

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І.І.МЕЧНИКОВА

О.О. СТРЕЛЬЦОВА

КОЛОЇДНА ХІМІЯ

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
(частина I)

Навчально-методичний посібник

Одеса
«Одеський національний університет»

2015

УДК 541.18

С 844

ББК 24.6

Колоїдна хімія. Лабораторний практикум (частина I). Навчально-методичний посібник

Укладач:

О.О. Стрельцова, доктор хімічних наук, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова

Рецензенти:

С.В. Бельтюкова, доктор хімічних наук, професор, зав. кафедри хімії та безпеки харчових продуктів Одеської національної академії харчових технологій

І.С. Волошановський, доктор хімічних наук, професор, зав. кафедри органічної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова

К.М. Менчук, кандидат хімічних наук, доцент кафедри медичної хімії Одеського національного медичного університету

Друкується за рішенням

Вченої ради хімічного факультету

ОНУ імені І.І. Мечникова

Протокол № 1 від 25 вересня

В навчально-методичному посібнику наведені теоретичні викладки найважливіших закономірностей колоїдної хімії, надані інструкції до виконання лабораторних робіт та професійно-орієнтовані завдання до найголовніших розділів курсу «Колоїдна хімія»: 1) дисперсні системи, їх одержання та очистка; 2) молекулярно-кінетичні, оптичні, електричні та структурно-механічні властивості; 3) стійкість та коагуляція дисперсних систем, а також завдання та питання для самостійної та індивідуальної роботи студентів.

Навчальний посібник призначений для студентів III і IV курсу денної та VI курсу заочної форми навчання хімічного факультету, а також для студентів біологічного, геолого-географічного факультетів для засвоєння курсу, оволодіння навичками виконання експериментальної та самостійної роботи.

О.О. Стрельцова, 2015

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 2015

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1. Техніка безпеки в хімічній лабораторії	7
1.1. Основні правила роботи в хімічній лабораторії.....	7
2. Правила оформлення звітів лабораторних робіт.....	8
Розділ 1	
Дисперсні системи. Одержання та очистка дисперсних систем.....	8
1.1. Загальні властивості дисперсних систем.....	8
1.2. Одержання та очистка дисперсних систем.....	10
1.3. Лабораторна робота № 1 – Одержання та очистка колоїдних систем.....	15
1.4. Контрольні питання.....	18
Розділ 2	
Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості дисперсних систем.....	19
2.1. Броунівський рух. Дифузія.....	19
2.2. Осмотичний тиск.....	21
2.3. Седиментація і седиментаційна стійкість.....	22
2.4. Методи седиментаційного аналізу.....	24
2.5. Лабораторна робота № 2 – Седиментаційний аналіз суспензій.....	31
2.6. Контрольні питання.....	35
Розділ 3	
Оптичні властивості дисперсних систем.....	35
3.1. Розсіяння світла дисперсними системами.....	35
3.2. Ультрамiкроскопія.....	38
3.3. Турбiдиметрія.....	38
3.4. Нефелометрія.....	41

3.5. Поглинання світла і забарвлення золів.....	42
3.6. Лабораторна робота № 3 – Визначення розміру частинок синтетичного латексу.....	43
3.7. Лабораторна робота № 4 – Визначення концентрації золю методом нефелометрії.....	46
3.8. Контрольні питання.....	47

Розділ 4

Електричні властивості дисперсних систем.....	48
4.1. Поняття про електрокінетичні явища.....	48
4.2. Будова подвійного електричного шару.....	49
4.3. Вплив електролітів на величину електрокінетичного потенціалу.....	53
4.4. Лабораторна робота № 5 – Визначення електрокінетичного потенціалу золю методом макроелектрофорезу.....	55
4.5. Контрольні питання.....	58

Розділ 5

Стійкість та коагуляція дисперсних систем.....	59
5.1. Стійкість ліофобних дисперсних систем.....	59
5.2. Кінетика коагуляції.....	62
5.3. Теорія стійкості гідрофобних колоїдів ДЛФО.....	63
5.4. Основні механізми коагуляції золів електролітами.....	66
5.5. Правила коагуляції.....	68
5.6. Особливі явища при коагуляції золів.....	68
5.7. Лабораторна робота № 6 – Вивчення коагуляції золю, визначення порогу коагуляції та захисного числа.....	71
5.8. Контрольні питання.....	74

Розділ 6

Структурно-механічні властивості дисперсних систем.....	75
6.1. Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями.....	75
6.2. Закономірності течії вільнодисперсних систем.....	77
6.3. Вплив концентрації та форми частинок дисперсної фази на закономірності течії.....	79
6.4. Лабораторна робота № 7 – Визначення в'язкості рідини капілярним віскозиметром і температурного коефіцієнта в'язкості.....	84
6.5. Лабораторна робота № 8 – Перевірка застосування формули Ейнштейна.....	88
6.6. Лабораторна робота № 9 – Визначення молекулярної маси ВМС віскозиметричним методом.....	89
6.7. Лабораторна робота № 10 – Вивчення залежності в'язкості розчинів желатину від рН розчину.....	91
6.8. Контрольні питання.....	92
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	94

ВСТУП

Знання колоїдної хімії необхідне для раціонального проведення всіх технологічних процесів у хімічній, фармацевтичній і харчовій промисловості, для цілеспрямованого впливу на властивості, сорбентів, композиційних матеріалів, цементів та ін., для проведення флотації руд, для очищення природних і стічних вод, повітря та ін. Для успішного засвоєння цієї науки необхідне теоретичне підготування (знання законів колоїдної хімії), надбання навиків експериментального дослідження (засвоєння сучасних приборів, вміння обробляти одержанні експериментальні результати і робити відповідні висновки).

Запропоновані методичні вказівки призначені для студентів III і IV курсу денної та VI курсу заочної форми навчання хімічного факультету, а також для студентів біологічного, геолого-географічного факультетів.

Відмінною рисою запропонованих методичних вказівок є прагнення розвинути у студентів навички самостійного наукового пошуку. У відповідності з цим, частина робіт, що запропоновані для виконання, потребує співставлення одержаних результатів з теорією, тобто містить елементи наукового пошуку. Лабораторні роботи повинні надати студентам вірне поняття взаємозв'язку між теорією і практикою експерименту, закріпити теоретичні знання й надати навички експериментальної роботи.

У першій частині методичних вказівок розглядаються властивості різних дисперсних систем – ліюфільні та ліюфобні системи, мікрогетерогенні системи – їх одержання, молекулярно-кінетичні, електричні, оптичні і структурно-механічні властивості, агрегативна стійкість, коагуляція.

За навчальним планом проходження студентами лабораторного практикуму часто випереджає лекційний курс, тому опису експериментальної частині кожної з лабораторних робіт передуює короткий теоретичний розділ, що необхідно для свідомого виконання роботи і який допомагає при підготуванні до колоквіумів. Для цієї ж мети наприкінці наведено список рекомендованої літератури.

1. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

Перед початком проведення кожного дослідження слід ознайомитися з його метою, проаналізувати ті хімічні та фізико-хімічні процеси, що відбуватимуться під час експерименту. У хімічній лабораторії необхідно дотримуватися правил поведінки та безпечної роботи. Більшість органічних речовин горючі, багато з них отруйні, мають неприємний запах. Тому починаючи працювати в хімічній лабораторії, необхідно засвоїти правила техніки безпеки. Недотримання цих правил може призвести до травм, нещасних випадків, псування одягу або устаткування.

1.1. Основні правила роботи в хімічній лабораторії

1. Під час роботи необхідно підтримувати порядок та чистоту робочого місця.

2. Під час проведення хімічних та фізико-хімічних процесів не можна заглядати в склянку та спрямовувати її отвір на себе або на сусіда.

3. Роботу з леткими або отруйними речовинами слід обов'язково проводити у витяжній шафі.

4. Визначаючи запах речовин у склянках, потрібно обережно, помахом долоні, спрямовувати до носа газоподібні речовини. Пробувати речовини на смак категорично забороняється.

5. Під час використання концентрованих розчинів кислот і за необхідності їх розведення потрібно пам'ятати, що кислоту поступово вливають у воду. Інша послідовність дій може призвести до розбризкування кислоти і потрапляння її на шкіру та в очі.

6. Після закінчення експерименту треба прибрати робоче місце, помити хімічний посуд. Не можна виливати концентровані розчини кислот і лугів, а також органічні речовини в каналізацію. Їх потрібно зливати в спеціально призначений для цього посуд.

8. Не дозволяється виносити з лабораторії реактиви, хімічний посуд або устаткування.

9. Забороняється проводити дослідження, не передбачені лабораторним практикумом. Зміни в ході лабораторного дослідження можливі тільки з дозволу викладача.

10. Забороняється вживати їжу в лабораторії протягом усього часу перебування в ній.

2. ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ ЗВІТІВ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Звіт лабораторної роботи повинен містити в собі:

- назву та мету лабораторної роботи;
- стислі теоретичні відомості (за необхідності), основні розрахункові формули, рівняння хімічних реакцій;
- характеристику об'єктів дослідження, що були застосовані під час проведення дослідів;
- стислий опис методики виконання експерименту;
- спостереження, експериментальні дані та результати їхньої обробки, розрахунки, пояснення одержаних результатів, порівняння їх з літературними даними;
- висновки до певного досліду або до лабораторної роботи в цілому.

Запис результатів експерименту повинен відображати надійність даних і враховувати похибку вимірювання. Графіки рекомендовано будувати в електронному вигляді з використанням програми MS Excel.

Розділ 1. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. ОДЕРЖАННЯ ТА ОЧИСТКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

1.1. Загальні властивості дисперсних систем

Дисперсна фаза і дисперсійне середовище. Відмінні (загальні) ознаки дисперсних систем: гетерогенність і дисперсність. Колоїдна хімія як наука про дисперсні системи і поверхневі явища. Класифікації дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища, за ступенем дисперсності, за міжфазною взаємодією, за ступенем структурованості, за фазовою відмінністю. Дисперсні системи в промисловості та сільському господарстві.

Фізична хімія дисперсних систем і поверхневих явищ, названа за традицією стисло *колоїдної хімією*, – одна з найважливіших і самостійних фізико-хімічних дисциплін. *Дисперсними гетерогенними системами* називають такі системи, в яких одна речовина подрібнена в середовищі іншої у вигляді дрібних частинок. Речовина, що знаходиться в середовищі іншої речовини, називається *дисперсною фазою*, а середовище, у якому знаходяться частинки дисперсної фази, називається *дисперсійним середовищем*.

Всі дисперсні системи за кінетичними властивостями дисперсної фази можна розділити на два класи: *вільнодисперсні системи*, у яких частинки дисперсної фази здатні вільно переміщуватися в дисперсійному середовищі і *зв'язнодисперсні системи* – системи, в яких частинки дисперсної фази пов'язані одна з одною за рахунок міжмолекулярних сил і не можуть вільно пересуватися. Вільнодисперсні системи поділяються на *ультрамикрогетерогенні*, розмір частинок яких лежить у межах від 10^{-9} до 10^{-7} м (від 1 до 100 нм), *микрогетерогенні* з розміром частинок від 10^{-7} до 10^{-5} м (від 0,1 до 10 мкм) і *грубодисперсні* з частинками, розмір яких перевищує 10^{-5} м.

Ультрамикрогетерогенні системи часто називають істинно колоїдними або просто колоїдними.

Взаємодія між речовинами дисперсної фази і дисперсійного середовища за рахунок міжмолекулярних сил на межі розділу фаз протікає завжди, але ступінь її прояву може бути різним. Залежно від цього дисперсні системи можуть бути *ліофільними* або *ліофобними*.

Для перших характерно сильна міжмолекулярна взаємодія речовини дисперсної фази з середовищем, а для других – слабка.

1.2. Одержання та очистка дисперсних систем.

Основні умови одержання дисперсних систем – нерозчинність дисперсної фази в дисперсійному середовищі. Одержання дисперсних систем диспергаційними та конденсаційними методами. Механічне, ультразвукове, електричне диспергування. Пептизація. Одержання дисперсних систем методами хімічної та фізичної конденсації. Очистка колоїдних розчинів. Діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація.

Вільнодисперсні системи – порошки, суспензії, золі, в тому числі аерозолі, емульсії та інші можуть бути одержані двома протилежними шляхами:

- 1) диспергуванням, або подрібненням, крупних шматків речовини дисперсної фази до необхідної дисперсності;
- 2) конденсацією або об'єднанням молекул, атомів чи іонів в агрегати колоїдних розмірів.

Відповідно до цього існують *диспергаційні* і *конденсаційні* методи одержання дисперсних систем. Необхідно відзначити, що при диспергуванні і конденсації утворюються нові поверхні, отже, ці процеси, за винятком самодовільного диспергування, вимагають витрати енергії.

Диспергаційні методи

Роботу, необхідну для диспергування, можна розділити на дві частини. Одна частина роботи витрачається на об'ємну деформацію тіла, інша – на утворення нових поверхонь. Повна робота, що витрачається на диспергування, виражається рівнянням П.О. Ребіндера:

$$W = W_{\text{деф.}} + W_n = kV + \sigma \Delta S \quad (1.1)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, який дорівнює роботі об'ємної деформації одиниці об'єму конденсованого тіла, V – об'єм тіла; σ – енергія утворення одиниці поверхні, чи поверхневий натяг; ΔS – збільшення площі поверхні, чи площа поверхні, що утворилася при руйнуванні тіла.

Руйнування матеріалів може бути полегшено при використанні ефекту Ребіндера – адсорбційного зниження твердості тіл за рахунок додатку сторонніх речовин, які називаються понижувачами твердості. Такими речовинами можуть бути електроліти – солі та луги, поверхнево-активні речовини (ПАР).

Для одержання дисперсних систем **методом диспергування** використовують *механічне* (дробарки, жорна, ступки, млини різних типів), *ультразвукове* (ультразвукові коливання), *електричне* (вольтова дуга, електрогідравлічний ефект) *диспергування* і *пептизацію*.

Суть *пептизації* полягає в тому, що свіжий (пухкий) осад переводять у золь шляхом його обробки пептизатором: розчином електроліту, розчином ПАР або розчинником.

Розрізняють три способи пептизації: адсорбційна пептизація, дисольюційна (чи хімічна) пептизація, промивання осаду розчинником (дисперсійним середовищем).

Диспергаційні методи не можуть бути використані для одержання дисперсних систем з розміром частинок дисперсної фази 10^{-9} - 10^{-7} м (1 – 100 нм). Такі системи можна одержати тільки конденсаційними методами.

Конденсаційні методи

Процес конденсації припускає утворення нової фази на вже наявних поверхнях (стінках посудини, сторонніх частинках) або на поверхні зародків, що виникають самодовільно в результаті флуктуації густини і концентрації речовини в системі. У першому випадку конденсація називається *гетерогенною*, у другому – *гомогенною*. Щоб сконденсована речовина не поверталася до початкового стану і конденсація продовжувалася, необхідною умовою є стан пересичення системи.

Залежно від шляху досягнення стану пересичення розчину або пари, конденсаційні методи поділяють на *хімічні* і *фізичні*.

Хімічні методи. Будь-яка хімічна реакція, що призводить до утворення малорозчинного, а у випадку конденсованих фаз і леткого продукту (чи, навпаки, нелеткого – при взаємодії газів) може в принципі використовуватися для одержання дисперсної системи. За типом реакцій, що призводять до утворення важкорозчинних сполук, розрізняють методи: *гідролізу, відновлення, окиснення, реакції подвійного обміну.*

До фізичних методів одержання дисперсних систем відносяться – *метод конденсації парів і метод заміни розчинника.*

Метод конденсації парів. При зміні параметрів системи, наприклад, при зниженні температури, тиск пари може стати вищим за рівноважний тиск пари над рідиною (чи над твердим тілом) і в газовій фазі виникає нова рідка (тверда) фаза. У результаті система стає гетерогенною – утворюється туман (дим) .

Метод заміни розчинника. Метод заснований на такій зміні параметрів системи, при якій хімічний потенціал компонента в

дисперсійному середовищі стає вищим за рівноважний і тенденція до переходу системи в рівноважний стан призводить до утворення нової фази. У методі змінюють склад дисперсійного середовища. Так, якщо істинний розчин речовини додавати до рідини, яка добре змішується з розчинником істинного розчину, але в якій погано розчиняється речовина дисперсної фази, то розчин суміші є пересиченим, відбувається агрегація з утворенням частинок нової фази – дисперсної.

Очистка колоїдних розчинів

Одержані тим чи іншим способом колоїдні розчини майже завжди забруднені домішками, найчастіше електролітами, що значно знижує їх стійкість. Для отримання стійких систем золі очищають від домішок. Очищення колоїдних розчинів можна проводити за допомогою *діалізу, електродіалізу та ультрафільтрації*.

Діаліз – метод розподілу компонентів розчину, заснований на різній дифузії їх через мембрану. Цей метод використовують в основному для відділення частинок золю, що не проходять через мембрану, від істинно розчинених речовин, які добре дифундують через неї.

Більш досконалим є метод очистки колоїдних розчинів, що отримав назву *електродіалізу*. Висока швидкість діалізу в електродіалізаторі зв'язана з тим, що електричне поле значно прискорює рух іонів.

Компенсаційний діаліз і вивідіаліз – методи, які використовують для дослідження біологічних рідин, що є колоїдними системами. Принцип методу компенсаційного діалізу полягає в тому, що в

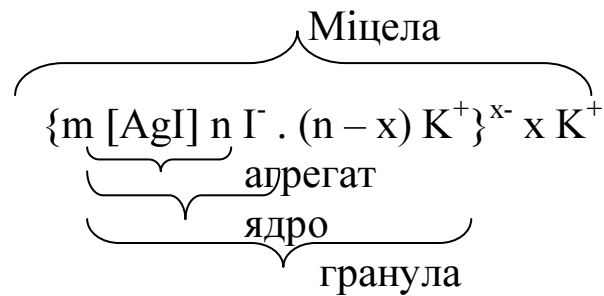
діалізаторі замість чистого розчинника використовують розчини певних низькомолекулярних речовин різної концентрації. До цього методу близьким є метод *вівідіалізу* (вівідифузії), який застосовується для прижиттєвого визначення в крові низькомолекулярних складових частин.

Ультрафільтрацією називається діаліз, який проводять під підвищеному тиску чи при розрідженні (вакуумі). Власне кажучи, ультрафільтрація є не методом очистки золів, а лише методом їхнього концентрування. При цьому підвищується концентрація тільки дисперсної фази, склад дисперсійного середовища практично залишається постійним. Ультрафільтрацію можна проводити разом з електродіалізом (*електроультрафільтрація*), завдяки чому значно прискорюється процес очистки колоїдного розчину.

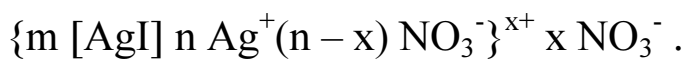
Будова міцел гідрозолів

Частинку дисперсної фази мікрогетерогенної системи разом з подвійним електричним шаром (ПЕШ) називають *міцелою*. Внутрішню частину міцели становить електронейтральний *агрегат* основної речовини. На поверхні агрегату розташовані потенціалвизначаючі іони. Агрегат з потенціалвизначаючими іонами називається *ядром* міцели. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою*. Гранулу оточують протиіони дифузного шару. Іноді термін «частинка» використовується замість терміна «гранула». Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ називається *міцелою*. Міцела на відміну від гранули електронейтральна.

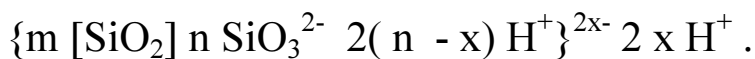
Наприклад, для золю AgI, межміцелярною рідиною якого є розчин KI, можна написати наступну формулу міцели:



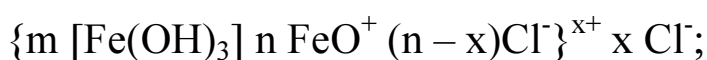
Формула міцели золю AgI в розчині AgNO₃:



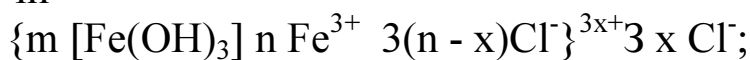
Існують випадки, коли іоногенна частина міцели може утворитися з речовини самого агрегату. Прикладом такої дисперсної системи може слугувати гідрозоль діоксиду кремнію. Поверхня агрегату, реагуючи з водою, утворює кислоту H₂SiO₃. Формула міцели такого золю буде



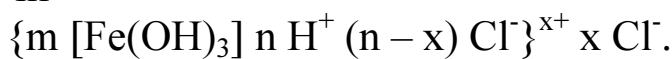
Міцела золю Fe(OH)₃ у відповідності з тим, що є стабілізатор, може бути виражена формулами:



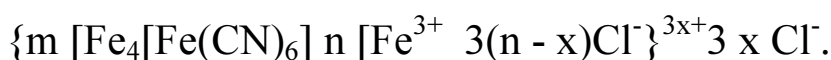
чи



чи



Залежно від умов приготування гранули гідро золю берлінської лазурі можуть бути як негативними, так і позитивними:



1.3. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Одержання та очистка колоїдних систем

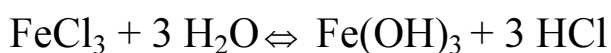
Мета роботи - одержання дисперсних систем, які можуть бути використані для дослідження їх електрокінетичних властивостей і визначення знака заряду колоїдних частинок методом електрофорезу та їх очистка.

Порядок виконання роботи

Хімічна конденсація

1. *Одержання золю ферум (III)гідроксиду /За методом Крекке/.*

Ферум (III) хлорид реагує з водою за рівнянням:

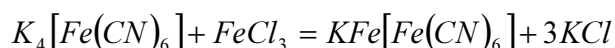


Стан рівноваги реакції, залежить від концентрації і температури. З підвищенням температури і при розведенні ступінь гідролізу зростає. Цим користуються при одержанні золю феруму (III) гідроксиду за описаним методом. Практично це робиться так. У склянці нагрівають до кипіння 150 мл дистильованої води і доливають з бюретки по краплях 20 мл 2 % розчину FeCl_3 . Після декількох хвилин кип'ятіння відбувається гідроліз іонів феруму (III) та утворюються молекули ферум (III) гідроксиду, що конденсуються в колоїдні частинки. Колоїдний розчин ферум (III) гідроксиду є темно-червоним. При охолодженні реакція йде у зворотний бік. Тому гідрозоль рекомендується ще гарячим продіалізувати. Для цього з пергаментного паперу вирізається фільтр. Цей фільтр змочується дистильованою водою і накладається на бездонний внутрішній посуд діалізатора та наливається досліджуваний золь, і в такому вигляді посуд опускається в зовнішню посудину більшого діаметру, яка наповнюється дистильованою водою. За ходом діалізу спостерігають методом вимірювання електричної провідності. Для цього

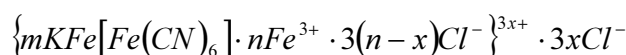
використовують реохордний міст Р-38 і електролітичну комірку. Показання знімають через кожні 10 хв. Роблять 6-7 вимірів і будують графік залежності $R = f(\tau)$.

2. Одержання золю берлінської блакиті.

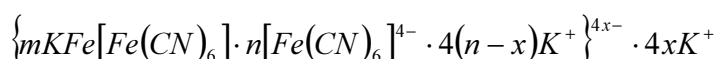
Золь берлінської блакиті можна отримати конденсаційним методом в результаті реакції обміну:



Знак заряду колоїдної частинки золю берлінської блакиті залежить від співвідношення реагентів при проведенні хімічної реакції. Якщо до розчину ферум (III) хлориду додавати по краплях розчин калію (II) гексаціаноферату, утворюється золь берлінської блакиті, що має міцели наступної будови:



Якщо до розчину калію (II) гексаціаноферату по краплях додавати розчин ферум (III) хлориду, утворюється золь берлінської блакиті, що має міцели наступної будови



Для проведення досліду 0,1 мл насиченого на холоді розчину $FeCl_3$ розчиняють в 100 мл води. У розбавлений розчин вводять при збовтуванні 1 краплю 20 % розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Утворюється золь берлінської блакиті синього кольору – ферум (III) гексаціано (II) ферату.

Фізична конденсація

1. Одержання золю каніфолі.

До 50 мл дистильованої води додають при збовтуванні 10-15 крапель 10 % розчину каніфолі в етиловому спирті. Утворюється гідрозоль каніфолі з негативно зарядженими колоїдними частинками.

2. Одержання золю парафіну.

До 50 мл дистильованої води додають при збовтуванні 1 мл насиченого розчину парафіну в етиловому спирті. Утворюється гідрозоль парафіну з негативно зарядженими колоїдними частинками, що опалесцює.

Пептизація

1. Одержання золю берлінської блакиті

До 20 % розчину жовтої кров'яної солі $K_4[Fe(CN)_6]$ додають насичений розчин ферум (III) хлориду (2-3 краплі на 10-15 мл розчину жовтої кров'яної солі). При цьому на дно випадає темно-синій осад берлінської блакиті, який переходить в стан гелю. Рідину, що знаходиться над гелем, обережно зливають. Якщо невелику кількість гелю перенести у склянку з дистильованою водою, то гель пептизує з утворенням темно-синього золю берлінської блакиті. Частинки золю заряджені негативно.

Представлення результатів

Дати описання дослідів, написати реакції одержання гідрозолів, провести діаліз і побудувати графік залежності опору (електричної провідності) розчину, що знаходиться в зовнішній посудині діалізатора, від часу проведення діалізу, записати формули міцел золів і вказати агрегат, ядро, гранулу.

1.4. Контрольні питання

1. Охарактеризуйте предмет колоїдної хімії. Які питання вона вивчає?
2. Що називають дисперсною фазою і дисперсійним середовищем?

3. Дайте характеристику відмінних ознак дисперсних систем: гетерогенність і дисперсність.
4. Наведіть класифікацію, позначення та назви дисперсних систем в залежності від агрегатного стану дисперсної фази і дисперсійного середовища.
5. Наведіть класифікацію дисперсних систем залежно від розміру частинок і виду дисперсної фази.
6. У чому полягає відмінність між ліофільними і ліофобними колоїдними системами?
7. Якими методами одержують ліофобні дисперсні системи? Наведіть приклади.
8. У чому полягає принципова відмінність між конденсаційними і диспергаційними методами одержання дисперсних систем?
9. На що витрачається робота при дробленні і подрібненні матеріалів? Яким чином можна зменшити роботу подрібнення і підвищити дисперсність подрібнюваного матеріалу?
10. Чим відрізняється процеси гомогенної і гетерогенної конденсації?
11. Які основні типи хімічних реакцій застосовуються при конденсаційному одержанні гідрозолів?
12. Що таке діаліз?
13. Що таке ультрафільтрація?
14. Що називають пептизацією?
15. Які основні способи очистки дисперсних систем?
16. Як зображується будова міцел? Наведіть приклади.
17. Що таке золь? Класифікуйте золі за всіма відомими вам способами класифікації дисперсних систем.
18. Наведіть приклади безструктурних і структурованих дисперсних систем.
19. Наведіть приклади типової ліофільної та типової ліофобної колоїдної системи.

Розділ 2. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Броунівський рух, його теплова природа. Середньоквадратичне значення проекції зсуву. Дифузія в колоїдних системах. Рівняння Ейнштейна для коефіцієнта дифузії. Рівняння Ейнштейна-Смолуховського. Осмотичний тиск золів, його особливості. Седиментація та седиментаційний аналіз. Кінетична і термодинамічна стійкість дисперсних систем.

2.1. Броунівський рух. Дифузія

Під молекулярно-кінетичними властивостями дисперсних систем розуміють ті властивості, які зв'язані з хаотичним рухом

колоїдних частинок. Це обумовлює в дисперсних системах такі явища як дифузію, осмос і седиментацію.

Тепловий рух частинок дисперсної фази в колоїдних і мікрогетерогенних системах отримав назву броунівського руху на честь англійського ботаніка Роберта Броуна (1827 р.). Гуї (1888 р.) і Екснер (1900 р.) припустили, що броунівський рух має молекулярно-кінетичну природу, тобто є наслідком теплового руху. Вірність цієї точки зору було підтверджено теоретичними розрахунками Ейнштейна і Смолуховського і експериментальними роботами Перрена, Сведберга та ін.

Кількісною мірою переміщення частинки за броунівського руху є *середньоквадратичне значення проекції зсуву* ($\bar{\Delta}$), яке визначається рівнянням:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots}{n}}, \quad (2.1)$$

де $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots$ – окремі проекції зсуву частинки на вісь X; n – число проекцій, узятих для розрахунку.

Дифузією називається самодовільний процес вирівнювання концентрації молекул, іонів або колоїдних частинок по всьому об'єму системи внаслідок їх теплового (чи броунівського) хаотичного руху. Це призводить до встановлення однакового хімічного потенціалу кожного компонента в усіх елементах об'єму системи.

Ейнштейн (1908 р.) вивів рівняння, що зв'язує коефіцієнт дифузії D з абсолютною температурою системи T, в'язкістю дисперсійного середовища η і радіусом частинок дисперсної фази r :

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{B} = \frac{kT}{B}, \quad (2.2)$$

де D – коефіцієнт пропорційності або коефіцієнт дифузії; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; N_A – число Авогадро; k – стала Больцмана; B – коефіцієнт тертя (для сферичних частинок дорівнює $6\pi\eta r$ (де η – динамічна в'язкість середовища і r – радіус частинки):

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.3)$$

Причина дифузії в істинних розчинах полягає в тепловому русі молекул, а в колоїдних – броунівський рух частинок дисперсної фази. Існує зв'язок між броунівським рухом і дифузією, тобто зв'язок між середньоквадратичним значенням проекції зсуву частинки $\bar{\Delta}$ і коефіцієнтом дифузії D . Цей зв'язок був встановлений Ейнштейном (1905 р.) і незалежно від нього Смолюховським (1906 р.).

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}, \quad (2.4)$$

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RT\tau}{N_A 6\pi\eta r}} \quad (2.5)$$

Це рівняння називають *рівнянням Ейнштейна-Смолюховського*.

2.2. Осмотичний тиск

Явище переходу молекул розчинника через напівпроникну мембрану називається осмосом. Осмотичний тиск π – це надлишковий тиск над розчином, який треба прикласти до його поверхні, щоб припинити перенесення розчинника через напівпроникну мембрану. Це поняття стосується як істинних розчинів,

так і колоїдних. Ліозолі підпорядковуються тим же рівнянням для осмотичного тиску, яким слідує істинні розчини.

Для розведених розчинів:

$$\pi = \frac{m_{\text{заг}}/m}{VN_A} RT = v \frac{RT}{N_A}, \quad \pi = vkT, \quad (2.6)$$

де $m_{\text{заг}}$ – маса розчиненої речовини; m – маса частинки; V – об'єм системи; v – часткова концентрація (число частинок в одиниці об'єму золю).

Особливостями осмотичного тиску ліозолів в порівнянні з істинними розчинами є його мала величина і непостійність.

2.3. Седиментація і седиментаційна стійкість

Характерною властивістю мікрогетерогенних систем (суспензії, порошки, емульсії, аерозолі) є схильність до осідання або спливання частинок дисперсної фази.

Седиментація (від лат. Sedimentum - осад) – це процес осідання частинок дисперсної фази в рідкому або газоподібному середовищі під дією сили тяжіння. Спливання частинок (наприклад, крапель в емульсіях) носить назву зворотної седиментації.

Здатність дисперсної системи зберігати рівномірне розподілення частинок в усьому об'ємі називають седиментаційною або кінетичною стійкістю системи.

Молекулярні системи седиментаційно-стійкі, а грубодисперсні – нестійкі. Колоїдні розчини займають проміжне положення. Про седиментаційну стійкість або нестійкість може йти мова тільки у випадку вільнодисперсних систем.

Швидкість седиментації для сферичної частинки визначається з рівняння:

$$u = \frac{2r^2}{9\eta}(\rho - \rho_0)g, \quad (2.7)$$

де u – швидкість руху частинки; g – прискорення вільного падіння; ρ і ρ_0 – густина частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно; η – динамічна в'язкість середовища; r – радіус частинки.

За рівнянням (2.7) можна знайти радіус частинки, якщо експериментально визначити швидкість осідання і знати величини η , ρ і ρ_0 :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (2.8)$$

Здатність до седиментації виражають через *константу седиментації*:

$$S_{sed} = \frac{V(\rho - \rho_0)}{B} = \frac{u}{g}, \quad (2.9)$$

для сферичних частинок:

$$S_{sed} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta} \quad (2.10)$$

За одиницю виміру константи седиментації прийнято Сведберг (1 Сб = 10^{-13} с).

Розрізняють *кінетичну седиментаційну стійкість* (КСС) і *термодинамічну седиментаційну стійкість* (ТСС).

Мірою кінетичної седиментаційної стійкості є величина, обернена до константи седиментації:

$$KCC = \frac{1}{S_{\text{сед}}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)} \quad (2.11)$$

Одиницями виміру КСС є зворотні Сведберги (1 звор. Сведберг = 10^{13} с^{-1}).

Мірою ТСС є гіпсометрична висота. Це висота h_e , на якій концентрація дисперсної фази змінюється в e разів:

$$h_e = \frac{kT}{V(\rho - \rho_0)g} \quad (2.12)$$

Процес осідання можна інтенсифікувати, якщо збільшити постійну g в гіпсометричному рівнянні, що досягається використанням центрифуг.

Для сферичних частинок, рух яких підпорядковується закону Стокса:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau}{9\eta} \quad \text{чи} \quad r = \sqrt{\frac{9\eta \ln(x/x_0)}{2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau}}, \quad (2.13)$$

де $\omega = u/R$ – кутова швидкість обертання або число обертів; τ – час центрифугування; x – змінний радіус кривизни, чи відстань від центру обертання.

2.4. Методи седиментаційного аналізу

Визначення дисперсного складу системи ґрунтується на седиментометричних методах – *методах седиментаційного аналізу*.

Одним з найбільш розповсюджених методів є метод аналізу дисперсних систем, основою якого є вимірювання швидкості осідання частинок в рідкому середовищі. За знайденою швидкістю осідання за допомогою відповідних рівнянь розраховують розміри частинок. Метод дозволяє проводити розподіл частинок за розмірами і розраховувати їх питому поверхню. Седиментаційний метод аналізу

дисперсності в гравітаційному полі можна використовувати для мікрогетерогенних і деяких грубодисперсних систем. Він дозволяє визначати розміри частинок в інтервалі від 10^{-7} м до 10^{-4} м, яким відповідають частинки в суспензіях, емульсіях, порошках. У завдання седиментаційного аналізу входить визначення розподілу частинок за розмірами, тобто визначення відносного вмісту різних фракцій в полідисперсній системі. (Фракцією називають сукупність частинок, розміри яких знаходяться у певних інтервалах, наприклад, фракція 1-5 мкм, фракція 6-10 мкм і т.д. Кожну фракцію можна розглядати як окрему монодисперсну систему).

Седиментаційний аналіз дисперсності полягає в отриманні кривої седиментації, тобто залежності маси осаду m дисперсної фази від часу осідання τ .

У монодисперсній системі частинки осідають з однаковою швидкістю. Таку ж швидкість має межа освітлення, концентрація частинок за висотою стовпа суспензії є постійною і з постійною швидкістю збільшується маса частинок, які осіли:

$$m = \frac{Q}{H} u \tau, \quad (2.14)$$

де Q – загальна маса дисперсної фази, H – вихідна висота стовпа суспензії, u – швидкість осідання частинок; τ – час осідання.

Графік динаміки осідання частинок в монодисперсній системі представлено на рис. 2.1, а. Тангенс кута нахилу прямої характеризує швидкість осідання частинок дисперсної фази:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dm}{d\tau} = \frac{Qu}{H} = K = \operatorname{const.}$$

Для частинок сферичної форми визначають масу осаду:

$$m = \frac{2Qg(\rho - \rho_0)r^2\tau}{9H\eta}, \quad (2.15)$$

радіус частинок:

$$r = \sqrt{\frac{9H\eta m}{2Qg(\rho - \rho_0)\tau}} = \sqrt{\frac{KHm}{\tau Q}}, \quad (2.16)$$

де $K = 9\eta/(2g(\rho - \rho_0))$ – стала, що залежить від властивостей частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища, питому поверхню порошку:

$$S_{\text{по}} = 3/(r\rho) \quad (2.17)$$

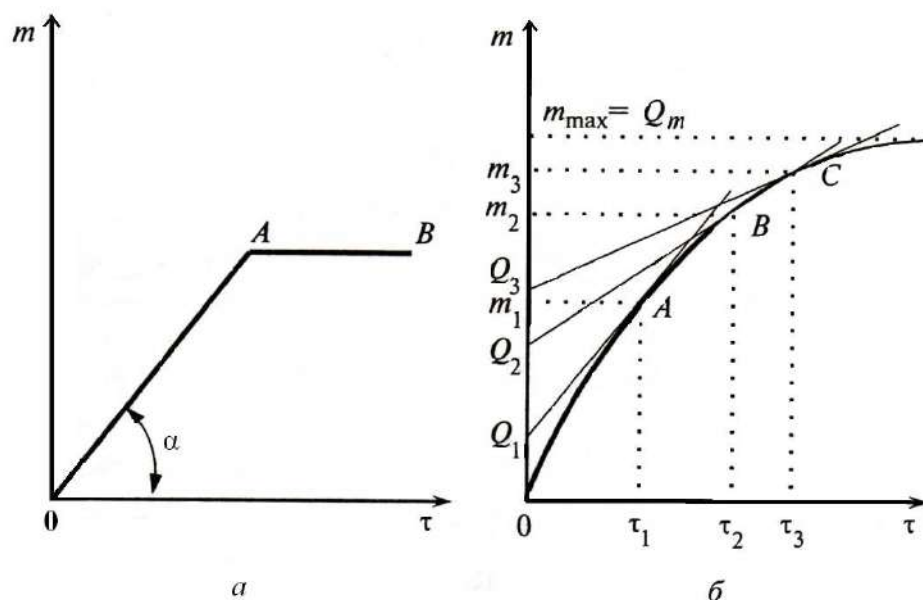


Рис. 2.1. Криві седиментації монодисперсної (а) і полідисперсної (б) систем

Якщо система складається з кількох фракцій, то визначають час осідання частинок окремих фракцій, розраховують швидкості їх осідання і відповідні розміри частинок за рівняннями (2. 15, 2. 16).

Загальна кількість осаду, що осів до моменту часу τ , визначається за рівнянням *Одена*:

$$m_i = Q_i + \tau_i \left(\frac{dm}{d\tau} \right) \quad (2.18)$$

де Q_i – маса частинок у фракціях, що повністю осіли до моменту часу τ_i ; $\left(\frac{dm}{d\tau} \right)$ – похідна в точці, що відповідає моменту часу τ_i .

Кінцевим результатом вимірювання кінетики осідання частинок в колоїдних розчинах є побудова *диференціальної* і *інтегральної кривих розподілу* частинок за розмірами.

Рівняння (2.18) є обґрунтуванням *графічного методу розрахунку* розподілу частинок за розмірами в полідисперсних системах. Цей метод полягає в тому, що експериментальну криву седиментації (рис. 2.1, б) поділяють на відрізки, які відповідають вибраному часу повного осідання фракцій ($\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots$). У відповідних цьому часу точках кривої (А, В, С, ...) проводять дотичні до перетину з віссю ординат, на якій отримують відрізки, що відповідають Q_i .

Оскільки радіус частинок, що пройшли за час τ_i висоту стовпа суспензії H , у відповідності з рівнянням (2.16), дорівнює $r_i = \sqrt{KH/\tau_i}$, то Q_i – маса частинок системи з $r > r_i$, а складова $\tau_i \left(\frac{dm}{d\tau} \right)$ характеризує масу частинок з $r < r_i$, що осіли до моменту часу τ_i .

Як правило, визначають відносну масу осілого порошку у відсотках від загального вмісту дисперсної фази в системі. Для цього за графіком (рис. 2.1, б) знаходять $m_{max} = Q_m$, а величини $q_1, q_2, q_3 \dots$, (що розраховані як $q_i = \left(\frac{Q_i}{Q_m} \right) \cdot 100\%$) є вміст (у відсотках) фракцій

з радіусами $r \geq r_i$.

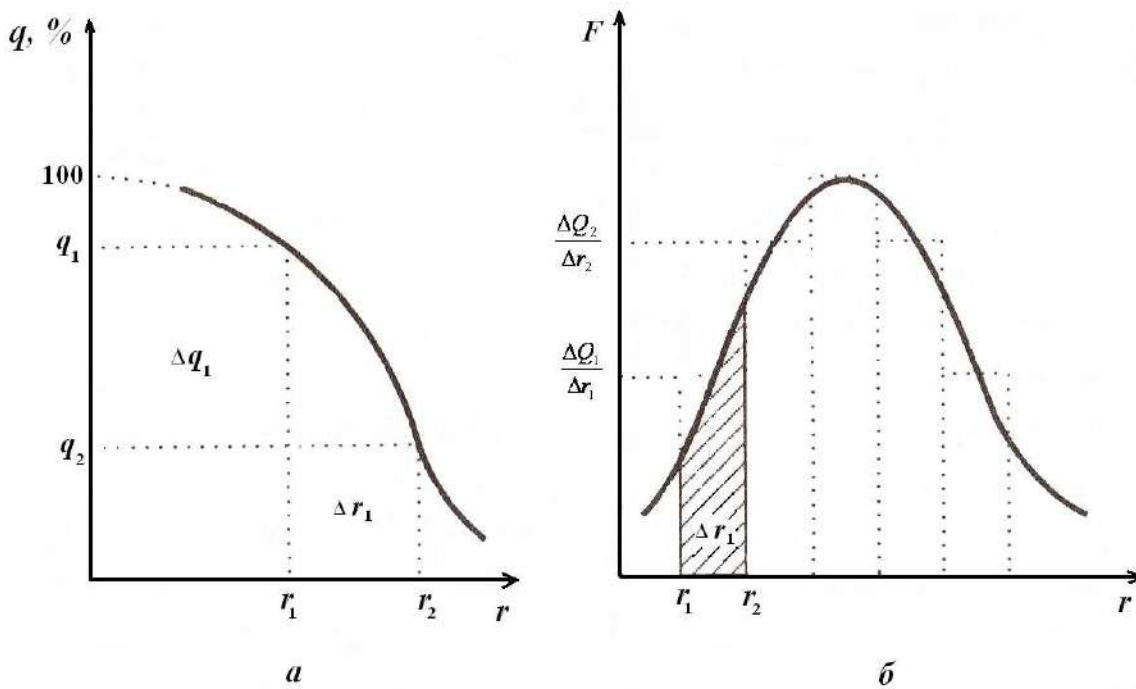


Рис. 2.2. Інтегральна (а) і диференціальна (б) криві розподілу частинок за радіусами

Таким чином, можна побудувати *інтегральну криву розподілу* частинок за розмірами - залежність величини q_i від r_i (рис. 2.2, а), за допомогою якої можна визначити вміст фракцій, наприклад, для фракції, що містить частинки з розмірами від r_1 до r_2 , він дорівнює $\Delta q_1 = q_2 - q_1$.

Диференціальна крива розподілу є залежність $F = |\Delta q / \Delta r|$ (гранично: $F = |dq / dr|$) від радіусу частинок (рис. 2.2, б). Для побудови графіка функції $F(r)$ можна використати інтегральну криву $q(r)$ за допомогою якої визначають прирости Δq для серії фракцій Δr . Отримане значення $F(r)$ відносять до середнього для даної фракції радіуса. Диференціальну криву можна побудувати і безпосередньо з

кривої седиментації, визначаючи ΔQ як відношення різниці відрізків, що відсікаються сусідніми дотичними на вісі ординат до Q_{max} , наприклад: $\Delta q = \left[\frac{Q_2 - Q_1}{Q_m} \right] \cdot 100 \%$.

Для знаходження $\Delta r_1 = r_2 - r_1$ необхідно визначити радіуси частинок, що осіли до моментів τ_1 і τ_2 . Площа під кривою (рис. 2.2, б) дорівнює масі всіх частинок системи (100 %). Очевидно, що вміст фракції частинок з розмірами від r_1 до r_2 (у відсотках від загальної маси дисперсної фази) характеризується площею заштрихованої фігури під кривою.

Крім класичного *графічного методу розрахунку* або *методу дотичних*, запропонованого Сведбергом і Оденом, використовують більш точні *аналітичні методи* побудови кривих седиментації, розроблені М.Я. Авдєєвим і М.М. Цюрупюю.

Рівняння (2.19) є аналітичним виразом інтегральної кривої розподілу:

$$Q_i = Q_m \left(\frac{r_0^2}{r_0^2 + r_i^2} \right)^2, \quad (2.19)$$

де Q_m – характеризує масу частинок, що осіли за нескінченно великий інтервал часу; r_0 – радіус частинок, які осіли за "половинний час седиментації".

Диференціюванням рівняння (2.19) по r можна отримати рівняння диференціальної кривої розподілу:

$$F_i = \left| \frac{dQ}{dr} \right| = 4Q_m \frac{r_i r_0^4}{(r_0^2 + r_i^2)^3} \quad (2.20)$$

Розраховані за рівнянням (2.19) і (2.20) Q_i і F_i , виражені в одиницях маси. Щоб була відповідність до графіка, одержані значення треба поділити на Q_{max} і помножити на 100 %.

Графічний метод є найбільш наглядним та простим. Аналіз диференціальної кривої є важливим для характеристики дисперсних систем. Головним вважається визначення найбільш ймовірного радіусу частинок r_n , який відповідає максимуму на кривій розподілу. Крім цього параметра важливою є також ширина розподілу $\Delta r_{1/2}$, тобто ширина кривої розподілу на половині її висоти. Вона характеризує ступінь полідисперсності системи. Якщо ця величина мала, то система близька до монодисперсної (рис. 2.3, а). Чим більший цей параметр, тим система більш полідисперсна (рис. 2.3, б).

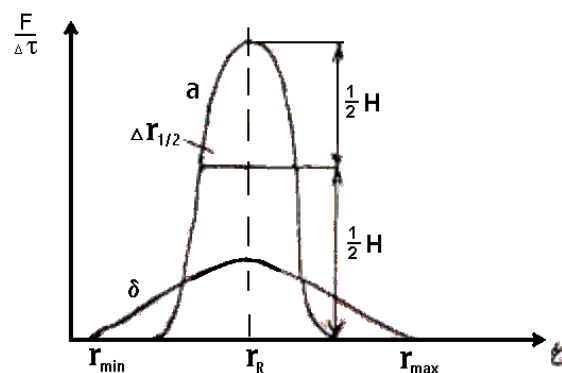


Рис. 2.3. Диференціальна крива розподілу частинок за розмірами

Умови, які обмежують використання седиментаційного аналізу:

1) рівняння (2.8) придатне тільки для визначення розмірів частинок, що мають сферичну форму; для частинок, що відрізняються за формою від сферичних, можна визначити тільки *ефективний*, або *еквівалентний радіус*;

2) достовірні результати можна отримати в тому разі, якщо частинки не сольватовані;

3) седиментаційний аналіз можна використовувати, коли частинки осідають окремо одна від одної (коли концентрація розчину не занадто велика) і коли вони не утворюють агрегатів.

2.5. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Седиментаційний аналіз суспензій

Мета роботи - визначення розміру частинок і фракційного складу дисперсної фази суспензії на підставі вивчення кінетики осідання частинок в полідисперсній суспензії. Побудова інтегральної та диференціальної кривих розподілу частинок за розмірами.

Для проведення седиментометричного аналізу використовують різні прилади - седиментометри. Наприклад, для проведення аналізу за методом накопичення осаду на чашечки вагів, через певні інтервали часу зважують шальку, яка опущена в суспензію, і по збільшенню її маси визначають співвідношення різних фракцій в суспензії. Роль вагів може виконувати пружний скляний стержень (наприклад, витягнутий капіляр) з гачком на кінці для прикріплення чашечки, як в седиментометрі Фігуровського (рис. 2.4). Прогин стержня під дією сили тяжіння накопиченого осаду вимірюють за допомогою мікроскопа або катетометру. Для зважування шальки з осадом використовують торсійні ваги.

Порядок виконання роботи

Седиментаційний аналіз проводять за методом Фігуровського з використанням торсійних вагів (рис. 2.5). Спочатку визначають масу m_0 порожньої чашечки в чистому дисперсійному середовищі

(дистильована вода). Для цього порожню чашечку 7 підвішують на нитці 8 до гачка вагів 6, опускають її в скляний циліндр з водою (воду наливають у циліндр до мітки, що відповідає рівню суспензії при дослідженні). Для початку зважування необхідно переміщенням важеля 1 в крайнє праве положення звільнити аретир вагів. Потім, пересуваючи рукояткою 2 стрілку циферблата 3, домагаються суміщення покажчика рівноваги вагів 4 з вертикальною рисою 5. У цьому положенні стрілка показує масу m_0 чашечки, зануреної у воду.

Далі необхідно виміряти відстань від дна чашечки до поверхні води (H), після чого ваги апретують переміщенням важеля 1 ліворуч.

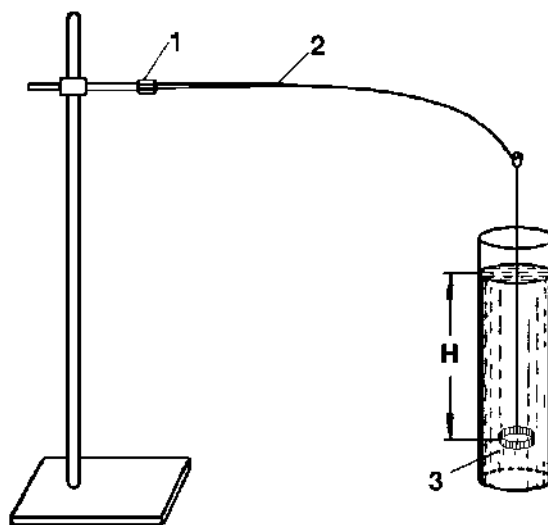


Рис. 2.4. Седиментометр Фігуровського. 1- плече вагів; 2 - нитка; 3 - чашечка.

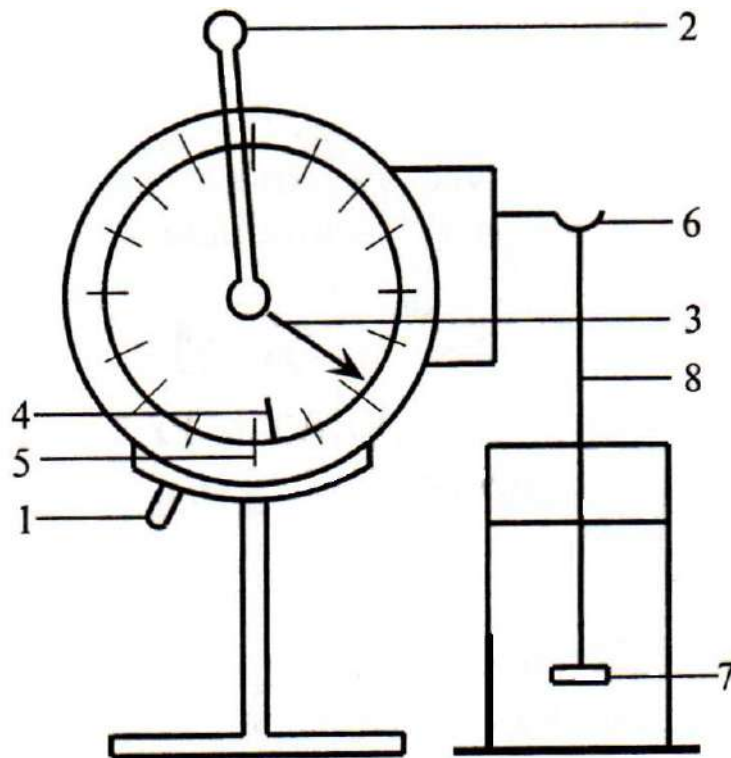


Рис. 2.5. Схема торсійних вагів:

1 - важіль аретира; 2 - важіль для врівноваження; 3 - стрілка циферблата; 4 - показник рівноваги вагів; 5 - риска; 6 - гачок для кріплення нитки з чашкою; 7 - чашка; 8 - нитка.

Потім необхідно вийняти чашечку, змінити воду на суспензію (рівень суспензії повинен бути таким же, як і води). Підготовка суспензії для седиментаційного аналізу полягає в наступному: 2,5 г запропонованого викладачем порошку поміщають в порцелянову ступку і ретельно розтирають протягом 5 хв. Потім порошок переносять в циліндр і ретельно перемішують за допомогою спеціальної мішалки протягом 3 хв, швидко занурюють чашечку в суспензію, звільняють аретир вагів і одночасно з цим вмикають секундомір. Як можна швидше домагаються сполучення стрілки вагів з рискою на шкалі і знімають відлік за шкалою через кожні 10-20 с. Урівноваження вагів ведуть безперервно протягом всього дослідження,

не вимикаючи їх. Коли швидкість седиментації починає зменшуватися, інтервали часу для зняття відліку можна збільшити. Вимірювання проводять доки показання вагів не будуть залишатися незмінними протягом 20 хв. Ваги закривають і за допомогою лінійки вимірюють шлях, що пройшли частинки.

Представлення результатів

Для кожного вимірювання розраховують масу осаду: $m_s = m_t - m_0$. Отримані дані вносять у табл. 2.1 і 2.2.

Таблиця 2.1

Час осідання, τ	Показання вагів	Маса осаду

Таблиця 2.2

τ, c	q	$Q, \%$	r, m	$\Delta r, m$	$\frac{\Delta Q}{\Delta r}, m^{-1}$

Для розрахунку радіуса частинок необхідні такі довідкові дані: ρ речовини дисперсної фази, kg/m^{-3} ; ρ води, kg/m^{-3} ; η води, $Pa \cdot s$; g - прискорення сили тяжіння, $m \cdot s^{-2}$.

Будують криву седиментації (рис. 2.1). Для побудови інтегральної та диференціальної кривих розподілу (рис. 2.2) використовують графічний або аналітичний метод розрахунку.

2.6. Контрольні питання

1. У чому причина молекулярно-кінетичних явищ і чому вони поширюються переважно на ультрамікрогетерогенні та мікрогетерогенні системи, а не на всі дисперсні системи?
2. Вкажіть причини броунівського руху. Як визначити середньоквадратичне значення проекції зсуву?
3. Визначить причини дифузії. Наведіть приклади дифузії. Що таке швидкість дифузії і коефіцієнт дифузії?
4. Напишіть рівняння Ейнштейна, Ейнштейна-Смолуховського.
5. Що таке осмос, його причини і наслідки? Як залежить осмотичний тиск від розмірів частинок дисперсної фази колоїдних розчинів?
6. Що таке седиментація і зворотна седиментація? Чим обумовлені ці процеси?
7. Що таке стійкість і в чому особливість седиментаційної (кінетичної) і агрегативної стійкості дисперсної системи?
8. Запишіть рівняння для швидкості седиментації в гравітаційному полі і поясніть фізичний зміст величин, що входять до нього.
9. Які відомі Вам методи дисперсійного аналізу? Вкажіть області їх застосування. Для яких дисперсних систем застосовується седиментаційний аналіз в гравітаційному полі і в відцентровому полі?
10. Що таке константа седиментації і що вона характеризує? Напишіть вираз для константи седиментації для сферичних частинок.
11. Які системи називають монодисперсними і полідисперсними? Що слугує характеристикою полідисперсності системи?
12. Яке призначення інтегральних та диференціальних кривих розподілу частинок за розмірами? Як змінюється вигляд кривих розподілу в міру наближення полідисперсної системи до монодисперсної?
13. Для яких систем застосовується седиментаційний аналіз у відцентровому полі? Як змінюється швидкість осідання частинок у відцентровому полі в процесі седиментації? Напишіть вираз для константи седиментації у відцентровому полі.
14. У чому полягає гіпсометричний закон розподілу концентрації дисперсної фази по висоті?
15. Що таке седиментаційно-дифузійна рівновага? Чим характеризується кінетична і термодинамічна седиментаційна стійкість системи?

Розділ 3. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Розсіяння світла дисперсними системами. Теорія Релея та її застосування. Оптичні методи дослідження дисперсних систем. Ультрамікроскопія, турбідиметрія, нефелометрія. Електронна спектроскопія. Поглинання світла та забарвлення золів металів.

3.1. Розсіяння світла дисперсними системами

Оптичні властивості золів визначаються властивостями колоїдних частинок, тому, вивчаючи оптичні властивості системи, можна встановити розмір, форму і будову частинок, не видимих у звичайний мікроскоп.

При падінні променя світла на дисперсну систему можуть спостерігатися такі явища: проходження світла через систему; заломлення світла частинками дисперсної фази; віддзеркалювання світла частинками дисперсної фази; розсіяння світла; абсорбція (поглинання) світла дисперсною фазою. Для колоїдних систем (ультрамикрогетерогенних) найбільш характерним є розсіяння (дифракція) і абсорбція світла.

У 1857 р. Фарадей спостерігав явище розсіяння світла, в 1868 р. Тіндаль детально вивчив це явище. Він виявив, що при освітленні колоїдних розчинів збоку на темному фоні добре видно переливчасте світіння, що називається *опалесценцією*. Це явище не спостерігається в істинних розчинах, і воно обумовлене розсіянням світла внаслідок його дифракції в мікронеоднорідній дисперсній системі.

Друге оптичне явище, характерне для колоїдних систем – *ефект Тіндаля (конус Тіндаля)*: якщо світло від сильного джерела сфокусувати за допомогою конденсорної лінзи і направити на плоску кювету з колоїдним розчином, то при спостереженні збоку видна світлова смуга у вигляді конуса.

Для сферичних оптично ізотропних частинок з радіусом, пов'язаним з довжиною хвилі співвідношенням ($r < 0,1\lambda$), що не проводять електричного струму і не поглинають світла, Релей розробив теорію розсіяння монохроматичного світла і дав рівняння:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 \nu_c \cdot V^2}{\lambda^4 x^2} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \cdot \sin^2 \alpha, \quad (3.1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла; I_p – інтенсивність світла, розсіяного одиницею об'єму системи; ν_c – часткова концентрація (число частинок в одиниці об'єму); V – об'єм частинки; λ – довжина світлової хвилі; n_1 і n_2 – показники заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища, відповідно; x – відстань від місця розсіяння до ока спостерігача; α – кут між напрямком променя і оком спостерігача.

Якщо $\alpha = 90^\circ$, тобто $\sin^2 \alpha = 1$, то рівняння Релея має вигляд:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 \nu_c \cdot V^2}{\lambda^4 x^2} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \quad (3.2)$$

Аналіз цього рівняння дозволяє зробити наступні висновки:

1) Інтенсивність розсіяного світла залежить від співвідношення між показниками заломлення дисперсної фази n_1 і дисперсійного середовища n_2 . Чим більша відмінність n_1 від n_2 тим більша мутність і сильніше розсіяння світла, і навпаки. 2) Інтенсивність розсіяного світла пропорційна об'єму частинки $I_p \sim V^2$, а $V \sim r^3$. Визначивши об'єм, можна визначити радіус r . На цьому заснований такий оптичний метод дослідження як *нефелометрія*. 3) Інтенсивність розсіяного світла пропорційна частковій концентрації $I_p \sim \nu_c$. Це дозволяє при $r = \text{const}$ використовувати нефелометрію для визначення концентрації колоїдних розчинів. 4) Інтенсивність розсіяного світла обернено пропорційна довжині хвилі в четвертому ступені $I_p \sim \frac{1}{\lambda^4}$. Тобто чим довжина хвилі більша, тим вони менше розсіюються, і навпаки.

Оптичні методи дослідження охоплюють область дисперсності, яка знаходиться поза видимістю звичайного мікроскопа (менше 0,2 мкм).

Основні оптичні методи дослідження: *ультрамікроскопія, турбідиметрія, нефелометрія.*

3.2. Ультрамікроскопія

Ультрамікроскопія відрізняється від звичайної мікроскопії тим, що об'єкт (дисперсна система) освітлюється збоку потужним пучком світла. Спостерігають розсіяне світло частинками, зваженими в середовищі з іншим показником заломлення. Частинки золів видно у вигляді системи світлових точок або системи дифракційних кілець. Ультрамікроскоп дозволяє порахувати число частинок, вивчати і спостерігати за їх рухом і визначати розмір частинок діаметром до 2-3 нм. Найбільш простий – щілинний ультрамікроскоп був сконструйований Г. Зідентопфом і Р. Зігмонді.

Визначивши за допомогою ультрамікроскопа число частинок у зразку, знаючи загальну масу частинок, розраховують їх розмір, припустивши сферичну $r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi\rho n}}$ або кубічну форму $l = \sqrt[3]{\frac{m}{\rho n}}$.

3.3. Турбідиметрія

Турбідиметричний метод дослідження заснований на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло через дисперсну систему. Для систем, в яких зменшення інтенсивності світла відбувається тільки за рахунок розсіяння світла (так звані «білі золі»), вірно рівняння:

$$I_n = I_0 e^{-\tau l} \quad (3.3)$$

де I_n – Інтенсивність світла, що пройшло через дисперсну систему; I_0 – інтенсивність світла, що падає; τ – мутність або каламутність; l – товщина шару дисперсної системи.

Якщо золі ще й поглинають світло, то до мутності необхідно додати коефіцієнт поглинання.

Мутність вимірюється в одиницях довжини в мінус першому ступені $\tau = \left[\frac{1}{l} \right] = [M^{-1}]$. Її можна розглядати як величину, обернено відстані, на якій інтенсивність світла, що пройшло крізь дисперсну систему, зменшується в e разів.

Від'ємний логарифм відношення інтенсивності світла, що пройшло до інтенсивності світла, що падає, називається оптичною густиною речовини:

$$A = -\lg \frac{I_n}{I_0} \quad (3.4)$$

Без урахування коефіцієнта 2,3 мутність виражається відношенням інтенсивності розсіяного і падаючого світла до одиниці довжини зразка:

$$\tau = \frac{I_p^\ell}{I_0 \ell} \quad (3.5)$$

Це відношення у відповідності з рівнянням Релея дорівнює:

$$\tau = \frac{\kappa' \nu^2}{\lambda^4} = \frac{\kappa' C \nu}{\lambda^4}, \quad (3.6)$$

де κ' – константа, що містить постійні параметри в рівнянні Релея; C – об'ємна концентрація золю.

Якщо частинки мають сферичну форму, то

$$\tau = \frac{\kappa' C 4\pi r^3}{3\lambda^4} \quad \text{та} \quad r = \left(\frac{3\tau\lambda^4}{4\kappa' C \pi} \right)^{1/3} \quad (3.7)$$

Для оптичної густини:

$$A = \frac{\kappa' \nu^2 \nu \ell}{\lambda^4} = \frac{\kappa' C \nu \ell}{\lambda^4} \quad (3.8)$$

При постійній довжині хвилі падаючого світла λ і товщині шару дисперсної системи ℓ :

$$A = \kappa'' \nu \nu^2 = \kappa'' C \nu \quad (3.9)$$

де κ'' – константа, яка не залежить від об'ємної концентрації золю C та об'єму частинки ν .

При постійному об'ємі частинок ($\nu = const$) для двох порівнюваних золів:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}, \quad (3.10)$$

а при постійній об'ємній концентрації ($C = const$):

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} \quad (3.11)$$

Якщо розмір частинок дисперсної фази більше ніж $0,1\lambda$, то спостерігається відхилення від закону Релея. Згідно Геллеру:

$$A = \kappa \lambda^{-n} \quad \text{та} \quad \tau = \kappa' \lambda^{-n}, \quad (3.12)$$

де κ і κ' – константи, які не залежать від довжини хвилі.

Для турбідиметричних вимірів використовують фотоелектроколориметри, наприклад, ФЕК-56М, призначені для визначення оптичної густини кольорових молекулярних розчинів. В основу дії більшості фотоелектроколориметрів покладено принцип

зрівнювання двох порівнюваних світлових потоків, що проходять через кювети з досліджуваним і стандартним золями за допомогою змінної щільної діафрагми.

3.4. Нефелометрія

Нефелометричний метод дослідження заснований на вимірюванні інтенсивності світла, розсіяного дисперсною системою. Висока чутливість і точність цього методу дозволяє визначати концентрацію, розмір і форму частинок золю, вивчати міжчастинкові взаємодії та інші властивості дисперсних систем.

В основі нефелометрії лежить рівняння Релея. Якщо необхідно визначити тільки розмір частинок та їх концентрацію рівняння Релея можна записати у вигляді:

$$I_p = I_0 \kappa v v^2 = I_0 \kappa C v, \quad (3.13)$$

де κ – константа, яка об'єднує всі параметри, окрім концентрації і об'єму частинок (C, v).

Для двох золів при постійному об'ємі частинок ($v = const$):

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{C_1}{C_2}, \quad (3.14)$$

а при однаковій об'ємній концентрації ($C = const$):

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{d_1^3}{d_2^3} \quad (3.15)$$

Таким чином, маючи стандартний золь, легко визначити розмір частинок і концентрацію досліджуваного золю.

Для нефелометричних вимірів використовують нефелометри (візуальні або фотоелектричні типу ФЕКН-57). Принципова схема нефелометрії наведена на рис. 3.1.

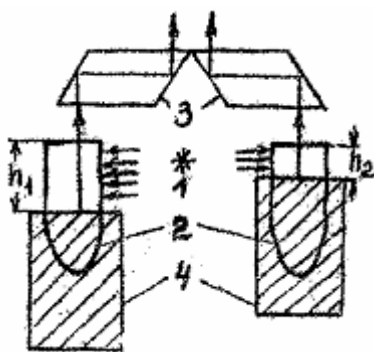


Рис. 3.1. Принципова схема нефелометра: 1 – джерело світла, 2 – кювети із золям, 3 – призми, 4 – екрани.

Будова нефелометра аналогічна фотоелектроколориметру. Відмінність в тому, що в нефелометрі промінь світла направляєтьс на колоїдну систему збоку, а перпендикулярно до нього розташовується на певній відстані приймач розсіяного світла. У візуальному нефелометрі розсіяне світло потрапляє в окуляр, поле зору в якому розділено на дві половини. Для визначення концентрації речовини в досліджуваному колоїдному розчині в одну з кювет нефелометра наливають стандартний розчин, а в іншу – досліджуваний розчин. Регулюючи висоту освітленої частини розчинів, домагаються однакової освітленості обох половинок окуляра, підіймаючи і опускаючи екрани біля кювет.

3.5. Поглинання світла і забарвлення золів

Абсорбція, або поглинання світла, в об'ємі є характерним як для істинних, так і для колоїдних розчинів. Часто колоїдні системи мають певне забарвлення, що вказує на поглинання ними світла у відповідній області спектра. Золь виявиться забарвленим в колір, додатковий поглиненому. Золі по-різному забарвлені, якщо за ними спостерігати у відбитому або світлі, що проходить (*дихроїзм*).

У світлі, що проходить, золі здаються гомогенними і дуже схожими на істинні розчини. Тому поглинання світла в них підпорядковується закону Бугера-Ламберта-Бера, одержаному для гомогенних систем:

$$I_n = I_0 e^{-\kappa \ell c} \quad (3.16)$$

де I_n – інтенсивність світла, що пройшло через золь; κ – коефіцієнт поглинання, який враховує також розсіяння світла (мутність); ℓ – товщина шару золю, що поглинає світло; c – концентрація золю.

Золі підкоряються закону Бугера-Ламберта-Бера за умови, що дисперсність частинок постійна, а концентрація досить мала.

Залежно від способу одержання золю, він може бути пофарбований у різні кольори, тобто дисперсні системи з частинками різних розмірів мають різне забарвлення (*явще поліхромії*).

3.6. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Визначення розміру частинок синтетичного латексу

методом нефелометрії

Мета роботи – визначення середнього радіуса частинок дисперсної фази за рівнянням Релея.

Інтенсивність світла, розсіяного одиницею об'єму колоїдної системи, може бути розрахована за рівнянням Релея (3.2).

Прийнявши, що $\tau = \frac{I_p}{I_0} / \ell$, а $v = \frac{c}{\rho}$, де c – вагова концентрація

колоїдного розчину, г/см³; ρ – густина дисперсної фази, і

що $v = 4/3\pi r^3$, де r – радіус частинок дисперсної фази, можна перетворити рівняння Релея:

$$\tau = 32 \pi^4 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{c r^3}{\rho}$$

Позначивши величину $32 \pi^4 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{1}{\rho}$ через K , одержуємо $\tau = K c r^3$,

тоді $r = \sqrt[3]{\frac{\tau}{Kc}}$.

Отже, для визначення середнього радіусу частинок дисперсної фази колоїдного розчину необхідно знати величину константи K , для цієї системи і значення мутності розчину відомої концентрації. Вимірювання мутності розчинів проводять на нефелометрі.

Порядок виконання роботи

Вимірювання проводять, використовуючи вихідний латекс (концентрація вказана) і його розчини, що одержують розведенням дистильованою водою в 2, 4 і 8 разів.

Для вимірювання мутності досліджуваний розчин заливають в циліндричну кювету, яку поміщають в світлову камеру нефелометра, заповнену дистильованою водою. Прилад включають у мережу і тумблер, розташований на трансформаторі, призводять в положення «вмик». Встановлюють світлофільтр № 5 і розсіювач № 4. Лівий відліковий барабан встановлюють на позначку 100 за шкалою коефіцієнта пропускання світла (чорні цифри шкали). Дивлячись в окуляр, обертають правий барабан і домагаються однакової освітленості обох половинок окуляра. Відлік положення правого

барабана (h) знімають за шкалою коефіцієнта пропускання (чорні цифри шкали). Для кожного розчину вимірювання повторюють 2-3 рази і обчислюють величину (h) як середнє цих вимірів.

Значення мутності розчину розраховують за формулою $\tau_p = \tau_z \frac{h_p}{h_z}$,

де h_p - відлік по правому барабану, отриманий для розчину; τ_z - мутність еталонної призми; h_z - відлік по правому барабану при приміщенні в світлову камеру нефелометрії призми мутності (призма мутності, виготовлена зі спеціального скла, має фіксовану величину мутності).

Величина h_z або визначається студентом, або повідомляється викладачем.

У разі, коли світлорозсіяння розчину настільки велике, що обертанням правого барабана не вдається досягти однакової освітленості світлових полів, правий барабан встановлюють на мітку 100, а вирівнювання роблять обертанням лівого барабана. При цьому розрахунок мутності розчину ведуть за формулою $\tau_p = \tau_z \frac{10000}{h_z h'_p}$, де h'_p - відлік, отриманий для розчину по лівому барабану.

Представлення результатів

Отримані результати вносять у табл. 3.1.

Таблиця 3.1

$C, \text{г/см}^3$	h_p	h'_p	$\tau_p, \text{см}^{-1}$	$r, \text{см}$

3.7. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Визначення концентрації золю методом нефелометрії

Мета роботи – визначення концентрації розчину золю за рівнянням Релея.

Порядок виконання роботи

Для вимірювання готують вихідний золь каніфолі шляхом розбавлення водою 2,5 мл 2 % розчину каніфолі в етиловому спирті в мірній колбі на 50 мл при інтенсивному струшуванні. Далі, вихідний золь каніфолі розбавляють водою настільки, щоб його мутність здавалася на око такою ж, як і мутність стандартного розчину. Розбавлення проводять дистильованою водою в 2, 4, 8 і n разів.

В одну кювету нефелометра наливають досліджуваний золь, в іншу - стандартний. Змінюючи висоту освітленої частини розчинів, домагаються рівної освітленості обох половинок поля зору в окулярі. Висоти h_1 і h_2 змінюють, піднімаючи або опускаючи рухливі екрани. Припустимо, що досліджуваний розчин має концентрацію c_1 , а стандартний c_2 і $c_1 < c_2$. Тоді розчин з концентрацією c_1 , розсіює світло менше, ніж розчин з концентрацією c_2 . Для одержання однакової інтенсивності розсіяного світла висота стовпа h_1 повинна бути більше. Змінюючи висоту h_2 освітленої частини стовпа рідини при постійному значенні h_1 домагаються, щоб спостережувана через призми опалесценція в обох кюветах стала однаковою. Для перевірки

змінюють кювети місцями і знову визначають h_2 при одному і тому ж значенні h_1 . Беруть середні значення з обох вимірювань h_2 . При вимірі на фотоелектричному нефелометрі інтенсивність двох світлових потоків порівнюють за допомогою щілинної діафрагми, пов'язаної з відліковим барабаном, градуйованим в значеннях оптичної густини A^* .

Концентрацію розбавленого досліджуваного золю розраховують за рівнянням (3.14). Щоб визначити концентрацію вихідного золю, треба враховувати величину розбавлення.

3.8. Контрольні питання

1. Які оптичні явища спостерігаються при проходженні променя світла через дисперсну систему? Які методи дослідження дисперсних систем засновані на цих явищах?
2. Які золі називають «білими»? Як залежить оптична густина «білого» золю від довжини хвилі світла? Як розрахувати дисперсність «білого золю» за величиною оптичної густини?
3. В чому полягають особливості методу ультрамікроскопії? Для яких дисперсних систем цей метод можна застосовувати? Які характеристики дисперсних систем можна визначити цим методом?
4. Чим відрізняються методи нефелометрії та турбідиметрії? Які рівняння використовують для визначення характеристик розсіяння світла?
5. Чим зумовлене розсіяння світла в дисперсних системах та істинних розчинах? Якими параметрами кількісно характеризують розсіяння світла в системі?
6. Які переваги та недоліки електронної мікроскопії, яку використовують для визначення розмірів частинок дисперсних систем?
7. Для яких дисперсних систем можна застосовувати рівняння Дебая? Які параметри дисперсних систем визначають за методом Дебая?
8. Які оптичні явища спостерігаються при падінні променя світла на дисперсну систему? Які методи дослідження дисперсних систем засновано на цих явищах?
9. Які оптичні методи використовують для визначення розмірів частинок дисперсних систем? Вкажіть межу використання (за дисперсністю) цих методів.
10. За допомогою яких параметрів можна кількісно охарактеризувати розсіяння світла в системі?
11. Як за допомогою рівняння Релея можна розрахувати радіус сферичної частинки?

12. За яких умов застосовне рівняння Релея для опису оптичних властивостей золів?
13. Який зв'язок існує між оптичною густиною та мутністю “білих” золів?
14. Як впливають розміри частинок на залежність оптичної густини “білих” золів від довжини хвилі світла?
15. Як відрізнити колоїдний розчин від істинного (молекулярного або іонного)?
16. Що таке ефект Тіндалля?
17. Проаналізуйте рівняння Релея.
18. У чому полягають особливості оптичних властивостей золів металів? Чим відрізняються частинки червоного золу золота від синього?

Розділ 4. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Електрокінетичні явища: електрофорез, електроосмос, потенціали течії (потенціал протікання) та ефект Дорна (потенціал седиментації). Теорія Гельмгольца-Смолуховського. Електрокінетичний потенціал. Вплив індиферентних та неіндиферентних електролітів на електрокінетичний потенціал. Перезарядження поверхні. Ізоелектричний стан. Подвійний електричний шар (ПЕШ). Причини його утворення. Моделі будови ПЕШ (теорії Гельмгольца-Перрена, Гуї-Чепмена, Штерна). Методи вивчення електрокінетичних явищ і вимірювання електрокінетичного потенціалу. Будова міцели гідрофобного золу.

4.1. Поняття про електрокінетичні явища

Електрокінетичні явища – ефекти, пов'язані з відносним переміщенням двох фаз під дією електричного поля або з виникненням різниці потенціалів при переміщенні цих фаз одна щодо одної. *Електроосмосом* називається явище переміщення дисперсійного середовища щодо нерухомої дисперсної фази під дією зовнішнього електричного поля. *Електрофорезом* називається рух частинок дисперсної фази відносно нерухомого дисперсійного середовища під дією зовнішнього електричного поля. Явище, зворотне електроосмосу, тобто виникнення електричного поля при переміщенні дисперсної фази або дисперсійного середовища під дією зовнішніх механічних сил. Так, явище, зворотне електроосмосу, – *струм та потенціал течії*, тобто виникнення електричного струму і

різниці потенціалів при течії рідини через пористу діафрагму. Явище, зворотне електрофорезу, – *струм і потенціал седиментації (ефект Дорна)*, тобто виникнення електричного струму і різниці потенціалів при осадженні частинок в полі сили тяжіння. Виникнення електрокінетичних явищ пов'язано з просторовим розділенням зарядів поблизу поверхні розділу фаз, внаслідок чого заряд твердої фази і рідини має протилежні знаки. Зі сучасної точки зору заряд на колоїдних частинках ліозолів зумовлений наявністю на їх поверхні подвійного електричного шару (ПЕШ). Можливі різні механізми виникнення ПЕШ: перехід іонів або електронів з однієї фази в іншу (*поверхнева іонізація*); *адсорбція* іонів, що входять до складу речовини твердої фази або *вибіркова адсорбція* в міжфазному шарі іонів електролітів, що не входять до складу речовин, утворюючих фази; *орієнтування* полярних молекул сполучених фаз в результаті їх взаємодії.

4.2. Будова подвійного електричного шару

ПЕШ складається з іонів одного знака, відносно міцно пов'язаних з твердою дисперсною фазою (*потенціалвизначаючі іони*), і еквівалентної кількості протилежно заряджених іонів, що знаходяться в дисперсійному середовищі поблизу міжфазної поверхні (*протиіони*). Крім того є й іони із зарядами того ж знаку, що і заряд поверхні. Це так звані *коіони*. Потенціалвизначаючими є іони, які здатні входити до складу кристалічної решітки. ПЕШ – єдина система, в цілому електронейтральна.

Уявлення про будову ПЕШ, що існували в різний час (*теорії Гельмгольца-Перрена, Гуї-Чепмена*), відрізняються, в основному,

поясненням розташування протиіонів біля міжфазної поверхні. Відповідно до сучасної теорії Штерна, деяке число протиіонів знаходиться в безпосередній близькості до міжфазної поверхні і досить міцно пов'язано з потенціалвизначаючими іонами. У результаті дії електростатичних і адсорбційних сил, утворюється *адсорбційний шар* (*шар Гельмгольца* або *шар Штерна*). Решта протиіонів, завдяки тепловому руху і взаємному відштовхуванню, утворюють *дифузний шар* (*шар Гуї*) (рис. 4.1).

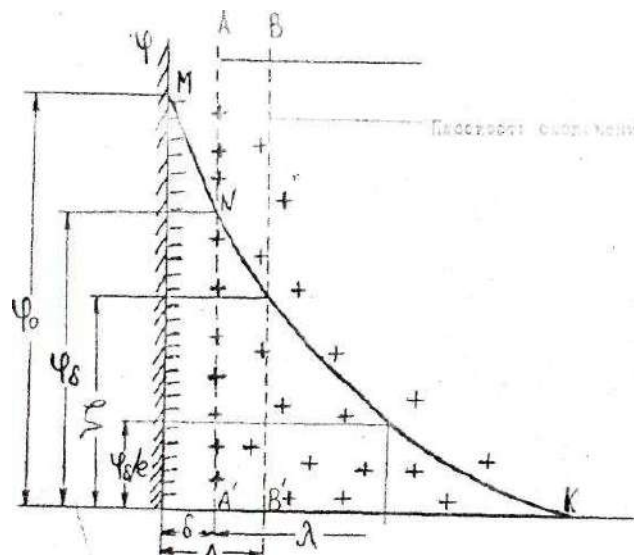


Рис. 4.1. Будова ПЕШ за Штерном і падіння в ньому ζ -потенціалу

У межі ПЕШ діє електричне поле, інтенсивність якого характеризується значенням потенціалу. Потенціал поверхні твердої фази називається *поверхневим*, або *термодинамічним потенціалом* (ψ_0). Він характеризує стрибок потенціалу на межі розділу фаз. Потенціал площини найбільшого наближення називається *потенціалом Штерна*, або *адсорбційним потенціалом* (ψ_δ). Зсув фаз в дисперсній системі відносно одна одної при дії зовнішніх сил (наприклад, електричне поле), відбувається по поверхні ковзання, яка розташована в дифузійній частині ПЕШ на деякій відстані Δ від поверхні. *Потенціал на межі, що відповідає поверхні ковзання*

відносно об'ємної фази називається електрокінетичним або ζ - («дзета») потенціалом. Величина ζ - потенціалу є рівень екіпотенційної поверхні, що проходить по цій поверхні, незалежно від руху фаз. Вона може бути визначена дослідним шляхом при переміщенні фаз. Величина ζ - потенціалу залежить від товщини дифузного шару (вплив індиферентних і неіндиферентних електролітів), концентрації розчину, рН і діелектричної проникності дисперсійного середовища та температури.

Оскільки ζ - потенціал проявляється в електрокінетичних явищах, то для визначення його величини можна використовувати будь-яке з них. Однак електрофорез має найбільш широке практичне застосування. Спостерігаючи електрофоретичний рух частинок, можна визначити знак і величину ζ - потенціалу.

Техніка проведення електрофоретичних вимірів може бути різною: у вигляді макроелектрофорезу (метод рухомої межі) або мікроелектрофорезу, коли ведеться спостереження за окремими частинками дисперсної фази за допомогою мікроскопа.

Для розрахунку значення ζ - потенціалу за даними електрофорезу або електроосмосу використовується рівняння Гельмгольца-Смолуховського:

$$U = \epsilon \epsilon_0 H \zeta / \eta \quad \text{або} \quad \zeta = \eta U_0 / \epsilon \epsilon_0, \quad (4.1)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища, Па·с; ζ – електрокінетичний потенціал; U – швидкість руху частинок; U_0 – електрофоретична рухливість частинок дисперсної фази – відношення лінійної швидкості її руху U до напруженості

електричного поля H (градієнт потенціалу) $m^2/(c \cdot B)$; ϵ – відносна діелектрична проникність дисперсійного середовища; ϵ_0 – електрична стала, $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Електрофоретична рухливість частинок (шлях, пройдений частинками за 1 с при градієнті потенціалу 1 В/м) є характеристикою колоїдних системи і не залежить від напруженості прикладеного електричного поля:

$$U_{ef} = \frac{S}{\tau \cdot H}, \quad (4.2)$$

де S – шлях, що пройшла частинка за час τ .

Градiєнт потенціалу визначають за формулою:

$$H = \frac{V}{l}, \quad (4.3)$$

де V – напруга, В; l – відстань між електродами, м.

Існує й інше рівняння, яке встановлює зв'язок між величиною електрокінетичного потенціалу та швидкістю електрофорезу:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\epsilon} \cdot \frac{S}{tH} \cdot 300^2, \quad (4.4)$$

де 300^2 – перевідний множник; t – час перебігання електрофорезу, с; S – шлях, що пройшли частинки за час t , см; $H = V/l$ – градієнт потенціалу, В/см, V – прикладена різниця потенціалів, В; l – відстань між електродами, см.

Швидкість руху можна виміряти, спостерігаючи, наприклад, за переміщенням межі забарвленого золю. Зазвичай ζ -*потенціал* виражають у В або мВ і його значення $|\zeta| \leq 100$ мВ. Експериментальні значення електрофоретичної рухливості зазвичай

менше розрахункових, так як теорія Гельмгольца-Смолуховського не враховує два явища: *релаксаційний ефект* і *електрофоретичне гальмування*. *Релаксаційний ефект* пов'язаний з тим, що при відносному зміщенні фаз порушується симетрія дифузного шару навколо частинок. *Електрофоретичне гальмування* обумовлено додатковим тертям електричної природи при русі частинок і протиіонів в протилежні сторони.

4.3. Вплив електролітів на величину електрокінетичного потенціалу

Індиферентні електроліти, що не містять у своєму складі іонів, які входять до кристалічних решіток частинок дисперсної фази чи ізоморфних з ними. Вони можуть бути потенціалвизначаючими і вони не змінюють поверхневий потенціал. *Вплив індиферентних електролітів на ζ -потенціал залежить від адсорбційної здатності іонів та їх заряду*. Протиіони введених електролітів обмінюються з протиіонами зовнішньої обкладки ПЕШ. При підвищенні концентрації і валентності таких іонів їх вміст у шарі Штерна збільшується, а адсорбційний потенціал ϕ_δ зменшується. Одночасно збільшення іонної сили розчину призводить до стиснення дифузної частини ПЕШ. Дія цих факторів знижує ζ -потенціал при незмінному положенні площини ковзання. Деякі протиіони, можуть не тільки зменшити величину ζ -потенціалу, а й змінити його знак, тобто призвести до перезарядження. Це пояснюється їх високою специфічною адсорбційною здатністю, що призводить до надеквівалентної адсорбції за рахунок ван-дер-ваальсівських сил.

Неіндиферентні електроліти, що містять іони, здатні добувати кристалічну решітку дисперсної фази, змінюють поверхневий потенціал частинок. *Характер впливу неіндиферентних електролітів на ζ -потенціал залежить від знаку заряду потенціалвизначаючих іонів та неіндиферентних іонів електроліту.* Неіндиферентні електроліти можуть містити потенціалвизначаючі іони того ж знака, що і потенціал поверхні. Тоді іони додатково адсорбуються на поверхні, що веде до збільшення поверхневого (ϕ_0), адсорбційного (ϕ_s), електрокінетичного потенціалів. При підвищенні концентрації такого електроліту, поверхневий потенціал досягає граничного значення і залишається далі незмінним, а значення адсорбційного і електрокінетичного потенціалів зменшуються за рахунок стиснення дифузійної частини ПЕШ. Якщо неіндиферентний електроліт містить іони, здатні добувати кристалічну решітку, але протилежні за знаком заряду поверхні, відбувається взаємодія між потенціалвизначаючими і введеними іонами з утворенням на поверхні дисперсної фази важкорозчинних сполук. Це призводить до зменшення абсолютних значень усіх трьох потенціалів. При певній концентрації введеного електроліту ці величини зменшуються до нуля, а при подальшому введенні його в систему відбувається адсорбція введених іонів на твердій поверхні. Таким чином відбувається перезарядження поверхні, значення поверхневого та адсорбційного потенціалів спочатку збільшуються (до досягнення граничної адсорбції потенціалвизначаємих іонів), після чого поверхневий потенціал залишається постійним, а адсорбційний починає буде знижуватися. Електрокінетичний потенціал нового

знака спочатку збільшується за абсолютним значенням, потім, пройшовши через максимум, починає зменшуватися до нуля за рахунок стиснення дифузної частини ПЕШ.

4.4. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Визначення електрокінетичного потенціалу

золю методом макроелектрофорезу

Мета роботи – експериментальне вивчення електрофорезу і визначення знака і величини електрокінетичного потенціалу колоїдних частинок гідрозолю ферум (III) гідроксиду. Вивчення характеру впливу концентрації електроліту, що додається, на значення електрокінетичного потенціалу колоїдних частинок.

Порядок виконання роботи

Методика вивчення електрофорезу зводиться або до безпосередньої реєстрації швидкості руху частинки в електричному полі в плоскій камері під мікроскопом (метод мікроелектрофорезу), або до виміру швидкості пересування межі між забарвленим колоїдним розчином і безбарвною контактною рідиною (метод макроелектрофорезу). Найкращою контактною рідиною є ультрафільтрат самого золю. Для наближених вимірювань зазвичай використовують воду. Суть методу рухомої межі полягає у визначенні часу пересування межі забарвленого золю на задану відстань. Макроелектрофорез проводять в приладі типу Куна (рис. 4.2). Він складається з градуйованої U-подібної трубки (1), що з'єднується шлангом зі порівняльною склянкою (2). Між трубкою і склянкою знаходиться кран (3). Коліна U-подібної трубки з'єднують з електродами за допомогою сольових містків (4), заповнених агар-

агаром чи желатином, що містить насичений розчин калію хлориду. Протилежні кінці містків опущені у склянки (6) з розчином купрум сульфату. У ці ж склянки поміщені електроди виготовлені з купрум (5), до яких підводять постійний електричний струм.

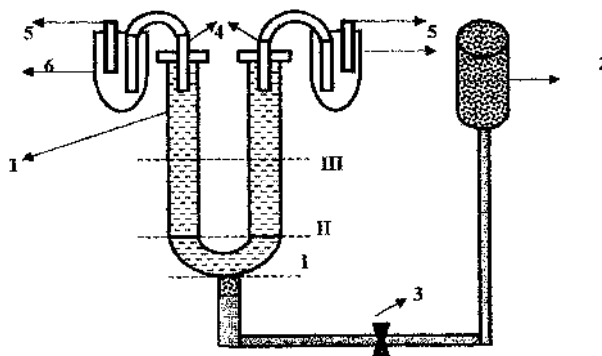


Рис. 4.2. Прилад для дослідження макроелектрофорезу: 1 – U-подібна трубка; 2 – вирівнююча склянка; 3 – кран; 4 – агар-агарові містки; 5 – електроди; 6 – пробірки.

Золь, електрокінетичний потенціал, якого вимірюють, заливають у склянку 2 (рис. 4.2) при закритому крані (3). Відкриваючи кран, впускають золь в трубку до рівня I. Кран закривають і, використовуючи піпетку, заливають в трубку бокову рідину до рівня II. У кінці трубки вставляють агар-агарові або желатинові містки (4) та, поволі відкриваючи кран (3), досягають дуже повільного переміщення рідини в трубці (межа розділу золь - бокова рідина не повинна при цьому розмиватися) до тих пір, поки вона не торкнеться містків. Кран повністю закривають та вимикають джерело електричного струму. За допомогою реостата встановлюють потрібну величину електричної напруги (190,5 В/м). Визначають положення межі розділу золь - бокова рідина відносно шкали в будь-якому з колін трубки (рівень III) і включають секундомір. Під час електрофорезу ця межа в одному з колін трубки переміщується вгору,

а в іншому - вниз. Кожні 10 - 15 хв спостерігають положення межі. Шлях, що пройшли частинки дисперсної фази за певний час електрофорезу, розраховують як різницю рівнів. По закінченні вимірів прилад вимикають і за допомогою шнура або гнучкого дроту визначають відстань між кінцями агар-агарових містків. На підставі отриманих даних розраховують ζ -потенціал за рівняннями (4.1 і 4.4).

Для води та водних розчинів при 18°C $\eta = 1,002 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\epsilon = 81$.

Представлення результатів

Одержані результати вносять у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

$\tau, \text{с}$	$S, \text{м}$	$H, \text{В} / \text{м}$	$\zeta, \text{В}$	$\zeta_{\text{сер}}, \text{В}$

Складають звіт з висновком, узагальнюючим отримані результати. Приводять формулу міцели досліджуваного золю.

Дослідження впливу електроліту на значення ζ -потенціалу

Вимірювання швидкості колоїдних частинок проводять для золів з добавками електроліту, який додається безпосередньо перед вимірюванням, щоб уникнути коагуляції золю при тривалому стоянні.

Для проведення досліду наливають піпеткою в декілька колб по V_0 мл золю, додають до них певний об'єм розчину $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ або іншого електроліту з концентрацією c_0 . Електроліт, об'єм золю (V_0), кількість добавок і об'єми розчину електроліту V , що додається,

вказує викладач. Концентрація електроліту в колбі розраховується за формулою:

$$c = c_0 \cdot V / (V_0 + V) \quad (4.5)$$

Представлення результатів

Всі експериментальні і розрахункові дані записуються в табл.

4.2

Таблиця 4.2

c_0 , МОНЬ/Л	τ , с	S, м	H, В / м	ζ , В	$\zeta_{сер}$, В

За одержаними даними будують графік залежності ζ -потенціалу від концентрації електроліту, що додається до золю.

Складають звіт з висновком, узагальнюючим отримані результати. Приводять формулу міцели досліджуваного золю.

4.4. Контрольні питання

1. Які причини виникнення подвійного електричного шару на міжфазній поверхні?
2. Дайте характеристику будови ПЕШ на поверхні розділу фаз. Як змінюється потенціал з відстанню від поверхні?
3. Що називають поверхневим, адсорбційним, електрокінетичним потенціалом?
4. Які фактори впливають на ζ -потенціал?
5. Напишіть схеми будови міцели золю Fe (OH)₃.
6. За яких умов можна застосовувати рівняння Гельмгольца-Смолуховського для швидкості електрофорезу?
7. Якими властивостями повинна володіти контактна рідина?
8. Перерахуйте електрокінетичні явища і поясніть, чим вони обумовлені.
9. Яке явище називають Електрофорезом?
10. Яке явище називають Електроосмос?
11. Що таке електрофоретична рухливість?
12. Які механізми впливу електролітів на значення ζ -потенціалу Вам відомі?
13. Що таке ізоелектричний стан? Як він визначається? Наведіть приклад

будови міцели будь якого золю в ізоелектричному стані.

14. Викладіть зміст дослідів Рейсса.

15. Що таке ефект Дорна?

16. Що таке ефект Квінке?

17. Що таке поверхня ковзання?

18. Наведіть приклади застосування електрокінетичних явищ у техніці.

19. Що є релаксаційний ефект, електрофоретичне гальмування та поверхнева провідність? В яких випадках їх необхідно враховувати при розрахунку електрокінетичного потенціалу?

20. Розкажіть про основні положення теорії будови подвійного електричного шару. Яке співвідношення полягає в основі цієї теорії?

Розділ 5. СТІЙКІСТЬ ТА КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Стійкість ліофобних дисперсних систем. Теорія стійкості гідрофобних золів (теорія ДЛФО). Розклинювальний тиск. Молекулярна та електростатична складова розклинювального тиску. Залежність енергії взаємодії частинок дисперсної фази від відстані між ними. Коагуляція гідрофобних золів. Швидкість коагуляції. Швидка і повільна коагуляція. Вплив розміру та заряду іона-коагулятора індиферентного електроліту. Правило Шульце-Гарді. Ліотропні та неправильні ряди. Вплив неіндиферентних електролітів. Коагуляція золів сумішшю електролітів. Флокуляція, гетерокоагуляція, гетероадагуляція. Явище звикання золів. Колоїдний захист.

5.1. Стійкість ліофобних дисперсних систем

Стійкість дисперсної системи – постійність її властивостей у часі, тобто здатність зберігати вихідну ступінь дисперсності частинок, рівномірний розподіл частинок по усьому об'єму та постійність взаємодії між частинками.

Розрізняють основні типи стійкості:

❖ *кінетичну або седиментаційну* – стійкість дисперсної системи супротив зниження потенціальної енергії частинок дисперсної фази при їх осадженні під дією сили тяжіння;

❖ *агрегативну* – стійкість дисперсної системи до агрегації частинок дисперсної фази в більш великі агрегати.

Проблема агрегативної стійкості для ліофобних систем є центральною в колоїдній хімії.

Процеси руйнування дисперсних систем, що призводять до зниження вільної поверхневої енергії: *ізотермічна перегонка* – перенесення речовини від малих частинок до більш крупних; *коагуляція* – втрата агрегативної стійкості внаслідок злипання частинок дисперсної фази; *коалесценція* – втрата агрегативної стійкості внаслідок злиття крапель дисперсної фази.

Вважається, що: коли злипання частинок проходить при їх зіткненнях у процесі броунівського руху – це так звана *перикінетична коагуляція*; коли зіткнення частинок є наслідком їх руху при пошаровій течії рідини або при осіданні частинок різних розмірів – це *ортокінетична коагуляція*.

Природа стійкості дисперсних систем і умови перебігання різних процесів їх руйнування суттєво залежить від концентрації дисперсної фази, характеру взаємодії частинок один з одною та ін.

Коагуляція залежить від складу дисперсійного середовища, структури адсорбційно–сольватних шарів частинок, температури. Особливо сильний вплив виявляють електроліти. Коагуляція – це самодовільний процес.

В залежності від міцності контактів між частинками дисперсної фази розрізняють *зворотну* і *незворотну* коагуляцію. При *зворотній коагуляції* агрегати можуть розпадатися на вихідні дисперсні частинки під дією теплових коливань. Зворотній процес – утворення стійкої вільнодисперсної системи з осаду або гелю називається

пептизацією. При незворотній коагуляції взаємодія частинок дисперсної фази достатньо сильна і утворені агрегати міцні.

У випадку часткової дестабілізації частинки злипаються окремими ділянками і утворюють трьохмірну структуру. Процес називається *гелеутворення*.

Процеси коагуляції і коалесценції часто призводять зрештою до втрати седиментаційної стійкості та виділення дисперсної фази у вигляді макроскопічної фази (випадіння осаду – коагуляту, спливання “вершків”, розшарування рідин).

Розрізняють наступні термодинамічні та кінетичні чинники стійкості дисперсних систем:

- *Електростатичний* – зменшення міжфазного натягу завдяки виникненню подвійного електричного шару на поверхні частинок.

- *Адсорційно-сольватний* – зменшення міжфазного натягу при взаємодії частинок дисперсної фази з дисперсійним середовищем.

- *Ентропійний* – прагнення дисперсної фази до рівномірного розподілу по об’єму системи.

- *Структурно-механічний* зумовлений тим, що на поверхні частинок утворюються пружні та механічно міцні плівки, руйнування яких потребує витрати енергії та часу.

- *Гідродинамічний* знижує швидкість коагуляції завдяки зміні в’язкості дисперсійного середовища та густини дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Агрегативна стійкість забезпечується одночасно декількома чинниками.

Загальної кількісної теорії агрегативної стійкості та коагуляції не існує, проте існує *теорія кінетики коагуляції* і *теорія стійкості гідрофобних колоїдів ДЛФО*.

5.2. Кінетика коагуляції

Розрізняють *швидку* і *повільну* коагуляцію. При *швидкій коагуляції* усі зіткнення між частинками, що відбуваються внаслідок броунівського руху, є ефективними, тобто ведуть до злипання. При *повільній коагуляції* злипання частинок відбувається лише в результаті найбільш вдалих наближень.

Теорія швидкої коагуляції була розроблена Смолуховським для монодисперсних золів зі сферичними частинками. Він одержав рівняння для кінетики швидкої коагуляції:

$$\sum v = \frac{v_0}{Kv_0t+1}, \quad (5.1)$$

де v_0 – концентрація частинок у вихідний момент часу (t); $\sum v = v_1 + v_2 + v_3$ – загальне число частинок; v_1 – число первинних частинок; v_2 – число вторинних частинок; v_3 – число третинних частинок і т.д.

Загальне число частинок $\sum v$ і число первинних частинок v_1 постійно зменшується.

Якщо ввести θ (час половинної коагуляції), то рівняння Смолуховського буде виглядати:

$$\sum v = \frac{v_0}{t/\theta+1} \quad (5.2)$$

Теорія Смолуховського дозволила знайти відстань, на яку повинні наблизитися частинки, щоб відбулося їх злипання:

$$\theta = \frac{1}{kv_0} = \frac{1}{4\pi D\rho v_0}, \quad (5.3)$$

$$\theta = \frac{6\pi\eta r}{4\rho v_0 kT}, \quad (5.4)$$

де r – радіус частинки, η – динамічна в'язкість, k – константа Больцмана.

$$\frac{\rho}{r} = \frac{3\eta}{2v_0 RT\theta}, \quad (5.5)$$

$$\frac{\rho}{r} \approx 2,3, \quad \rho \approx 2r$$

Для полідисперсних систем справедлива теорія Мюллера, який показав, що імовірність об'єднання малої і великої частинок більша, ніж імовірність об'єднання двох малих частинок, і збільшується зі збільшенням відмінностей у розмірах частинок:

$$\sum v = \frac{v_0}{\varepsilon K v_0 t + 1}, \quad (5.6)$$

де ε – ефективність зближення.

5.3. Теорія стійкості гідрофобних колоїдів ДЛФО

Сучасна теорія стійкості колоїдних систем була розвинена російськими вченими Дерягіним і Ландау (1937 р.), і голландськими вченими Фервеем і Овербеком (1941 р.). Назва теорії - аббревіатура перших літер прізвищ авторів.

Теорія розглядає баланс сил міжмолекулярного притягання і електростатичного відштовхування. В залежності від балансу цих сил в тонкому прошарку між частинками, що зближаються виникає або позитивний *розклинювальний тиск*, що перешкоджає зближенню частинок, або негативний розклинювальний тиск, що призводить до зменшення прошарку і, відповідно, до коагуляції.

Розклинювальний тиск – тиск, що розвивається тонкими шарами рідини, здатний перешкоджати подальшому зменшенню цих шарів під дією зовнішніх сил.

За Дерягіним існують наступні основні складові розклинювального тиску $\Pi(h)$:

$$\Pi(h) = \Pi_m + \Pi_e + \Pi_a + \Pi_s \Pi(h) \quad (5.7)$$

❖ *Молекулярна* складова (створюється молекулярними силами) зумовлена ван-дер-ваальсовим притяганням. Звичайно дає негативний внесок в расклинювальний тиск.

❖ *Електростатична* складова зумовлена іонно-електростатичними силами і дає позитивний внесок в $\Pi(h)$.

❖ *Адсорбційна* складова зумовлена адсорбційними силами і вносить позитивний внесок в $\Pi(h)$.

❖ *Структурна* складова зумовлена так званими структурними силами. Дає позитивний внесок в $\Pi(h)$ у ліофільних системах і негативний – у ліофобних.

Загальна енергія взаємодії між частинками $U(h)$ є сумою енергій молекулярного притягання та електростатичного відштовхування. На рис. 5.1 наведена залежність потенціальної енергії взаємодії $U(h)$ частинок, як функції відстані (h) між ними.

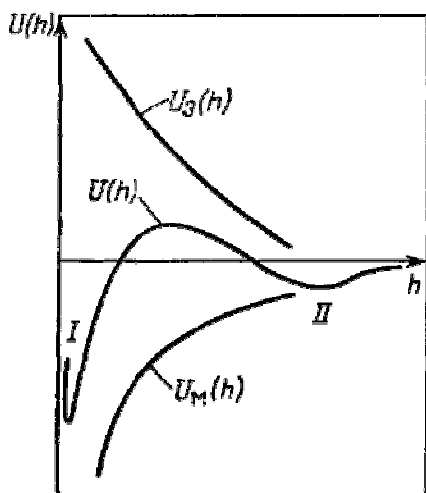


Рис. 5.1. Залежність енергії електростатичного відштовхування U_e , енергії молекулярного притягання U_m і сумарної енергії взаємодії частинок від відстані.

Первинний мінімум I відповідає безпосередньому злипанню частинок, а вторинний мінімум II – їх притяганню через прошарок середовища. Максимум, що відповідає середнім відстаням, характеризує потенціальний бар'єр, який перешкоджає злипанню або зчепленню частинок.

Частинки дисперсної фази володіють певною кінетичною енергією (kT), за рахунок якої вони можуть зближуватися на ту чи іншу відстань. В залежності від висоти енергетичного бар'єру і глибини потенціальних ям можливі наступні варіанти поведінки при зближенні частинок (рис. 5.2).

1. Високий енергетичний бар'єр ($\Delta U_1 \geq kT$) і відсутність або неглибокий вторинний мінімум ($\Delta U_2 \leq kT$) означають, що частинки не можуть подолати бар'єр і розходяться без взаємодії. В цьому випадку система агрегативно стійка (рис. 5.2, б).

2. При малій висоті бар'єра і неглибокому вторинному мінімумі, коли $\Delta U_1 \approx \Delta U_2 \leq kT$, броунівський рух може зблизити частинки до таких малих відстаней, що вони потраплять в першу потенціальну яму, вступають в ближню взаємодію, тобто стикаються, і відбувається елементарний акт коагуляції (рис. 5.2, в).

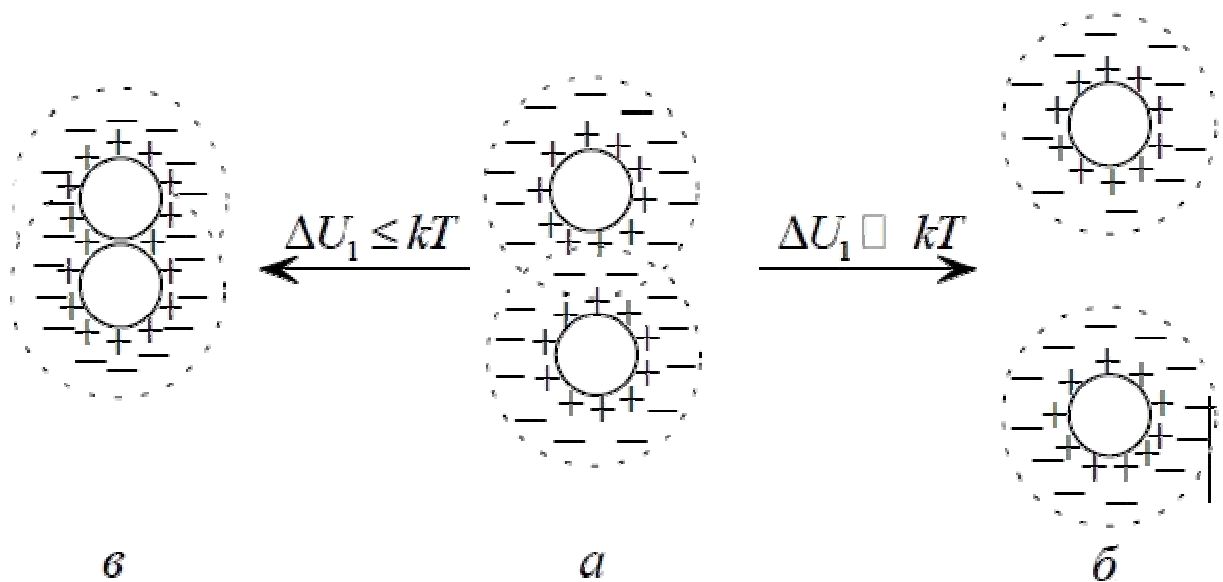


Рис. 5.2. Взаємодія колоїдних частинок: *а* – перекривання дифузних шарів; *б* – агрегативно стійка система; *в* – коагуляція.

3. При помірно глибокому вторинному мінімумі ($\Delta U_2 \geq kT$) і наявності помітного енергетичного бар'єру [$\Delta U_1 = (5 \div 10) kT$] має місце далека взаємодія двох частинок, при якій частинки не можуть розійтися (їх утримують сили притягання) і не можуть щільно наблизитися, оскільки цьому перешкоджають сили відштовхування.

5.4. Основні механізми коагуляції золів електролітами

Нейтралізаційна коагуляція відбувається при зниженні за абсолютною величиною заряду поверхні слабкозаряджених частинок при зменшенні адсорбції потенціалвизначаючих іонів. Теорія Дерягіна запропонувала формулу, що дозволяє обчислити величину φ_0 -потенціалу при якому зникає енергетичний бар'єр:

$$\varphi_0 = \sqrt{C \frac{A\kappa}{\varepsilon}}, \quad (5.8)$$

де A – постійна Гамакера, ε – діелектрична проникність, κ – величина зворотна товщині дифузного шару; C – константа.

Концентраційна коагуляція, при якій втрата стійкості колоїдів зв'язана зі стисненням дифузної частини подвійного електричного шару при незмінному ϕ_0 -потенціалі поверхні і спостерігається в золях з високим ϕ_0 -потенціалом частинок при збільшенні концентрації індиферентного електроліту.

Дерягін і Ландау встановили, що енергетичний бар'єр зникає, коли досягнутий поріг коагуляції, для котрого теорія дає формулу (закон шостого ступеня):

$$\gamma_{min} = C \frac{\varepsilon (kT)^5}{A^2 e^6 z^6}, \quad (5.9)$$

де C – постійна, що залежить від природи електроліту, ε – діелектрична проникність, k – постійна Больцмана, A – постійна Гамакера; e – заряд електрона; z – заряд протиіона.

Значить, для іонів із зарядами $z = 1, 2, 3, \text{ і } 4$ теорія передбачає співвідношення значень $\gamma = 1 : 64 : 729 : 4096$. Таким чином емпіричне *правило Шульце – Гарді* отримало теоретичне обґрунтування. В 1882 р. Шульце встановив, що коагулююча сила іона тим більша, чим більша його валентність. Ця залежність була підтверджена Гарді і отримала свою назву *правила Шульце - Гарді*, або *правила значності*. В сучасній редакції правило звучить так: *коагулюючу дію виявляє головним чином іон, протилежний за знаком заряду гранули, і коагулююча дія зростає пропорційно деякому високому ступеню його заряду*.

В ряді випадків спостерігається не така різка залежність γ від заряду протиіона. Так зване *правило Ейлера-Корфа* передбачає, що для деяких систем поріг коагуляції γ зворотно пропорційний z . Це характерно для слабкозаряджених частинок.

5.5. Правила коагуляції

– Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається лише при досягненні певної концентрації; мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається *порогом коагуляції* (γ , ммоль/л);

– коагулюючу дію має іон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки, причому його коагулююча здатність тим сильніша, чим більше заряд іона;

– в ряду органічних іонів коагулююча дія зростає з підвищенням адсорбційної здатності;

– в ряду неорганічних іонів з однаковим зарядом їх коагулююча активність зростає зі зменшенням гідратації;

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

– в осадах, при електролітній коагуляції, завжди присутні іони, які її викликають.

5.6. Особливі явища при коагуляції золів

“Неправильні ряди” або “зони коагуляції”

Електроліт, що викликає коагуляцію золю при малих концентраціях, при великих концентраціях починає його стабілізувати. При подальшому збільшенні концентрації електроліту він знову діє як коагулянт. Цей інтервал концентрацій відповідає зміні значень електрокінетичного потенціалу частинок від $\xi_{\text{крит}}$ одного знака до $\xi_{\text{крит}}$ протилежного знаку.

Для золів з негативно зарядженими частинками і багатовалентних катіонів зазначену залежність ілюструє схема, наведена на рис. 5.3.

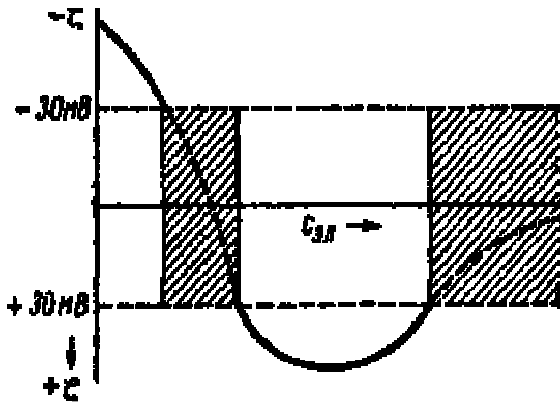


Рис. 5.3. Чергування зон стійкості (нестійкості) при введенні в золь з негативно зарядженими частинками електроліту з багатовалентними катіонами (зони нестійкості заштриховані).

Коагуляція сумішшю електролітів

При коагуляції золю сумішшю двох електролітів можна спостерігати три граничних випадки.

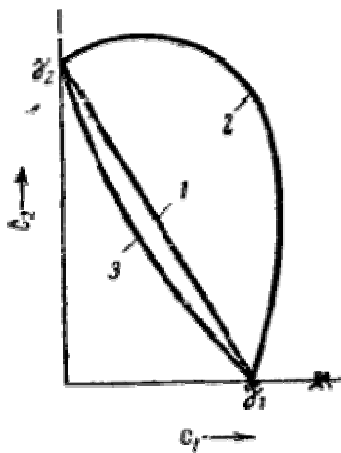


Рис. 5.4. 1 – пряма, що характеризує адитивний вплив електролітів; 2 – крива, що характеризує антагонізм дії електролітів; 3 – крива, що характеризує синергізм дії електролітів.

Коагуляція сумішшю електролітів: вони можуть впливати адитивно (рис. 5.4, пряма 1); взаємно послабляти - антагонізм (рис. 5.4, крива 2); посилювати – синергізм (рис. 5.4, крива 3) свою коагулюючу дію.

“Звикання” золів до електролітів

При поступовому доданні електроліту малими порціями його потрібно більше, ніж при одноразовому доданні, для досягнення коагуляції того ж золю. Зворотний ефект називається “негативним звиканням”. Колоїдна система як би «звикає» до електроліту, тому це явище й одержало свою назву. Спостерігається і явище негативного звикання, коли при повільному додаванні до золю електроліту його потрібно менше для коагуляції, ніж при швидкому введенні.

Гетерокоагуляція – коагуляція, що відбувається при змішуванні двох золів з однаковим знаком заряду частинок. Різновидом гетерокоагуляції може бути і адагуляція.

Адагуляційна коагуляція (адагуляція) – прилипання дисперсних частинок до різних твердих поверхонь (до стінок судів, волокон фільтра та ін.).

Флокуляція – коагуляційні агрегати утворюються під дією іонів електролітів, що є в дисперсійному середовищі. Великі молекули або іони поліелектролітів, адсорбуючись протилежними кінцями на двох різних частинках, “скріплюють” їх і утворюють *флокули* – пари колоїдних частинок, зв’язаних через прошарок розчинника.

Колоїдний захист

Введення в золь певних високомолекулярних сполук (ВМС) і утворення на поверхні частинок відповідного адсорбційного шару називається – *колоїдним захистом*.

Ефективність колоїдного захисту для різних ВМС (захисні колоїди) прийнято кількісно характеризувати так званими “захисними числами”. *Золоте число* (Зігмонді) – це мінімальна кількість міліграмів ВМС, яку необхідно додати до 10 мл 0,005 %

червоного гідрозолу золота, щоб запобігти його посиніння при доданні в систему 1 мл 10 % розчину натрій хлориду.

Поряд з золотими числами існують аналогічні захисні числа (срібні, залізні, рубінові тощо).

5.7. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Вивчення коагуляції золю, визначення порогу коагуляції та захисного числа

Мета роботи – вивчення коагуляції золю ферум (III) гідроксиду (берлінської блакиті) з негативно зарядженими частинками трьох електролітами, що містять іони – коагулятори з різною величиною заряду; обчислення порогів коагуляції та порівняння захисної дії желатини і крохмалю на стійкість золю.

Порядок виконання роботи

Визначення порогу коагуляції ліофобного золю

Суть роботи полягає у визначенні мінімальної концентрації введеного у систему електроліту, додавання якого до золю ферум (III) гідроксиду (берлінської блакиті) з негативно зарядженими колоїдними частинками призводить до видимої коагуляції. Золь ферум (III) гідроксиду готують за методом Крекке (см. лабораторна робота № 1). Для приготування золю берлінської блакиті 0,1 см³ насиченого на холоді розчину ферум (III) хлориду розчиняють у 100 см³ дистильованої води. В розведений розчин додають при збовтуванні 1 краплю 20 % розчину калій гексаціаноферрата (II). Утворюється золь синього кольору - ферум (III) гексаціаноферрата (II).

Для виконання роботи використовують розчини електролітів: $NaCl$, K_2SO_4 , $K_4[Fe(CN)_6]$. Визначення порога коагуляції золю для кожного з електролітів проводиться таким чином. У кожному з 10 пробірок додають піпеткою по 10 см^3 приготовленого золю, а воду і електроліт в пробірки додають в кількості, зазначеної у табл.1.

Таблиця 1

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{золю}}, \text{см}^3$	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
$V_{H_2O}, \text{см}^3$	10,0	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
$V_{\text{ел}}, \text{см}^3$	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

Спостереження за процесом коагуляції проводять через 15 хв після додавання в пробу золю розчину електроліту.

Визначають кількість електроліту V_k (беруть середнє значення кількості електроліту, враховуючи їх кількість у сусідніх пробірках, в якій коагуляція ще була відсутня і в якій вона вже спостерігалася), що призводить до швидкої коагуляції золю. Поріг коагуляції кожного електроліту розраховують за формулою:

$$\gamma = \frac{C_0 V_k}{V}, \quad (5.10)$$

де γ – поріг коагуляції, моль/дм³; C_0 – концентрація вихідного розчину електроліту, моль/дм³; V_k – середня кількість електроліту, що викликає коагуляцію золю, см³; V – сумарна кількість електроліту і золю ($V = V_k + V_{\text{золю}}$), см³ (при розрахунку γ враховують розведення розчину електроліту золем).

Вивчення захисної дії високомолекулярних сполук

Для визначення захисного числа високомолекулярних сполук (желатини і крохмалю) щодо золю берлінської блакиті готують їх свіжі розчини.

Для приготування розчину желатини зважують 0,01 г желатини і вносять в колбу з 80 см³ дистильованої води кімнатної температури. Дають желатині набрякнути протягом 20-30 хв. Потім колбу з набряклою желатиною нагрівають на водяній бані при 50 °С до повної її розчинення. Розчин охолоджують, переносять у мірну колбу ємністю 100 см³ і доводять об'єм до мітки водою.

Для приготування розчину крохмалю зважують 0,2 г крохмалю і вносять в колбу з 80 см³ дистильованої води кімнатної температури. Дають крохмалю набрякнути протягом 20-30 хв. Переносять суміш у мірну колбу ємністю 100 см³ і доводять об'єм до мітки водою. Переносять вміст колби в хімічний стакан ємністю 200 см³ і, енергійно розмішуючи, доводять до клейстеризації на киплячій водяній бані.

Для визначення захисного числа готують 10 проб, наливаючи в пробірки золь берлінської блакиті, потім розчин одного з ВМС і електроліт в кількості і послідовності, зазначеної у табл.2.

Таблиця 2

Послідовність введення розчинів	Номер пробірки										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1.	V _{золю} , см ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

2.	$V_{H_2O},$ cm^3	до 20 cm^3 , враховуючи кількість золю, ВМС і електроліту									
3.	$V_{ВМС},$ cm^3	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
4.	$V_{ел},$ cm^3	V_K	V_K	V_K	V_K	V_K	V_K	V_K	V_K	V_K	V_K

Електроліт – коагулятор вводять через 15 хв після введення розчину ВМС для адсорбції молекул ВМС на частинках золю.

Знаходять кількість розчину ВМС (желатини і крохмалю), і розраховують захисне число за формулою:

$$S = \frac{C_{ВМС} V_{ВМС}}{V_{золю}}, \quad (5.11)$$

де $C_{ВМС}$ – концентрація розчину стабілізатора (ВМС), г/дм³; $V_{ВМС}$ – об'єм розчину стабілізатора, необхідний для запобігання коагуляції золю, см³; $V_{золю}$ – кількість золю, см³.

Представлення результатів

У звіті наводять розрахунки і порівнюють значення порогу коагуляції електролітів та захисного числа досліджених ВМС.

5.8. Контрольні питання

1. Які дисперсні системи називаються ліофільними, а які – ліофобними? Наведіть приклади.
2. Перелічить основні види стійкості дисперсних систем і дайте їх характеристику.
3. Що таке поріг коагуляції? Як його реєструють?
4. Яка коагуляція називається швидкою? Напишіть рівняння Смолуховського для швидкої коагуляції.
5. Який процес є коагуляція? Чим закінчується процес коагуляції? Якими засобами можна визвати коагуляцію ліофобної колоїдної системи?
6. Порівняйте коагуляцію ліофільних і ліофобних золів під дією електролітів. Чим пояснюється різниця? Яке явище є висалювання?
7. Викладіть теорію кінетики коагуляції Смолуховського. Наведіть кінетичні криві коагуляції.

8. Сформулюйте сучасну теорію стійкості та коагуляції колоїдних систем ДЛФО. Наведіть потенціальні криві для стійкої та астабілізованої колоїдної системи.
9. Напишіть рівняння Дерягіна для порога коагуляції електроліту.
10. Назвіть чинники стійкості дисперсних систем відповідно з класифікацією Пескова. В чому є різниця між ліофільними та ліофобними колоїдними системами?
11. Чим обумовлено агрегативну нестійкість ліофобних дисперсних систем? Які процеси самодовільно відбуваються в цих системах?
12. Що називають швидкою та повільною коагуляцією? Який взаємозв'язок між швидкістю коагуляції та видом потенціальної кривої взаємодії частинок?
13. Яка різниця між концентраційною та нейтралізаційною коагуляцією ліофобних золів електролітами? Як впливає заряд коагулюючого іона на поріг швидкої коагуляції?
14. Що таке коефіцієнт сповільнення коагуляції і як він пов'язаний з енергією взаємодії колоїдних міцел?
15. Сформулюйте правило Шульце-Гарді.
16. Що таке розклинювальний тиск і які складові він має? Що являють собою поверхневі сили?
17. Що в теорії ДЛФО називається потенціальним бар'єром, ближнім і далеким мінімумами?
18. Наведіть відомі вам особливі явища при коагуляції золів електролітами.
19. Що таке колоїдний захист? Що таке золоте число?
20. Що таке флокуляція? Наведіть приклади флокулянтів.
21. Що таке тиксотропія? Наведіть приклади.

Розділ 6. СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Структуроутворення в дисперсних системах. Природа контактів між елементами структур. Утворення та властивості гелів. Коагуляційні структури. Умови утворення, механічні властивості. Явища тиксотропії, реопексії та синерезису. Кристалізаційні структури, їх механічні властивості. Реологія як засіб вивчення структури та опису в'язкоплинних властивостей дисперсних систем. Деформація, її різновидності. Напряга зсуву. Рідиноподібні тіла. В'язкість рідких агрегативно стійких дисперсних систем. Закономірності течії вільнодисперсних систем. Закони Ньютона і Пуазейля. Вплив концентрації та форми частинок дисперсної фази на закономірності течії (закон Ейнштейна). Механізм течії тиксотропних твердоподібних структур. Закон Бінгама.

6.1. Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями

Під структурою тіл зазвичай розуміють просторове взаємне розташування складових частин тіла: атомів, молекул і груп молекул.

У колоїдній хімії поняття структури і структуроутворення прийнято пов'язувати з коагуляцією. Збільшення концентрації дисперсної фази призводить до взаємодії її частинок. Зміна властивостей дисперсних систем відбувається поступово до тих пір, поки не наступить коагуляція частинок. У процесі коагуляції відбувається утворення просторової структурної сітки з частинок дисперсної фази, що різко збільшує міцність системи. По мірі збільшення міцності структури вільнодисперсна система переходить в зв'язанодисперсну систему. Характер структур, що утворюються визначають за механічними властивостями систем, до найважливіших з яких відносяться в'язкість, пружність, пластичність, міцність. Ці властивості називають *структурно - механічними* або *реологічними*.

Реологія – наука про деформацію і течію матеріальних систем.

П. О. Ребіндер запропонував класифікацію, згідно якої залежно від природи сил взаємодії між частинками, усі структури поділяються на два основних типи: *конденсаційно – кристалізаційні* та *коагуляційні*.

Конденсаційно – кристалізаційне структуроутворення, що відповідає коагуляції в первинній потенціальній ямі, здійснюється шляхом безпосередньої хімічної взаємодії між частинками і їх зрощенням з утворенням жорсткої об'ємної структури.

Утворення *коагуляційних* структур відповідає другому мінімуму потенціальної кривої. Взаємодія частинок, як правило, ван-дер-ваальсова, здійснюється через прошарки дисперсійного середовища, і тому просторовий каркас не може бути високої міцності. Для коагуляційних структур, що мають рідке дисперсійне середовище, характерна здатність відновлювати структуру з часом після її

механічного руйнування. Це явище називається *тиксотропією*. *Реопексія* – явище, зворотне до тиксотропії, полягає у виникненні та зміцненні структури внаслідок механічного впливу.

Матеріали відповідно до їх реологічних властивостей поділяють на *рідиноподібні* (межа текучості дорівнює нулю) і *твердоподібні* (межа текучості більша за нуль).

Рідиноподібні класифікують на *ньютонівські (нормальні)* та *неньютонівські (аномальні)* рідини. В'язкість *ньютонівських* рідин не залежить від напруження зсуву і є сталою величиною. *Неньютонівськими* називаються рідини в'язкість яких залежить від напруження зсуву.

Існує дві аксіоми реології: *перша аксіома* – при ізотропному (всебічному і рівномірному) стисненні всі матеріальні тіла поведуться як ідеально пружні тіла; друга аксіома – будь-яка матеріальна система має всі реологічні властивості (пружність, в'язкість, пластичність, міцність).

Деформація пружних тіл описується *законом Гука*, який встановлює зв'язок між прикладеним напруженням P і деформацією γ :

$$P = E \cdot \gamma, \quad (6.1)$$

де E – *модуль пружності Юнга*, що характеризує пружні властивості тіла (жорсткість), Дж м⁻³.

При досягненні деякого значення напруження, званого *межею пружності* P_k закон Гука не виконується.

6.2. Закономірності течії вільнодисперсних систем

Рідини і гази здатні текти (деформуватися) під дією малих зовнішніх навантажень. Реологічні властивості рідини при зсуві характеризуються її в'язкістю η (при ламінарному режимі течії). *Ламінарною* (шаруватою) називають таку течію рідини, при якій частинки рідини рухаються вдовж прямолінійних траєкторій не перемішуючись.

Течія ідеально в'язких тіл (рідин) описується *законом Ньютона*:

$$P = \eta \frac{dy}{dx}, \quad (6.2)$$

де η – коефіцієнт внутрішнього тертя, або *динамічна в'язкість*; τ – час.

Фізичний зміст динамічної в'язкості полягає в наступному – вона чисельно дорівнює імпульсу, що переноситься від шару до шару за одиницю часу через одиницю площі при градієнті швидкості, рівному одиниці. Одиницею в'язкості в СІ є Паскаль·секунда [Па·с]. Величина $\nu = 1/\eta$ характеризує рухливість рідини і називається *текучістю*.

Ламінарна течія рідини по тонких трубках круглого перетину описується рівнянням Пуазейля:

$$V = \frac{\pi r^4 \Delta p \tau}{8 \eta l}, \quad (6.3)$$

де V – об'єм рідини, що витікає за час τ ; r – радіус трубки; Δp – перепад тисків на кінцях трубки; l – довжина трубки; η – в'язкість рідини.

Рейнольдс показав, що при течії рідини по трубках ламінарна течія переходить у турбулентну, коли *число (критерій) Рейнольдса* (Re) перевищує 2300.

Число Рейнольдса визначається співвідношенням:

$$Re = \frac{v\rho r}{\eta}, \quad (6.4)$$

де ρ – густина рідини.

Ламінарна течія переходить в турбулентну при тим менших швидкостях, чим більший радіус трубки і густина рідини та чим менша її в'язкість.

6.3. Вплив концентрації та форми частинок дисперсної фази на закономірності течії

Відмінність течії золів від течії звичайних індивідуальних рідин або істинних розчинів низькомолекулярних речовин зумовлюється тим, що у перших присутні в зваженому стані колоїдні частинки, розмір яких значно перевищує молекулярні розміри. Присутність таких частинок призводить до перемішування шарів рідини і виникнення турбулентності. Крім того, частинки дисперсної фази звужують простір, зайнятий самою рідиною у потоці, що зумовлює збільшення градієнта швидкості в напрямі, перпендикулярному потоку. Внаслідок цього в'язкість золів завжди вища за в'язкість дисперсійного середовища.

Ейнштейном був встановлений зв'язок між в'язкістю дисперсної системи і об'ємною часткою дисперсної фази (φ):

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (6.5)$$

де η_0 – в'язкість дисперсійного середовища; α – коефіцієнт, що залежить від форми частинок дисперсної фази (для сферичних частинок $\alpha = 2,5$).

Для відносної та питомої в'язкості рівняння (6.5) переходить в наступні співвідношення:

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \alpha\varphi, \quad (6.6)$$

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{відн}} - 1 = \alpha\varphi \quad (6.7)$$

Якщо об'ємну частину шарів позначити через φ_s , а $\frac{\varphi_s}{\varphi} = K$, то

$$\eta_{\text{пит}} = \alpha(1 + K)\varphi \quad (6.8)$$

При виведенні цього рівняння передбачалося, що система не стискувана, течія ламінарна, відсутні ковзання між частинками і рідиною і взаємодія між частинками. Із теорії Ейнштейну витікає, що в'язкість дисперсної системи з частинками, які не взаємодіють між собою, не залежить від їх розміру.

Для опису залежності в'язкості від концентрації в помірно концентрованих агрегативно стійких дисперсних системах найбільш широке розповсюдження отримало рівняння:

$$d\eta = \eta\alpha d\varphi \quad (6.9)$$

Після розподілу змінних і інтегрування в межах від нульової до кінцевої концентрації отримаємо:

$$\ln(\eta - \eta_0) = \alpha\varphi, \quad (6.10)$$

або

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha\varphi) \quad (6.11)$$

Зі збільшенням концентрації дисперсної фази зростає взаємодія між частинками і спостерігаються відхилення від рівняння Ейнштейна (в'язкість у концентрованих системах зростає з концентрацією майже експотенціально), що зумовлено взаємодією частинок і, як наслідок структуроутворенням. Такі системи відносяться до неньютонівських рідин. У найбільшій мірі це характерно для досить концентрованих систем, особливо тих, які містять паличкоподібні частинки. Окремі ділянки поверхні таких частинок позбавлені адсорбційних шарів або розвинених сольватних

оболонки. Міжмолекулярна взаємодія на цих ділянках може спричинити злипання частинок, але більш повному контакту між частинками перешкоджають захисні шари на інших частинах поверхні. Наслідком такої взаємодії є утворення агрегатів, що містять в собі нерухому (імобілізовану) рідину. При малих швидкостях течії зчеплення між частинками встигає відновлюватися, і в'язкість системи виявляється значною. Висока швидкість потоку перешкоджає повному відновленню зв'язків між частинками, що призводить до зниження в'язкості.

Крім того, відхилення експериментально визначених значень в'язкості від величин, знайдених за допомогою рівняння Ейнштейну, зумовлене сольватацією частинок. Сольватацією можна також пояснити і те, що в багатьох випадках спостерігається залежність в'язкості від дисперсності системи при однаковій об'ємній концентрації дисперсної фази. Ефективна об'ємна концентрація сольватованих частинок дисперсної фази φ і об'ємна концентрація частинок без сольватних оболонок φ_0 пов'язані співвідношенням:

$$\varphi = \varphi_0(1 + \delta/r), \quad (6.12)$$

де δ/r – товщина сольватної оболонки і радіус частинки відповідно.

Із цього співвідношення слідує, що чим менше частинки дисперсної фази, тим більше їх ефективна об'ємна концентрація, а отже в'язкість повинна зростати зі зменшенням розміру частинок. Можлива і електростатична взаємодія між однойменно зарядженими частинками дисперсної фази, яка зумовлює більш високу в'язкість системи у порівнянні з золями, що не містять заряджених частинок. Підвищення в'язкості внаслідок наявності на поверхні частинок

подвійного електричного шару (ПЕШ) називається *електров'язкістним ефектом*. Смолуховським було виведено рівняння, яке пов'язує питому в'язкість дисперсної системи з величиною електрокінетичного потенціалу ξ :

$$\eta_{\text{пит}} = 2,5\varphi \left[1 + \frac{1}{\eta_0 \kappa r^2} \left(\frac{\varepsilon_r \xi}{2\pi} \right)^2 \right], \quad (6.13)$$

де η_0 – в'язкість дисперсійного середовища, κ – питома електрична провідність, r – радіус частинок, ε_r – відносна діелектрична проникність.

Згідно з рівнянням Смолуховського, в'язкість золів при введені електролітів повинна знижуватися як внаслідок зниження електрокінетичного потенціалу, так і внаслідок збільшення електричної провідності міжміцелярної рідини. В ізоелектричному стані золю при $\xi = 0$ рівняння Смолуховського переходить у рівняння Ейнштейна.

Більш загальним рівнянням, що описує течію рідин (у тому числі неньютонівських), є рівняння Оствальда-Вейля у формі:

$$\eta = \frac{F}{\left(\frac{dV}{dt}\right)} = k \left(\frac{dV}{dt}\right)^{n-1}, \quad (6.14)$$

де k і n – сталі, що характеризують рідиноподібну систему.

Аномалії в'язкості, які виникають зі збільшенням концентрації, так і при зміні форми міцел, зумовлюють залежність в'язкості від швидкості течії. У цих випадках говорять про ефективну в'язкість $\eta_{\text{еф}}$ дисперсних систем (істинна в'язкість рідини не залежить від швидкості течії).

Існує рівняння Хаггінса, яке пов'язує характеристичну в'язкість із приведеною (*приведена в'язкість* – це відношення питомої в'язкості до концентрації розчину ($\eta_{\text{плт}}/c$) співвідношенням:

$$\frac{\eta_{\text{плт}}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c + \dots, \quad (6.15)$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість; K' – константа.

Це рівняння прямої, за тангенсом кута нахилу якої можна визначити константу K' .

Віскозиметрична константа Хаггінса характеризує взаємодію частинок з дисперсійним середовищем, її теоретичне значення дорівнює 0,5. Чим гірше розчинник, тим більше значення K' . Формула Хаггінса зручна для екстраполяції приведеної в'язкості $\frac{\eta_{\text{плт}}}{c}$ до нескінченно малої концентрації розчину:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{плт}}}{c} \quad (6.16)$$

Характеристична в'язкість $[\eta]$ визначає гідродинамічний опір частинок потоку рідини в гранично розбавлених розчинах.

Фізичний зміст одержуваної при цьому характеристичної в'язкості розкриває співвідношення:

$$[\eta] = \frac{\alpha(v+v_s)}{m_s}, \quad (6.17)$$

де v – власний об'єм частинки; v_s – прирощення об'єму в результаті утворення поверхневого шару або набухання; α – коефіцієнт, який залежить від форми частинок дисперсної фази.

Відповідно до цього співвідношення характеристична в'язкість визначається ефективним об'ємом частинки, яка приходить на одиницю її власної маси, а також її форми. Для сферичних частинок приймають $\alpha = 2,5$.

Концентраційна залежність в'язкості розчину, що містить паличкоподібні макромолекули, описується рівнянням Марка-Хаувінка:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{сплг}}}{c} = KM^\alpha, \quad (6.18)$$

де K та α – константи, які враховують природу полімеру та розчинника; M – молекулярна маса полімеру; c – масова концентрація полімеру (г/ 100 см³).

6.4. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

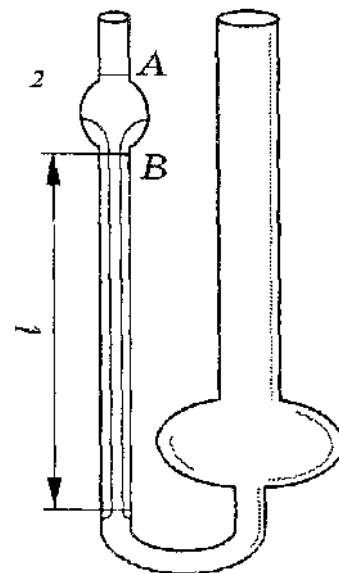
Визначення в'язкості рідини капілярним віскозиметром і температурного коефіцієнта в'язкості

Мета роботи – вимірювання в'язкості нормальної (ньютонівської рідини) і визначення температурного коефіцієнта в'язкості.

Порядок виконання роботи

Визначення в'язкості рідини капілярним віскозиметром

Простим і достатньо універсальним прибором для вимірювання



в'язкості є капілярний віскозиметр (рис. 6.1),

Рис. 6.1. Капілярний віскозиметр
Оствальда

Принцип дії віскозиметру заснований на вимірюванні часу витікання певного об'єму рідини через капіляр, радіус і довжина якого відомі. Час витікання можна розрахувати і за рівнянням Пуазейля (6.3).

Якщо рідина витікає з капіляру під дією власної ваги, то:

$$P = \rho g h, \quad (6.19)$$

де ρ – густина рідини; g – прискорення сили тяжіння; h – середня висота стовпа рідини, що створює гідростатичний тиск P .

Підставляючи значення P з рівняння (6.19) в рівняння (6.3) і вирішуючи його відносно величини η , отримуємо:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho g h t}{8 V l} \quad (6.20)$$

При використанні одного й того ж віскозиметра і при роботі з постійним об'ємом рідини:

$$\eta = K \rho t, \quad (6.21)$$

де $K = \frac{\pi r^4 g h}{8 V l}$ – константа віскозиметра.

Значення константи віскозиметра K легко визначити використовуючи рідину, значення в'язкості якої η_0 відоме. Тоді одержуємо:

$$\eta_0 = K \rho_0 \tau_0,$$

звідси

$$K = \eta_0 / (\rho_0 \tau_0)$$

Рівняння (6.21) приймає вигляд:

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho \tau}{\rho_0 \tau_0} \quad (6.22)$$

Звідси $\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_{\text{відн}} = \frac{\rho \tau}{\rho_0 \tau_0}$.

Оскільки вимірювання ведуть у дуже розбавлених розчинах, то можна вважати, що $\rho = \rho_0$.

Тоді $\eta_{\text{відн}} = \tau / \tau_0$ (6.23)

Вимірювання проводять, використовуючи вихідний розчин (концентрація вказана) і розчини, що одержують розведенням дистильованою водою в 2, 4 і 8 разів.

У ретельно вимитий капілярний віскозиметр (рис. 6.1) наливають піпеткою певний об'єм розчинника до мітки, нанесеної на нижню кульку 1. За допомогою груші засмоктують розчинник (воду) в верхню кульку 2 вище мітки А і визначають час витікання розчинника від верхньої мітки А до нижньої Б. Вимір часу витікання ведуть декілька разів, намагаючись, щоб розходження в результатах не перевищували 0,5 с. Виливають розчинник і заповнюють віскозиметр розчином досліджуваної речовини з найменшою концентрацією, визначають час витікання даного розчину. Таким чином визначають час витікання всіх вказаних розчинів в порядку зростання їх концентрації.

Представлення результатів

За одержаними значеннями часу витікання τ рідини розраховують відносну $\eta_{\text{відн}}$, питому $\eta_{\text{пит}}$ та приведену $\frac{\eta_{\text{пит}}}{c}$ в'язкість, будують графік залежності приведеної в'язкості $\frac{\eta_{\text{пит}}}{c}$ від концентрації розчину та екстраполяцією до нульової концентрації знаходять характеристичну в'язкість $[\eta]$.

Всі експериментальні і розрахункові дані записують у табл. 6.1.

Таблиця 6.1

c , г/100 см ³	τ , с	τ , с середнє значення	$\eta_{\text{відн}}$	$\eta_{\text{пит}}$	приведена в'язкість $\frac{\eta_{\text{пит}}}{c}$

--	--	--	--	--	--

Визначення температурного коефіцієнта в'язкості

Перед початком роботи включають термостат і встановлюють його на потрібну температуру. Віскозиметр ретельно миють, промивають ньютонівською рідиною, що буде вимірюватися, заповнюють віскозиметр тією ж рідиною, вміщують його в термостат та витримують 10-15 хв. Вимірювання часу витікання рідини з віскозиметру ведуть 2-3 рази при 3 – 4 температурах. Виміри проводять, як описано вище.

Представлення результатів

За одержаними значеннями часу витікання τ рідини при різних температурах розраховують відносну $\eta_{\text{відн}}$, питому $\eta_{\text{пит}}$ та приведену $\frac{\eta_{\text{пит}}}{\text{С}}$ в'язкість, будують графік залежності в'язкості η від температури розчину та за тангенсом кута нахилу знаходять температурний коефіцієнт в'язкості.

Всі експериментальні і розрахункові дані записують у табл. 6.2.

Таблиця 6.2

T, К	τ , с	τ , с середнє значення	η , мПа·с	$\eta_{\text{відн}}$	$\eta_{\text{пит}}$	приведена в'язкість $\frac{\eta_{\text{пит}}}{\text{С}}$

Складають звіт з висновком, узагальнюючим отримані результати.

6.5. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

Перевірка застосування формули Ейнштейна

Мета роботи – перевірка застосування формули $\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi)$

до колоїдних систем, встановлення характеру відхилення від неї, визначення значення α і пояснення одержаних результатів.

Порядок виконання роботи

Роботу виконують на приладі, описаному в роботі № 7. Вимірювання в'язкості η проводять при різних концентраціях колоїдного розчину. Розчини різної концентрації готують розбавленням вихідного колоїдного розчину, концентрація якого відома φ . Значення φ розраховують за формулою $\varphi = \frac{V_{д.ф.}}{V_{д.ф.} + V_{д.с.}}$. Крім того вимірюють в'язкість η_0 дисперсійного середовища.

Представлення результатів

За формулою Ейнштейна $\alpha = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi}$, тому за результатами вимірювань слід розрахувати $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi}$ і побудувати їх залежність від φ . Ця залежність є прямою лінією, а тангенс кута нахилу дорівнює $\beta = \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi} \right)$.

Екстраполяція на вісь ординат до нульової концентрації дає характеристичну в'язкість $[\eta]$.

При виконанні рівняння Ейнштейна $\beta = 0$, тобто $\alpha = [\eta]$. Для сферичних частинок $\alpha = 2,5$. Коли $\alpha > 2,5$ – це свідчить про вплив захисних оболонок частинок на в'язкість дисперсної системи. У

цьому випадку $\alpha = 2,5(1 + \delta/\alpha)^3$, де δ – ефективна (гідродинамічна) товщина захисної оболонки (адсорбційно-сольватного шару та ін.). Для еліпсоїдів $\alpha \cong 2,5 + 0,41$. Коли $\beta > 0$ – відбувається гідродинамічна взаємодія (завелика концентрація) частинок.

Всі експериментальні і розрахункові дані записують у табл. 6.3.

Таблиця 6.3

φ	τ , с	τ , с середнє значення	η , мПа·с	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi}$	β	Характеристична в'язкість [η]

Складають звіт з висновком, узагальнюючим отримані результати.

6.6. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

Визначення молекулярної маси ВМС віскозиметричним методом

Мета роботи – визначити молекулярну масу ВМС на підставі визначення відносної, приведеної та характеристичної в'язкості.

Порядок виконання роботи

Для визначення молекулярної маси готують розчини з масовими частками полімеру: 1 %; 0,5 %; 0,25 %; 0,125 % (полімер та розчинник вказано). Вимірювання часу витікання розчину з віскозиметра проводить аналогічно, як в лабораторній роботі № 7.

Представлення результатів

За одержаними значеннями часу витікання τ полімеру розраховують відносну $\eta_{\text{відн}}$, питому $\eta_{\text{пит}}$ та приведену $\frac{\eta_{\text{пит}}}{c}$ в'язкість, будують графік залежності приведенної в'язкості $\frac{\eta_{\text{пит}}}{c}$ від концентрації розчину та екстраполяцією до нульової концентрації знаходять характеристичну в'язкість $[\eta]$ (рис. 6.2). Розрахунок молекулярної маси ведуть за рівнянням Марка-Хаувінка (6.18). Значення величин K та a беруть з довідкової таблиці.

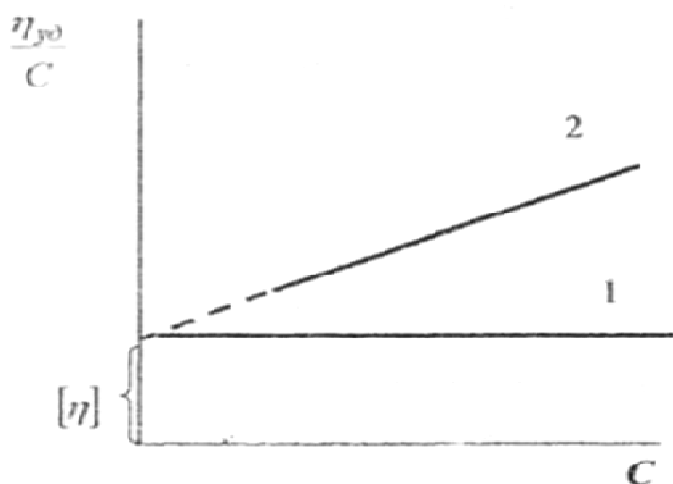


Рис. 6.2. Залежність приведенної в'язкості $\frac{\eta_{\text{пит}}}{c}$ від концентрації c розчину ВМС

- 1 – розчин ВМС, приведена в'язкість якого не залежить від концентрації;
- 2 – розчин ВМС, приведена в'язкість якого збільшується з ростом концентрації

Всі експериментальні і розрахункові дані записують у табл. 6.4.

Таблиця 6.4

ρ , г/100 см ³	τ , с	τ , с середнє значення	η , мПа·с	$\eta_{\text{відн}}$	$\eta_{\text{пит}}$	приведена в'язкість, $\frac{\eta_{\text{пит}}}{\rho}$

Складають звіт з висновком, узагальнюючим отримані результати.

6.7. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

Вивчення залежності в'язкості розчинів желатину від рН розчину

Мета роботи – вивчення впливу рН середовища на в'язкість розчинів поліелектролітів і визначення ізоелектричної точки.

Порядок виконання роботи

Для виконання роботи готують розчини желатини з різними значеннями рН. Вимірювання часу витікання розчину з віскозиметра проводять аналогічно, як в лабораторній роботі № 7, причому спочатку проводять визначення для розчинів з меншим значенням рН. Потім розраховують відносну в'язкість $\eta_{\text{відн}}$, як відношення в'язкості розчину η , який досліджується, до в'язкості води η_0 .

Представлення результатів

Використовуючи для розрахунку в'язкості η і η_0 рівняння (6.22) і припускаючи, що густина розбавлених розчинів близька до густини води, можна показати, що $\eta_{\text{відн}} = \tau/\tau_0$. Експериментальні і

розрахункові величини заносять до табл. 5. За отриманими даними будують графік залежності відносної в'язкості $\eta_{відн}$ від рН, і за графіком знаходять ізоелектричну точку.

Таблиця 6.5

ρ , г/100 см ³	τ , с	τ , с середнє значення	$\eta_{відн}$	рН

Складають звіт з висновком, узагальнюючим отримані результати.

6.8. Контрольні питання

1. Як класифікують дисперсні системи за реологічними властивостями? Наведіть типові криві течії для них.
2. Якими основними структурно-механічними властивостями характеризуються дисперсні системи? Якими методами вони визначаються?
3. Які причини виникнення структур в дисперсних системах?
4. Назвіть основні типи структур дисперсних систем за класифікацією Ребіндера. Як вони утворюються і чим відрізняються за реологічними характеристиками?
5. Які рідини називаються ньютонівськими? Напишіть рівняння Ньютона для течії рідин. Поясніть фізичний зміст параметрів, що входять до нього.
6. Намалюйте криві течії та в'язкості для ньютонівських систем.
7. Яким чином розміри частинок та взаємодія між ними впливають на структурно-механічні властивості дисперсних систем. Що таке ефект Ребіндера? Які речовини використовують в якості понижувачів твердості матеріалів? Наведіть приклади використання цього ефекту.
8. Яке рівняння показує залежність в'язкості рідких агрегативно стійких дисперсних систем від концентрації дисперсної фази? За яких умов воно застосовне?
9. Що називають відносною, питомою та характеристичною в'язкістю? Як їх визначають?
10. Назвіть прості ідеальні реологічні моделі (елементи). Як залежать деформації цих моделей від прикладеного навантаження?
11. Яка реологічна модель ілюструє еластичність (пружна протидія)? Як змінюється за часом деформація в'язко-пружного тіла?
12. Яка реологічна модель ілюструє пружньо-в'язкі властивості систем? Що є час релаксації напруження? Який взаємозв'язок (якісний) між часом релаксації

та агрегатним станом тіл?

13. Яка реологічна модель ілюструє пластичні властивості дисперсних систем?

Якими параметрами характеризують міцність структур?

14. У чому суть явищ тиксотропії і реопексії?

15. За яких умов застосовне рівняння Бінгама?

16. Яким рівнянням описується залежність в'язкості ліозолів від концентрації дисперсної фази? За яких умов воно застосовне?

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Базова

1. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 2007. – 444 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1989. – 462 с.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1995. – 385 с.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
5. Колоїдна хімія: Підручник/ М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, С.В. Ельцов, О.М. Дубина, В.Г. Панченко; За ред. М.О. Мчедлова-Петросяна – Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.
6. Колоїдна хімія: Підручник/ Л.С. Воловик, Є.Ш. Ковалевська, В.В. Манк та ін.; За ред. В.В. Манка – К.: 1999. – 238 с.
7. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 2007. – 319 с.
8. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/ Под ред. С.С. Воюцкого, Р.М. Панич. – М.: Химия, 1974. – 240 с.
9. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/ Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С Гродского. – М.: Химия, 1986. – 120 с.
10. Практикум по коллоидной химии/ Под ред. И.С. Лаврова. – М.: Высш. шк., 1983. – 231 с.

Допоміжна

1. Шелудко А. Коллоидная химия/ Под ред. Б.В. Дерягина, Е.Д. Щукина. – М.: Мир, 1984. – 320 с.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
3. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
4. Сумм Б. Основы коллоидной химии: учебное пособие для студентов высших учебных заведений. – Учебник и учеб. пособ. для высшей школы. – М.: Академия ИЦ, 2009. – 239 с.
5. Вережников В.Н. Избранные главы коллоидной химии: учебное пособие для вузов/ Под ред. В.Н. Вережникова. – Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2011. – 187 с.
6. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. – М.: МИА, 2008. – 384 с.
7. Практикум по коллоидной химии: учебное пособие/ Под ред. В.Г. Куличихина. – М.: Высш. шк., 2012. – 287 с.

Навчальне видання

СТРЕЛЬЦОВА ОЛЕНА ОЛЕКСІЇВНА

КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

**(Колоїдна хімія. Лабораторний практикум, частина I) до курсу
«Колоїдна хімія»**

Напрям 6.040101 Хімія

для студентів III і IV курсу денної та VI курсу заочної форми навчання хімічного факультету, а також для студентів біологічного, геолого-географічного факультетів для засвоєння курсу, оволодіння навичками виконання експериментальної та самостійної роботи.

Видано в авторській редакції