д. **Темплатний метод** полягає у формуванні наноструктур на поверхні твердих органічних або неорганічних речовин, що задають розміри та морфологію продукту. Наприклад, нанотубулярний TiO_2 утворюється в умовах гідротермальної взаємодії порошку діоксиду титану (анатазу або рутилу) з водним розчином NaOH . Цікавим є метод отримання нанотрубок TiO_2 шляхом анодного окислення металевого титану у водному електроліті, що містить 0,5–3,5 мас. % HF . Пористий шар TiO_2 , що виникає на поверхні металу, становить щільну структуру з паралельно орієнтованих трубок, відкритих зверху та закритих знизу. Середній діаметр трубок становить 25–65 нм і збільшується зі зростанням напруги анодного окиснення. Для отримання нанотрубок V_2O_5 ефективним є золь-гель метод, що призводить до утворення ксерогеля з вираженою одновимірною структурою. Порожністі нанотрубки ZrO_2 прямокутної зовнішньої форми одержують темплатним методом з використанням як темплата ВНТ. Аморфні порожністі нанотрубки Nb_2O_5 отримують аналогічно з використанням як темплату амоній тартрату. Таким же способом отримують тубулярні Ta_2O_5 .

Нанотубулярні (та інші наноструктуровані) форми оксидів металів становлять значний інтерес. Наприклад, матеріали на основі нанотрубок ZnO можуть отримати широке розповсюдження в електроніці, оптоелектроніці, оптиці, сонячних батареях і сенсорах, а також слугувати фотокаталізаторами. Нанотрубки TiO_2 запропоновано використовувати у фотокаталізі, а також як світлочутливий матеріал для сонячних батарей. Цікаво відзначити, що фотокаталітична активність титан діоксиду в реакції окислення NO зростає майже у 10 разів за переходу від плівки TiO_2 (у модифікації анатазу) до нанотрубок. Крім того, високоупорядковані блоки з нанотрубок титан діоксиду виявилися відмінним реактором для фотолізу води (ефективність фотолізу в ультрафіолетовому світлі становить $\sim 13\%$). Нанотрубки (зокрема багатостінні) оксидів титану, ванадію та інших перехідних металів можуть бути використані як компоненти каталізаторів різних хімічних реакцій (зокрема, реакції допалювання чадного газу, для якої ефективним каталізатором є матеріал на основі багатостінних нанотрубок TiO_2 та наночастинок платини). На основі нанотрубок SnO_2 та композиту « $\text{SnO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ » розроблені сенсорні матеріали для детектування в атмосфері водню.

ТЕМА 15 СИСТЕМИ З ТВЕРДИМ ДИСПЕРСІЙНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

15.1 Тверді піни

У дисперсних системах типу Т/Г бульбашки газу оточені твердою оболонкою; подібні системи називаються **твердими пінами**. На відміну від рідких пін у твердих пінах каркас, утворений дисперсним середовищем, має міцність і може протистояти зовнішньому тиску. Кратність твердих пін визначається співвідношенням:

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{т}}} = \frac{V_{\text{г}} + V_{\text{т}}}{V_{\text{т}}}, \quad (15.1)$$

де $V_{\text{п}}$, $V_{\text{т}}$, $V_{\text{г}}$ – об'єм піни, твердого каркаса, що формує дисперсне середовище, та газових включень відповідно.

Тверда піна утворюється під час застигання рідкої вулканічної лави, у якій під тиском розчинені гази. За виверження тиск падає, гази покидають лаву і спінюють її. Цей природний процес відтворюють у виробництві твердих та еластичних пін, легких бетонів (пінобетонів), залізобетонів та пористих будівельних матеріалів. Прикладом останніх є керамзит – пористий матеріал, який отримують з легкоплавкої глини і глинистого сланцю.

Тверді піни можуть бути отримані тими ж способами, що і рідкі, але з наступним затвердінням рідкого дисперсного середовища останніх. У харчовій промисловості тверді піни отримують спінюванням і за допомогою піносушки. Типовою твердою піною є хліб, спінювання якого протікає у процесі приготування тіста. У дріжджовому тесті газова фаза (CO_2) утворюється за дріжджового бродіння, у кондитерських виробках – за розкладання харчової соди або «пекарського порошку». Бульбашки, що утворюються у тісті, мають круглу або овальну форму, відстань між ними перевищує 0,5 мм, а газопроникність практично відсутня, внаслідок чого пори у тісті не зливаються; об'єм газової фази в тісті може досягати 10 об. %. У процесі випікання хліба газ у порах розширюється, а перегородки потоншуються і можуть розриватися. Пори збільшуються у розмірах і набувають неправильної форми; пористість випеченого хліба становить від 52 % до 76 %, а діаметр пор м'якуша хліба з пшеничного борошна досягає декількох міліметрів.

Піносушка методом є приготуванням спіненої маси з одночасним висушуванням продукту. Утворення піни приводить до різкого зростання міжфазної поверхні, що істотно прискорює процес сушіння. За допомогою піносушки готують сухе картопляне пюре, порошки пюре, соки та шипучі напої, сухе молоко та багато інших продуктів.

До твердих пін відносяться пінопласти, поропласти та піноскло. У пінопластах дисперсною фазою є газ, бульбашки якого більш-менш рівномірно розподілені у всьому об'ємі матеріалу. Для створення у пластмасах, що становлять дисперсійне середовище пінопластів, газових бульбашок та комірчастої структури застосовують піноутворювачі; утворення газу забезпечується шляхом протікання хімічних, фізичних або механічних процесів. Осередки газу в пінопластах здебільшого ізольовані. Якщо у матеріалі переважають сполучені осередки (інакше кажучи, якщо газова фаза є, по суті, безперервною), то такий матеріал називають **поропластом**. Піно- і поропласти розрізняються за властивостями та застосуванням. Поропласти проникні для води та газів. Мають порівняно з пінопластами гірші тепло- та електроізоляційні властивості, однак поропласти характеризуються високою звуко-і віброізоляційною здатністю.

Серед поропластів особливе місце посідають піноматеріали, відносно подовження яких може досягати 300–400 %. Такі матеріали, звані **поролонами**, набули широкого поширення. Мала об'ємна маса, густина, яка складає 30–40 кг/м³, хороші теплоізоляційні властивості, повітронепроникність, стійкість по відношенню до масел, бензину та багатьох інших речовин дозволяють застосовувати їх як амортизаційні, тепло- і звукоізоляційні матеріали.

Поролони використовують для виготовлення подушок сидінь, матраців, меблів, теплих прокладок одягу та взуття, а також для пакування скляних виробів, посуду, меблів та інших товарів. У будівництві різних споруд широко використовують комірчасті бетони, органічні та мінеральні піни, зокрема піноскло. Останнє застосовують також у фільтрах для очищення вод промислових підприємств, для декоративного та звукоізоляційного оздоблення.

15.2 Капілярно-пористі тіла

Особливі властивості мають **капілярно-пористі тіла**, тверде дисперсійне середовище яких пронизане порами капілярних розмірів. Якщо капіляри заповнені газом, ці тіла утворюють систему Г/Г, якщо рідиною – то Р/Г. Якщо рідина заповнює лише частину пір, утворюється система типу Г, Р/Г.

До капілярно-пористих тіл відносяться деревина, тканини, папір, цегла, повсть, фетр та ін. Залежно від вмісту вологи їх можна відносити до того чи іншого типу перерахованих дисперсних систем. Деревина має високорозвинену капілярно-пористу систему, що надає їй унікальних механічних властивостей, які дозволяють використовувати її як чудовий конструкційний матеріал. Ґрунти також можна розглядати як капілярно-пористі тіла. Пористість ґрунтів коливається, здебільшого, у межах від 40 % до 60 %. У торф'яних ґрунтах вона зростає і може досягти 90 %, а в заболочених знижується до 27 %. Пори ґрунтів заповнені повітрям, у якому знаходиться значна кількість різних летких органічних сполук, а також рідка частина ґрунту – ґрунтовий розчин, який здійснює перенесення та винос різних речовин у ньому, а також постачання рослин водою, мінеральними та поживними компонентами.

Однією з характерних властивостей капілярно-пористих тіл є підйом рідини у капілярах цього тіла (за умови, що рідина змочує стінки капілярів). Оскільки розміри пор у капілярно-пористих тілах неоднакові, а самі пори по-різному орієнтовані в об'ємі тіл і часто є тупиковими (односторонніми) для визначення підняття рідини в капілярно-пористих тілах рівняння Жюрена у вигляді (3.6)–(3.8) зазвичай не використовують, вводячи в нього різні поправочні коефіцієнти, що враховують особливості пористого матеріалу.

Капілярний підйом рідини спостерігається в процесі просочування та зволоження структурованих капілярно-пористих тіл, він визначає вологовміст ґрунтів, живлення рослин тощо.

15.3 Композиційні матеріали

Композиційні матеріали є системами, що складаються з двох або більше різних твердих фаз (Т/Т). Суцільна фаза (дисперсне середовище) у цьому випадку називається **матрицею** (основою), а розподілена в ній у вигляді частинок, волокон або плівок дисперсна фаза – **наповнювачем** або **зміцнювачем**. Якщо матриця – полімер, його зазвичай називають **сполучним**. Серед систем типу Т/Т композиційні матеріали є найбільш яскраво вираженими представниками гетерогенно-дисперсних систем. За формою дисперсій їх поділяють на **волокнисті** (зміцнені волокнами або ниткоподібними кристалами), **дисперсно-зміцнені** (дрібні частинки дисперсної фази розподілені в об'ємі матриці) і **шаруваті** (у цьому випадку композит є сумішшю плівок або шарів різних фаз).

Композиційні матеріали не є просто комбінацією складових елементів, а мають нові, властиві тільки їм, через їхню особливу будову, властивості, які можна регулювати шляхом зміни адгезії між матрицею і наповнювачем, кількісним співвідношенням компонентів (концентрацією наповнювача), заміною одного наповнювача іншим, а також зміною форми та розмірів частинок наповнювача. Завдяки цьому можна в широких межах регулювати міцність, пружність, еластичність, пластичність, згладжуваність, жароміцність, звукопоглинання, електропровідність та інші функціональні властивості композиційних матеріалів.

Головною умовою утворення композиційного матеріалу є хороша адгезія між наповнювачем і матрицею, яка сприяє ущільненню матриці шляхом ущільнення поверхневих шарів на міжфазних межах, а також передачі навантажень від однієї фази до іншої, що забезпечує хороші конструкційні властивості композитів. Міцностні властивості композиційних матеріалів сильно зростають за утворення в об'ємі матриці просторової сітки з частинок дисперсної фази; такі структури формуються за концентрації наповнювача тим меншою, чим більша анізотропія частинок, які його утворюють. Найбільш ефективні у цьому відношенні волокнисті наповнювачі, які широко використовують як армуючі матеріали. Природа наповнювача, дисперсність і форма його частинок багато в чому визначають міцносні, пружні та інші механічні характеристики просторових сіток. Мінеральні наповнювачі збільшують жорсткість матеріалу, зростання дисперсності волокон приводить до збільшення пружної деформації. Каучукоподібні наповнювачі надають матеріалу еластичності й ударної міцності.

До композиційних відносяться матеріали, що утворюються за спрямованої кристалізації евтектичних структур. Моно- і полікристалічні нитки або частки всередині суцільної фази формуються за твердіння розплавів з додаванням каталізаторів кристалізації. Таким способом отримують металеві і склокристалічні матеріали (ситали), деякі види кераміки і мінеральних бетонів.

Прикладами композитів з полімерною матрицею є **гума** та **ебоніт**. Як наповнювач каучукової матриці використовують сажу або білу сажу (гідрофобізований високодисперсний силіцію діоксид), які різко підвищують міцність гуми. У той час як гума має еластичні властивості, ебоніт є твердим матеріалом високої міцності, матрицею якого є вулканізований сирий каучук, а наповнювачем – сажа, антрацитовий пил та ін.

У виготовленні **склопластиків** для армування полімеру використовують волокнисті наповнювачі. Скловолокно отримують шляхом продавлювання

скломаси через фільтри, розділяючи її струмінь перегрітою парою, стисненим повітрям і т. д. Матрицею у склопластиках зазвичай є епоксидні або поліефірні смоли, з якими скло має задовільну адгезію. Склопластики за низької густини характеризуються міцністю, що наближається до міцності сталі, і використовуються для виготовлення труб, баків, контейнерів, вагонів та ін.

Прикладом **металевого композиційного матеріалу** є спечений алюмінієвий порошок (далі – САП), що становить алюміній, зміцнений дисперсними частинками алюміній оксиду. Вихідним матеріалом для САП є алюмінієва пудра, що містить від 6 % до 22 % Al_2O_3 у вигляді лусочок із середнім розміром до 10–15 мкм та товщиною менше 1 мкм. Вихідну суміш порошоків пресують, після чого спікають за 450–500 °С, у результаті чого формується САП. Цей матеріал характеризується великою питомою міцністю (питома міцність є відношенням міцності матеріалу до його густини) і особливо високою тепломіцністю. Зі зростанням вмісту Al_2O_3 межа міцності та твердість матеріалу збільшуються, а пластичність і питома теплопровідність зменшуються. САП застосовують як заміну теплостійких і нержавіючих сталей в авіації, атомній техніці, хімічній промисловості тощо.

Кермети поєднують властивості кераміки (тугоплавкість, високі твердість і жаростійкість) та металів (високі електропровідність, пластичність та ін.) і відносяться до металокерамічних матеріалів. З композиційних матеріалів на мінеральній основі варто відзначити склокристалічні матеріали – **ситали**, які отримують шляхом часткової кристалізації скла за наявності каталізатору кристалізації. Як сировину для ситалів використовують відходи скляного виробництва, металургійні шлаки тощо. Під час охолодження розплаву шихти у ньому утворюються зародки кристалізації (каталізатори), на яких потім кристалізується сама скломаса. Залежно від складу та термічної передісторії матеріал може містити до 95 % кристалічної фази з розмірами кристалітів від 40 нм до 2000 нм. Ситали характеризуються високою твердістю, термічною і хімічною стійкістю, при цьому вони легші за алюміній і майже в 5 разів міцніші за звичайне скло.

15.4 Нанокompозити

Залежно від розміру частинок наповнювача (дисперсної фази) у композиційних матеріалах розрізняють **макро-**, **мікро-** та **нанокompозити**. У перших розмір часток дисперсної фази достатньо великий ($d_{ДФ} > 10$ мкм), поверхня розділу фаз у них не дуже розвинена, внаслідок чого властивості

таких матеріалів є, по суті, проміжними між властивостями матриці та наповнювача (особливі властивості композиційних матеріалів їм слабо виражені). Розміри частинок наповнювача в мікрокомпозитах варіюються в межах $0,1 \text{ мкм} < d_{\text{ДФ}} < 10 \text{ мкм}$, тому міжфазна поверхня в цих матеріалах достатньо розвинена та визначає особливі характеристики мікрокомпозитів (до яких належить більшість традиційних композиційних матеріалів: САП, кермети, ситали і т. д.).

У нанокompозитах розмір частинок дисперсної фази дуже малий та змінюється від декількох нанометрів до декількох сотень нанометрів; поверхня розділу фаз «дисперсна фаза – дисперсне середовище» у таких матеріалах високорозвинена, внаслідок чого в поверхневому (високоенергетичному) стані знаходиться більша частина речовин, що складають нанокompозит, а сам матеріал через особливості своєї мікроструктури набуває унікальних властивостей (якщо розмір частинок наповнювача зменшується до декількох нанометрів (хоча б в одному напрямку), то наноматеріал починає проявляти так звані квантові властивості (тунелювання електронів через міжфазну поверхню і т. д.), що доводиться враховувати під час його використання).

Наразі як наповнювачі нанокompозитів використовують такі матеріали:

- вуглецеві нановолокна та нанотрубки, зокрема з прикріпленими функціональними групами;
- металеві, оксидні та гідроксидні нанотрубки (BN, MoS₂, TiO₂, SiO₂, BaTiO₃, Ni(OH)₂ та ін);
- короткі нановолокна та нанострижні, зокрема металічні (Ag, Bi, In), напівпровідникові (GaP, InP), нітридні (Si₃N₄) та оксидні (TiO₂);
- наночастинки сферичної або неправильної форми (метали, неметали, сплави, прості та складні оксиди та ін.).

Залежно від вмісту та виду нанорозмірних частинок наповнювача нанокompозити можна розділити на кілька груп. До **першої групи** відносяться матеріали, армовані шляхом введення до їхнього складу нановолокон (віскерів) у кількості 10–40 мас. %; властивості таких матеріалів багато в чому подібні властивостями до традиційних композитів, армованих волокнами (мікрокомпозитів). Нанокompозити з нанорозмірними частинками наповнювача відносяться до **другої групи**; такі матеріали називають також **дисперсно-зміцненими** або **наноструктурними**. Ефект зміцнення для нанокompозитів другої групи досягається навіть за дуже низького вмісту наповнювача (0,01–0,50 мас. %), крім того, композит набуває абсолютно нових функціональних властивостей. До дисперсно-зміцнених матеріалів належать, здебільшого,

матеріали на основі металевих матриць (Al, Cu та їхні сплави), у яких дисперсна фаза представлена наночастинками оксидів металів, вуглецю (у різних алотропних формах) і т. д.

Широко поширилися полімерні матричні композити з різними наповнювачами. Перехід від мікророзмірних наповнювачів до нанорозмірних істотно змінює ряд експлуатаційних та технологічних властивостей цих матеріалів. Зокрема, введення 4–8 мас. % ВНТ у полімерні мембрани спричиняє значне підвищення селективності їхньої газопроникності. Домішка 0,6 мас. % ВНТ у полімерну матрицю спричиняє збільшення її міцності в 4 рази; за оцінками, якщо нанотрубки займатимуть 10 % об'єму полімеру, то міцність композиту може більш ніж у 20 разів перевищити міцність матриці. На основі металополімерів сьогодні виробляють електропровідні композиційні матеріали для нагрівальних панелей.

Гранульовані сорбенти, які є нанокompозитами на основі глинистих мінералів та біоцидних поліелектролітів, знаходять застосування для очищення води від важких металів та органічних забруднювачів, для концентрування металів та поліпшення агротехнічних властивостей ґрунту.

Полімерматричні нанокompозити на основі шаруватих природних та синтетичних матеріалів лежать в основі нового класу композиційних матеріалів – **гібридних нанокompозитів**. Ці матеріали містять у своєму складі частинки як органічних (зокрема у вигляді макромолекул), так і неорганічних матеріалів, які дисперговані до нанорозмірного рівня та утворюють між собою стійкі хімічні зв'язки. Гібридні нанокompозити використовуються як енергетичні матеріали, у виробництві сенсорів, деяких видів кераміки, тонкоплівкових структур, оптичних покриттів і характеризуються властивостями, що різко відрізняються від властивостей макрокомполитів на основі тих самих компонентів.

Проводяться інтенсивні дослідження із створення полімерних нанокompозитів із застосуванням шаруватих силікатів, здатних до **ексфоліації (розшарування)** на окремі наночастиці у полімерній матриці. Наноматеріали з високим ступенем ексфоліації шаруватих частинок мають підвищену жорсткість, деформаційну теплостійкість і термостійкість, поліпшені бар'єрні властивості та підвищену вогнестійкість за низького вмісту наповнювача. Наприклад, порівняно з чистим поліімідом вологопроникність поліімідного нанокompозиту, що містить 2 мас. % силікату, знижується на 60 %, а коефіцієнт термічного розширення – на 25 %. Варто зазначити, що основна проблема створення шаруватих нанокompозитів на основі силікатів – забезпечити рівномірне розкриття шаруватих структур і розподіл наповнювача у матриці.

Цікавим представником нанокompозитів є **вуглецевий нанокompозит** – матеріал, у якому наночастинки вуглецю розподілені у вуглецевій матриці. На відміну від інших нанокompозитів ці матеріали отримують за одностадійної технології, що є їх безперечною перевагою, а унікальні властивості вуглецевих нанокompозитів, які переважають властивості вуглецевих матеріалів традиційної технології, забезпечують працездатність нової техніки (штучний клапан серця) та традиційних матеріалів сучасного машинобудування (торцеві ущільнювачі високотемпературних агресивних середовищ, антифрикційні вкладиші газодинамічних підшипників і т. д.).

ТЕМА 16 ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

16.1 Колоїдна хімія високомолекулярних сполук

Високомолекулярними сполуками (далі – ВМС) або полімерами, називають речовини, що складаються з великої кількості однакових ланок (мономерів) і характеризуються великою молекулярною масою. Розрізняють **природні** та **синтетичні** ВМС. До перших відносяться білки, крохмаль, целюлоза та деякі інші полісахариди; прикладами інших є поліетилен, фторопласти, поліамід, полістирол і т. д. Значна частина природних ВМС, на відміну від синтетичних, здатна розчинятися у воді.

Молекулярна маса ВМС дуже велика і становить порядку 10^4 – 10^6 а. о. м. (для порівняння, молекулярна маса води дорівнює 18 а. о. м.); розміри макромолекул полімерів також великі і у витягнутому стані можуть досягати мікрметра, тобто співставимі з розмірами частинок дисперсної фази у колоїдних розчинах та мікрогетерогенних системах. Оскільки температура кипіння ВМС набагато вища температури розкладання, вони існують тільки у рідкому або твердому стані. Розчини ВМС мають властивості як істинних, так і колоїдних розчинів, а також специфічні, властиві тільки їм, властивості, а саме:

1) як і колоїдні розчини вони здатні переходити у золь за заміни розчинника; в них може протікати драглеутворення (аналогічно гелеутворенню у колоїдних розчинах); для розчинів ВМС характерні броунівський рух, дифузія та розсіювання світла; у розчинах ВМС можуть утворюватися асоціати молекул, розміри яких можна порівняти з розмірами частинок дисперсної фази емульсій, суспензій та пін;

2) як справжні розчини вони ліофільні, тобто здатні утворюватися самочинно (сухий залишок ВМС у контакті з розчинником може переходити у розчин) і є термодинамічно стійкими;

3) для розчинів ВМС характерні анізотропія в'язкості залежно від структури та властивостей розчинника, що можна віднести до їхніх **специфічних властивостей**.

Залежно від природи розчинника ВМС можуть утворювати як справжні, так і колоїдні розчини. Зокрема, желатин, який є білком (природна ВМС), під час нагрівання у воді утворює істинний розчин. За заміни води на етиловий спирт істинний розчин желатину перетворюється на колоїдний (золь). Натуральні та синтетичні каучуки розчиняються у бензині, бензолі та інших

вуглеводневих розчинниках, але нерозчинні у воді та утворюють у ній колоїдні розчини, які називають **латексами**.

16.2 Структура макромолекул та властивості розчинів високомолекулярних сполук

Залежно від будови полімерного ланцюга розрізняють **лінійні**, **розгалужені** та **просторові** (сітчасті або зшиті) макромолекули (рис. 16.1).

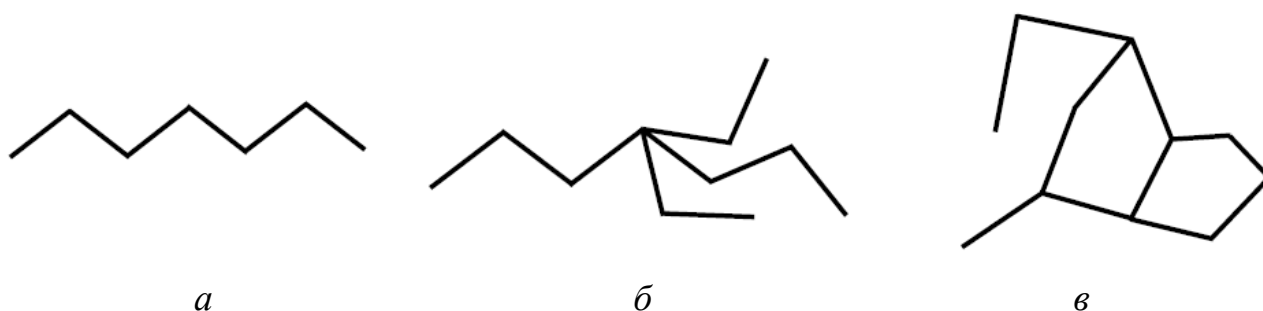


Рисунок 16.1 – Лінійна (а), розгалужена (б) та просторова (в) структура макромолекул ВМС

Лінійні полімери утворюються з моно- або біфункціональних молекул мономерів, причому за зростання полімерного ланцюга функціональність полімеру не змінюється. Типовим прикладом лінійного полімеру є поліетилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Лінійні полімери високоеластичні і добре розчинні. Використання цих ВМС засноване на їхній здатності утворювати нитки (волокна).

Просторові полімери утворюються, коли функціональність молекул мономеру більше двох, а функціональність полімеру збільшується в процесі росту ланцюга. Ці ВМС менш еластичні, характеризуються більшою твердістю, менш розчинні, але здатні до набухання. Прикладом таких полімерів слугують фенолформальдегідні смоли (далі – ФФС).

Розгалужені полімери, як і просторові, отримують із мономерів, функціональність яких більше двох; за певних умов у процесі полімеризації утворюються бічні відгалуження від основного ланцюга. За властивостями розгалужені полімери займають положення, проміжне між лінійними та просторовими. Типовим розгалуженим полімером є крохмаль.

За здатністю до електролітичної дисоціації ВМС розділяють на **неелектроліти** та **поліелектроліти**, серед яких розрізняють полікислоти, поліоснови та поліамфоліти.

Для полімерів характерна наявність двох типів зв'язку:

– хімічного зв'язку, що з'єднує атоми у полімерному ланцюзі (енергія зв'язку порядку десятків і сотень кДж/моль);

– міжмолекулярного зв'язку, що виникає за рахунок сил Ван-дер-Ваальса (або водневих зв'язків) і зв'язує між собою макромолекулярні ланцюги та ланки (енергія зв'язку порядку одиниць і десятків кДж/моль).

Наявність двох типів зв'язків обумовлює обертання мономерних ланок і гнучкість макромолекул, що дозволяє їм приймати різні конформації. **Конформаціями** називають просторові енергетично нерівноцінні форми макромолекул, що виникають у результаті обертання ланок навколо хімічних зв'язків (без їхнього розриву). У результаті конформаційних змін макромолекули можуть приймати різну форму: лінійну, клубок, глобули.

Під **глобулою** розуміють частинку, утворену зі скрученої макромолекули. На відміну від клубка, розміри якого через конформаційні флуктуації можуть змінюватися, а форма утворюється завдяки переважній взаємодії між ланками, у глобулі виникає зв'язок між сусідніми ланками і макромолекула начебто згортається всередину себе. Тому глобула має постійні розміри, а її густина наближається до густини відповідної ВМС.

Конформація відіграє певну роль у процесі черствіння хліба, яке викликане, зокрема, взаємодією між крохмалем та білком у м'якуші хліба. Гнучкі ланки в макромолекулах крохмалю зближуються і зв'язуються з макромолекулами білка; одночасно виділяється волога. У результаті виникає міцніша структура м'якуша.

На відміну від істинних і колоїдних розчинів, для яких осмотичний тиск визначається формулами (8.16–8.18), осмотичний тиск розчинів ВМС розраховується за формулою:

$$\pi = \frac{c}{M}RT + bc^2, \quad (16.1)$$

де c , M – молярна концентрація та молярна маса полімеру відповідно;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура;

b – другий віріальний коефіцієнт.

Параметр b (**другий віріальний коефіцієнт**) відображає флуктуацію конформаційних структур макромолекул. Розділивши рівняння (16.1) на концентрацію c , отримаємо:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + bc, \quad (16.2)$$

у якому $\frac{\pi}{c}$ – **наведений осмотичний тиск**.

Для ідеальних і більшості реальних істинних і колоїдних розчинів величина $\frac{\pi}{c}$ не залежить від концентрації розчину. Для розчинів ВМС параметр $\frac{\pi}{c}$ за зміни концентрації змінюється внаслідок відмінності конформаційних форм макромолекул. Рівняння (16.2) у координатах $\frac{\pi}{c} = f(c)$ є рівнянням прямої лінії, тангенс кута нахилу якої чисельно дорівнює коефіцієнту b , а відрізок, що відсікається прямою на осі ординат (за $c = 0$), відповідає величині $\frac{RT}{M}$.

Таким чином, залежно від осмотичного тиску розчину ВМС від концентрації можна визначити молекулярну масу полімеру (оскільки осмотичний тиск залежить від кількості частинок, осмотичний метод дозволяє визначити середньочислову молекулярну масу макромолекул ВМС).

Найбільш точні результати цей метод дає для ВМС, макромолекули якої мають молекулярну масу у межах 10^4 – 2×10^5 а. о. м.

Молекулярну масу ВМС можна визначити віскозиметричним методом. В'язкість розчинів ВМС залежить від їхньої концентрації і температури, а також природи розчинника. Розчинники здатні впливати на конформаційну форму макромолекул полімеру і завдяки цьому змінювати в'язкість розчину. Для розчинів ВМС розрізняють **відносну, питому, наведену та характеристичну в'язкість**. **Відносна в'язкість** $\eta_{\text{відн.}}$ – відношення в'язкості розчину ВМС η до в'язкості розчинника η_0 . Якщо густини розчину та розчинника близькі (розведені розчини ВМС), то $\eta_{\text{відн.}}$ можна знайти як:

$$\eta_{\text{відн.}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (16.3)$$

де τ , τ_0 – тривалість витікання певного об'єму розчину ВМС та розчинника з віскозиметра відповідно.

Питома в'язкість $\eta_{\text{пит.}}$ розчину ВМС показує зростання в'язкості розчину ВМС порівняно з в'язкістю розчинника:

$$\eta_{\text{пит.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}. \quad (16.4)$$

Штаудінгером був встановлений взаємозв'язок між питомою в'язкістю розведених розчинів полімерів, молекулярною масою та концентрацією розчиненої речовини c :

$$\eta_{\text{пит.}} = kMc, \quad (16.5)$$

де k – коефіцієнт, постійний для розчинів ВМС одного гомологічного ряду у конкретному розчиннику;

M – середня (середньомасова) молекулярна маса полімеру.

Рівняння Штаудінгера (16.5) описує граничний випадок, коли відсутня взаємодія між макромолекулами і вони у розчині мають лінійну форму (випрямлені). За відсутності взаємодії величина $\frac{\eta_{\text{пит.}}}{c}$ не залежить від концентрації (за $M = \text{const}$).

Водночас, згідно з результатами досліджень, наведена в'язкість збільшується зі зростанням c , що зумовлене посиленням взаємодії між макромолекулами і що призводить до зміни конформації та їхньої орієнтації у розчині. З цієї причини для опису властивостей розчинів ВМС зручно використовувати поняття **наведеної в'язкості**, яка є відношенням питомої в'язкості до концентрації розчину:

$$\eta_{\text{нав.}} = \frac{\eta_{\text{пит.}}}{c}. \quad (16.6)$$

Зазвичай наведена в'язкість лінійно залежить від концентрації ВМС. Із залежності $\eta_{\text{нав.}} = f(c)$ (рис. 16.2) можна визначити величину, яка називається **характеристичною в'язкістю**:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{пит.}}}{c}. \quad (16.7)$$

Характеристичну в'язкість $[\eta]$ можна ввести у попереднє рівняння замість змінної $\frac{\eta_{\text{пит.}}}{c}$:

$$[\eta] = kM. \quad (16.8)$$

Для певної пари речовин (розчинник та ВМС) характеристична в'язкість є умовною, але постійною величиною; вона не залежить від концентрації розчину, конформаційних станів макромолекул і пов'язана з молекулярною масою ВМС рівнянням (16.8). Повне випрямлення молекул полімеру у розчині майже ніколи не реалізується практично, ці молекули завжди тією чи іншою мірою згорнуті в клубки, які мають менший гідростатичний опір, ніж розтягнуті молекули. Вплив обох факторів враховується формулою:

$$[\eta] = kM\alpha, \quad (16.9)$$

де α – постійна для цього гомологічного ряду, яка характеризує згортання макромолекул у розчині.

Для твердих лінійних або витягнутих макромолекул $\alpha \approx 1$ для гнучких, близьких формою до сферичних, молекул $\alpha \approx 0,5$. Для сильнозаряджених іонів поліелектролітів $\alpha \approx 2$.

Співвідношення (16.9) називається **рівнянням Марка – Куна – Хаувінка**. За відомими значеннями коефіцієнтів k і α з експериментально визначеної характеристичної в'язкості на основі рівняння (16.9) можна знайти середню молекулярну масу полімеру.

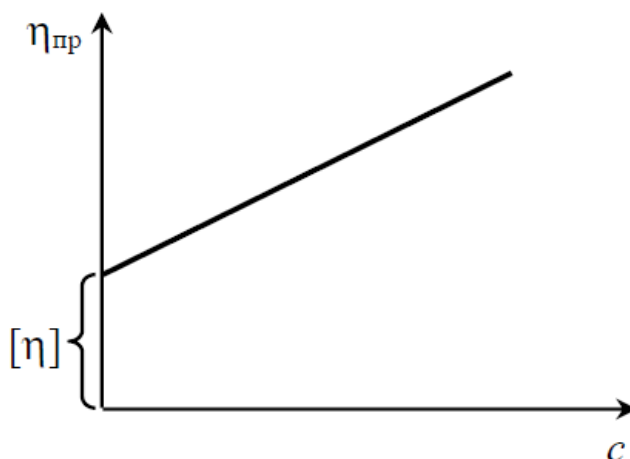


Рисунок 16.2 – Зміна наведеної в'язкості залежно від концентрації ВМС

Знаючи молекулярну масу, можна розрахувати середній розмір макромолекули r , використовуючи співвідношення:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\rho N_A}}, \quad (16.10)$$

де ρ – густина полімеру.

Визначений за рівнянням (16.10) параметр r є ефективним радіусом макромолекул ВМС у тих випадках, якщо вони мають лінійну форму та у розчині утворюють глобули.

16.3 Набухання

За взаємодії ВМС із розчинником відбувається їхнє набухання, під яким розуміють збільшення об'єму та маси полімеру у часі за контакту з розчинником. За набухання об'єм і маса полімеру можуть зрости у 10–15 разів. Варто розуміти, що за набухання відбувається збільшення маси не самого полімеру, а так званої «полімерної матриці», яка складається з полімеру та зв'язаного нею розчинника.

Стан полімеру (ВМС) в розчині характеризують за допомогою **гідродинамічного об'єму**, що становить об'єм полімерного клубка (молекули ВМС) у розчині. Величина гідродинамічного об'єму залежить від молекулярної маси полімеру, а також від інтенсивності взаємодії ВМС і розчинника, і може змінюватись у широких межах.

Кількісним показником набухання є ступінь набухання:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (16.11)$$

де m , V – відповідно маса та об'єм набряклого полімеру;

m_0 , V_0 – відповідно маса та об'єм сухого полімеру.

Набухання може бути обмеженим та необмеженим.

За **обмеженого набухання** ступінь набухання полімеру досягає граничного за цієї температури значення α_∞ (рис. 16.3, крива 1) і після цього не змінюється.

За **необмеженого набухання** (рис. 16.3, крива 2) α досягає максимального значення і потім зменшується внаслідок розчинення полімеру. Таким чином, у цьому випадку набухання є першою стадією розчинення ВМС.

Причина набухання полягає у відмінності властивостей ВМС і розчинника, який є низькомолекулярною речовиною. Перехід макромолекул у розчинник відбувається дуже повільно, у той час як молекули розчинника доволі швидко проникають у сітку полімеру, розсовуючи ланцюги і збільшуючи його об'єм. Інакше кажучи, процес набухання є одностороннім змішуванням, обумовленим великою різницею розмірів молекул. Варто наголосити, що набухання – не просте механічне входження молекул розчинника в порожнечі полімеру, а міжмолекулярна взаємодія, обумовлена, переважно, сольватацією макромолекул.

Внаслідок цього процес набухання «специфічний»: ВМС набухає не в будь-якому, а лише в «хорошому» розчиннику, з яким його молекули інтенсивно взаємодіють. Наприклад, полярні полімери набухають у полярних розчинниках (білки у воді), а неполярні – у неполярних (каучук у бензолі чи бензині).

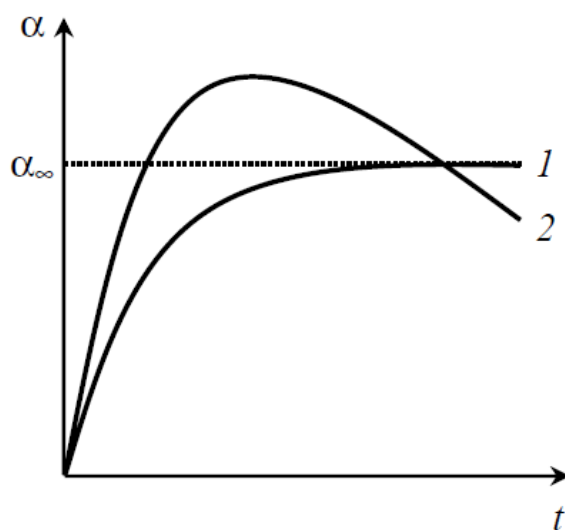


Рисунок 16.3 – Кінетичні криві обмеженого (1) і необмеженого (2) набухання

Лінійні полімери зазвичай добре набухають у «хороших» розчинниках, особливо за підвищених температур, оскільки робота розсування макромолекул у них менша енергії сольватації.

Просторові полімери, навпаки, набухають обмежено, тому що їхнє розчинення повинно супроводжуватись розривом хімічних зв'язків, що утворюють просторову структуру, а на такий розрив енергії сольватації недостатньо.

Полімери, зшиті короткими містковими зв'язками зазвичай взагалі не набухають. Наприклад, натуральний каучук (лінійний полімер) необмежено набухає у бензолі, вулканізований каучук (просторова структура) обмежено набухає у бензолі, а ебоніт (зшитий каучук) взагалі не набухає. Введення до полімеру полярних груп зменшує ступінь набухання в неполярних розчинниках та збільшує – у полярних.

Процес набухання відбувається самочинно, оскільки за $p, T = \text{const}$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta s < 0$. Можна виділити дві стадії набухання. На першій відбувається сольватація макромолекул і виділяється теплота ($\Delta H_1 < 0$); ентропія залишається постійною або трохи знижується ($\Delta S_1 \approx 0$ або $\Delta S_1 < 0$, оскільки об'єм системи незначно зменшується). $|\Delta H_1| > |T\Delta S_1|$ і ступінь набухання невеликий. Як видно, перша стадія набухання обумовлена ентальпійним фактором. На другій стадії теплота сольватації майже відсутня ($\Delta H_2 \approx 0$), але зростає ентропія системи ($\Delta S_2 > 0$), оскільки розпушування сітки полімеру збільшує кількість конформацій. Таким чином, друга стадія набухання визначається ентропійним фактором: $\Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2 < 0$.

Якщо набухання закінчується розчиненням полімеру, то йдеться про необмежене набухання. Обмежено набряклий полімер називають **драглями**.

16.4 Драглі, їхні утворення та властивості

У системах, що містять ВМС, можуть утворюватися структуровані системи, які називають **драглями**. Драглеутворення є процесом появи та поступового зміцнення у застигаючій системі просторової сітки. Властивості драглів багато в чому подібні до властивостей гелів, проте є й деякі відмінності:

1) причина утворення драглів полягає в утворенні зв'язків між окремими макромолекулами ВМС, тому драглі варто розглядати як гомогенні системи. Гелі ж утворюються у результаті взаємодії колоїдних частинок і тому є гетерогенними системами;

2) просторова сітка в гелях утворюється завдяки ван-дер-ваальсовим силам (ї є доволі слабкою), у драглях – завдяки хімічним та водневим зв'язкам (ї доволі міцна);

3) зв'язки в драглях виникають не тільки на кінцях макромолекул, але і між будь-якими їхніми ділянками, де є групи, здатні взаємодіяти між собою.

Внаслідок цього структурно-механічні властивості гелів і драглів відрізняються.

Драглеутворення може відбуватися за обмеженого набухання ВМС (набухання желатину у воді), а також у справжніх розчинах ВМС. На процес драглеутворення з розчинів впливають: концентрація ВМС у розчині, форма та розмір молекул ВМС, температура, час, наявність індиферентних електролітів (іонна сила розчину), рН середовища. Очевидно, підвищення концентрації ВМС у розчині сприяє драглеутворенню, оскільки зростає частота зіткнень між макромолекулами і зростає кількість зв'язків, утворених в одиниці об'єму.

Чим більш лінійною є макромолекула, тим легшим є доступ до тих її частин, які можуть вступати у взаємодію; внаслідок цього для драглеутворення необхідними є умови, за яких макромолекули не згортаються в клубки. ВМС, макромолекули яких мають витягнуту форму, утворюють драглі навіть у дуже розбавлених розчинах. Зокрема, агар-агар утворює драглі за вмісту 0,1 %, а желатина – 0,5 % сухої речовини. У морських медузах, що становлять «живі» драглі, кількість води досягає 99 %.

Якщо підвищення температури не призводить до незворотніх хімічних змін у розчині ВМС, воно зазвичай перешкоджає драгліттю через зростання інтенсивності теплового руху сегментів та зменшення кількості і тривалості існування міжмолекулярних зв'язків. Зниження температури може викликати драгліттю істинного розчину ВМС. Зокрема, 30 % водний розчин желатину застигає за температури 30 °С, а 10 % розчин для драгліттю вимагає нижчої температури – 22 °С. Перехід розчину ВМС у драглі за зміни температури йде безперервно, тобто в цьому випадку немає мови про постійну температуру переходу (як, наприклад, під час кристалізації чи конденсації).

Оскільки драгліттю є процесом появи і поступового зміцнення просторової сітки, час у цьому процесі відіграє позитивну роль. Важливо, однак, розуміти, що утворення драглів може відбуватися тільки в системах з достатньо високою концентрацією ВМС і за доволі низьких температур. З іншого боку, якщо драглі отримують у результаті обмеженого набухання сухої ВМС, то, залежно від природи полімеру, розчинника та температури, для цього потрібен певний час. Зокрема, для набухання желатину у холодній воді необхідно 35–40 хв.

Дія електролітів на драгліттю білків протилежна дії цих електролітів на набухання. Іони, які збільшують набухання, уповільнюють драгліттю або роблять його неможливим. Навпаки, іони, що зменшують об'єм набряклих драглів, сприяють драгліттю. Як і на набухання, на драгліттю впливають переважно аніони.

Вплив рН проявляється найбільш яскраво, якщо ВМС є амфотерною (наприклад, для білків). Найкраще драгління відбувається за значення рН, що відповідає ізоелектричній точці, оскільки по всій довжині молекулярного ланцюга розташоване однакове число протилежно заряджених іонізованих груп, що сприяє виникненню зв'язків між окремими макромолекулами. Зміщення від ізоелектричної точки у будь-який бік обумовлює появу у макромолекул однойменних зарядів, що перешкоджає драглеутворенню. Додавання великих кількостей кислоти або лугу подавляє ступінь іонізації макромолекул і тенденція до драгління знову зростає.

Подібно до гелів, драглі мають властивості як твердих тіл, так і рідин. Подібно до твердих тіл, драглям властиві пружність, міцність, еластичність, здатність зберігати певну форму. На відміну від гелів, драглі не тиксотропні; це пояснюється тим, що в драглях просторова сітка утворена хімічними або водневими зв'язками, які не відновлюються після розривання, оскільки у місцях розриву внаслідок взаємодії з розчинником змінюється їхній склад.

У драглях міститься велика кількість води, тому для них характерні деякі властивості рідин: зокрема, низькомолекулярні речовини, високодисперсні золі, а також розчини ВМС, що містять відносно невеликі макромолекули, здатні дифундувати в драглях.

Характерною властивістю драглів є **синерезис** – поступове стискання просторової сітки з виділенням частини рідини. Рідина, яка заповнює сітку драглів, часто називають **інтерміцелярною**, її можна розділити на **вільну**, яка механічно включена в каркас драглів і не входить у сольватні оболонки макромолекул, і **зв'язану**. Кількість зв'язаної води у драглях залежить від ступеня гідрофільності макромолекули: чим більше гідрофільних груп, тим більше у драглях зв'язаної води. Зв'язана вода має особливі властивості: велику густину, знижену температуру замерзання тощо.

Зв'язана у драглях вода відіграє значну роль: її присутність у ґрунті, рослинах, живих організмах забезпечує їхню морозостійкість, підтримує «водні запаси», визначає морфологічні структури клітин та тканин. В організмі людини частка зв'язаної води у немовлят становить ~70 %, а у людей похилого віку – до 40 %, що зумовлює появу зморшок, в'ялість шкіри і т. д. У людському організмі синерезис йде доволі повільно та його швидкість індивідуальна.

Електропровідність драглів близька до електропровідності розчинів, з яких вони утворилися. Подібно до золів і розчинів ВМС, драглі мають здатність розсіювати світло.

Цікавою властивістю драглів є їхня «пам'ять»: якщо висушити за низької температури до однакового вмісту вологи два драгли, один з яких отриманий з розбавленого, а інший з концентрованого розчину желатину, а потім дати їм набухнути у воді, то перші драгли набухнуть значно більше, ніж другі. Пояснення полягає в тому, що за висушування драглів у них певною мірою зберігається внутрішня структура, що виникла за її утворення.

16.5 Білки

Білки входять до складу всіх живих організмів і становлять необхідну частину продуктів харчування. Мікробіологічні та біохімічні процеси в організмах і деяких технологіях багато в чому визначаються властивостями білків. Будучи одночасно високомолекулярними сполуками і поліелектролітами, білки також проявляють низку специфічних властивостей.

Ліпофільність (гідрофільність) білків як ВМС визначає їхню здатність до поглинання рідини (води), набухання та утворення драглів. Набряклий у воді білок пшеничного борошна утворює клейковину, драгли з якої мають властивості і твердого тіла, і рідини.

Проникнення води у макромолекули білків обумовлене вирівнюванням її концентрації (яка для води у розчині більша, ніж у макромолекулі); такий процес іноді називають **осмотичним**. Оскільки зворотний процес виключений, поглинена білком вода виявляється осмотично зв'язаною, а її частка досягає 75 % від маси сухого білка.

Утворення драглів і його синерезис спострігаються за згортання крові: під дією ферменту розчинний фібриноген перетворюється на нерозчинний фібрин, одночасно розриваються деякі пептидні зв'язки з утворенням активних центрів. У результаті взаємодії між ними утворюються просторова структура та драгли, після чого швидко протікає синерезис.

Піноутворювальна здатність білків широко використовується для приготування різних кондитерських виробів. Розчини білків мають такі ж колоїдно-хімічні властивості, як і розчини інших ВМС (світлорозсіювання, осмос, дифузія та ін.); коефіцієнт дифузії молекул у воді коливається в межах 10^{-12} – 10^{-10} м²/с. Специфічною колоїдно-хімічною властивістю білків є їхня денатурація.

Денатурація білка полягає у порушенні конформації поліпептидного ланцюга і внутрішньомолекулярних взаємодій без розриву поліпептидних зв'язків, що призводить до втрати біологічної активності білка, зменшення його

розчинності, а також до збільшення в'язкості розчину білка. Денатурація може спостерігатися за термічної обробки білків (варіння яєць, м'яса і риби, випікання хліба), механічного впливу за перетворення білка на піну (на межі розділу фаз), обробки білка кислотою (скисання молока). У всіх випадках механізм денатурації той самий – розрив слабких зв'язків усередині макромолекул та руйнування нативної (природної) структури білка.

Денатурація не є єдиною характерною властивістю білків. Як і розчини ВМС, розчини білків є ліофільними, а значить, термодинамічно стійкими системами. Стійкість розчинів білків може зменшуватися додаванням до них електролітів, що призводить до випадання білка у осад (**висолювання**). Для висолювання білків необхідні вищі концентрації електролітів, ніж для коагуляції золів: зокрема, яєчний альбумін випадає в осад з розчину тільки під дією напівнасиченого розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а яєчний глобулін – вже за повного насичення цього розчину.

У результаті висолювання утворюються волокна, пластівці або сирний осад. Висолювання пов'язане з руйнуванням гідратної (сольватної) оболонки, яка оточує макромолекули ВМС.

Іноді висолювання та денатурація білків протікають одночасно, як, наприклад, під час дублення шкіри. Дублення полягає в обробці шкіри дубильними речовинами, до складу яких входить танін, у дифузії їх у шкіру та у руйнуванні сольватної оболонки (висолювання) з розривом слабких зв'язків усередині макромолекул білків (денатурація). Потім між макромолекулами білка утворюються нові міцні зв'язки, під дією яких волокнисті макромолекули шкіри зшиваються дубителем і виникає міцна просторова структура.

У процесі висолення білків та інших ВМС іноді спостерігається утворення крапель нової рідкої фази, яка називається **коацерватом**, а сам процес виділення з розчину нової рідкої фази, збагаченої ВМС, називається **коацервацією**.

Причина коацервації полягає у здатності деяких ВМС (включаючи білки) утворювати в розчині асоціати, що складаються з кількох макромолекул. За досягнення певних розмірів і достатньої стабільності ці асоціати згодом можуть формувати нову фазу. Коацервація може відбуватися за зниження температури і не супроводжуватись висолюванням. Пізніше окремі краплі об'єднуються в більші агрегати і утворюється шар з підвищеним вмістом ВМС, здатний до драгління.

Поліелектролітами називають ВМС, до складу макромолекул яких входять здатні до іонізації у розчині групи, які можуть бути кислотними та

основними. Кислотну карбоксильну групу ($-\text{COOH}$) містить розчинна частина крохмалю, а сульфогрупу ($-\text{SO}_3\text{H}$) – розчинна частина агар-агару. Основні властивості поліелектролітів визначаються аміногрупою $-\text{NH}_2$.

Білки є найпоширенішими поліелектролітами; маючи у своєму складі як кислотні ($-\text{COOH}$), так і основні групи ($-\text{NH}_2$), вони відносяться до амфолітних поліелектролітів.

Макромолекули білків формуються з амінокислот ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$) під час взаємодії карбоксильних та аміногруп, коли утворюються **пептидні зв'язки** ($-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$), що формують поліпептидні ланцюги білків ($-\text{NH}-\text{C}(\text{R})\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{R})\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$). Поліпептидні ланцюги білків можуть приймати безліч мікроскопічних конформаційних станів, що обумовлює багате різноманіття білків. Поліпептидні ланцюги утворюють **первинну структуру** білків, під якою розуміють ковалентну структуру на основі макромолекул та певну послідовність амінокислотних залишків. Молекулярна маса макромолекул білків коливається в межах $1,2 \times 10^4-10^6$ а. о. м.

Білки в їхньому природному стані називають **нативними**, а їхні колоїдно-хімічні властивості залежать від структури макромолекул, які можуть бути **фібрилярними** чи **глобулярними**.

Макромолекули **фібрилярних білків** є поліпептидними ланцюгами, витягнутими вздовж осі; такі білки зазвичай нерозчинні у воді, їхнім прикладом може бути кератин. В організмі фібрилярні білки найчастіше виконують механічні функції; до таких білків відносяться колаген та желатин – складові шкіри та сухожиль, а також міозин, що входить до складу м'язів.

Здатні до утворення глобул білки називають **глобулярними**. Вони характеризуються специфічною формою згортання поліпептидного ланцюга у просторі. Колоїдно-хімічні властивості у глобулярних білків виявляються більшою мірою, ніж у фібрилярних. Значна частина полярних гідрофільних центрів макромолекул білків знаходиться зовні глобул, що і визначає їхню гідрофільність, хорошу розчинність у воді та високу реакційну здатність. Глобулярні білки містяться у крові, лімфі, протоплазмі клітин; до них відносяться альбуміни та глобуліни яєчного білка, молока, сироватка крові, пепсин шлункового соку та ін.

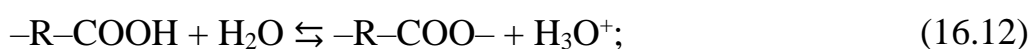
Крім простих білків, що складаються із залишків амінокислот, існують складні білки, що містять різні групи атомів.

До таких білків відносяться: **гемоглобін**, до складу якого входить залізопорфіриновий комплекс (гем); глікопротеїди, які містять у своєму складі молекули вуглеводнів; білки, які містять нуклеїнові кислоти – **нуклеопро-теїди**;

ліпопротеїди, до складу яких входять молекули жирів та стероїдів. До біологічних ВМС відносяться, крім білків, нуклеїнові кислоти, які містяться у всіх видах живої матерії.

Хімічні властивості білків визначаються не тільки хімічними властивостями, а й будовою їхнього поліпептидного ланцюга та структурною організацією макромолекул білків.

Для білків характерний електрофорез, з чого можна зробити висновок, що макромолекула білка у водному розчині має ПЕШ, знак потенціалвизначальних іонів якого залежить від властивостей середовища. У макромолекулах білків є два типи функціональних груп, здатних до дисоціації у водному середовищі:



У кислому середовищі подавленою є дисоціація кислотних груп білка та рівновага реакції (16.12) зміщується ліворуч, а реакції (16.13) – праворуч. Макромолекули білка одержують надлишковий позитивний заряд і стають полікатионами, електрокінетичний потенціал яких позитивний ($\zeta > 0$) і за електрофорезу вони рухаються до катода. У лужному середовищі подавляється дисоціація аміногруп, рівновага реакції (16.13) зміщується ліворуч, а реакції (16.12) – праворуч. Макромолекули білка набувають негативного заряду та стають поліаніонами ($\zeta < 0$); за електрофорезу макромолекули білка рухаються до анода.

Макромолекули різних білків відрізняються одна від одної кількістю функціональних груп, структурою ПЕШ, а отже, величиною (а іноді й знаком) ζ -потенціалу. Внаслідок цього вони мають різну електрофоретичну рухливість і можуть бути розділені за допомогою електрофорезу.

За допомогою рН середовища можна змінювати іонізуючу здатність макромолекул білків. Оскільки константи дисоціації кислотних та основних груп білків не збігаються, число дисоційованих основних та кислотних груп макромолекул білка може бути одним і тим же тільки за певного значення рН середовища, яке відповідає **ізоелектричній точці**, тобто значенню рН середовища, за якого макромолекула білка не має ПЕШ ($\zeta = 0$).

Ізоелектрична точка білків лежить у межах рН від 2 (для пепсину) до 10,6 (для цитохрому С), але переважно для білків вона відповідає кислому середовищу (рН < 7). Ця точка деяких білків досягається за таких значень рН: пепсину (фермент шлункового соку) – 2,0; казеїну (білок, що утворюється за

згортання молока) – 4,6; альбуміну яйця – 4,8; карбоксигемоглобіну – 6,87; хімотрипсину (фермент соку підшлункової залози) – 8,6.

pH водного розчину білка визначає конфірмаційний стан його макромолекул, який, зі свого боку, впливає на набухання білка та в'язкість його розчину (рис. 16.4).

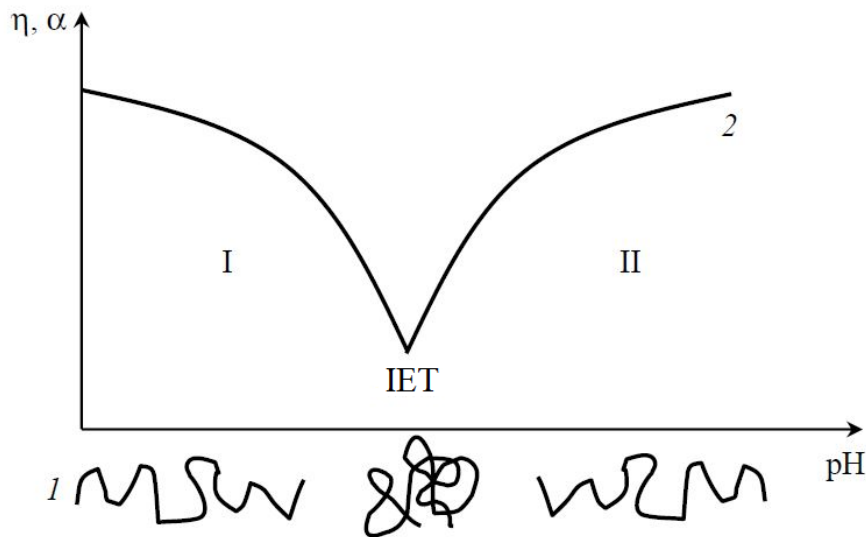


Рисунок 16.4 – Залежність конформаційного стану білка (1), в'язкості η та ступеня набухання α від pH середовища (2):

I та II – області з pH відповідно менше і більше ізоелектричної точки

За значення pH, який дорівнює або близький до ізоелектричної точки, різноіменно заряджені групи $-\text{NH}_3^+$ і $-\text{COO}^-$ притягуються одна до одної і закручують макромолекулу в глобулу, що до мінімуму знижує в'язкість розчину білка, зменшує його здатність до набухання та розчинність.

За pH, зміщеного відносно ізоелектричної точки, подавляється дисоціація деяких функціональних груп: у кислому середовищі – карбоксильних, у лужному – аміногруп. У результаті в розчині залишаються однойменно заряджені іони, які відштовхуються, випрямляючи макромолекулу білка. Розпрямлені макромолекули справляють великий опір руху рідини, внаслідок чого в'язкість розчину підвищується; набухання білка, а також його розчинність під час цього зростають.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Колоїдна хімія : підручник / М. О. Мchedлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, О. В. Лебідь ; за ред. проф. М. О. Мchedлова-Петросяна. – 2-ге вид., випр. і доп. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 500 с.
2. Яцков М. В. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. / М. В. Яцков, Н. М. Буденкова, О. І. Мисіна. – Рівне : НУВГП, 2016. – 164 с.
3. Колоїдна хімія : підручник / Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк [та ін.] ; за ред. В. В. Манка. – Київ : НУХТ, 2011. – 247 с.
4. Physical and colloid chemistry. Textbook for students of higher schools / edited by V. I. Kabachnyu, V. I. Kabachnyu, L. K. Osipenko, L. D. Grytsan [e. o.] // Kharkiv : NUPh : Golden Pages, 2011. – 376 P.
5. Марчак Т. В. Фізична і колоїдна хімія : словник-довідник / Т. В. Марчак, Ж. О. Румянцева. – Вінниця : ВЦ ВНАУ, 2012. – 120 с.

Електронне навчальне видання

ПИЛИПЕНКО Олексій Іванович

ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

(здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія)

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

Редактор *О. В. Михаленко*

Комп'ютерне верстання *О. І. Пилипенко*

План 2022, поз. 29Л

Підп. до друку 30.01.2024. Формат 60 × 84/16.

Ум. друк. арк. 16,0

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: office@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.