

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

О. О. Стрельцова

**КОЛОЇДНА ХІМІЯ
ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
(ЧАСТИНА II)**

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

для здобувачів освіти факультету хімії та фармації
спеціальностей ЕЗ Хімія (ОПП Хімія, Фармацевтична хімія),
014 Середня освіта (Хімія), 226 Фармація, промислова фармація

ОДЕСА
ОНУ
2025

УДК 541.18 С844

Автор:

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

Рецензенти:

Т. О. Кіосе, доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії та освіти ОНУ імені І. І. Мечникова;

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано до видання науково-методичною радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 12 від 20 червня 2025 р.*

Стрельцова О. О.

С844 Колоїдна хімія. Лабораторний практикум (частина II) [Електронний ресурс] : навч.-метод. посіб. для здобувачів освіти ф-ту хімії та фармації спец. ЕЗ Хімія (ОПП Хімія, Фармацевтична хімія), 014 Середня освіта (Хімія), 226 Фармація, промислова фармація / О. О. Стрельцова. – Електронні текстові дані (1 файл : 1,7 МБ). – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2025. – 108 с.
ISBN 978-966-186-372-8

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 та наносистеми»: 1) поверхневі явища; 2) адсорбція на поверхні поділу фаз; 3) ліофільні та наносистеми; 4) емульсії та піни, а також завдання для самостійної та індивідуальної роботи студентів.

Навчально-методичний посібник складено відповідно до програми загального курсу «Колоїдна хімія та наносистеми» та призначений для здобувачів вищої освіти факультету хімії та фармації і спеціалістів, що вивчають колоїдну хімію і наносистеми.

УДК 541.18

ISBN 978-966-186-372-8

© Стрельцова О. О., 2025

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2025

З М І С Т

ПЕРЕДМОВА	6
Обробка та правила оформлення результатів лабораторних робіт	7
Розділ 1	
МОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ ТА ОСОБЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ	
ПОДІЛУ ФАЗ	8
1.1. Поверхнева енергія. Поверхневий натяг	8
1.2. Основи термодинаміки поверхневого шару	11
1.3. Адгезія. Розтікання. Змочування	13
1.4. Капілярні явища	15
1.5. <i>Лабораторна робота № 1</i>	
Визначення поверхневого натягу водного розчину ПАР	
на межі поділу фаз рідина – повітря	18
1.6. <i>Лабораторна робота № 2</i>	
Визначення міжфазного натягу на межі поділу фаз	
рідина – рідина для двокомпонентних систем	20
1.7. <i>Лабораторна робота № 3</i>	
Дослідження впливу температури на поверхневий натяг рідини.	
Визначення повної поверхневої енергії рідини	22
1.8. <i>Лабораторна робота № 4</i>	
Дослідження впливу адсорбційних шарів поверхнево-активних	
речовин на змочування твердих тіл водою	23
1.9. Контрольні питання.....	25
1.10. Тести для перевірки рівня знань.....	26
Розділ 2	
АДСОРБЦІЯ НА ПОВЕРХНІ ПОДІЛУ ФАЗ	29
2.1. Адсорбція та її зв'язок з параметрами системи	29
2.2. Фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса	30
2.3. Адсорбційні рівноваги	32
2.3.1. Ізотерма Генрі	32
2.3.2. Ізотерма Фрейндліха	32
2.3.3. Ізотерма Ленгмюра	34
2.3.4. Теорії полімолекулярної адсорбції БЕТ і Полянї ...	36
2.4. <i>Лабораторна робота № 5</i>	
Вивчення адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям	38

2.5. <i>Лабораторна робота № 6</i>	
Вивчення адсорбції поверхнево-активної речовини із розчинів на твердому адсорбенті	40
2.6. Контрольні питання	42
2.7. Тести для перевірки рівня знань	43

Розділ 3

ЛЮФІЛЬНІ ТА НАНОСИСТЕМИ. КОЛОЇДНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ...	48
3.1. Утворення та властивості ліофільних дисперсних систем	48
3.2. Поверхнево-активні речовини, класифікації та властивості	49
3.3. Адсорбція поверхнево-активних речовин на межі поділу фаз рідина – газ	52
3.4. Робота адсорбції	56
3.5. Рівняння стану поверхневого шару	57
3.6. Будова і властивості поверхневих шарів	58
3.7. Міцелоутворення як самоорганізація поверхнево-активних речовин	59
3.8. Термодинаміка міцелоутворення	63
3.9. Явища солюбілізації та міцелярного каталізу	64
3.10. <i>Лабораторна робота № 7</i>	
Визначення товщини і площі, що займає молекула поверхнево-активної речовини на поверхні поділу фаз рідина – газ	65
3.11. <i>Лабораторна робота № 8</i>	
Дослідження впливу будови молекули поверхнево-активної речовини на її поверхневу активність	68
3.12. <i>Лабораторна робота № 9</i>	
Дослідження міцелоутворення у водних розчинах поверхнево-активних речовин. Визначення критичної концентрації міцелоутворення	71
3.13. <i>Лабораторна робота № 10</i>	
Визначення термодинамічних параметрів міцелоутворення поверхнево-активних речовин у водних розчинах	73
3.14. Контрольні питання	75
3.15. Тести для перевірки рівня знань	77

Розділ 4

ОКРЕМІ КЛАСИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	83
4.1. Класифікації та методи визначення типу емульсій	83
4.2. Емульгатори. Обернення фаз емульсій	85

4.3. Методи одержання та руйнування емульсій	87
4.4. Одержання та фізико-хімічні властивості пін	88
4.5. Методи руйнування та використання пін	90
4.6. Методи одержання та властивості суспензій	91
4.7. Методи одержання та властивості аерозолів	93
4.8. <i>Лабораторна робота № 11</i>	
Одержання емульсій шляхом диспергування та вивчення	
їх властивостей	95
4.9. <i>Лабораторна робота № 12</i>	
Одержання пін методом механічного диспергування та визначення	
їх основних характеристик	98
4.10. Контрольні питання	99
4.11. Тести для перевірки рівня знань	100
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	106

ПЕРЕДМОВА

Колоїдна хімія має велике значення в сучасному науково-технічному прогресі. Це самостійна галузь хімічної науки, що вивчає дисперсний стан речовини і поверхневі явища в дисперсних системах. За останні 15–20 років виникли і розвинулись нові напрями, серед яких колоїдна хімія нанодисперсних систем, а також відкрились перспективи використання колоїдної хімії в галузі створення нових матеріалів, захисту навколишнього середовища і багатьох інших сферах.

Основна мета другої частини практикуму в тому, щоб не лише допомогти здобувачам закріпити знання законів, яким підпорядковуються дисперсні системи, але і отримати конкретні навички з вивчення цих систем та вміння кількісно характеризувати та описувати їх властивості та поведінку на межі поділу фаз.

Практикум також спрямований на ілюстрацію унікальних можливостей, які відкриває сучасна колоїдна хімія при отриманні і використанні таких об'єктів, як нанодисперсні системи, множинні емульсії, динамічні мембрани, антибульбашки тощо.

Колоїдна хімія є експериментальною наукою і тому недостатньо тільки теоретичної підготовки, знання ідей та законів цієї науки, необхідно набувати навичок експериментального дослідження, що потребує засвоєння сучасних приладів, вміння обробляти результати експерименту та робити відповідні висновки. Модернізація навчальних планів, зміна концепції викладання вимагає збільшення самостійної роботи здобувачів вищої освіти, використання методів дистанційного навчання, посібників, в яких органічно поєднані елементи лабораторних та практичних робіт. Їх застосування у навчальному процесі дозволить надати індивідуальну спрямованість підготовки кожного здобувача, виключити можливі обмеження та непорозуміння.

Відмінною рисою запропонованого практикуму є прагнення до розвитку у здобувачів навичок самостійного наукового пошуку. Відповідно до цього роботи, рекомендовані у посібнику, вимагають поглибленого вивчення теоретичного матеріалу, зіставлення отриманих результатів з теорією. Тому кожному розділу передують короткий теоретичний розділ, в якому надано мінімальний об'єм теоретичних даних для свідомого проведення та обробки виконаного експерименту. З цією ж метою наприкінці наведено список рекомендованої літератури. Наведені контрольні питання та тестові завдання дозволяють кожному здобувачу керувати процесом оволодіння дисципліною.

Посібник практично повністю охоплює основні розділи базового курсу колоїдної хімії, що дозволяє отримати необхідні практичні навички, як

працюючи індивідуально, так і в складі групи, як безпосередньо в аудиторії, так і віртуально, з використанням комп'ютера. Кількість робіт, включених до практикуму, перевищує можливість їх виконання одним здобувачем у навчальний час, що дозволяє виключити повторюваність робіт у здобувачах групи.

У практикумі знайшли відображення ті експериментальні методи колоїдної хімії, що безпосереднє можуть бути використані в науковій діяльності майбутнього фахівця в галузі прикладної хімії. Усі набуті навички необхідні хіміку незалежно від його спеціалізації, оскільки більшість реальних тіл у виробничих процесах і об'єктах наукових досліджень знаходяться в дисперсному стані, а складні біоколоїдні системи з різноманітними поверхнями поділу відіграють важливу роль в еволюції та функціонуванні живих організмів.

ОБРОБКА ТА ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

При підготовці до лабораторного практикуму здобувач освіти повинен оформити звіт з лабораторної роботи, який є засобом розвитку навичок щодо глибокого осмислення експериментальних завдань і вміння висловлювати свої думки і судження науковою мовою. Звіт кожної лабораторної роботи складається за схемою:

- назва та мета (стисло з теоретичним обґрунтуванням) лабораторної роботи;
- методика виконання (коротко записують послідовність виконання експерименту);
- стислі теоретичні відомості (за необхідності), основні розрахункові формули;
- спостереження, результати дослідів та їхньої обробки, розрахунки, пояснення одержаних результатів, порівняння їх з літературними даними;
- висновки до певного досліді або до лабораторної роботи в цілому.

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

РОЗДІЛ 1

МОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ ТА ОСОБЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ ПОДІЛУ ФАЗ

Поверхня поділу фаз. Вільна поверхнева енергія. Поверхневий натяг, силова та енергетична трактовка. Зміна поверхневого натягу рідини на межі з парою в залежності від температури; критична температура за Менделєєвим. Поверхня поділу між двома конденсованими фазами. Правило Антонова; умови його використання. Капілярний тиск. Закон Лапласа. Залежність тиску пари від кривизни поверхні рідини. Закон Томсона. Капілярна конденсація. Залежність розчинності від кривизни поверхні частинок дисперсної фази (закон Гіббса-Оствальда-Фрейндліха). Змочування і розтікання. Крайовий кут змочування. Закон Юнга. Співвідношення між роботами когезії та адгезії при змочуванні. Рівняння Дюпре. Капілярне підняття рідини, рівняння Жюрена. Вибірче змочування як метод характеристики поверхні твердих тіл (ліюфільних та ліюфобних). Флотація.

Багато процесів – випаровування, сублімація і конденсація, адсорбція, дифузія, гетерогенний каталіз, хімічні реакції в гетерогенних системах – протікають на межі поділу фаз. В цих процесах речовина або переходить через поверхневий шар, або поглинається ним, або витісняється з нього в об'єм. З поверхневими властивостями речовин пов'язані також процеси змочування, тертя, мастильної дії, адгезії.

1.1. Поверхнева енергія. Поверхневий натяг

Вплив поверхні поділу фаз і поверхневих явищ на властивості дисперсних систем обумовлено *надлишковою поверхневою енергією*.

Молекули конденсованих фаз, що знаходяться в поверхні поділу мають надлишкову енергію в порівнянні з молекулами в об'ємі через некомпенсованість їх міжмолекулярних взаємодій.

Некомпенсованість міжмолекулярних взаємодій, у свою чергу, обумовлена відмінністю складу і будови контактуючих фаз. Це породжує виникнення на поверхні поділу **поверхневих сил** і надлишку енергії – **поверхневої енергії**.

Для однокомпонентних двофазних систем (рідина – насичений пар) на поверхні поділу фаз молекули відчують сильне тяжіння з боку рідкої фази і майже ніякого тяжіння з боку парової фази. Рівнодійна сил спрямована убік рідини і прагне втягнути молекули всередину рідкої фази.

Ця рівнодіюча сила називається **внутрішнім молекулярним тиском**. Його причиною є міжмолекулярна взаємодія, і чим вона більша, тим більше внутрішній тиск. Так, для води він дорівнює $15,0 \times 10^8$ Па, а для бензолу – $3,8 \times 10^5$ Па.

Утворення поверхневого шару є результатом взаємодії суміжних фаз. Зміна властивостей та структури поверхневого шару обумовлені дією поверхневої енергії.

У відповідності з другим законом термодинаміки самодовільними є процеси, для яких $dG < 0$. Енергію Гіббса поверхні можна виразити як добуток поверхневого натягу σ на площу поверхні s :

$$G_s = \sigma \cdot s \quad (1.1)$$

тоді

$$dG_s = \sigma ds + s d\sigma \quad (1.2)$$

Виходячи з цього, усі *поверхневі явища* можна поділити на дві групи.

Одні процеси призводять до самодовільного зменшення поверхні поділу фаз: $ds < 0$, $\sigma = \text{const}$. Це придбання краплями рідини сферичної форми, укрупнення частинок в процесах коагуляції, коалесценції, ізотермічної перегонки.

Інші процеси супроводжуються зниженням міжфазного натягу: $d\sigma < 0$, $s = \text{const}$. Це процеси адгезії, адсорбції, змочування, розтікання.

Параметр σ *поверхневий натяг* – питома (припадає на одиницю площі) *поверхнева енергія*. Наявність на поверхні поділу фаз надлишку енергії означає, що для утворення нової поверхні потрібно зробити роботу. Робота зі збільшення поверхні рідини при постійному об'ємі пов'язана з переведенням молекул в поверхневий шар і спрямована проти сил, що втягують молекули в рідину. Величина цієї роботи визначається природою рідини, температурою, зовнішніми силами тощо.

Поверхневий натяг можна виразити частковою похідною від енергії Гіббса за величиною міжфазної поверхні при P і $T = \text{const}$ (ізобарно-ізотермічний процес) при постійному числі молів компонентів у відсутності хімічної, електричної та інших видів взаємодії:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{P, T, n_j} \quad (1.3)$$

Поверхневий натяг можна трактувати і як *силу*, що діє тангенціально до поверхні поділу фаз та яка припадає на одиницю довжини периметра, обмежуючого цю поверхню.

Поверхневий натяг вимірюється або в ньютонів на метр (Н/м), або в джоулях на квадратний метр (Дж/м²).

Термодинамічні потенціали одиниці поверхні не змінюються зі зміною площі поверхні для індивідуальних речовин ($\partial G_s / \partial S = 0$), і тому для них енергія Гіббса поверхні лінійно зв'язана з площею поверхні до її значної величини. Це означає, що *поверхневий натяг індивідуальних речовин є одночасно і питомою енергією Гіббса поверхні*. У розчинів питома енергія поверхні залежить від питомої поверхні, так як змінюється склад поверхневого шару, і тому у відповідності рівнянню (1.4) вона не може дорівнювати поверхневому натягу:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, p, n_i, q} = G_s + s \left(\frac{\partial G_s}{\partial S} \right) \quad (1.4)$$

Для твердих речовин застосування поняття «поверхневий натяг» і «питома поверхнева енергія» слід розглядати з урахуванням того, що в цьому випадку робота, що витрачається на утворення нової поверхні, буде неоднакова в різних місцях. Неоднорідність поверхні і обмежена рухливість молекул цих тіл будуть відбиватися на поверхневому натягу, і його слід розглядати або в визначній точці поверхні, або як середнє значення.

Експериментально показано, що для більшості рідин поверхневий натяг лінійно зменшується з підвищенням температури.

Для межі поділу рідина – рідина некомпенсованість міжмолекулярних взаємодій визначає величину надлишку питомої вільної енергії, тобто міжфазний натяг $\sigma_{p/p}$, і значення міжфазного або пограничного натягу виражається *правилом Антонова* (1907 р.):

$$\sigma_{p/p} = \sigma_{p/2}^1 - \sigma_{p/2}^2, \quad (1.5)$$

де $\sigma_{p/2}^1$ і $\sigma_{p/2}^2$ – поверхневий натяг рідин 1 та 2 на межі з повітрям в умовах взаємного насичення; $\sigma_{p/p}$ – поверхневий натяг на межі поділу двох рідин.

Важливою характеристикою міжфазної поверхні є робота адгезії між двома фазами (W_a), що визначається як питома робота, необхідна для відділення цих фаз одна від одної в оборотному ізотермічному процесі з подальшим утворенням поверхонь індивідуальних рідин:

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2} \quad (1.6)$$

Величина поверхневого натягу залежить від міжмолекулярної взаємодії, що може мати різну природу. Фоукс запропонував розглядати поверхневий

натяг як сукупність дисперсійної (універсальної, характерної для будь-якої конденсованої фази) і специфічної – недисперсійної взаємодії:

$$\sigma = \sigma^d - \sigma^n, \quad (1.7)$$

Внесок дисперсійної взаємодії у величини поверхневого і міжфазного натягу, а також робіт когезії та адгезії також виділяється особливо і позначається індексом «d».

$$\sigma_{1,2} = \sigma_{1,2}^d + \sigma_{1,2}^n, \quad (1.8)$$

$$W_c = W_c^d + W_c^n, \quad (1.9)$$

$$W_a = W_{1,2} = W_{1,2}^d + W_{1,2}^n \quad (1.10)$$

Для того щоб визначити внески різних складових в поверхневий натяг полярної рідини 1, необхідно розглянути її взаємодію зі стандартною рідиною 2, в якій реалізується виключно дисперсійна взаємодія. В якості стандартної рідини використовують вуглеводні, неполярні молекули яких з насиченими електронними оболонками інертні в хімічному відношенні і характеризуються невисокою поляризацією. В цьому випадку можна вважати, що $\sigma_2 = \sigma_2^d$ і $\sigma_2^n = 0$. Внаслідок цього для межі поділу полярної та неполярної рідини міжфазний натяг $\sigma_{1,2}$ приблизно дорівнює недисперсійній складовій поверхневого натягу полярної рідини:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1^n \quad (1.11)$$

1.2. Основи термодинаміки поверхневого шару

В будь-якій гетерогенній системі між двома фазами, що стискаються, існує область, властивості якої відрізняються від властивостей окремих фаз. Це поверхневий шар, перехідний шар, товщиною декілька нанометрів. Цей неоднорідний за властивостями перехідний шар було названий Гіббсом *фізичною поверхнею розриву*.

Термодинамічний опис поверхні розриву заснований на розгляданні закономірностей зміни густини термодинамічних функцій. Для визначення зв'язку між характером розподілу густини термодинамічних функцій в поверхні розриву і макроскопічними характеристиками поверхні і об'ємних фаз застосовують два методи: *метод надлишкових величин Гіббса* та *метод «шару кінцевої товщини»*.

Згідно з методом надлишкових величин енергія Гіббса системи дорівнює сумі енергій Гіббса об'ємних фаз I (ΔG_1), II (ΔG_2) та поверхневої енергії Гіббса ($\sigma \cdot S$), яка є надлишковою (маємо на увазі, що надлишок енергії Гіббса реальної системи в порівнянні з ідеалізованою):

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \sigma \cdot s \quad (1.12)$$

В методі шару кінцевої товщини розглядається шар, який має визначені розміри. Енергія Гіббса такої системи визначається рівнянням:

$$\Delta G = \Delta G'_1 + \Delta G''_2 + \Delta G_{\text{ш}} = \Delta G'_1 + \Delta G''_2 + \Delta G_{\text{ш}}^v + \sigma s, \quad (1.13)$$

де $\Delta G'_1, \Delta G''_2$ – енергія Гіббса фази 1 і фази 2 до межі поверхневого шару, відповідно; $\Delta G_{\text{ш}} = \Delta G_{\text{ш}}^v + \sigma s$ – енергія Гіббса поверхневого шару; $\Delta G_{\text{ш}}^v$ енергія об'єму поверхневого шару; σs – надлишкова поверхнева енергія.

Цей метод застосовує складні рівняння, так як термодинамічні параметри змінюються нелінійно за товщиною шару. З математичної точки зору метод надлишкових величин простіше.

Достоїнство «методу Гіббса» в тому, що він дозволяє застосовувати до надлишків термодинамічних функцій звичайні співвідношення, справедливі для об'ємних фаз.

Зміна внутрішньої енергії поверхні конденсованих систем виражається термодинамічним співвідношенням:

$$\Delta U_S = \Delta G_S + T \Delta S, \quad (1.14)$$

де індекс S означає приведення потенціалів до одиниці поверхні.

Згідно з другим началом термодинаміки зміна ентропії дорівнює:

$$\Delta S_S = \frac{q_S}{T}, \quad (1.15)$$

де q_S – теплота утворення одиниці поверхні у оборотному процесі.

Враховуючи, що $\Delta G = \sigma$, із рівнянь (1.14) та (1.15) одержимо:

$$\Delta U_S = \sigma + q_S \quad (1.16)$$

Відповідно (1.16), *внутрішня енергія* одиниці поверхні більше поверхневої енергії Гіббса на теплоту утворення одиниці поверхні (*теплота утворення одиниці поверхні* дорівнює кількості теплоти, яку необхідно надати тілу, щоб при постійній температурі збільшити його поверхню на одиницю площі). Зазвичай її називають *повною поверхневою енергією*.

Для індивідуальних речовин теплота q_S завжди позитивна (енергія поглинається при утворенні поверхні).

Використовуючи об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки, в котре входять всі види енергії та рівняння (1.15) одержуємо:

$$\Delta U_S = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P \quad (1.17)$$

Це рівняння Гіббса-Гельмгольца, що зв'язує повну поверхневу енергію з поверхневим натягом, де $\left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P < 0$ – температурний коефіцієнт поверхневого натягу.

Знаючи температурний коефіцієнт поверхневого натягу, можна розрахувати за рівнянням (1.17) внутрішню енергію міжфазної поверхні, що для більшості рідин, особливо неполярних, майже не залежить від температури.

Угорський вчений Л. Етвеш запропонував напівемпіричні співвідношення (закон і рівняння Етвеша) і показав, що від температури лінійно залежить параметр $\sigma V_M^{\frac{2}{3}}$ (мольна поверхнева енергія):

$$\sigma V_M^{\frac{2}{3}} = K(T_{кр} - T), \quad (1.18)$$

де K – коефіцієнт пропорційності.

Поверхневий натяг має малі значення при температурах

$(T_{кр} - 6)$, і тому рівняння можна записати:

$$\sigma V_M^{\frac{2}{3}} = K(T_{кр} - 6 - T). \quad (1.19)$$

Для неполярних рідин $K = 2,1 \cdot 10^{-7}$, для полярних рідин $K < 2,1 \cdot 10^{-7}$, а для рідин з великою молекулярною масою $K > 2,1 \cdot 10^{-7}$.

1.3. Адгезія. Розтікання. Змочування

Якщо рідина або тверде тіло мають поверхню поділу з іншою рідиною або твердим тілом, то між ними проявляється *адгезія* (поверхнєве явище, яке полягає у виникненні механічної міцності при контакті поверхонь двох різних конденсованих фаз).

Адгезія є самодовільним процесом і результатом прагнення системи до зменшення поверхневої енергії.

Робота адгезії – робота оборотного розриву адгезійного зв'язку, що характеризує взаємодію фаз, віднесена до одиниці площі, Дж/м², визначається за рівнянням Дюпре:

$$W_a = \sigma_{p/г} + \sigma_{m/г} - \sigma_{m/p}, \quad (1.20)$$

Робота когезії (W_c) чисельно дорівнює витраті енергії на розрив конденсованої фази (оборотно і ізотермічно) по перетину, рівному одиниці площі. При розриві стовпчика рідини з одиничною площею перетину

витрачається енергія на розрив межмолекулярних зв'язків, що дорівнює надлишку вільної енергії поверхні, яка утворилася:

$$W_c = 2\sigma_{p/g} \quad (1.21)$$

коефіцієнт 2 означає утворення двох нових поверхонь.

Міжфазні взаємодії у трифазній системі з двох конденсованих фаз (рідина та тверде тіло або дві рідини, що не змішуються) і газу призводять до змочування рідиною поверхні твердого тіла або іншої рідини. Воно може бути контактним (при контакті трьох фаз) і імерсійним (при повному зануренні твердого тіла в рідину).

Явище змочування близьке до явища адсорбції, оскільки також зумовлено міжмолекулярною взаємодією різних речовин.

Характеристики процесу змочування – *інтегральна та диференціальна теплоти змочування*.

У випадку краплі рідини на твердому тілі в залежності від співвідношення сил когезії і адгезії можливі два граничних випадки:

1. Розтікання або змочування твердої поверхні: рідина розтікається доки не утвориться мономолекулярний шар. Відбувається повне змочування $(\sigma_{\frac{g}{g}} - \sigma_{\frac{p}{g}}) > \sigma_{p/g}$, тобто енергетично вигідніше замінити поверхню поділу тверде тіло – газ на дві поверхні: тверде тіло – рідина і рідина – газ.

2. Рідина збирається в краплю, яка (якби не сила тяжіння) була б майже сферичною. Це називається незмочуванням, або *повним незмочуванням*. Між цими випадками можливі проміжні випадки неповного змочування.

Кількісною характеристикою змочування є крайовий кут (θ) – кут між дотичною до поверхні краплі і поверхні, яка змочується (рис. 1), причому вершина кута лежить на лінії змочування. Крайовий кут θ відлічується завжди з боку рідини, а при виборчому змочуванні – з боку більш полярної з двох рідин.

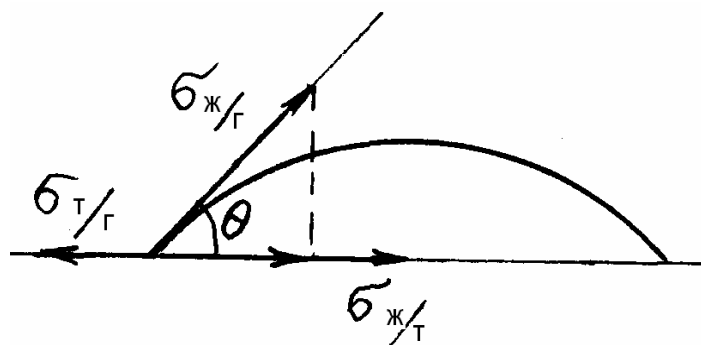


Рис. 1.1. Рівновага сил поверхневого натягу на периметрі змочування

На будь-яку точку контуру краплі діють три сили поверхневого натягу. Кожна з них направлена тангенціально до відповідної поверхні і прагне зменшити цю поверхню. При цьому сила $\sigma_{m/z}$ прагне «розтягнути» краплю по поверхні (для зменшення взаємодії тверде тіло – газ), а дві інші сили прагнуть «стиснути» краплю. Умова рівноважного змочування виразиться рівнянням (з урахуванням того, що замість сили $\sigma_{p/z}$ потрібно взяти її проекцію на площину):

$$\begin{aligned}\sigma_{m/z} &= \sigma_{m/p} + \sigma_{p/z} \cdot \cos\Theta \\ \cos\Theta &= \frac{\sigma_{T/\Gamma} - \sigma_{T/p}}{\sigma_{z/\Gamma}}\end{aligned}\quad (1.22)$$

Це рівняння Юнга.

Підставивши рівняння (1.20) і (1.21) в рівняння Юнга отримуємо

$$W_a = \frac{W_c}{2} (1 + \cos\Theta) \quad (1.23)$$

На крайовий кут впливають речовини, що забруднюють поверхню; плівка оксидів, які утворюється на поверхнях, що легко окислюються; шорсткість поверхні; *гістерезис змочування* – здатність рідини утворювати при контакті з твердим тілом декілька стійких крайових кутів, відмінних по значенню від рівноважного.

Для характеристики процесу розтікання існує поняття роботи W_p або коефіцієнта f розтікання (за Харкінсоном):

$$W_p(f) = W_a - W_c \quad (1.24)$$

Щоб покращити розтікання необхідно збільшити W_a або зменшити W_c .

Явище розтікання рідини з меншим поверхневим натягом на поверхні рідини з більшим поверхневим натягом називається *ефектом Марангоні* – це течія в поверхневих шарах, зумовлена градієнтом поверхневого натягу. Градієнт виникає внаслідок різниці концентрацій або температур в різних точках поверхні. Течія проходить з областей з меншим поверхневим натягом до областей з більшим поверхневим натягом внаслідок самодовільного зменшення енергії Гіббса поверхні.

Ефект Марангоні відіграє значну роль у процесах масопереносу (екстракція, адсорбція) в системах з фазами малої товщини.

1.4. Капілярні явища

Капілярні явища – фізичні явища, які обумовлені дією поверхневого натягу на межі поділу середовищ, що не змішуються.

Роль капілярних явищ в природі та техніці величезна. Ними обумовлено проникнення рідини по тонких каналах в ґрунтах і рослинах, просочування паперу, тканини, поява сирості в підвалах будівель. Водонепроникність тканин

забезпечується їх гідрофобністю і, внаслідок, негативним капілярним підняттям.

До капілярних явищ відносять зазвичай явища в рідких середовищах, викликані викривленням їх поверхні, межуючої з іншою рідиною, газом або власною парою. Викривлення поверхні вносить зміну в термодинамічні властивості систем і викладає капілярні явища. Різниця тиску ΔP , наприклад, усередині рідкого тіла з кривизною поверхні та без неї називається *капілярним (надлишковим) тиском*. Зв'язок капілярного тиску з кривизною поверхні описується *рівнянням Лапласа*:

$$\Delta P = 2 \frac{\sigma}{r}. \quad (1.25)$$

Чим менший r , тим більше кривизна поверхні і відповідно капілярний тиск Δp .

Закон Лапласа є основним законом теорії капілярності, але він має певні обмеження і виконується досить точно, якщо радіус кривизни поверхні рідини близький до молекулярного розміру.

Для нанооб'єктів ця умова не виконується, так як радіус кривизни порівняний з молекулярними розмірами.

У фазі, що має позитивну кривизну, тиск більший, ніж у середині фази з негативною кривизною. Тобто у стані рівноваги тиск з угнутої сторони поверхні завжди менший, ніж з опуклої. Якщо центр кривизни лежить у середині рідини, то кривизна позитивна, якщо поза рідиною негативна.

У випадку краплі в парі – капілярний тиск, створений силами поверхневого натягу, дорівнює різниці тиску між рідиною і паром; для оборотного випадку – бульбашки пари у рідині – надлишковому тиску в бульбашці в порівнянні з тиском в рідині.

Капілярний тиск можна розглядати як додатковий тиск, що в залежності від знака кривизни поверхні, підвищує або знижує внутрішній молекулярний тиск у порівнянні з молекулярним тиском при існуванні плоскої поверхні.

Приклад прояву капілярного тиску – рух рідини по капілярах.

Наявність капілярного тиску наочно виявляється в явищах підняття (або опускання) рідин в тонких капілярах. Якщо рідина змочує стінки капіляра (поверхня капіляра ліофільна), то виникає угнутий меніск і встановлюється відповідний негативний капілярний тиск. Тоді рідина в капілярі є під меншим тиском, ніж рідина під плоскою поверхнею в найширшій частині посудини. Завдяки цьому, якщо капіляр занурений, наприклад, у склянку з водою, рівень води в ньому буде вищим за рівень води в склянці, то поверхню можна вважати плоскою. Таким чином виникає явище капілярного підняття рідини. Рідина

піднімається по капіляру, поки капілярний тиск не компенсується гідростатичним тиском стовпчика води з висотою h та площею s . Оскільки тиск $p = mg / s = \rho vg / s = \rho hg$ (де m – маса стовпчика рідини або повітря; V – об'єм стовпчика), то

$$\Delta p = p_p - p_n = (\rho_p - \rho_n)hg, \quad (1.26)$$

де ρ_p і ρ_n – густина рідини та повітря відповідно.

Використовуючи закон Лапласа і вважаючи поверхню сферичною, маємо:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r_{кр}} \quad (1.27)$$

Для зв'язування висоти капілярного підняття з характеристикою змочування, радіус меніска необхідно виразити через кут змочування θ і радіус капіляра r :

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{rg(\rho_p - \rho_n)} \quad (1.28)$$

Це формула Жюрена.

При відсутності змочування $\theta > 90^\circ$, $\cos\theta < 0$, лапласівський тиск позитивний, направлений всередину рідини, так що рідина в капілярі знаходиться під великим тиском, ніж поза ним, рівень рідини в капілярі опускається на величину h . Цей випадок називається *негативним капілярним підняттям* або *капілярним опусканням* або *капілярною депресією*.

При повному змочуванні $\theta = 0^\circ$, $\cos\theta = 1$, в цьому випадку радіус меніска дорівнює радіусу капіляра.

При переході речовини з конденсованої фази до газоподібної кривизна поверхні змінюється і також змінюється тиск пари над речовиною.

При рівновазі рідини і пари при існуванні між ними викривленої поверхні одержимо:

$$RT \ln(p / p_r) = \pm 2\sigma V_M / r \quad (1.29)$$

або

$$p_r = \pm p_0 \exp\left(\frac{2\sigma}{r} \frac{V_m}{RT}\right) \quad (1.30)$$

де p_r і p_0 – тиск насиченої пари над поверхнею, що має кривизну, та над плоскою поверхнею відповідно; V_M – мольний об'єм речовини в конденсованому стані; R – універсальна газова стала; T – температура.

Знак у правій частині рівняння (1.30) визначається знаком кривизни поверхні. Так, наприклад, при наявності в капілярі увігнутого сферичного

меніска, кривизна якого негативна, тиск пари над ним описується рівнянням Кельвіна з «+».

Рівняння Томсона (Кельвіна) (1.29 і 1.30) справедливе для тіл зі сферичною опуклою поверхнею (крапля, меніск незмочуваної рідини в капілярі і т. д.). Рівняння Кельвіна показує, що тиск насиченої пари над краплею p буде тим більшим, чим більше σ і чим менший радіус краплі r .

1.5. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Визначення поверхневого натягу водного розчину ПАР на межі поділу фаз рідина – повітря

Мета: Сформувати вміння та навички вимірювання поверхневого натягу на межі поділу водний розчин ПАР – повітря та побудова ізотерми поверхневого натягу.

Основні поняття: Поверхневий натяг, поверхнево-активні речовини, ізотерма поверхневого натягу.

Обладнання: Прилад для визначення поверхневого натягу за методом максимального тиску в бульбашці повітря, термостат, хімічний посуд.

Задачі роботи:

1. Ознайомитися зі статичними і динамічними методами визначення поверхневого натягу.
2. Ознайомитися з методом визначення поверхневого натягу методом максимального тиску в бульбашці повітря.
3. Ознайомитися з методами побудови ізотерми поверхневого натягу (графік залежності $\sigma = f(c)$) – метод дотичних та метод відрізків.
4. Побудувати ізотерми поверхневого натягу поверхнево-активних речовин.

При дослідженні поверхневих явищ на межі поділу фаз розчин – газ найбільш часто використовують той метод вимірювання поверхневого натягу, який дозволяє, не дивлячись на його легкість, отримати достатньо надійні дані.

Існуючі методи визначення поверхневого натягу ділять на три групи: статичні, напівстатичні та динамічні.

Статичними методами отримують поверхневий натяг практично нерухомих поверхонь, що утворилися задовго до початку вимірювання, тобто система повинна знаходитися в стані рівноваги. До цих методів належить *метод капілярного підняття та метод сидячої або висячої краплі (бульбашки)*.

Динамічні методи засновані на тому, що деякі види механічної дії на рідину супроводжуються періодичними розтягненнями та стискуваннями її поверхні, які впливають на поверхневий натяг. Цими методами визначають

нерівноважне значення σ і досліджують кінетику зміни поверхневого натягу. Це метод струменя, що коливається, та *метод капілярних хвиль*.

Напівстатичними називають методи визначення поверхневого натягу на поверхні поділу фаз, що виникає та періодично відновлюється в процесі вимірювання (*метод максимального тиску в бульбашці повітря, сталагмометричний метод*, а також методи *відриву кільця та втягування пластинки*). Ці методи дозволяють визначити рівноважне значення поверхневого натягу, якщо вимірювання здійснюються в таких умовах, коли час, протягом якого проводять формування поверхні поділу фаз, значно більше часу встановлення рівноваги в системі.

Одним із найпростіших методів вимірювання поверхневого натягу рідини є *метод максимального тиску в бульбашці повітря* або *найбільшого тиску утворення бульбашки* (метод П. О. Ребіндера).

Порядок виконання роботи

В роботі використовуємо простий і достатньо точний метод визначення величини поверхневого натягу на межі поділу фаз газ – рідина – метод максимального тиску проскакування бульбашки газу через капіляр, що торкається поверхні рідини. Прилад складається із вимірювальної комірки з капіляром, аспіратора, за допомогою якого створюють зовнішній тиск, і мікроманометра.

Бульбашка повітря, що сформувалася на кінці капіляра, при досягненні максимального надлишкового тиску всередині бульбашки, пробиваючи поверхневий шар, лопається. В цей момент тиск в системі знижується і манометрична рідина починає опускатися. Час утворення і відриву бульбашки повітря регулюється шляхом зміни швидкості витікання рідини із аспіратора.

Максимальний тиск проскакування бульбашки повітря залежить від радіуса капіляра. Для того щоб не визначати радіус капіляра, вимірювання проводять відносно стандартної (еталонної) рідини, для якої відоме точне значення поверхневого натягу при температурі дослідів. Величину поверхневого натягу досліджуваного розчину σ розраховують за формулою:

$$\sigma = \sigma_{cm} \frac{\Delta h}{\Delta h_{cm}}, \quad (1.31)$$

де Δh і Δh_{cm} – різниця рівнів в манометричній трубки у момент проскоку відповідно для досліджуваної та стандартної рідини; $\Delta h = h_2 - h_1$ (h_2 – становище меніска в момент відриву бульбашки; h_1 – вихідне положення); σ і σ_{cm} – поверхневий натяг відповідно досліджуваної та стандартної рідини.

На початку проводять вимірювання стандартної рідини, потім досліджуваної. В якості стандартної рідини слугує дистильована вода.

Для будови ізотерми поверхневого натягу вимірюють поверхневий натяг розчинів поверхнево-активної речовини різної концентрації (готують не менш ніж 7 розчинів).

Порядок обробки результатів дослідів

1. Результати вимірювань поверхневого натягу вносять у табл. 1.1.

Таблиця 1.1

C , моль/дм ³	$\ln C$	Δh	$\Delta h_{\text{ст}}$	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²

2. За одержаними значеннями поверхневого натягу будують ізотерми поверхневого натягу в координатах $\sigma - C$ і $\sigma - \ln C$
3. За отриманими експериментальними даними складають звіт з висновком, узагальнюючим одержані результати.

1.6. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Визначення міжфазного натягу на межі

поділу фаз рідина – рідина для двокомпонентних систем

Мета: Сформувати вміння та навички вимірювання міжфазного натягу на межі поділу вода – неполярна речовина, розрахувати роботи когезії (W_c) та адгезії (W_a). Перевірити застосовність правила Антонова. Розрахувати недисперсійну складову поверхневого натягу води.

Основні поняття: міжфазний натяг, когезія, адгезія.

Обладнання: Прилад для визначення поверхневого і міжфазного натягу за методом максимального тиску в бульбашці повітря, хімічний посуд.

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з методом визначення поверхневого і міжфазного натягу методом максимального тиску в бульбашці повітря.
2. Ознайомитися з рівняннями, що використовують для розрахунку роботи когезії та роботи адгезії.
3. Ознайомитися з правилом Антонова.
4. Обґрунтувати можливість використання отриманих результатів для оцінки недисперсійної складової поверхневого натягу води.

Порядок виконання роботи

Вимірювання поверхневого натягу на межі поділу вода – повітря і вода – неполярна рідина проводять методом максимального тиску в бульбашці при кімнатній температурі. Описання методу і розрахункові формули наведені в лабораторній роботі № 1. При вимірюванні міжфазного натягу необхідно використовувати манометр з нахилом, чуттєвість якого вище ніж вертикального.

Проводять вимірювання $\Delta h_{\text{ст}}$ для стандартної рідини (дистильована вода) на межі поділу з повітрям при кімнатній температурі. Поверхневий натяг води на межі поділу з повітрям $\sigma_{\text{ст}}$ при даній температурі знаходять у довіднику. Дані записують в таблицю 1.2. Потім для усіх неполярних рідин вимірюють Δh , що відповідає максимальному тиску в бульбашці. Дані заносять до таблиці 1.2. Значення поверхневого натягу неполярних рідин розраховують за формулою (1.31).

Вимірювання міжфазного натягу на межі поділу вода – неполярна рідина проводять наступним чином:

- наливають у вимірювальну комірку воду, потім шар неполярної рідини (що не змішується з водою) товщиною приблизно 2 см;
- неполярну рідину наливають в капіляр таким чином, щоб висота стовпчика рідини становила приблизно 2 см;
- встановлюють капілярний кінчик на міжфазній межі так, щоб він був занурений в воду на глибину 2–3 мм. Рівні менісків в капілярі і вимірювальній комірці повинні співпадати;
- вимірюють значення Δh .

Міжфазний натяг розраховують за формулою (1.31). Дані заносять в таблицю 1.2.

Аналогічно проводять вимірювання для іншої неполярної рідини.

Порядок обробки результатів дослідів

1. Результати вимірювань поверхневого натягу вносять у табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Система	Δh	$\Delta h_{\text{ст}}$	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²
Стандартна рідина – вода (на межі з повітрям)			
Неполярна рідина 1 (на межі з повітрям)			
Неполярна рідина 2 (на межі з повітрям)			
Вода – неполярна рідина 1			
Вода – неполярна рідина 2			

2. Для досліджуваних рідин розраховують значення роботи когезії $W_c = 2\sigma$ (де σ – поверхневий натяг даної рідини на межі поділу з повітрям).
3. Для межі поділу фаз рідина – рідина розраховують значення роботи адгезії $W_a = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_{1,2}$ (де σ_1 і σ_2 – поверхневий натяг, відповідно, води і неполярної рідини на межі поділу з повітрям; $\sigma_{1,2}$ – межфазний натяг на межі поділу неполярна рідина – вода).
4. Розраховують по правилу Антонова міжфазний натяг для досліджуваних рідин ($\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2$) і роблять висновок про застосовність правила Антонова.
5. Обґрунтовують можливість використання отриманих результатів для оцінки недисперсійної складової поверхневого натягу (σ^n) води. Розраховують значення σ^n .

1.7. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Дослідження впливу температури на поверхневий натяг рідини.

Визначення повної поверхневої енергії рідини

Мета: Сформувати вміння та навички визначення залежності поверхневого натягу чистої рідини від температури; перевірка температурної інваріантності внутрішньої енергії поверхневого шару чистої рідини в діапазоні температур 20–60 °С.

Основні поняття: Поверхня поділу фаз, вільна поверхнева енергія, поверхневий натяг, силова та енергетична трактовка поверхневого натягу, критична температура за Менделєєвим, правило Антонова.

Обладнання: прилад для визначення поверхневого натягу за методом максимального тиску в бульбашці повітря або найбільшого тиску утворення бульбашки (метод П. О. Ребіндера), термостат.

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з методом визначення поверхневого натягу методом максимального тиску в бульбашці повітря.
2. Ознайомитися з рівняннями, що використовують для розрахунку повної поверхневої енергії – рівняння Гіббса-Гельмгольца.
3. Ознайомитися з розрахунком температурного коефіцієнта за допомогою залежності поверхневого натягу від температури (графічний метод).
4. Обґрунтувати можливість використання отриманих результатів для оцінки внутрішньої енергії міжфазної поверхні за температурним коефіцієнтом поверхневого натягу.

Порядок виконання роботи

Для вимірювання поверхневого натягу досліджуваної рідини при високій температурі використовують найбільш зручний метод максимального тиску в бульбашці повітря (метод П. О. Ребіндера). Поверхневий натяг розраховують за формулою (1.31). Для визначення внутрішньої енергії поверхневого шару вимірюють поверхневий натяг досліджуваної рідини при декількох значеннях температури. Перед вимірюваннями проводять термостатування рідини при кожному значенні температури.

Порядок обробки результатів дослідів

1. За даними вимірювань будують графік залежності $\sigma_{p/z} = f(T)$ і по тангенсу кута нахилу одержаної прямої знаходять значення температурного коефіцієнта $\frac{d\sigma}{dT}$.
2. Для кожної температури за рівняннями (1.16) та (1.17) розраховують q_s та ΔU_s і роблять висновок про вплив температури на термодинамічні параметри поверхневого шару рідини.
3. Результати вимірювань вносять у табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Температура, К	Максимальний тиск в середині бульбашки $\Delta p_{\max}$	Поверхневий натяг $\sigma_{p/z}$, Дж/м ²	Температурний коефіцієнт $\frac{d\sigma}{dT}$	Теплота утворення q_s , Дж/м ²	Повна поверхнева енергія ΔU_s , Дж/м ²

4. Обґрунтовують можливість використання отриманих результатів для оцінки внутрішньої енергії міжфазної поверхні за температурним коефіцієнтом поверхневого натягу.

1.8. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Дослідження впливу адсорбційних шарів поверхнево-активних речовин на змочування твердих тіл водою

Мета: Дослідити процеси змочування та сформувати навички визначення кутів змочування твердих тіл водою та водними розчинами поверхнево-активних речовин.

Основні поняття: Капілярний тиск, адгезія, змочування, поверхнево-активні речовини.

Обладнання: Прилад для визначення крайового кута змочування, тобто прилад який дозволяє виміряти висоту h та півширину основи (r) краплини, що нанесена на тверде тіло.

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з методом визначення капілярного тиску.
2. Ознайомитися з рівняннями, що використовують для розрахунку капілярного тиску – рівняння Лапласа.
3. Ознайомитися з розрахунком висоти підняття або опускання рідини в тонких капілярах – формула Жюрена.
4. Обґрунтувати можливість використання крайового кута змочування (Θ) як кількісну характеристику процесу змочування.

Порядок виконання роботи

Значення крайових кутів визначають експериментально за допомогою пучка світла, що проєкціює бічне зображення краплі на екран. Прилад має наступний пристрій. Крапля нанесена на тверду поверхню, що освітлюється лампою, розташованою у верхній частині приладу, і проєктується об'єктивом на матове скло екрану. Промені світла проходять через тепловий фільтр і відбиваються від дзеркал, поміщених в корпусі приладу. На планшеті екрану закріплено пристосування для вимірювання крайових кутів змочування.

Вимірювання крайових кутів проводять наступним чином:

- горизонтально розташовують тверде тіло (наприклад, листок рослини) на підставці;
- за допомогою мікропіпетки чи голки шприца наносять краплину води чи вказаного розчину на поверхню твердого тіла;
- використовуючи прилад вимірюють висоту h та півширину основи (r) краплини;

Дані заносять в пабліцу 1.4.

Аналогічно проводять вимірювання для іншої рідини.

Порядок обробки результатів дослідів

1. Результати заносять у таблицю 1.4:

Таблиця 1.4.

Об'єкт	Дослід	Висота, h	Основа, r	Крайовий кут, θ	$V = \cos \theta$

2. Для кожної рідини визначають крайовий кут θ та змочування $B = \cos \theta$.
3. Обчислюють роботу адгезії за рівнянням $W_A = \sigma_{p/\Gamma}(1 + \cos \theta)$.
4. Для розчинів ПАР с різною концентрацією будують графік залежності $B = f(C_{\text{ПАР}})$.
5. Обґрунтовують можливість використання отриманих результатів для оцінки модифікації поверхні твердого тіла за допомогою досліджуємої ПАР.

1.9. Контрольні питання

1. Які поверхневі явища вивчає колоїдна хімія?
2. За допомогою яких термодинамічних функцій можна описати стан поверхневого шару?
3. Що представляє собою поверхня поділу та якими геометричними параметрами вона характеризується?
4. Що таке поверхневий натяг? В яких одиницях він вимірюється?
5. Покажіть дію міжмолекулярних сил на молекулу у конденсованому стані та у поверхневому шарі.
6. Наведіть термодинамічне визначення поверхневого натягу та охарактеризуйте методи його визначення.
7. Як залежить поверхневий натяг від природи речовини, що утворює поверхню?
8. Які два фізичні змісти має поверхневий натяг?
9. На чому засновано вимірювання поверхневого натягу рідин методом найбільшого тиску бульбашок?
10. Які методи використовують для визначення поверхневого натягу рідин? Коротко охарактеризуйте їх.
11. Сформулюйте правило Антонова?
12. Як і чому залежить поверхневий натяг тіл від температури?
13. За яким рівнянням можна розрахувати повну поверхневу енергію? Які дані необхідні для такого розрахунку?
14. Як впливає температура на теплоту та ентропію утворення одиниці поверхні та на повну енергію неасоційованих рідин?
15. Як впливає кривизна поверхні на рівновагу в однокомпонентній системі?
16. Запишіть рівняння, яке зв'язує кривизну поверхні зі зміною внутрішнього тиску (закон Лапласа).
17. Запишіть рівняння Томсона (Кельвіна). Який фізичний зміст мають величини, що входять до рівняння?
18. Наведіть рівняння Гіббса-Гельмгольца.

19. Що таке адгезія та змочування? Які параметри використовують для їх кількісної характеристики? Покажіть зв'язок між адгезією та здібністю рідини змочувати тверду поверхню. В чому є різниця між явищами адгезії та змочування?
20. Як впливає природа твердого тіла та рідини (міжмолекулярна взаємодія в них) на змочування та адгезію? Чим зумовлено поліпшення змочування водою гідрофобних поверхонь при введенні в неї поверхнево-активних речовин?
21. Як впливає неоднорідність та жорсткуватість твердих поверхонь на їх змочування та адгезію?
22. Дайте характеристику і наведіть приклади гідрофільних та гідрофобних поверхонь. Як можна впливати на змочування поверхні?
23. Що характеризує собою крайовий кут змочування?
24. Як впливає кривизна поверхні і природа рідини на її внутрішній тиск? Які причини підняття (опускання) рідини у капілярах?
25. Яка величина є кількісною характеристикою змочування? Напишіть рівняння Юнга і поясніть фізичний зміст величин, що входять до нього.
26. Що таке флотація? Які основні види флотації вам відомі?

1.10. Тести для перевірки рівня знань

Тести з однією вірною відповіддю

1. Як впливає кривизна поверхні рідини на її внутрішній тиск?

- а) якщо поверхня рідини має негативну кривизну, то її внутрішній тиск знижений в порівнянні з тиском у плоскій поверхні;
- б) якщо поверхня рідини має позитивну кривизну, то її внутрішній тиск знижений в порівнянні з тиском у плоскій поверхні;
- в) кривина поверхні і природа рідини в капілярі слабо впливає на її внутрішній тиск;
- г) кривизна поверхні рідини не впливає на її внутрішній тиск.

2. Формула Жюрена зв'язує

- а) висоту капілярного підняття рідини з радіусом капіляра, крайовим кутом змочування, густиною рідини та її насиченої пари;
- б) висоту капілярного підняття рідини з радіусом капіляра, крайовим кутом змочування, температурою рідини;
- в) радіус капіляра з крайовим кутом змочування, густиною рідини та її насиченої пари;
- г) крайовий кут змочування з радіусом капіляра, густиною рідини та її насиченої пари.

3. Крайовий кут змочування розчину ПАР в порівнянні з крайовим кутом чистого розчинника

- а) зменшується;
- б) збільшується;
- в) не змінюється;
- г) прямує до нуля.

4. Поведінка рідини в капілярних посудинах залежить від того

- а) змочує або не змочує рідина стінки посудини;
- б) висока чи низька температура рідини;
- в) високий чи низький тиск;
- г) полярна чи неполярна рідина.

5. Змочування є кращим

- а) коли крайовий кут змочування гострий;
- б) чим менша поверхня і чим вища температура;
- в) коли крайовий кут змочування тупий;
- г) коли поверхня твердого тіла забруднена.

6. p_s – тиск насиченої пари; σ – поверхневий натяг; T – температура; V_m – молярний об'єм; R – універсальна газова стала. У відповідності з рівнянням Кельвіна тиск пари (p), при якому відбувається конденсація у циліндричних порах з двома відкритими кінцями, зв'язано з радіусом меніска рідини (r) співвідношенням:

- а) $p = p_s \exp\left(\frac{\sigma V_m}{RT r}\right)$;
- б) $p = p_s \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{RT r}\right)$;
- в) $p = p_s \exp\left(-\frac{\sigma V_m}{RT r}\right)$;
- г) $p = p_s \exp\left(-\frac{2\sigma V_m}{RT r}\right)$.

7. В основі теорії капілярної конденсації лежить рівняння

- а) Генрі;
- б) Ленгмюра;
- в) Фрейндліха;
- г) Кельвіна;
- д) БЕТ.

8. Який параметр є кількісною характеристикою змочування?

- а) крайовий кут, котрий визначається як кут між твердою поверхнею і дотичною у точці стикання трьох фаз;
- б) радіус краплі на поверхні твердого тіла, величина якого обумовлена
- в) різницею поверхневого та міжфазного натягу;

- г) співвідношення величин поверхневих натягів на межах фаз, які стикаються;
- д) поверхневий натяг рідини, яка знаходиться в контакті з двома іншими фазами.

9. Яке з формулювань явища змочування є вірним?

- а) змочування – це міжфазна взаємодія, що забезпечує з'єднання двох тіл, обумовлене дією міжмолекулярних сил;
- б) змочування – це поверхнєве явище, що відбувається при взаємодії рідини із твердим або іншим рідким тілом при наявності одночасного контакту трьох фаз, які не змішуються, одна з котрих за звичай є газом (повітрям);
- в) змочування – це поверхнєве явище, при якому відбувається зміна поверхні з меншою вільною енергією на поверхню з більшою вільною енергією;
- г) змочування – це не є міжфазною взаємодією, що забезпечує з'єднання двох тіл.

Тести, що потребують встановлення відповідності

10. Встановіть відповідність між назвою та математичним записом рівняння, що використовують при розгляданні змочування та капілярних явищ	
Назва	Математичний запис
1. Рівняння Юнга	а) $\sigma_{z/m} = \sigma_{p/m} + \sigma_{z/p} \cos \theta$
2. Закон Лапласа	б) $h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0(\rho - \rho_0)g}$
3. Рівняння Кельвіна	в) $W_a = \sigma_{z/m} - \sigma_{p/m} + \sigma_{z/p}$
4. Формула Жюрена	г) $p_\sigma = \frac{2\sigma}{r}$
5. Формула Дюпре-Юнга	д) $p_r = P_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right)$

Тести з вільно конструйованими відповідями

11. Розтікання відбувається, якщо робота адгезії між рідинами (1) і (2) _____ за роботу _____ рідини (1).

12. Явище змочування зумовлене _____.

13. Капілярний тиск це – _____.

Розділ 2

АДСОРБЦІЯ НА ПОВЕРХНІ ПОДІЛУ ФАЗ

Адсорбція та її зв'язок з параметрами системи. Термодинаміка поверхневого шару в багатокомпонентних системах. Фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса. Поверхнево-активні та поверхнево-інактивні речовини. Адсорбція газів і парів на однорідній поверхні. Адсорбційні взаємодії. Закон Генрі. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Рівняння Фрейндліха. Теорії полімолекулярної адсорбції Поляні та БЕТ. Адсорбція на межі поділу тверде тіло – рідина. Обмінна (полярна) адсорбція. Синтетичні та природні іонообмінники. Рівняння Нікольського. Хроматографія. Суть і класифікація методів хроматографії.

2.1. Адсорбція та її зв'язок з параметрами системи

Адсорбція – процес самодовільного перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром і об'ємною фазою.

У багатокомпонентних системах при перерозподілі компонентів у поверхневий шар переходить той компонент, який більше зменшує міжфазний натяг. В однокомпонентній системі відбувається зміна структури поверхневого шару (згущення, ущільнення), яке називають **автоадсорбцією**.

Речовину, на поверхні якої відбувається адсорбція (більш щільна фаза), називають *адсорбентом*, а речовину, яка перерозподіляється, називають *адсорбатом (адсорбтивом)*.

Адсорбат адсорбується на поверхні адсорбенту.

Розрізняють **фізичну** (молекулярну, ван-дер-ваальсову) адсорбцію і **хімічну** адсорбцію (**хемосорбцію**). Своєрідним різновидом адсорбції є **іонний обмін**.

Фізична адсорбція завжди оборотна, вона проходить самодовільно. Хемосорбція, як правило, необоротна. По суті хемосорбція – це двовимірна хімічна реакція, що не виходить за межу поверхневого шару.

Зворотній процес – процес переходу речовини з поверхневого шару в об'ємну фазу, – називають **десорбцією**.

Залежно від агрегатного стану суміжних фаз розрізняють адсорбцію газів на твердих адсорбентах, адсорбцію розчинених речовин на межі тверде тіло – рідина і рідина – рідина і адсорбцію на межі рідкий розчин – газ.

Для кількісного опису адсорбції застосовують дві величини:

1) Адсорбція вимірюється числом моль або грамів, що припадають на одиницю поверхні або на одиницю маси адсорбенту. Позначають буквою **A**.

2) Адсорбція визначається надлишком речовини в поверхневому шарі в порівнянні з його кількістю в такому ж об'ємі усередині фази, віднесеним до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту. Цю величину називають **гіббсівською адсорбцією** і позначають буквою Γ .

Залежність A від параметрів системи може бути трьох видів.

➤ Залежність A від температури при постійній концентрації речовини називається **ізопільною**, а при постійному парціальному тиску – **ізобарою**:

$$A = f_C(T) = f_P'(T). \quad (2.1)$$

➤ Залежність концентрації (чи тиску) речовини в об'ємі від температури при постійній величині A називається **ізостерою**:

$$C = f_A(T) \text{ або } P = f_A(T). \quad (2.2)$$

➤ Залежність A від концентрації (чи парціального тиску) речовини при постійній температурі називається **ізотермою**:

$$A = f_T(C) = f_T'(P). \quad (2.3)$$

Найбільш поширеною залежністю, яку отримують експериментально, є ізотерма. Ця залежність є основною при дослідженнях адсорбції, вона також необхідна для практичних розрахунків адсорбційної апаратури. У зв'язку з цим однією із основних завдань будь-якої теорії адсорбції є одержання рівняння, яке б описувало ізотерму адсорбції.

2.2. Фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса

В теорії Гіббса адсорбція – це перерозподіл компонентів між об'ємними фазами і поверхневим шаром, що призводить до зміни хімічних потенціалів компонентів у системі – відбувається перетворення поверхневої енергії на хімічну.

Адсорбційна здатність речовин оцінюється питомою адсорбцією Γ , котра визначається співвідношенням:

$$\Gamma_i = \frac{N_i^S}{S}. \quad (2.4)$$

Таким чином, питома адсорбція є надлишок i -го компонента в поверхневому шарі порівняно з його рівноважною концентрацією в об'ємі фази з площиною, яка дорівнює одиниці. Γ_i і N_i^S залежать від положення розділяючої поверхні.

Величини адсорбції компонентів розчину Γ_i та поверхневий натяг пов'язані між собою *фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса*:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (2.5)$$

де μ_i – хімічний потенціал i -го компоненту.

В рівнянні (2.5) не врахована електрична складова. Воно є теоретичною основою для описання поверхневих явищ (капілярні явища, адсорбція, електроповерхневі явища). Рівняння Гіббса (2.5) відноситься до числа основних законів колоїдної хімії.

При невеликих концентраціях C адсорбату в бінарному розчині співвідношення (2.5) переходить в рівняння:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}. \quad (2.6)$$

З рівняння (2.6) слідує, що при $\Gamma > 0$, значення σ зменшується ($d\sigma/dc < 0$). Залежність знаку адсорбції від знаку похідної $d\sigma/dc$ називають *правилом Гіббса*.

Рівняння Гіббса показує, що рушійною силою процесу адсорбції є зниження поверхневого натягу, тобто зменшення поверхневої енергії системи.

В залежності від знаку похідної $d\sigma/dc$ розчинені речовини поділяють на *поверхнево-активні* ($d\sigma/dc < 0$), та *поверхнево-інактивні* ($d\sigma/dc > 0$).

Прикладом поверхнево-інактивних речовин (ПІР) по відношенню до води є неорганічні солі, які сильно гідратовані. Вони взаємодіють з водою сильніше, ніж молекули води між собою. Внаслідок цього вони мають від'ємну адсорбцію $\Gamma < 0$. При додаванні неорганічних солей до води поверхневий натяг збільшується. Але у зв'язку з цим, що адсорбція від'ємна, збільшення концентрації в поверхневому шарі відстає від росту її в об'ємі. Тому поверхневий натяг розчину із збільшенням концентрації ПІР зростає повільно.

Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса з точки зору термодинаміки універсально і застосовується до межі поділу будь-яких фаз. Проте область практичного використання рівняння для визначення величини адсорбції обмежена системами, у яких доступний експериментальний вимір поверхневого натягу, тобто системами рідина – газ і рідина – рідина. З рівняння Гіббса можна бачити, що рушійною силою процесу адсорбції є зниження поверхневого натягу, тобто зменшення поверхневої енергії системи.

2.3. Адсорбційні рівноваги

2.3.1. Ізотерма Генрі

Вважаючи поверхневий шар окремою фазою, можна зв'язати розподіл речовини між об'ємною фазою і поверхневим шаром з її хімічним потенціалом без використання поверхневого натягу. Процес адсорбції – самодовільне вирівнювання хімічних потенціалів компонента в об'ємі і поверхневому шарі. Якщо поверхня адсорбенту однорідна і розподіл адсорбтиву відбувається в мономолекулярному шарі для нескінченно розбавлених розчинів, маємо *ізотерму адсорбції Генрі*:

$$A = K_G C; A = K'_G p; K_G \neq K'_G, \quad (2.7)$$

де K_G – константа розподілу, яка не залежить від концентрації, має назву *константи Генрі*; A – величина адсорбції; C – концентрація адсорбату в об'ємі системи.

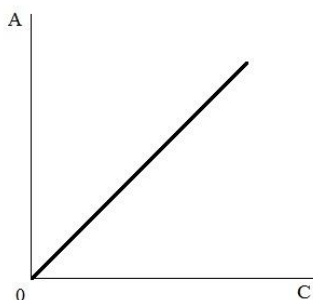


Рис. 2.1. Ізотерма адсорбції Генрі

Величина адсорбції при малих концентраціях речовини у розчині (або малому тиску газу) прямо пропорційна концентрації (тиску газу).

2.3.2. Ізотерма Фрейндліха

Якщо прийняти експоненціальний розподіл неоднорідності поверхні адсорбенту (теплота адсорбції є логарифмічною функцією заповнення поверхні θ), то, як показав Я. Б. Зельдович, в області середніх заповнень справедливе знайдене раніше емпіричне *рівняння Бедекера – Фрейндліха* (1888 р.) (або *рівняння Фрейндліха*):

$$A = \beta p^{\frac{1}{n}}, \quad (2.8)$$

де β і n – постійні (звичайно при цьому A виражають в ммоль/г), що залежать від природи адсорбенту і адсорбтиву, температури, наявності сторонніх речовин, причому ($1/n < 1$).

Значення n вельми чутливі до змін температури, з підвищенням температури, показник $(1/n)$ збільшується. Вони характеризують міцність адсорбції: при $n=1$ рівняння Фрейндліха зводиться до рівняння Генрі, а значення $n = \infty$ говорить про проходження хемосорбції. Для адсорбції з рідких середовищ $1/n$ звичайно змінюється від 0,1 до 0,5.

β дорівнює величині адсорбції при рівноважній концентрації адсорбтиву, що дорівнює 1 кмоль/м³, і змінюється в широких межах. Константа β залежить головним чином від природи адсорбтиву і адсорбенту, з підвищенням температури вона зменшується.

Для розчинів замість p використовується концентрація C . Типова ізотерма за формою нагадує параболу.

Рівняння Фрейндліха в логарифмованій формі використовують при обробці експериментальних даних, що дозволяє побудувати лінійну залежність $\ln A = f(\ln p)$ і графічно визначити постійні параметри β і n . Вид ізотерми адсорбції та її лінеаризована форма представлені на рис. 2.2:

$$\ln A = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln p \quad (2.9)$$

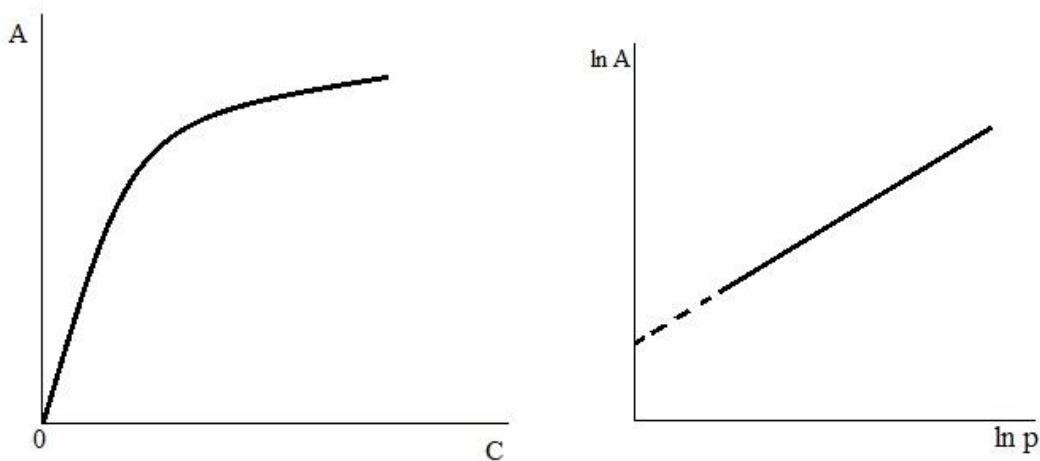


Рис. 2.2. Ізотерма Фрейндліха та її лінеаризована форма

Графік залежності $\ln A = f(\ln p)$ є прямою лінією, що відсікає на осі ординат відрізок, чисельно рівний $\lg \beta$, а тангенс кута нахилу дорівнює $1/n$.

2.3.3. Ізотерма Ленгмюра

В області високих концентрацій закон Генрі не дотримується, але можна використовувати рівняння Ленгмюра, яке є більш універсальним і більш теоретично обґрунтованим.

Ленгмюр у 1915–1917 роках висунув теорію мономолекулярної адсорбції, спираючись на роботи російського вченого Л. Г. Гурвича (адсорбційні сили) та польського вченого Б. Шишковського. Для опису ізотерм адсорбції від зробив ряд припущень:

- всі адсорбційні центри енергетично еквівалентні (енергетично однорідна поверхня адсорбенту);
- на кожному адсорбційному центрі адсорбується тільки одна молекула адсорбтиву (мономолекулярна адсорбція);
- адсорбовані молекули не переміщуються по поверхні адсорбенту (локалізована адсорбція);
- адсорбовані молекули не взаємодіють одна з одною (відсутність латеральних взаємодій).

Виведення рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра засноване на концепції “квазіхімічної” реакції. Фізична адсорбція розглядається як “хімічна реакція” адсорбтиву з вільним посадочним місцем на поверхні адсорбенту.

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (2.10)$$

де K – константа адсорбційної рівноваги, що відображає спорідненість адсорбтива до адсорбенту; A_{∞} – гранична адсорбція; C – концентрація; A – значення адсорбції.

Зв’язок між кількістю адсорбованої на поверхні твердого тіла речовини A та концентрацією C можна виміряти експериментально. Для моношарової адсорбції залежність $A=f(C)$ має вигляд (рис. 2.3).

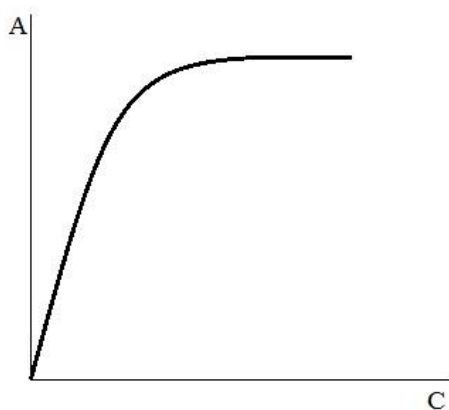


Рис. 2.3. Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Для знаходження постійних параметрів A_{∞} і K рівняння ізотерми Ленгмюра приводять до лінійного виду:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty} K} + \frac{C}{A_{\infty}}; \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \cdot \frac{1}{C}. \quad (2.11)$$

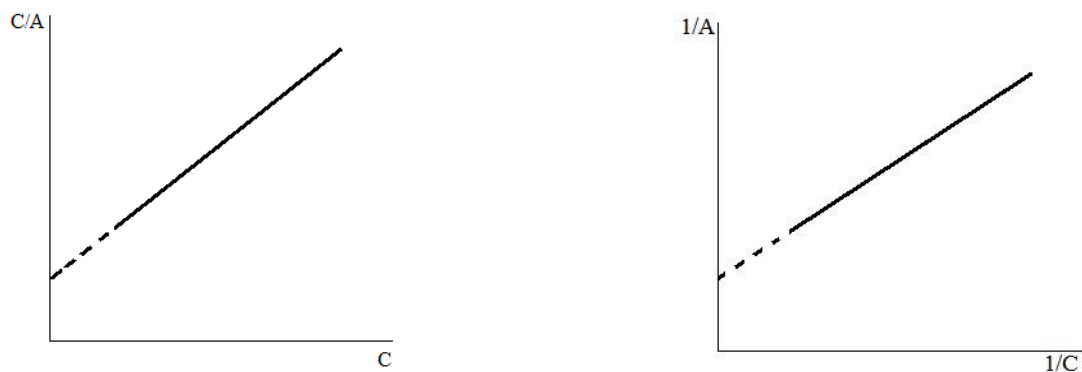


Рис. 2.4. Лінеаризовані форми ізотерми адсорбції Ленгмюра

Якщо адсорбція описується рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра, наведені залежності у відповідних координатах будуть лінійними, і параметри прямих можна знайти загальновідомими методами. Розраховуючи таким чином з експериментальних даних, величини A_{∞} і K дають можливість розрахувати: питому поверхню адсорбенту згідно з рівнянням:

$$S_{num} = A_{\infty} N_A w \quad (2.12)$$

де S_{num} – питома поверхня; A_{∞} – гранична адсорбція; N_A – число Авогадро; w – площа, яку займає молекула на поверхні; стандартну вільну енергію адсорбції (ΔG°) згідно з рівнянням:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (2.13)$$

Величина $A = \frac{x}{s}$ (або $A = \frac{x}{m}$, де m – навіска адсорбенту, а x – зміна маси адсорбтиву в результаті адсорбції) легко вимірюється експериментально.

При адсорбції з розбавлених розчинів або при низькому тиску пари адсорбтиву, коли $Ks \ll 1$ або $Kp \ll 1$, рівняння Ленгмюра трансформується в рівняння Генрі.

У свою чергу, рівняння Ленгмюра є окремим випадком іншого, більш загального рівняння, що було запропоновано Брунауером, Емметом і Теллером для полімолекурної адсорбції пари і отримало назву рівняння БЕТ (за першими літерами прізвищ авторів).

2.3.4. Теорії полімолекулярної адсорбції БЕТ і Полянї

У більшості випадків мономолекулярний адсорбційний шар не компенсує надлишкову поверхневу енергію, тобто поверхневий адсорбційний шар може бути полімолекулярним. Типова ізотерма полімолекулярної адсорбції наведена на рис. 2.5. Теорію полімолекулярної адсорбції БЕТ запропонувала *рівняння ізотерми полімолекулярної адсорбції БЕТ*:

$$A = \frac{A_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]}, \quad (2.14)$$

де A_{∞} – гранична адсорбція, C – константа (K_1/K_2 – відношення константи Ленгмюра, до константи капілярної конденсації), p/p_s – відношення тиску насиченої пари адсорбтиву до тиску адсорбтиву в рідкій фазі.

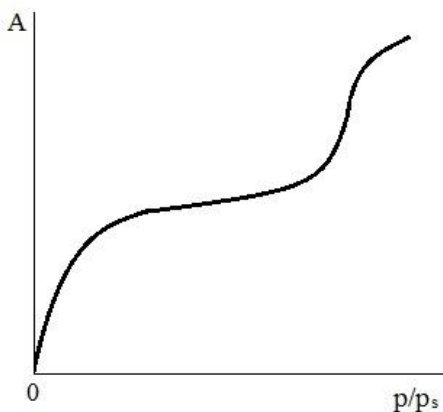


Рис. 2.5. Ізотерма полімолекулярної адсорбції БЕТ

Треба відмітити, що теорія БЕТ базується на тих самих вихідних положеннях, що й модель Ленгмюра, за виключенням одного. Замість положення про молекулярну адсорбцію вводиться інше – кожна адсорбована молекула у свою чергу виступає як центр адсорбції, що призводить до формування полімолекулярного шару адсорбтиву на поверхні адсорбенту. При одержанні рівняння БЕТ вводяться два нових допущення, у відповідності з якими число шарів адсорбтиву приймається рівним нескінченності, а енергія взаємодії кожного наступного шару з попереднім вважається однаковою і рівною такій ж у чистому адсорбтиві. При цьому взаємодія першого шару адсорбтиву з поверхнею адсорбенту характеризується той же константою K , що і в рівнянні Ленгмюра. Звідси випливає взаємозв'язок констант C і K двох рівнянь – рівняння Ленгмюра і рівняння БЕТ.

При обробці експериментальних результатів рівняння БЕТ звичайно використовують в лінійній формі (рис. 2.6):

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A(1 - \frac{p}{p_s})} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} \cdot \frac{p}{p_s}. \quad (2.15)$$

Рівняння дозволяє графічно визначити постійні параметри A_∞ і C . Відрізок, що відсікається на осі ординат, дорівнює $\frac{1}{A_\infty C}$, а $\operatorname{tg} \alpha = \frac{C-1}{A_\infty C}$.

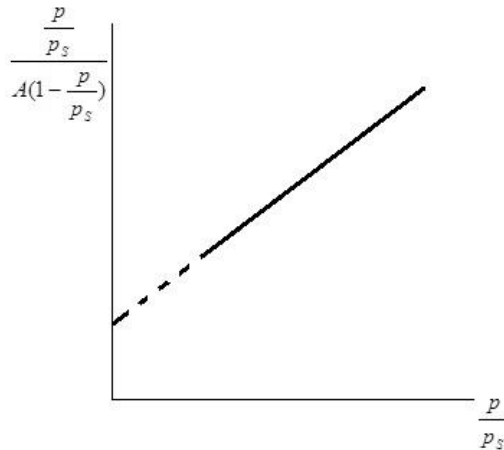


Рис. 2.6. Лінеаризована форма ізо терми полімолекулярної адсорбції БЕТ

Рівняння БЕТ дозволяє пояснити різні типи ізо терм адсорбції, які спостерігаються на практиці. Фактично *рівняння БЕТ*, це – рівняння узагальненої *теорії Ленгмюра*.

Рівняння БЕТ використовується для визначення питомої поверхні адсорбентів (2.12).

Якщо константи адсорбційної рівноваги K відомі для різних температур, це дозволяє розрахувати стандартну вільну енергію ΔG^0 , ентальпію ΔH^0 і ентропію ΔS^0 адсорбції, використовуючи ізо терми та ізо бари Вант-Гоффа:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K; \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}; \quad \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (2.16)$$

У протилежність теорії Ленгмюра і близької до неї теорії БЕТ у підході *Поляні (потенціальна теорія)* припускається, що адсорбент створює поблизу своєї поверхні деяке силове поле і молекули адсорбтиву як би “падають” на поверхню хімічно інертного адсорбенту.

Мірою інтенсивності адсорбційної взаємодії є *адсорбційний потенціал* – ізо термічна робота перенесення 1 моль пари, що знаходиться в рівновазі з рідким адсорбтивом при відсутності адсорбенту (тиск P_s), в рівноважну з адсорбентом парову фазу (тиск P).

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{P}{P_s} \right) \quad (2.17)$$

2.4. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Вивчення адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям

Мета: Сформувати вміння та навички дослідження адсорбції розчиненої речовини на поверхні твердого сорбенту, будови ізотерми адсорбції та розрахунку постійних параметрів рівняння Фрейндліха

Основні поняття: Адсорбція, поверхнево-активні речовини, адсорбтив, адсорбент, ізотерма адсорбції

Обладнання: Апарат для струшування, хімічний посуд, термостат

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з методом проведення експерименту з адсорбції.
2. Ознайомитися з рівняннями, що використовують для розрахунку ізотерми адсорбції.
3. Ознайомитися з визначенням і розрахунком концентрації розчину оцтової кислоти.
4. Ознайомитися з розрахунками адсорбції речовин на межі поділу фаз рідина – тверде тіло та побудовою ізотерми адсорбції (графічний метод).
5. Обґрунтувати можливість використання рівняння Фрейндліха для описання ізотерми адсорбції розчиненої речовини на поверхні твердого адсорбенту.

Порядок виконання роботи

Для описання адсорбції з розчинів на твердій поверхні використовують рівняння Фрейндліха (2.8). Фізичний зміст константи β стає зрозумілим, якщо прийняти, що $C=1$. Тоді β дорівнює адсорбції у наданій системі, де рівноважна концентрація адсорбату дорівнює 1 ммоль/дм³. Показник $1/n$ є правильним дробом, який вказує на ступінь наближення ізотерми адсорбції (параболи) до прямої лінії. Константи рівняння Фрейндліха визначаються графічним методом. Будова графіка $\ln A = f(\ln C)$ дозволяє визначити величини β і $1/n$.

Величину адсорбції обчислюють як різницю між концентраціями розчинів оцтової кислоти до та після адсорбції, віднесену до маси адсорбенту. Вихідну і рівноважну концентрації визначають для кожного з розчинів титриметричним методом. До шести пронумерованих конічних колб за допомогою піпетки або бюретки наливають 0,4 М розчин оцтової кислоти та дистильовану воду (обсяги вказані в табл. 2.1):

Таблиця 2.1

Номер колби	1	2	3	4	5	6
Об'єм 0,4 М розчину кислоти, мл	3	6	12	18	30	55
Об'єм води, мл	97	94	88	57	30	0
Концентрація розчину C_0 , ммоль/дм ³						

Для визначення концентрації оцтової кислоти в отриманих розчинах відбирають за допомогою піпеток і переносять в шість пронумерованих колб наступні обсяги: з колб 1, 2, 3 по 50 мл, з колби 4–25 мл, з колби 5–10 мл, з колби 6–5 мл. Відібрані проби титрують 0,1 М розчином гідроксиду натрію. Як індикатор використовують фенолфталеїн. У кожен з шести колб, в яких залишилося по 50 мл розчину кислоти, вносять по 1 г активованого вугілля. Зважування вугілля ведуть на технічних вагах. Колби закривають пробками та періодично струшують впродовж 30–45 хв. Для визначення рівноважної концентрації, яка встановилася в досліджуваних розчинах, їх переносять до шести чистих пронумерованих колб, відділяючи активоване вугілля фільтруванням за допомогою воронки та паперових фільтрів. При цьому перші 3–5 мл фільтрату відкидають. З отриманих фільтратів відбирають проби: з колб 1, 2, 3, 4 по 25 мл, з колби 5–10 мл, з колби 6–5 мл.

Відібрані проби титрують за наведеною методикою. Розрахунок концентрації розчинів кислоти ведуть за формулою:

$$M_K = \frac{M_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_K} \quad (2.18)$$

Величину адсорбції розраховують за формулою $A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}$.

Для наведеного випадку це рівняння має вигляд $A = (C_0 - C_p) \cdot 0,05$, одиниці вимірювання [ммоль/г].

Порядок обробки результатів дослідів

1. За даними вимірювань будують ізотерму адсорбції та графік залежності $\ln A = f \ln C_p$.
2. Заповніть таблицю за результатами експерименту:

Таблиця 2.2

C_0 , ммоль/дм ³	C_p , ммоль/дм ³	A , ммоль/г	$\ln C_p$	$\ln A$

3. Розраховують величини констант β і $1/n$ рівняння Фрейндліха.
4. Обґрунтовують можливість використання отриманих результатів для описання адсорбції розчиненої органічної речовини на твердому адсорбенті.

2.5. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Вивчення адсорбції поверхнево-активної речовини із розчинів на твердому адсорбенті

Мета: Сформувати вміння та навички дослідження адсорбції розчиненої ПАР на поверхні твердого сорбенту, будови ізотерми адсорбції та розрахунку постійних параметрів рівняння Ленгмюра

Основні поняття: Адсорбція, поверхнево-активні речовини, адсорбтив, адсорбент, ізотерма адсорбції

Обладнання: Апарат для струшування, хімічний посуд, термостат

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з методом проведення експерименту з адсорбції ПАР на твердому адсорбенті.
2. Ознайомитися з рівняннями, що використовують для розрахунку ізотерми адсорбції.
3. Ознайомитися з визначенням і розрахунком концентрації розчину ПАР.
4. Ознайомитися з розрахунками адсорбції речовин на межі поділу фаз рідина – тверде тіло та побудовою ізотерми адсорбції (графічний метод).
5. Обґрунтувати можливість використання рівняння Ленгмюра для описання ізотерми адсорбції дослідженої ПАР на поверхні твердого адсорбенту.

При введенні адсорбентів у водні розчини ПАР молекули ПАР адсорбуються на межі поділу фаз розчин ПАР – тверда поверхня. Згідно з правилом П. О. Ребіндера при адсорбції ПАР різниця полярності між адсорбентом і розчинником зменшується. Усі полярні гідрофільні поверхні адсорбують ПАР з неполярних і слабополярних рідин. Неполярні адсорбенти, такі, як вугілля або деякі полімерні матеріали, навпаки добре адсорбують ПАР з полярних рідин.

Після деякого часу в системі адсорбент – водний розчин ПАР встановлюється рівновага між кількістю A молекул ПАР, що перейшли на поверхню адсорбенту, та їх об'ємною рівноважною концентрацією C . Ця рівновага може бути описана рівнянням Ленгмюра (2.10), при цьому ємкість моношару A_{∞} відповідає граничній адсорбції. Для більш точного визначення величини A_{∞} використовують рівняння Ленгмюра у лінійній формі (2.11).

Будуючи графік залежності $\frac{1}{A} - \frac{1}{C}$, одержують A_{∞} (відрізок, який відсікає

пряма на осі ординат, дорівнює $\frac{1}{A_{\infty}}$) та K (тангенс кута нахилу прямої).

Знаючи A_{∞} , та площу, яку займає одна молекула адсорбтиву в насиченому адсорбційному шарі A_{∞} , розраховують питому поверхню адсорбенту та вільну енергію адсорбції Гіббса за рівняннями (2.12) і (2.13).

Порядок виконання роботи

Величину адсорбції в даній роботі обчислюють як різницю між концентраціями розчинів ПАР перед та після адсорбції, віднесену до маси адсорбенту. Розчин ПАР для дослідження зазначає викладач.

В конічних колбах шляхом послідовних розведень готують 6 розчинів одного ПАР в об'ємі 50 дм³ (табл. 2.3).

Таблиця 2.3

Номер колби	1	2	3	4	5	6
Об'єм розчину ПАР, мл						
Об'єм води, мл						0
Концентрація розчину ПАР C_0 , моль/дм ³						

Наважки адсорбенту, взятих на технічних вагах з точністю 0,01 г, переносять до шести порожніх колб. До наважок додають по 25 мл розчину кожної з приготованих концентрацій одного з ПАР, колби щільно закорковують та ставлять в апарат для струшування на 30-60 хв. для досягнення адсорбційної рівноваги. Після цього розчини відокремлюють від адсорбенту фільтруванням, при цьому перші 3-5 мл фільтрату відкидають.

Вихідну і рівноважну концентрації визначають для кожного з розчинів за зміною поверхневого натягу розчину. Для вимірювання поверхневого натягу досліджуваної ПАР використовують метод максимального тиску в бульбашці повітря (метод П. О. Ребіндера). Поверхневий натяг розраховують за формулою ($\sigma_{P/\Gamma} = k\Delta p_{\max}$, див. лабораторну роботу № 1). Серію розчинів з вихідними концентраціями застосовують для вимірів поверхневого натягу та побудови каліброваної ізотерми поверхневого натягу $\sigma = f(C_{\text{ПАР}})$. Виміри проводять, починаючи з дистильованої води і переходячи до все більш концентрованих розчинів. Після проведення адсорбції вимірюють поверхневий натяг фільтратів.

Порядок обробки результатів дослідів

1. За отриманими значеннями поверхневого натягу будують графік $\sigma = f(C_{\text{ПАР}})$, за яким визначають рівноважні концентрації ПАР $C_{\text{ПАР}}$.
2. Для кожного розчину розраховують величину адсорбції ПАР на твердому адсорбенті по формулі $A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}$ де C_0, C_p – вихідна і рівноважна концентрація ПАР в моль/дм³; V – об'єм розчину, у якому проводилася адсорбція, л; m – маса адсорбенту, г.
3. За значеннями A будують ізотерму адсорбції та графік залежності $A=f(C)$ і графік залежності $\frac{1}{A} = f(\frac{1}{C})$.
4. Розраховують величини констант A_∞ і K рівняння Ленгмюра.
5. Заповнюють таблицю за результатами експерименту:

Таблиця 2.4

C_0 , ммоль/дм ³	C_p , ммоль/дм ³	A , ммоль/г	A_∞	K

6. Розраховують питому поверхню адсорбенту та вільну енергію адсорбції Гіббса за рівняннями (2.12) і (2.13).
7. Обґрунтовують можливість використання отриманих результатів для описання адсорбції розчиненої органічної речовини.

2.6. Контрольні питання

1. Що називається адсорбцією? Які параметри її кількісно характеризують? Назвіть особливості адсорбції на твердих поверхнях.
2. У чому полягає відмінність між фізичною і хімічною адсорбцією?
3. Що таке ізотерма, ізостера і ізопікна адсорбції?
4. Напишіть фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса.
5. При яких умовах при адсорбції додержується закон Генрі? Який фізичний зміст константи Генрі?
6. Напишіть рівняння ізотерми мономолекулярної теорії адсорбції Ленгмюра. Який фізичний зміст величин, що входять до нього? За яких умов це рівняння застосовують?
7. Як визначають константи рівняння Ленгмюра? Які термодинамічні та геометричні характеристики можна розрахувати, якщо використовувати ці константи?
8. Сформулюйте основні положення теорії Ленгмюра.

9. Чим відрізняються константи адсорбції в рівняннях Ленгмюра і Генрі, який взаємозв'язок існує між ними?
10. Який механізм адсорбції покладений в основу потенціальної теорії адсорбції Поляні?
11. На підставі яких уявлень розглядається процес адсорбції в теорії полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера?
12. Поясніть фізичний зміст констант у рівнянні БЕТ. За яких умов застосовується це рівняння?
13. Як визначають константи у рівнянні БЕТ? Для чого використовують це рівняння?
14. Які адсорбтиви застосовують при визначенні питомої поверхні адсорбентів методом БЕТ та при яких умовах проводять вимірювання?
15. Що називається адсорбційним потенціалом?
16. Чим відрізняється адсорбція з розчинів від адсорбції газу і пари?
17. Які адсорбенти називають іонообмінними адсорбентами? Наведіть їх класифікацію за основністю, методами одержання, використання.
18. Що таке хроматографія? Наведіть фізико-хімічні принципи хроматографічного розподілу.
19. Як класифікують хроматографічні методи за агрегатним станом нерухомої та рухомої фаз? Які засоби застосовують для проведення хроматографічного процесу?
20. Запишіть рівняння Нікольського. За яких умов його можна застосовувати?

2.7. Тести для перевірки рівня знань

Тести з однією вірною відповіддю

1. За теорією мономолекулярної адсорбції Ленгмюра ізотерми адсорбції описуються рівнянням

а) $A = K_r C$;

б) $A = \frac{A_\infty C p / p_s}{(1 - p / p_s)[1 + (C - 1)p / p_s]}$;

в)

$$A = A_\infty \frac{K_p}{1 + K_p} ;$$

г) $A = \beta c^{\frac{1}{n}}$.

2. Константа K в рівнянні Ленгмюра $A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}$ є константою

- а) швидкості адсорбції;
- б) адсорбційної рівноваги;
- в) конденсації;
- г) швидкості коагуляції.

3. Адсорбція – це процес:

- а) самодовільного перерозподілу компонентів усередині окремої фази;
- б) не самодовільного перерозподілу компонентів між двома фазами;
- в) взаємодії між поверхнями конденсованих фаз;
- г) самодовільного перерозподілу компонентів між поверхневим шаром і об'ємною фазою.

4. Ізотерми адсорбції (A – адсорбція; c – рівноважна концентрація; T – температура) – це залежність:

- а) $c = f_A(T)$;
- б) $A = f_c(T)$;
- в) $T = f_c(A)$;
- г) $c = f_T(A)$;
- д) $A = f_T(c)$.

5. Абсолютна адсорбція – це:

- а) загальна кількість адсорбенту в об'ємі поверхневого шару, віднесена до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбтиву;
- б) загальна кількість адсорбтиву в об'ємі фази, віднесена до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту;
- в) надлишок адсорбтиву в об'ємі поверхневого шару в порівнянні з його кількістю в такому ж об'ємі об'ємної фази, віднесений до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту;
- г) загальна кількість адсорбтиву в об'ємі поверхневого шару, віднесена до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту.

6. Гіббсівська адсорбція – це...

- а) загальна кількість адсорбенту в об'ємі поверхневого шару, віднесена до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбтиву;
- б) загальна кількість адсорбтиву в об'ємі фази, віднесена до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбтиву;
- в) надлишок адсорбтиву в об'ємі поверхневого шару порівняно з його кількістю в тому ж об'ємі об'ємної фази, віднесений до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту;
- г) загальна кількість адсорбтиву в об'ємі поверхневого шару, віднесена до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту.

7. Рівняння ізотерми адсорбції Генрі та Ленгмюра вірні для:

- а) полімолекулярної адсорбції на адсорбентах з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами;
- б) мономолекулярної адсорбції на адсорбентах з енергетично нееквівалентними адсорбційними центрами;
- в) полімолекулярної адсорбції на адсорбентах з енергетично нееквівалентними адсорбційними центрами;
- г) мономолекулярної адсорбції на адсорбентах з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами.

8. A — адсорбція; A_{∞} — гранична адсорбція; θ — ступінь заповнення поверхні адсорбенту; K — константа адсорбційної рівноваги; c — рівноважна концентрація адсорбату. Рівняння Ленгмюра в області низьких концентрацій має вигляд:

- а) $A = Kc$;
- б) $A = A_{\infty}c$;
- в) $\theta = A_{\infty}Kc$;
- г) $\theta = Kc$;
- д) $\theta = \frac{Kc}{1+Kc}$.

9. У випадку хемосорбції:

- а) підвищення температури зменшує адсорбцію;
- б) підвищення температури збільшує адсорбцію;
- в) підвищення температури не впливає на адсорбцію;
- г) підвищення температури збільшує адсорбцію, а потім її зменшує.

10. За теорією мономолекулярної адсорбції Ленгмюра ізотерми адсорбції описуються рівнянням:

- а) $A = K_{\Gamma}C$;
- б) $A = \frac{A_{\infty}Cp/p_s}{(1 - p/p_s)[1 + (C - 1)p/p_s]}$;
- в) $A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}$;
- г) $A = \beta c^{\frac{1}{n}}$.

11. Рівняння Нікольського для константи рівноваги K іонообмінної реакції $z_2M_1 + z_1M_2 \leftrightarrow z_1M'_2 + z_2M'_1$ (M_1, M_2 — іони в розчині; M'_1, M'_2 — іони в іоніті; z_1, z_2 — заряд іонів; c'_1, c'_2 — концентрація іонів в іоніті; c_1, c_2 — концентрація іонів в розчині):

- а) $K = \frac{c_2^{z_1} c_1^{z_2}}{c_2^{z_1} c_1^{z_2}}$;
- б) $K = \frac{c_2^{z_2} c_1^{z_1}}{c_2^{z_2} c_1^{z_1}}$;

$$\text{в) } K = \frac{c_2^{\frac{1}{z_1}} c_1^{\frac{1}{z_2}}}{c_2^{\frac{1}{z_1}} c_1^{\frac{1}{z_2}}};$$

$$\text{г) } \Gamma K = \frac{c_2^{\frac{1}{z_2}} c_1^{\frac{1}{z_1}}}{c_2^{\frac{1}{z_2}} c_1^{\frac{1}{z_1}}}.$$

Тести з декілька вірними відповідями

12. Адсорбентом називають

- а) речовину, що адсорбується;
- б) більш конденсовану фазу адсорбційної системи;
- в) менш конденсовану фазу адсорбційної системи;
- г) речовину, на поверхні якої відбувається адсорбція.

13. Адсорбатом (адсорбтивом) називають

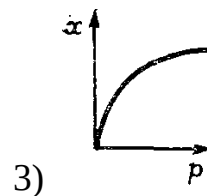
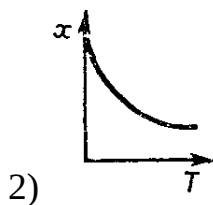
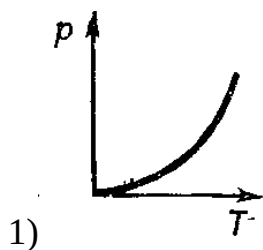
- а) речовину, що адсорбується;
- б) більш конденсовану фазу адсорбційної системи;
- в) менш конденсовану фазу адсорбційної системи;
- г) речовину, на поверхні якої відбувається адсорбція.

Тести, що потребують встановлення відповідності

14. Встановіть відповідність між назвою та математичним записом рівняння, що використовують при розгляданні адсорбції	
Назва	Математичний запис
1. Рівняння Шишковського	а) $A = A_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}$
2. Рівняння Гіббса	б) $\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(Kc + 1)$
3. Рівняння Ленгмюра	в) $A = K_2 \cdot c$
4. Рівняння Генрі	г) $A = \frac{A_{\infty} \frac{c \cdot p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_s}\right]}$
5. Рівняння БЕТ	д) $\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$

15. На рисунках зображені залежності за допомогою яких можна описати адсорбцію. Визначте:

- а) ізобару;
- б) бізотерму;
- в) ізостеру.



Тести з вільно конструйованими відповідями

16. Адсорбцію кількісно характеризують _____.

17. Іоніти – речовини _____.

18. Явище _____ застосовується для зм'якшення і опріснення води.

19. Рівняння Нікольського описує _____.

Розділ 3

ЛІОФІЛЬНІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. КОЛОЇДНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

Органічні поверхнево-активні речовини (ПАР). Класифікації ПАР, області їх використання. Проблеми біорозкладу ПАР. Поняття про гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ) молекул ПАР. Залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР. Рівняння Шишковського. Поверхнева активність, її зміна в гомологічних рядах ПАР. Правило Траубе-Дюкло. Робота адсорбції. Рівняння Ленгмюра, його зв'язок з рівняннями Гіббса. Рівняння Шишковського. Будова моношарів розчинених ПАР. Двовірний стан речовини в поверхневому шарі, орієнтація молекул в розряджених та насичених шарах. Рівняння стану моношару ПАР. Розрахунки розмірів молекул ПАР. Поверхневі плівки нерозчинених ПАР; поверхневий тиск; методи його вимірювання. Основні типи плівок: газоподібні, рідкі, тверді. Міцелоутворення у розчинах ПАР. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ), основні методи визначення ККМ. Будова міцел. Термодинаміка міцелоутворення. Солюбілізація та міцелярний каталіз. Застосування колоїдних ПАР. Біологічні мембрани.

3.1. Утворення та властивості ліофільних дисперсних систем

За ступенем термодинамічної спорідненості дисперсної фази і дисперсійного середовища дисперсні системи розділяють на ліофобні та ліофільні.

В ліофобних дисперсних системах дисперсна фаза і дисперсійне середовище суттєво розрізняються за своєю природою (за хімічним складом і будовою, полярністю), і поверхнева енергія на межі поділу цих фаз велика.

В ліофільних системах дисперсна фаза і дисперсійне середовище мають значну спорідненість одне до одного і для них характерні низькі значення поверхневої енергії. Внаслідок цього вони не коагулюють і зберігають свою дисперсність без введення стабілізаторів, тобто мають термодинамічну агрегативну стійкість. Це означає, що ліофільні дисперсні системи, на відміну від ліофобних систем, рівноважні, оборотні та цей стан є енергетично більш вигідним, ніж будь-який інший, оскільки відповідає мінімуму енергії Гіббса. Ліофільні дисперсні системи утворюються самодовільно, причому в незалежності від шляху процесу (в наслідок диспергування макрофази або шляхом конденсації молекул при збільшенні концентрації речовини).

Ліофільні колоїдні системи мають низький міжфазний натяг на межі поділу дисперсної фази з дисперсійним середовищем. По суті, через

збільшення взаємодії поверхневих молекул ПАР із сусідньою фазою знижується результуюча сила, спрямована всередину фази. Тому менше стає надлишкова енергія поверхневих молекул, що й означає зниження σ .

Значення критичного міжфазного натягу $\sigma_{кр}$, при якому забезпечується термодинамічна стійкість дисперсних систем, визначається рівнянням Ребіндера-Щукіна:

$$\sigma_{кр} = \gamma \frac{k_B T}{a^2}, \quad (3.1)$$

де γ – безрозмірний коефіцієнт; k_B – константа Больцмана; a – середній розмір частинок.

К ліофільним відносяться ті дисперсні системи, у яких міжфазний натяг $\sigma \leq \sigma_{кр}$. Значення $\sigma_{кр}$, в залежності від розміру частинок, знаходяться в інтервалі від 10^{-4} до 1 мДж/м². Чим більше розмір частинки, тим менша величина $\sigma_{кр}$. Однак ліофільними можуть бути лише високодисперсні системи, частинки котрих здійснюють броунівський рух.

Властивості ліофільних дисперсних систем можуть виявляти розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР), розчини полімерів, критичні емульсії, мікроемульсії та деякі золі. Перші дві системи найбільш розповсюджені і широко застосовуються в техніці та побиті.

3.2. Поверхнево-активні речовини, їх класифікації та властивості

Термін «поверхнево-активні речовини» зазвичай застосовують до специфічних речовин, що мають дуже велику поверхневу активність по відношенню до води, що є наслідком їх особливої будови. Молекули ПАР мають неполярну (вуглеводневу) частину та полярну, яка представлена функціональними групами $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ та ін. Вуглеводневі радикали виштовхуються із води на поверхню, їх адсорбція $\Gamma > 0$. ПАР типу звичайних мил (олеат натрію) при концентрації 1 моль/дм³ знижують σ води при 298 К з $72,5 \cdot 10^{-3}$ до $\approx 30 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², що дає $g = 4 \cdot 10^7$ гіббсів. Це означає, що в певній товщі поверхневого шару концентрація ПАР в $3 \cdot 10^4$ разів (тобто в десятки тисяч разів) перевищує концентрацію ПАР в об'ємі розчину.

Наявність гідрофільної та олеофільної частин у молекул ПАР є характерною відмінною особливістю їх будови. По здатності до дисоціації у водних розчинах ПАР поділяють на іоногенні та неіоногенні. У свою чергу іоногенні ПАР підрозділяють на аніонні, катіонні та амфолітні (амфотерні).

Аніонні ПАР дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного аніону. До ПАР цього типу відносяться карбонові кислоти та їх солі (мила) загальною формулою R-COOM (де M – метал), наприклад,

пентадецилкарбоксилат (пальмітат) натрію $C_{15}H_{31}COONa$,
гептадецилкарбоксилат (стеарат) натрію $C_{17}H_{35}COONa$; алкілсульфати
 $ROSO_2OM$, наприклад, додецилсульфат натрію $C_{12}H_{25}OSO_3Na$;
алкіларілсульфонати $RArSO_2OM$ та ін.

Катіонні ПАР дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного катіону. До катіонних ПАР відносяться солі первинних, вторинних, третинних аліфатичних та ароматичних амінів, солі алкілзаміщених амонієвих основ, солі алкілпіридинію та ін.

Амфолітні ПАР містять дві функціональні групи, одна з яких має кислотний, інша – основний характер, наприклад, карбокси- та аміно-групи. В залежності від рН середовища амфолітні ПАР володіють аніоноактивними або катіоноактивними властивостями.

Неіоногенні ПАР не дисоціюють в розчинах на іони. Неіоногенні ПАР отримують шляхом приєднання етиленоксиду до спиртів, карбонових кислот, алкілфенолів та інших сполук. Їх гідрофільними частинами є електронейтральні оксietiленові ланцюжки, котрі у розчині утворюють клубки, зв'язуючи молекули води.

Усі дифільні ПАР поділяють на **істинно-розчинні** та **колоїдно-розчинні**.

Істинно-розчинні у воді, які не утворюють міцелярні структури. Такі ПАР поверхнево активні на межі вода – повітря, виявляють слабку змочуючу і піноутворювальну дію.

Особливо цікаві *колоїдні ПАР (міцелоутворюючі)*. Такі ПАР застосовуються в якості миючих засобів, змочувачів, флотореагентів, емульгаторів. Саме вони в першу чергу розуміються під терміном ПАР. Головною відмінною особливістю цих речовин є здатність утворювати термодинамічно стійкі (ліофільні) гетерогенні дисперсні системи (асоціативні або міцелярні колоїди). Основними характерними властивостями колоїдних ПАР, що зумовлює їх якість та використання, є висока **поверхнева активність**; здатність до самодовільного **міцелоутворення** – утворення ліофільних колоїдних розчинів при концентрації ПАР вище деякого певного значення, яка називається **критична концентрація міцелоутворення (ККМ)**; здатність розчинів ПАР до **солюбілізації** – різке збільшення розчинності речовин в розчинах колоїдних ПАР внаслідок їх впровадження всередину міцели; висока здатність **стабілізувати** різні дисперсні системи.

ПАР характеризуються **поверхневою активністю σ** , яка є мірою здатності речовини знижувати поверхневий натяг на межі поділу фаз. Ця величина чисельно дорівнює похідній $d\sigma/dc$, що взята з оберненим знаком, при прагненні концентрації ПАР до нуля:

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} . \quad (3.2)$$

Поверхнева активність є найважливішою адсорбційною характеристикою речовин, яка визначає багато властивостей і областей їх використання. Одиницями вимірювання поверхневої активності в СІ є Дж·м/моль, Н·м²/моль, а також гіббс (єрг·см/моль).

Фізичний зміст поверхневої активності складається в тому, що вона представляє *силу, що утримує речовину на поверхні і розраховану на одиницю гіббсівської адсорбції*. Поверхневу активність можна визначити графічно як тангенс (негативний) кута нахилу дотичної, що проведена до кривої $\sigma = f(C)$ в точці перетину її з віссю ординат (рис. 3.1, $g = -\tan \alpha_0$).

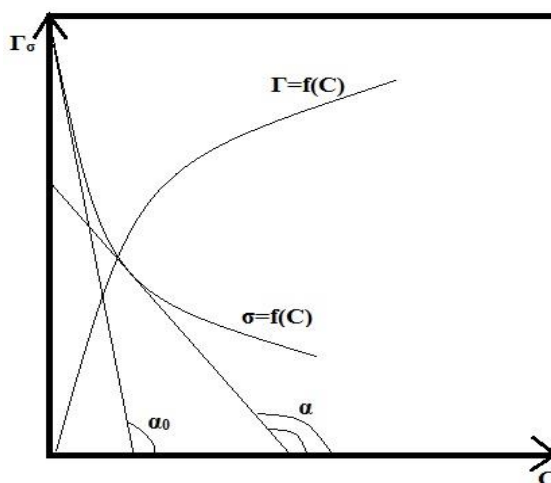


Рис. 3.1. Схема розрахунку ізотерми адсорбції $\Gamma = f(C)$ із відомої залежності $\sigma = f(C)$

Поверхнева активність ПАР залежить від довжини вуглеводневого радикалу. Збільшення довжини радикалу на одну групу $-CH_2-$ спричиняє збільшення поверхневої активності приблизно в 3,2 рази (*правило Траубе – Дюкло*):

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} \approx 3,2 \quad (3.3)$$

Більшість органічних речовин має поверхневий натяг менший, ніж у води, і вони по відношенню до води поверхнево-активні.

Поверхнева активність пов'язана з параметрами адсорбції. згідно з законом Генрі:

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma}{C} = \frac{\Delta\sigma}{C} = K_f RT , \quad (3.4)$$

або

$$\ln g = \ln \Delta \sigma - \ln C, \quad (3.5)$$

де σ_0 та σ – поверхневий натяг відповідно розчинника та розчину ПАВ.

Поверхнево-активними є такі виключно важливі біологічні речовини як фосфоліпіди. Для найважливіших фосфоліпідів характерна наявність гідрофільного фрагменту, що містить одночасно позитивний і негативний заряди (цвітер-іон) у поєднанні з великими гідрофобними фрагментами. Найважливішим представником фосфоліпідів є лецитин. Лецитин та інші фосфоліпіди у водній фазі утворюють подвійний шар (бішар) із звернених назовні фосфорилхолінових або інших аналогічно побудованих фрагментів і спрямованих один до одного гідрофобних областей (залишків жирних кислот). Такий шар отримав назву фосфоліпідної мембрани. В реальних біологічних мембранах до нього включені також молекули білка. Фосфоліпідні мембрани є найважливішими структурним елементом живої матерії – вони відокремлюють вміст клітин від навколишнього водного середовища, ядро від цитоплазми, створюють численні внутрішньоклітинні перегородки.

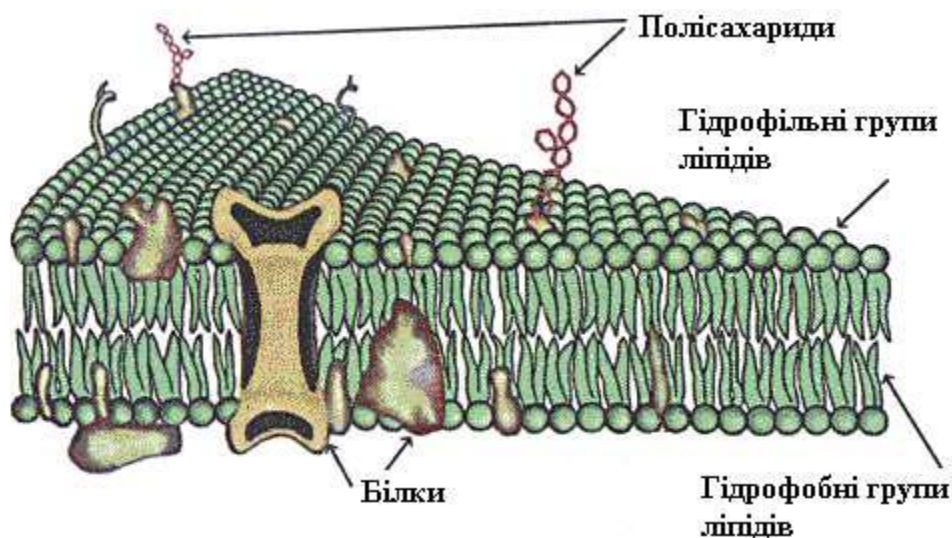


Рис. 3.2. Будова фосфоліпідної мембрани

3.3. Адсорбція поверхнево-активних речовин на межі рідина - газ

Зв'язок між поверхневим натягом, адсорбцією ПАВ і його концентрацією в розчині встановлює рівняння адсорбції Гіббса.

При невеликих концентраціях C адсорбату в бінарному розчині використовується рівняння:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (3.6)$$

де Γ – гіббсівська адсорбція, тобто надлишок речовини в поверхневому шарі площею 1 м^2 у порівнянні з її вмістом у такому ж об'ємі розчину.

За залежністю поверхневого натягу розчину від концентрації розчиненої речовини (ізотерма поверхневого натягу) можна визначити гіббсівську адсорбцію за рівнянням Гіббса і побудувати ізотерму адсорбції. Схема графічного розрахунку показана на рис. 3.1. В декількох точках кривої $\sigma = f(C)$ проводять дотичні та визначають тангенси кута нахилу по відношенню до осі абсцис, які відповідають значенням похідних $d\sigma/dc$ в даних точках. Знаючи ці похідні, за рівнянням (3.6) можна розрахувати величини Γ , що дозволяє побудувати ізотерму адсорбції $\Gamma = f(C)$.

Рівняння (3.6) показує, що одиниці вимірювання гіббсівської адсорбції не залежать від одиниць вимірювання концентрації в об'ємній фазі, а залежать від того, в яких одиницях виражена газова стала **R**. Оскільки остання віднесена до молу речовини, а σ до одиниці площі, то й гіббсівська адсорбція завжди виражається в молях на одиницю площі. Якщо σ виражена в Дж/м², то, щоб усі одиниці вимірювання привести у відповідність, необхідно прийняти

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Питання про застосовність тієї чи іншої форми рівняння Гіббса для розрахунку адсорбції іоногенних ПАР на поверхнях поділу розчин – повітря і розчин – вуглеводень до теперішнього часу не вирішено остаточно. У ряді робіт показано, що адсорбція поверхнево-активних електролітів на поверхні поділу розчин – повітря може бути достовірно визначена за допомогою рівняння Гіббса лише у випадку, коли в розчині є надлишок нейтрального електроліту. При відсутності нейтральної солі розрахунки адсорбції з розчинів іоногенних ПАР стають ненадійними. Це пов'язано з тим, що при адсорбції поверхнево-активного електроліту на поверхні розчинів виникає подвійний електричний шар (ПЕШ) іонів. Перехід довголанцюгових іонів з об'єму в поверхневий шар пов'язаний з подоланням сил електричного відштовхування з боку однойменно зарядженої обкладки з потенціал-визначаючих іонів. Це ускладнює загальну картину адсорбції.

Другим кардинальним рівнянням, що зв'язує адсорбцію з концентрацією ПАР, є рівняння Ленгмюра, виведене на основі молекулярно-кінетичних міркувань.

В теорії Ленгмюра передбачається, що на поверхні поділу може адсорбуватися тільки один шар молекул і тому граничне значення питомої адсорбції A_{∞} відповідає утворенню на поверхні твердого тіла насиченого моношару. Це допущення теорії Ленгмюра зазвичай переноситься і на межу поділу фаз розчин – повітря та передбачається, що при порівняно високих

концентраціях розчину на поверхні утворюється моношар із молекул ПАР, якому відповідає $\Gamma_{\infty} = A_{\infty}$.

Тоді, при значній адсорбції (наприклад, для ПАР) можна прирівняти A гіббсівській адсорбції Γ і записати рівняння Ленгмюра:

$$\Gamma = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \quad (3.7)$$

де A_{∞} – гранична адсорбція, або ємність адсорбційного моношару; K – константа рівноваги адсорбції.

Рівняння (3.6) вірно в широких концентраційних межах.

Третім найпоширенішим рівнянням є емпіричне рівняння Шишковського, що зв'язує поверхневий натяг розчину з об'ємною концентрацією ПАР:

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + KC), \quad (3.8)$$

Ленгмюр показав, що при суміщенні рівнянь Гіббса і Ленгмюра може бути отримано рівняння Шишковського, яке вірне в широких концентраційних межах для адсорбції ПАР.

Існує рівняння Фрумкіна, яке пов'язує σ і Γ :

$$\sigma = \sigma_0 + RT A_{\infty} \ln[1 - (\Gamma/A_{\infty})] \quad (3.9)$$

Цими рівняннями охоплені всі можливі варіанти, однак з їх допомогою можна тільки обробити експериментальні дані, тобто, маючи залежність σ від C , побудувати залежність Γ від C , але немає можливості, знаючи будову молекул ПАР, розрахувати поверхневі властивості. Пояснюється це тим, що рівняння (3.8) і (3.9) включають експериментальні коефіцієнти, а рівняння (3.6) має одразу три змінних – σ , Γ і C .

З рівняння Гіббса і будь-якого часткового рівняння можна отримати два інших часткових рівняння. Це було показано Ленгмюром і Фрумкіним. Всі рівняння пов'язані схемою:



При зростанні концентрації ПАР в розчині зростає величина адсорбції і збільшується ступінь заповнення поверхневого шару молекулами ПАР (адсорбційна насиченість поверхні). При цьому змінюється будова адсорбційного шару, характер розташування в ньому молекул (рис. 3.3).

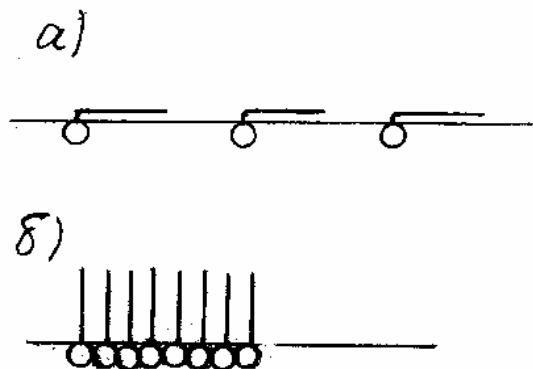


Рис. 3.3. Адсорбційний шар:
а – розріджений; б – насичений («частокіл Ленгмюра»)

При високих концентраціях ПАР поверхня повністю заповнюється, радикали молекул ПАР витискаються в газову фазу, утворюючи *частокіл Ленгмюра*. (рис. 3.3.б). У рамках гіпотези про молекулярний характер адсорбції це – найщільніша упаковка молекул ПАР на поверхні.

В теорії Ленгмюра передбачається, що на поверхні поділу може адсорбуватися тільки один шар молекул і тому граничне значення питомої адсорбції A_{∞} відповідає утворенню на поверхні твердого тіла насиченого моношару. Це допущення теорії Ленгмюра зазвичай переноситься і на межу поділу розчин – повітря і передбачається, що при порівняно високих концентраціях розчину на його поверхні утворюється насичений моношар з молекул ПАР, якому відповідає $\Gamma = A_{\infty}$.

За величиною $\Gamma_{\infty} \approx A_{\infty}$ можна розрахувати розміри молекул ПАР: площу поперечного перерізу полярної групи:

$$S_0 = 1/(A_{\infty} N_A) \quad (3.10)$$

і товщину молекули:

$$\delta = A_{\infty} M / \rho \quad (3.11)$$

де N_A – стала Авогадро, M і ρ – молекулярна маса і густина ПАР.

3.4. Робота адсорбції

Значення роботи адсорбції можна виразити через константу адсорбційної рівноваги

$$W = \Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln K \quad (3.12)$$

де W – робота адсорбції; ΔG^0 – стандартна енергія Гіббса; K – константа адсорбційної рівноваги.

Зміна адсорбційного потенціалу ($\varepsilon = \Delta G^0$) при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу ПАР на одну метиленову групу дорівнюватиме:

$$\Delta \varepsilon = -(\Delta G_{n+1}^0 - \Delta G_n^0) = RT \ln \frac{K_{r(n+1)}}{g_n}, \quad (3.13)$$

де n – число метиленових груп у вуглеводневому радикалі.

Згідно з теорією Ленгмюра залежність поверхневої активності від числа метиленових груп у вуглеводневому радикалі ПАР описується рівнянням:

$$\ln g = a + \frac{\varepsilon}{RT} = a + \frac{\Delta \varepsilon n}{RT}, \quad (3.14)$$

або

$$\ln g = a + \frac{N_A \varphi n}{RT},$$

де a – стала для даного гомологічного ряду ПАР; $\varphi = \frac{\Delta \varepsilon}{N_A}$ – внесок однієї метиленової групи в ізотермічну роботу адсорбції ПАР.

З рівняння (3.14) виходить, що для водних розчинів ($\varepsilon > 0$) із зростанням довжини вуглеводневого радикалу молекул ПАР робота адсорбції збільшується, і відповідно збільшується їх поверхнева активність. Об'єднання рівняння (3.5) та (3.8) приводить до:

$$\ln \varepsilon = \ln \Delta \sigma - a - \frac{N_A \varphi}{RT} n \quad (3.15)$$

При однаковій дисперсії поверхневого натягу ($\Delta \sigma = \text{const}$) для розчинів ПАР-гомологів рівняння (3.9) має вигляд:

$$\ln C_{\Delta \sigma} = a' - \frac{N_A \varphi}{RT} n, \quad (3.16)$$

де $a' = \ln \Delta \sigma - a = \text{const}$.

З рівняння (3.10) видно, що чим більше n , тим менше $C_{\Delta \sigma}$, тобто чим більше метиленових груп у вуглеводневому радикалі ПАР, тим менше концентрація ПАР, необхідна для зниження поверхневого натягу на одну і ту ж величину ($\Delta \sigma$).

3.5. Рівняння стану поверхневого шару

При невеликих концентраціях ПАР у розчині і поверхневому шарі виконується закон Генрі, а залежність поверхневого натягу від концентрації виглядає так:

$$\sigma = \sigma_0 - K_r RTC \quad (3.17)$$

В області дії рівняння Генрі поверхневий натяг лінійно зменшується з підвищенням концентрації ПАР.

Якщо позначити $\pi = \sigma_0 - \sigma$ і врахувати рівняння Генрі:

$$\pi = ART \quad (3.18)$$

Так як величина A є число молів адсорбованої речовини, що приходить на одиницю поверхні, а зворотна величина $s_M = 1/A$ є поверхня, на якій розподілений 1 моль адсорбованої величини, то:

$$\pi s_M = RT \quad (3.19)$$

де π – тиск двомірного газу або двомірний тиск.

Це рівняння стану поверхневого шару розведених розчинів, або стану ідеального двомірного газу. Воно нагадує рівняння Менделєєва-Клапейрона для 1 моля ідеального газу ($pV = RT$). Замість об'єму газу тут фігурує площа, і тому величина π аналогічно з тиском p називається *двомірним тиском*.

Двомірний тиск можна виміряти в спеціальній “кюветі ПЛАВМ” (за іменами вчених, що досліджували цю проблему: Покельса-Ленгмюра-Адама-Ввільдсона-Мак-Бена).

Поверхневий шар, що описується рівнянням (3.13), називається *двомірним газом*, в якому адсорбовані молекули рухаються вільно в усіх напрямках, незалежно від рідини під плівкою.

При високих концентраціях ПАР у розчині для описання розподілу речовини між об'ємом і міжфазним шаром необхідно користуватися рівнянням Ленгмюра, а зміна поверхневого натягу описується рівнянням Шишковського:

$$\frac{RT}{\sigma_0 - \sigma} = \frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A_\infty \ln(1 + KC)} \quad (3.20)$$

Після розкладання в ряд логарифмічного виразу:

$$\frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A_\infty KC} \quad (3.21)$$

або, враховуючи рівняння Ленгмюра в лінійному вигляді:

$$\frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A_\infty} \quad (3.22)$$

Так як $1/A_{\infty} = \beta$ – площа, безпосередньо займана 1 моль речовини, то рівняння записують:

$$\pi(S_M - \beta) = RT \quad (3.23)$$

Це рівняння називають *рівнянням стану двомірного газу*, що враховує кінцеві розміри молекул адсорбованої речовини і передбачається відсутність їх взаємодії на поверхні. Воно аналогічно рівнянню Ван-дер-Ваальса з однієї постійної b для тримірного газу:

$$p(V - b) = RT \quad (3.24)$$

За аналогією з рівнянням стану Ван-дер-Ваальса з двома константами a і b , в якому враховується об'єм, що займають молекули газу, а також збільшення тиску за рахунок міжмолекулярних взаємодій:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT \quad (3.25)$$

Фрумкін і Фольмер запропонували рівняння для двомірного стану речовини при помітному заповненні поверхневого шару, що враховує взаємодію молекул на поверхні:

$$(\pi + a/S_M^2)(S_M - \beta) = RT, \quad (3.26)$$

де a – константа, що враховує взаємодію молекул на поверхні.

Рівняння інколи називають рівнянням Хіла-де Бура.

3.6. Будова і властивості поверхневих шарів

Дослідження Релея і Поккельс наприкінці XIX століття показали, що коли нерозчинну ПАР нанести на поверхню води, вона розтікається по ній і утворює поверхневий шар товщиною в одну молекулу. Такий шар називається *моношаром*.

Мономолекулярний шар може формуватися як внаслідок адсорбції молекул ПАР з розчину, так і при нанесенні розчину ПАР безпосередньо на поверхню підкладки з подальшим його розтіканням. Якщо наноситься речовина, нерозчинна в рідині (наприклад, поверхня води), то моношар, що утворюється, незалежно від міри його заповненості, називають *поверхневою плівкою*.

Поверхнева плівка - це такий поверхневий шар, окремі компоненти якого (або хоча б один компонент) відсутні в об'ємних фазах.

Рідина під плівкою називається *підлягаючою рідиною*.

Мономолекулярні шари, утворені нерозчинною в рідкій фазі речовиною, називаються *шарами Ленгмюра*, а аналогічні шари, які утворюються розчинними речовинами при їх адсорбції із розчину на поверхню – *шарами Гіббса*.

Можливість самодовільного утворення плівки на поверхні тіл визначається співвідношенням між роботою адгезії плівки до поверхні підкладки і роботою когезії речовини плівки, або коефіцієнтом розтікання Харкінсона. Плівка утворюється тоді, коли $f = W_a - W_c > 0$. Розтікаються дифільні речовини. Стан плівки залежить від природи взаємодіючих фаз, концентрації речовини, що розтікається.

Рівняння, виведені для моношарів розчинних у воді ПАР, справедливі і для плівок нерозчинних у воді речовин, що наносяться безпосередньо на поверхню води.

Поверхневі плівки утворюють речовини ліпідного походження, стерини, білки, ліпіди, синтетичні полімери (полівінілацетат та ін.).

Ленгмюр і Адам для дослідження поверхневих моношарів сконструювали терези, які використовують дотепер в різних варіантах. Пристрій має рухоми планку, яка дає можливість зменшувати площу, що займає плівка, і виміряти тиск, що діє на планку. Таким чином отримують *криві стиснення* (залежність поверхневого тиску π плівки від площі поверхні ω , яка приходить на 1 моль (або 1 молекулу) речовини плівки).

За результатами експерименту будується ізотерма поверхневого тиску, яка дозволяє визначити розміри молекул ПАР:

1) $S_i = \frac{1}{A}$ – площа, яку займає один моль ПАР при даному ступеню заповнення поверхні;

2) $S_0 = \frac{1}{A_\infty}$ – площа, яку займає один моль ПАР при граничному заповненні поверхні;

3) $s_i = \frac{1}{A_\infty}$ – площа, яку займає одна молекула ПАР при даному ступеню заповнення поверхні;

4) $s_0 = \frac{1}{A_\infty} \cdot \frac{1}{N_A}$ – площа, яку займає одна молекула ПАР при граничному ступеню заповнення поверхні.

При утворенні моношару ПАР на межі поділу вода – повітря змінюється поверхневий натяг, поверхнева в'язкість, потенціал поверхні, оптичні властивості поверхневого шару.

3.7. Міцелоутворення як процес самоорганізації поверхнево-активних речовин

Утворення міцел у розчинах колоїдних ПАР, як і адсорбція молекул ПАР в поверхневому шарі, протікає самодовільно. При концентрації ПАР нижче ККМ енергія Гіббса системи зменшується за рахунок адсорбції ПАР на межі розчин – повітря. При цьому вуглеводневий радикал молекул ПАР

виштовхується з води у газову фазу. Так відбувається аж до досягнення граничної ємкості адсорбційного шару. При подальшому збільшенні концентрації ПАР у розчині, зниження енергії системи Гіббса може відбуватися тільки за рахунок структурних змін в об'ємі розчину, тобто шляхом утворення міцел.

Довжина вуглеводневого радикалу має вирішальний вплив на міцелоутворення ПАР у водних середовищах. Чим довше вуглеводневий радикал, тим більше вираш в енергії в результаті когезії вуглеводневих радикалів, отже, менш необхідна концентрація ПАР у розчині для утворення міцел. ККМ залежить також від сил електростатичного відштовхування між іонізованими гідрофільними групами, оскільки зближення цих груп у процесі міцелоутворення потребує певної витрати енергії на подолання сил кулонівського відштовхування.

Для міцелярного розчину ПАР можна записати:

$$\ln KKM = \frac{\overline{\mu^0} + \mu^0}{RT} + \beta \ln\left(\frac{q^2}{2\varepsilon_0 RT}\right) - \beta C_{0i}, \quad (3.27)$$

де μ^0 і $\overline{\mu^0}$ – хімічний потенціал ПАР відповідно в об'ємній фазі та міцелі при стандартних умовах; β – поправний коефіцієнт; q – поверхнева густина заряду міцели; C_{0i} – концентрація протиіонів в об'ємі розчину; ε_0 – електрична стала; ε – діелектрична проникність.

Отже, залежність ККМ від концентрації електроліту для даного ПАР можна виразити рівнянням:

$$\ln KKM = -\beta \ln C_{0i} = K, \quad (3.28)$$

де K – стала для міцелярного розчину даного ПАР.

У відсутності електроліту $C_{0i} = KKM$ і

$$\ln KKM = -\frac{\varepsilon'}{RT} \left(\frac{1}{1+\beta}\right) + K', \quad (3.29)$$

де $\varepsilon' = \mu^0 - \overline{\mu^0}$ – робота міцелоутворення, яка дорівнює роботі переносу 1 моль вуглеводневих радикалів молекул ПАР з міцели в об'єм розчину; K' – стала.

Щоб розрахувати роботу міцелоутворення, необхідно знати поправний коефіцієнт β . Для цього досліджують вплив протиіонів на ККМ.

З урахуванням залежності ε' від довжини вуглеводневого радикалу з рівняння (3.29):

$$\ln KKM = -\frac{\varphi' n N_A}{RT} \left(\frac{1}{1+\beta} \right) + K', \quad (3.30)$$

де φ' – внесок однієї CH_2 -групи в роботу міцелоутворення ПАР.

Таким чином, для гомологічного ряду ПАР можна записати:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \frac{KKM_n}{KKM_{n+1}}. \quad (3.31)$$

Це співвідношення вказує на те, що значення робіт адсорбції та міцелоутворення близькі між собою. Це пояснюється тим, що обидва процеси (адсорбція та міцелоутворення) зв'язані з переходом вуглеводневих радикалів молекул ПАР із розчину в близьку за полярністю фазу.

Істинна розчинність ПАР зумовлена, головним чином, збільшенням ентропії при розчиненні та, меншою мірою, ентальпійною складовою (взаємодією з молекулами води). Незначна розчинність ПАР проявляється у позитивній поверхневій активності, а з зростом концентрації – в асоціації молекул ПАР відбувається міцелоутворення.

Ізотерми поверхневого натягу колоїдних ПАР відрізняються від ізотерм істиннорозчинних ПАР різким зниженням σ із зростанням концентрації та наявністю зламу на ізотермі в області малих концентрацій, що відповідає істинній розчинності, вище яких поверхневий натяг залишається постійним. Концентрація у точці зламу відповідає ККМ, вище якої у розчині самовільно протікають процеси утворення міцел та істинний розчин переходить в ультрамікрогетерогенну систему (золь).

Значення ККМ відповідають істинній розчинності ПАР. При більшій концентрації ПАР у розчині утворюються міцели (колоїдна система).

Міцела – агрегат дифільних молекул, ліофільні групи яких звернені до відповідного розчинника, а ліофобні з'єднуються одна з одною, утворюючи ядро міцели.

Термін «міцела» (від лат. міса – крихта) був запроваджений німецьким ботаніком К. Негелі в 1858 р. при описі набухання целюлози у воді. Однак зміст, який вкладав К. Негелі в цей термін, істотно відрізнявся від сучасного. У звичному значенні поняття «міцела» вжив англійський вчений Дж. Мак-Бен.

Число молекул, що складають міцелу, називають числом агрегації, а спільну суму молекулярних мас молекул міцели, або добуток маси міцели на число Авогадро, – міцелярною масою. Зворотність ліофільних міцелярних систем полягає в тому, що при розбавленні розчинів міцели розпадаються на молекули або іони.

Певне орієнтування дифільних молекул ПАР у міцелі забезпечує мінімальний міжфазний натяг на межі міцела – середовище. Відповідно порівняно невелика поверхнева енергія може бути скомпенсована ентропійною складовою системи.

Здатність ПАР до міцелоутворення виникає при співвідношенні (збалансованості) гідрофільних властивостей молекул, обумовлених природою і кількістю полярних груп, і гідрофобних (олео- або ліпофільних) властивостей, зв'язаних з існуванням вуглеводневого радикалу. Оптимальний баланс цих властивостей (гідрофільно-ліпофільний баланс, ГЛБ) характерний для ПАР, в молекулах яких гідрофільні, найчастіше іонізовані, полярні групи зв'язані зі значним вуглеводневим радикалом. Порушення балансу гідрофільно-олеофільних властивостей робить міцелоутворення неможливим.

Термін «гідрофільно-ліпофільний баланс» (ГЛБ) вперше запропонував В. Клейтон і відносився до співвідношення гідрофільної і ліпофільної частин молекули ПАР. Число гідрофільно-ліпофільного балансу пізніше ввів У. Гріффін для напівкількісного опису ефективності ПАР по відношенню до емульсій вода – масло. Існує безліч опублікованих даних по ГЛБ ПАР. Величина ГЛБ молекул ПАВ є суттєвою характеристикою їх структури. Недоліком числа ГЛБ є умовність його одиниць.

Щодо виду і форми міцел до нашого часу не існує єдиної точки зору. Загальноприйнятими є уявлення, відповідно яких в розчинах ПАР поблизу ККМ виникають міцели сферичної форми, описані Г. Гартлі, а при концентраціях значно вище ККМ (в десятки і сотні разів) в розчині існують більш складні циліндричні і пластинчасті міцели, передбачені Дж. Мак-Беном.

Встановлено, що міцелоутворенню передує асоціація молекул ПАР в димери, тримери і т. д. Але наявність різких зламів в області ККМ на кривих фізико-хімічні властивості – концентрація слугує достатньою підставою приймати до уваги лише два стани ПАР у розчині при концентрації вище ККМ, а саме: мономірне та міцелярне з визначеним числом агрегації, між якими існує термодинамічна рівновага. Зі зростанням концентрації ПАР у розчині концентрація мономера залишається практично сталою, а кількість міцелярної фази зростає. Ця закономірність підтверджує справедливність розгляду *міцелоутворення як утворення нової фази*. Одночасно з'являється можливість описати *міцелоутворення як хімічну реакцію асоціації*.

Таким чином, для опису міцелоутворення запропоновано дві приблизно рівноцінні моделі. Перша заснована на уявленні про міцели як про «псевдофазу»; друга, «квазіхімічна», трактує міцелоутворення як виникнення великої комплексної частинки:

$$N_{a2p} \text{ ПАР} \leftrightarrow [\text{ПАР}]_{N_{a2p}} . \quad (3.32)$$

Застосування закону дії мас дозволяє зв'язати число міцел в одиниці об'єму N , з константою рівноваги міцелоутворення $K_{миц}$ і рівноважною концентрацією мономерів ПАР в розчині $\chi_{ПАР}$.

$$\frac{N}{N_A} = K_{миц} \cdot (\chi_{ПАР})^{N_{a2p}}, \quad (3.33)$$

де N_A – число Авогадро.

Оскільки значення N_{a2p} завелике, то в ході міцелоутворення невелике збільшення $\chi_{ПАР}$ призводить до різкого збільшення N , що якісно пояснює вузькість інтервалу концентрацій.

3.8. Термодинаміка міцелоутворення

По залежності ККМ від температури можна розрахувати термодинамічні властивості процесу міцелоутворення.

Якщо прийняти псевдофазну модель міцелоутворення і використати замість активності концентрацію, зміну стандартної енергії Гіббса міцелоутворення іоногенної ПАР можна визначити за рівнянням:

$$\Delta G^\circ = 2RT \ln KKM . \quad (3.34)$$

Ентальпію міцелоутворення можна отримати за температурною залежністю ККМ у відповідності з рівнянням Вант-Гоффа, припускаючи незалежність розміру міцел від температури:

$$\frac{d \ln KKM}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} . \quad (3.35)$$

Після інтегрування, яке припускає сталість ΔH^0 на порівняно вузькому інтервалі температур:

$$\ln KKM = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + const . \quad (3.36)$$

Ентропія процесу визначається за рівнянням:

$$\Delta S^\circ = \frac{(\Delta H^\circ - \Delta G)}{T} . \quad (3.37)$$

Можливий і інший варіант розрахунку ΔS^0 . Знаючи ΔG^0 при різних температурах, можна знайти ΔS^0 за рівнянням:

$$\Delta S^0 = -\frac{d\Delta G}{dT} . \quad (3.38)$$

Термодинамічне розглядання процесу міцелоутворення дозволяє зробити висновок про те, що зі збільшенням спорідненості молекул ПАР до розчинника (їх ліофільності) стійкість міцел знижується та відповідно збільшується ККМ – молекулам ПАР складніше збиратися в міцелу.

На процес міцелоутворення у водних розчинах суттєво впливає структура води, яка сприяє виштовхуванню вуглеводневих радикалів з розчину; одночасно частково руйнується структура води. Завдяки дифільній будові молекул ПАР вуглеводневі радикали, взаємодіючи між собою у міцелах, екрануються полярними групами. Через це відбувається самодовільне міцелоутворення з мінімальним поверхневим натягом на межі розділу міцела – вода, що супроводжується зменшенням енергії Гіббса системи. Ефектом екранування пояснюється зменшення ентальпії в процесі міцелоутворення. Взаємодія окремих частин молекули ПАР в молекулярному розчині з розчинником характеризується різною зміною ентальпії: ліофільна частина взаємодіє з виділенням, а ліофобна – з поглинанням теплоти. Саме тому ентальпія розчинення ПАР має невеликі позитивні чи негативні значення (частіш за все для водних розчинів вона позитивна). У міцелярному розчині екранування ліофобних груп призводить до зменшення поглинання теплоти, тобто до зниження ентальпії системи по відношенню до ентальпії утворення істинного розчину.

Якщо ж процес міцелоутворення розглядати як самодовільне диспергування, тобто утворення міцелярного розчину з макрофази компонентів, то, очевидно, такий процес буде забезпечуватися ентропійною складовою як процес, призводячи систему в той самий рівноважний стан, але з іншого боку.

При утворенні міцел ПАР у розчині можливе їх утворення також на міжфазній поверхні. Міцели утворюються на поверхні, якщо робота адсорбції менша, ніж робота асоціації молекул ПАР (енергія їх агрегації). Інакше вони руйнуються в результаті роботи адсорбції.

3.9. Явища солюбілізації та міцелярного каталізу

Міцелярні системи володіють декількома унікальними властивостями. Одно з них – **солюбілізація** (колоїдне розчинення). **Солюбілізація** –

самодовільне розчинення всередині міцели ПАР речовин (твердих, рідких і газоподібних), мало розчинних у рідкому дисперсійному середовищі, з утворенням термодинамічно стабільного ізотропного розчину. Солюбілізація відбувається в тому випадку, коли в розчині є міцели. Колоїдна ПАР у цьому випадку називається **солюбілізатором**, а колоїдно-розчинена речовина – **солюбілізатом**.

Солюбілізація відіграє дуже важливу роль у багатьох технологічних і біологічних процесах.

Міцели колоїдних ПАР, а також краплі мікроемульсій можуть впливати на перебіг різних хімічних реакцій. Однією з областей застосування колоїдних ПАР є так званий **міцелярний каталіз**. Це явище зумовлене зміною концентрацій субстрату і реагентів внаслідок зв'язування їх міцелами (концентрування), а також впливом міцел на константи швидкості та рівноваги внаслідок зміни мікрооточення реагентів порівняно з водною фазою. Звичайно реакції перебігають на поверхні міцел. Найбільш важливим для промисловості виявом міцелярного каталізу є емульсійна полімеризація.

Таким чином, міцелярні системи представляють собою один з найважливіших класів дисперсних систем.

Максимально можлива концентрація, коли ПАР, що перебуває в розчині в молекулярній (іонній) формі, для більшості колоїдних ПАР лежить в межах 10^{-5} – 10^{-3} моль/дм³.

3.10. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

Визначення товщини і площі, що займає молекула поверхнево-активної речовини на поверхні поділу фаз рідина - газ

Мета: Сформувати вміння та навички дослідження адсорбції розчиненої речовини на поверхні поділу водний розчин ПАР – повітря. Побудувати ізотерми поверхневого натягу й адсорбції, розрахувати граничну адсорбцію Γ_{∞} , площу, що займає молекула ПАР у насиченому адсорбційному моношарі, і товщину моношару

Основні поняття: Адсорбція, поверхнево-активні речовини, ізотерма адсорбції, гранична адсорбція

Обладнання: Прилад для визначення поверхневого натягу за методом максимального тиску в бульбашці повітря або найбільшого тиску утворення бульбашки (метод П. О. Ребіндера), термостат, хімічний посуд

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з методом проведення експерименту з адсорбції.

2. Ознайомитися з рівняннями, що використовують для розрахунку адсорбції ПАР – рівняння Гіббса та Ленгмюра.
3. Ознайомитися з методами побудови графіку залежності $\sigma = f(c)$ – метод дотичних та метод відрізків.
4. Обґрунтувати можливість розрахунку товщини і площі, яку займає молекула ПАР на поверхні поділу фаз рідина – газ за величиною її граничної адсорбції.

Порядок виконання роботи

З вихідного розчину ПАР (0,2 М водний розчин ізоамілового спирту або ін.) у мірних колбах місткістю 25 мл готують методом розведення п'ять водних розчинів ПАР різних концентрацій (за вказівкою викладача). У посудину наливають дистильовану воду і герметично закривають її пробкою з капіляром так, щоб кінець капіляра тільки торкався поверхні дистильованої води. Потім відкривають кран аспіратора і регулюють швидкість витікання так, щоб максимальна різниця рівнів рідини в манометрі встановлювалася протягом 10 с. Максимальну різницю рівнів у манометрі (h) вимірюють у момент відриву бульбашки повітря від капіляра для стандартної рідини (H_2O), а потім для кожного водного розчину ПАР (у порядку збільшення їх концентрації). Перед заповненням посудину та капіляр акуратно промивають досліджуванним розчином. Відлік значень h повторюють не менше п'яти разів і розраховують середні значення. Отримані дані записують у таблицю.

Для визначення поверхневого натягу використовують відносний метод. Для цього знаходять константу комірки **k** , яку розраховують за значенням максимального тиску $\Delta p_{ст}$ та поверхневого натягу $\sigma_{ст}$ для стандартних рідин:

$$k = \frac{\sigma_{ст}}{\Delta p_{ст}} \quad (3.39)$$

Визначивши константу **k** , і вимірявши тиск $\Delta p_{ст}$ для досліджуваної рідини, розраховують значення:

$$\sigma_{р/г} = k \Delta p_{max} \quad (3.40)$$

Порядок обробки результатів дослідів

1. Для кожного розчину за рівнянням (3.40) розраховують поверхневий натяг на межі поділу водний розчин ПАР – повітря. Значення поверхневого натягу води при даній температурі знаходять з довідкової літератури.

2. Значення похідної $d\sigma/dc$, які необхідні для розрахунку адсорбції за рівнянням (3.6), обчислюють за ізотермою поверхневого натягу $\sigma = f(c)$ методом дотичних або методом відрізків.

Метод дотичних. До кривої $\sigma = f(c)$ (рис. 3.4) проводять дотичні та визначають тангенси кута нахилу по відношенню до осі абсцис, які відповідають значенням похідних $d\sigma/dc$ в даних точках. Знаючи ці похідні, за рівнянням (3.6) можна розрахувати величини Γ , що дозволяє побудувати ізотерму адсорбції $\Gamma = f(C)$.

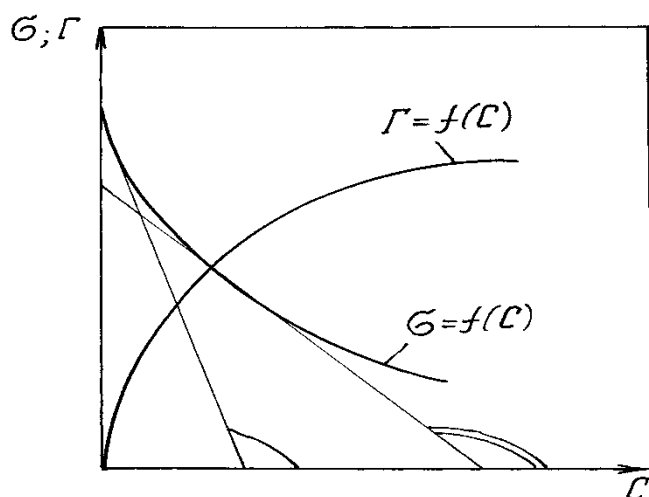


Рис. 3.4. Схема розрахунку ізотерми адсорбції $\Gamma = f(C)$ з відомої залежності $\sigma = f(c)$

3. Одержану ізотерму адсорбції описують рівнянням Ленгмюра (3.7) і для графічного визначення A_∞ і K використовують лінійну форму рівняння (3.7):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{A_\infty K C} + \frac{1}{A_\infty} \quad (3.41)$$

Тоді пряма в координатах $1/\Gamma - 1/C$, що відсікає на осі ординат відрізок, дає можливість визначити A_∞ , а по тангенсу кута нахилу – K .

Якщо підставити рівняння Ленгмюра у формі:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{A_\infty K} + \frac{C}{A_\infty}, \quad (3.42)$$

то пряму будують в координатах $C/\Gamma - C$, котангенс кута нахилу дає A_∞ , а відрізок на вісі ординат – K .

Цей метод дозволяє визначити A_∞ при низьких концентраціях ПАР. При коректних розрахунках значення A_∞ , визначені усіма методиками, повинні співпадати.

4. За значенням A_{∞} розраховують посадочну площу молекули (площу, що припадає на одну молекулу в адсорбційному моношарі) за формулою (3.10) та за формулою (3.11) товщину адсорбційного моношару δ . Значення M і ρ для відповідної ПАР знаходять із довідкової літератури.
5. За результатами експерименту заповнюють таблицю:

Таблиця 3.1

C , моль/м ³	σ , Дж/м ²	Γ , моль/м ²	A_{∞} , моль/м ²	K

6. Обґрунтовують можливість використання отриманих результатів для описання адсорбції розчиненої ПАР на межі поділу фаз рідина – газ.

3.11. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

Дослідження впливу будови молекули поверхнево-активної речовини на її поверхневу активність

Мета: Сформувати вміння та навички дослідження поверхневої активності ПАР; з'ясувати можливість застосування рівняння Шишковського для опису ізотерми адсорбції ПАР; розрахувати стандартну вільну енергію адсорбції ($\Delta G^{\circ}_{\text{адс}}$) ПАР на межі поділу розчин – повітря та її інкремента $\Delta G^{\circ}_{\text{CH}_2}$.

Основні поняття: Адсорбція, поверхнево-активні речовини, поверхнева активність, стандартна вільна енергія адсорбції

Обладнання: Прилад для визначення поверхневого натягу за методом максимального тиску в бульбашці повітря або найбільшого тиску утворення бульбашки (метод П. О. Ребіндера), термостат, хімічний посуд.

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з методом проведення експерименту з адсорбції ПАР на межі поділу фаз рідина – повітря.
2. Ознайомитися з методами побудови графіку залежності $\sigma = f(c)$ і визначення поверхневої активності.
3. Ознайомитися з рівняннями, що використовують для розрахунку адсорбції ПАР – рівняння Гіббса і Шишковського.
4. Обґрунтувати можливість використання рівняння Бетса та Петіки, Ленгмюра для розрахунку стандартної вільної енергії адсорбції ($\Delta G^{\circ}_{\text{адс}}$) ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря.

Порядок виконання роботи

Для двох ПАР, що належать до одного гомологічного ряду, готують дві серії по 10 розчинів різної концентрації. Об'єм кожного розчину – 30 дм³. Приготування розчинів здійснюється шляхом розбавлення водою вихідного розчину ПАР відомої концентрації (розчин № 10) у відповідності з табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Співвідношення об'ємів розчину ПАР і води для виготовлення досліджуємих розчинів ПАР

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
об'єм розчину ПАР, дм ³	1	2	3	4	5	7	10	15	20	30
об'єм H ₂ O, дм ³	29	28	27	26	25	23	20	15	10	0

Поверхневий натяг вимірюють методом максимального тиску в бульбашці за допомогою приладу П. О. Ребіндера (див. лабораторну роботу № 6). Для визначення поверхневого натягу використовують відносний метод. Для цього знаходять константу комірки **k**, яку розраховують за значенням максимального тиску $\Delta p_{\text{ст}}$ та поверхневого натягу $\sigma_{\text{ст}}$ для стандартних рідин (3.39) і для досліджуваної рідини, розраховують значення $\sigma_{\text{р/г}}$ за формулою (3.40).

Порядок обробки результатів дослідів

1. Для кожного розчину (3.40) розраховують поверхневий натяг на межі поділу водний розчин ПАР – повітря. Значення поверхневого натягу води при даній температурі знаходять з довідкової літератури.
2. Значення похідної $d\sigma/dc$, які необхідні для розрахунку адсорбції за рівнянням (3.6), обчислюють за ізотермою поверхневого натягу $\sigma = f(c)$ методом дотичних або методом відрізків (див. лабораторну роботу № 6).
3. Поверхневу активність визначають графічно як тангенс (негативний) кута нахилу дотичної, що проведена до кривої $\sigma = f(c)$ в точці перетину її з віссю ординат (рис. 3.4, $g = -tg\alpha_0$). Перевіряють застосовність правила Траубе (3.3).
4. За одержаними експериментальними даними поверхневого натягу для розчинів ПАР з різною концентрацією будують ізотерму поверхневого натягу в координатах $\sigma = f(\ln C)$. В області високих концентрацій обирають лінійну ділянку ізотерми (зазвичай – це 4–5 точок, що відповідають найбільш концентрованим розчинам). Ця ділянка добре описується лінійним рівнянням $\sigma = C_1 - b \ln c$, де C_1 і b – числові

коефіцієнти. Константи рівняння Шишковського b і A розраховують за рівняннями (3.43) і (3.44).

Відомо, що рівняння Шишковського (3.8) для області великих концентрацій записується у вигляді:

$$\sigma = \sigma_0 - b \ln(Ac) = \sigma_0 - b \ln A - b \ln c = C_1 - b \ln c, \quad (3.43)$$

де $C_1 = \sigma_0 - b \ln A$, A і b – константи рівняння Шишковського.

Значення A визначається за формулою:

$$A = \exp\left(\frac{\sigma_0 - C_1}{b}\right) \quad (3.44)$$

5. На підставі значень b і A за рівнянням $G = A \cdot b$ розраховують значення поверхневої активності g для обох ПАР на межі поділу розчин – повітря.
6. За рівняннями Бетса та Петіки, Ленгмюра розраховують стандартну вільну енергію адсорбції ($\Delta G^\circ_{\text{адс}}$) ПАР на межі поділу розчин – повітря та її інкремента $\Delta G^\circ_{\text{CH}_2}$ за формулами (3.45) – (3.48).

Інкремент стандартної вільної енергії адсорбції у розрахунку на CH_2 -групу ($\Delta G^\circ_{\text{CH}_2}$) для гомологічного ряду ПАР визначається із співвідношення:

$$\Delta G^\circ_{\text{адс}} = \Delta G^\circ_{n+1} - \Delta G^\circ_n, \quad (3.45)$$

$$\frac{\Delta G^\circ_n}{n} = \frac{\Delta G^\circ_{n+1}}{n+1}, \quad (3.46)$$

де n – число CH_2 – груп в вуглеводневому радикалі молекули ПАР.

Якщо різниця в кількості CH_2 -груп для двох досліджуваних ПАР більше за 1 і дорівнює m , то значення інкремента оцінюють із співвідношення:

$$\Delta G^\circ_{\text{CH}_2} = \frac{\Delta G^\circ_{n+m} - \Delta G^\circ_n}{m}, \quad (3.47)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CH}_2} = \frac{\Delta G^\circ_{n+m} - \Delta G^\circ_n}{m} \quad (3.48)$$

7. За результатами експерименту заповнюють табл. 3.3:

Таблиця 3.3

ПАР	Число CH_2 груп n	A , л/моль A_n	G (г), (мДж/м ²)·(л/моль) G_n	ΔG° , кДж/моль ΔG°_n	$\Delta G^\circ_{\text{CH}_2}$, кДж/моль $\Delta G^\circ_n/n$
	$n+m$	A_{n+m}	G_{n+m}	ΔG°_{n+m}	$\Delta G^\circ_{n+m}/(n+m)$ або $(\Delta G^\circ_{n+m} - \Delta G^\circ_n)/m$

8. Обґрунтовують можливість використання отриманих результатів для визначення поверхневої активності ПАР, описання адсорбції розчиненої ПАР на межі поділу фаз рідина – повітря і розрахунку вільної енергії адсорбції однієї групи CH_2 .

3.12. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

Дослідження міцелоутворення у водних розчинах поверхнево-активних речовин. Визначення критичної концентрації міцелоутворення

Мета: Сформувати вміння та навички дослідження міцелоутворення ПАР; визначити критичну концентрацію міцелоутворення ПАР різними методами

Основні поняття: Міцелоутворення, поверхнево-активні речовини, критична концентрація міцелоутворення

Обладнання: Прилад для визначення поверхневого натягу за методом максимального тиску в бульбашці повітря або найбільшого тиску утворення бульбашки (метод П. О. Ребіндера), для визначення електричної провідності кондуктометр для вимірювання електропровідності водних розчинів, кондуктометрична комірка, хімічний посуд.

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з методом проведення експерименту з визначення поверхневого натягу розчину ПАР і електричної провідності.
2. Ознайомитися з методами побудови графіків залежності $\sigma = f(c)$, $\sigma = f(\ln c)$ і $\kappa = f(c)$.
3. Ознайомитися з рівняннями, що використовують для розрахунку поверхневої активності та роботи міцелоутворення ПАР.
4. Обґрунтувати можливість використання кондуктометричного методу і методу, заснованому на вимірюванні поверхневого натягу для визначення ККМ, розрахунку поверхневої активності та зміну стандартної енергії Гіббса міцелоутворення іоногенної ПАР.

В роботі для визначення ККМ використовується кондуктометричний метод і метод, заснований на вимірюванні поверхневого натягу.

Кондуктометричне визначення ККМ засновано на вимірюванні концентраційної залежності електричної провідності розчинів іоногенних ПАР. В області концентрацій до ККМ залежність питомої електропровідності від концентрації ПАР відповідає аналогічним залежностям для розчинів середніх за силою електролітів. При концентрації, що відповідає ККМ, на графіку залежності спостерігається злам, обумовлений утворенням сферичних іонних міцел.

При збільшенні концентрації ПАР більше ККМ₁ питома електропровідність повільно збільшується. По зміні питомої електропровідності також можна визначити ККМ₁ і ККМ₂ (рис. 3.5).

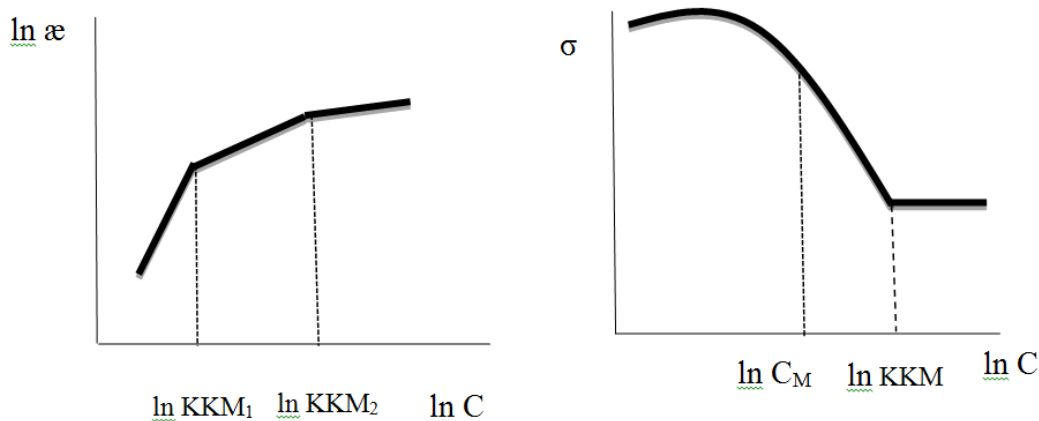


Рис. 3.5. Залежність питомої електропровідності розчину іоногенної ПАР від її концентрації

Рис. 3.6. Визначення ККМ за зміною поверхневого натягу розчину ПАР

Поверхневий натяг водних розчинів ПАР зменшується з ростом концентрації аж до ККМ. Ізотерма $\sigma = f(\ln C_{ПАР})$ (рис. 3.6.) в області низьких концентрацій ПАР має криволінійну ділянку, в якій відповідно з рівнянням Гіббса, адсорбція Γ зростає. При певній концентрації C_m криволінійна ділянка ізотерми переходить у пряму з постійним значенням $\frac{d\Gamma}{d \ln C}$, тобто адсорбція досягає постійного максимального значення. У цій області на міжфазній межі формується насичений мономолекулярний адсорбційний шар. При подальшому збільшенні концентрації ПАР ($C_{ПАР} > KKM$) в об'ємі розчину утворюються міцели та поверхневий натяг практично не змінюється. ККМ визначається по зламу ізотерми при виході її на ділянку, паралельну осі $\ln C$.

Вимірювання поверхневого натягу дозволяє визначати ККМ як іоногенних так і неіоногенних ПАР.

Порядок виконання роботи

При визначенні ККМ ПАР кондуктометричним методом використовують кондуктометричну комірку з платиновими електродами. З вихідного розчину ПАР шляхом послідовного розбавлення вдвічі готують 10 розчинів та вимірюють питому електропровідність кожного розчину.

Одержані дані вносять у табл. 3.4.

Таблиця 3.4

СПАР, моль/дм ³	æ, См·м ⁻¹	ln æ

При визначенні ККМ ПАР за зміною поверхневого натягу використовують метод найбільшого тиску в бульбашці повітря (метод П. О. Ребіндера), як описано у лабораторній роботі № 1.

Порядок обробки результатів дослідів

1. Будують графіки залежності $\alpha = f(C_{\text{ПАР}})$ та знаходять ККМ досліджуваного ПАР.
2. Будують графік залежності $\sigma = f(\ln C)$ та за зломом кривої знаходять ККМ ПАР.
3. Визначають $\sigma_{\text{ККМ}}$, розраховують поверхневу активність і вільну енергію міцелоутворення Гіббса за формулами (3.49) і (3.34):

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}} \quad (3.49)$$

4. За результатами експерименту заповнюють табл. 3.5.

Таблиця 3.5

ПАР	$\ln \text{ККМ}$	ККМ	$\sigma_{\text{ККМ}}$	g	$\Delta G_{\text{міц}}^0$

5. Обґрунтовують можливість використання отриманих результатів для визначення поверхневої активності ПАР, описання міцелоутворення ПАР, визначення ККМ і розрахунку вільної енергії Гіббса міцелоутворення.

3.13. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

Визначення термодинамічних параметрів міцелоутворення поверхнево-активних речовин у водних розчинах

Мета: Сформувати вміння та навички дослідження залежності критичної концентрації міцелоутворення ПАР від температури; знаходження термодинамічних параметрів міцелоутворення у водних розчинах

Основні поняття: Міцелоутворення, поверхнево-активні речовини, критична концентрація міцелоутворення

Обладнання: Прилад для визначення поверхневого натягу за методом максимального тиску в бульбашці повітря або найбільшого тиску утворення бульбашки (метод П. О. Ребіндера), хімічний посуд, термостат.

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з методом проведення експерименту з визначення поверхневого натягу розчину ПАР і його залежності від температури.
2. Ознайомитися з методами побудови графіків залежності $\sigma = f(c)$ і $\sigma = f(\ln c)$.
3. Ознайомитися з рівняннями, що використовують для розрахунку термодинамічних параметрів міцелоутворення ПАР.
4. Обґрунтувати можливість використання методу, заснованому на вимірюванні поверхневого натягу для визначення ККМ, розрахунку термодинамічних параметрів міцелоутворення іоногенної ПАР.

Порядок виконання роботи

Для визначення ККМ використовують найбільш зручний метод максимального тиску в бульбашці повітря (метод П. О. Ребіндера), який найбільш придатний для вимірювання поверхневого натягу при високій температурі. Вимірюють поверхневий натяг розчинів ПАР різної концентрації (необхідно приготувати не менш ніж 8 розчинів) при трьох температурах. Поверхневий натяг вимірюють за методикою, що описана в лабораторній роботі № 1. ККМ ПАР визначають за методикою, описаною у лабораторній роботі № 9.

Порядок обробки результатів дослідів

1. Будують графік залежності $\sigma = f(\ln C)$ та за зломом кривої знаходять ККМ ПАР.
2. Стандартну вільну енергію Гіббса, ентальпію та ентропію міцелоутворення розраховують за рівняннями (3.34) – (3.38). Для визначення ентальпії міцелоутворення будують графік залежності

$$\ln KKM \text{ від } \frac{1}{T}, \text{ тангенс нахилу якого дорівнює } \frac{\Delta H}{R}.$$

3. Одержані дані вносять у табл. 3.6.

Таблиця 3.6

ПАР	ККМ, моль/дм ³	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль·град
T ₁ , К				
T ₂ , К				
T ₃ , К				

4. Обґрунтовують можливість використання отриманих результатів для характеристики міцелоутворення ПАР.

3.14. Контрольні питання

1. Що являють собою поверхнево-активні речовини? Які методи використовують для визначення поверхневого натягу рідин? Коротко охарактеризуйте їх.
2. Які рівняння встановлюють зв'язок між поверхневим натягом, адсорбцією ПАР і його концентрацією в розчині? За яких умов їх можна застосовувати?
3. Дайте визначення надлишкової адсорбції. Яке співвідношення між надлишковою адсорбцією та абсолютною адсорбцією? В яких випадках можна прийняти $A \approx \Gamma$?
4. Якими рівняннями охоплені всі можливі варіанти адсорбції ПАР? З їх допомогою можна тільки обробити експериментальні дані, тобто, маючи залежність σ від C , побудувати залежність Γ від C , але немає можливості, знаючи будову молекул ПАР, розрахувати поверхневі властивості. Як це пояснити?
5. Як можна розрахувати розміри молекул ПАР – площу поперечного перерізу полярної групи і товщину молекули?
6. Сформулюйте правило Дюкло-Траубе та поясніть його фізичний зміст. До якої будови поверхневих плівок дотримується це правило?
7. Наведіть визначення поверхневої активності. Хто її запропонував і в яких одиницях вона вимірюється?
8. Як можна уявити будову заповненого мономолекулярного шару на поверхні поділу фаз?
9. Як можна розрахувати інкремент стандартної вільної енергії адсорбції у розрахунку на CH_2 - групу для гомологічного ряду ПАР?
10. Які рівняння можна застосовувати для розрахунку стандартної вільної енергії $\Delta G_{\text{адс}}$?
11. Які фактори впливають на агрегатний стан адсорбційних шарів молекул ПАР?
12. Які рівняння стану використовують для газоподібних адсорбційних плівок? Як в них враховуються власні розміри молекул та взаємодія між ними?
13. Що являють собою поверхневі плівки і як їх отримують? Наведіть класифікації плівок нерозчинних речовин.
14. Що розуміють під двомірним станом речовини?
15. Які дисперсні системи називаються ліофільними, а які – ліофобними? Наведіть приклади.
16. Що являють собою поверхнево-активні речовини (ПАР)?
17. Як класифікують ПАР? Чим відрізняються колоїдні ПАР від істинно

- розчинених? Що називають критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ)?
18. Які фактори впливають на величину ККМ? Охарактеризуйте вплив різних факторів на величину ККМ.
 19. Як відбувається формування частинок дисперсної фази в ліофільних системах? При якій довжині вуглеводневого радикалу ПАР можливе утворення міцел у водному розчині?
 20. Що являють собою прямі міцели дифільних ПАР?
 21. Напишіть структурні формули катіонної, аніонної та неіоногенної ПАР.
 22. Поясніть значення поняття гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ).
 23. Що таке число агрегації ПАР? Який порядок значень мають числа агрегації ПАР у водних розчинах?
 24. Що є причиною та рушійною силою міцелоутворення у водних розчинах колоїдних ПАР?
 25. Що таке гідрофобні ефекти та гідрофобні взаємодії?
 26. В чому проявляється взаємозв'язок поверхневих і об'ємних властивостей розчинів колоїдних ПАР? Практичне використання ПАР. На чому засновано використання ПАР в якості стабілізаторів дисперсних систем?
 27. Як орієнтуються молекули ПАР в міцелах, що утворюються в полярних та неполярних середовищах? Від чого залежить форма міцел в розчинах колоїдних ПАР?
 28. Яке явище називають солюбілізацією? Чим обумовлено і як кількісно охарактеризувати це явище?
 29. Яку роль відіграє солюбілізація в життєдіяльності організмів тварин та як її застосовують у фармації?
 30. Які методи визначення ККМ існують? Чому при концентраціях, які перевищують ККМ, поверхневий натяг розчинів ПАР практично не змінюється?
 31. Як впливає на ККМ природа полярної групи молекул ПАР? Як впливають домішки індиферентного електроліту на ККМ іоногенних та неіоногенних ПАР?
 32. Як та завдяки чому впливає довжина вуглеводневого радикалу ПАР на їх ККМ в різних за полярністю розчинниках?
 33. За якими ознаками дисперсні системи поділяють на ліофобні та ліофільні? Чим пояснити самовільне підвищення міжфазної поверхні при утворенні ліофільних дисперсних систем?
 34. Який параметр використовується в якості критерію ліофільності дисперсної системи? Які види енергії співставляють в рівнянні Ребіндера-Щукіна?

35. Наведіть відомі вам області застосування колоїдних ПАР.
36. Що Вам відомо про механізм миючої дії ПАР? Що являють собою мила та пральні порошки, що надходять у продаж?
37. На чому засноване застосування ПАР як стабілізаторів дисперсних систем? Наведіть приклади.
38. Чому “звичайні” мила непридатні в жорсткій воді?
39. Які міцели колоїдних ПАР називаються зворотними або оберненими? У яких розчинниках вони утворюються?

3.15. Тести для перевірки рівня знань

Тести з однією вірною відповіддю

1. Яке з формулювань відповідає термодинамічному визначенню поверхневого натягу?

- а) поверхневий натяг є частковою похідною від будь-якого термодинамічного потенціалу за числом молів речовини при постійних відповідних параметрах;
- б) поверхневий натяг не є частковою похідною від будь-якого термодинамічного потенціалу за площею поверхні поділу фаз при постійних відповідних параметрах;
- в) поверхневий натяг є частковою похідною від будь-якого термодинамічного потенціалу за площею поверхні поділу фаз при постійних відповідних параметрах;
- г) поверхневий натяг є роботою перенесення молекул з поверхні тіла до його об'єму.

2. Одиниці виміру величини поверхневого натягу

- а) Дж/м²;
- б) н/м²;
- в) Дж·м²;
- г) н;
- д) Дж/моль;
- е) Дж.

3. Гіббсівська адсорбція – це

- а) загальна кількість адсорбенту в об'ємі поверхневого шару, віднесена до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбату;
- б) загальна кількість адсорбату в об'ємі фази, віднесена до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту;

- в) надлишок адсорбату в об'ємі поверхневого шару порівняно з його кількістю в тому ж об'ємі об'ємної фази, віднесений до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту;
- г) загальна кількість адсорбату в об'ємі поверхневого шару, віднесена до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту.

4. Співвідношення між величинами абсолютної (A) і гіббсівською (Γ) адсорбцією

- а) $A > \Gamma$;
- б) $A < \Gamma$;
- в) $A = -\Gamma$;
- г) $A = -\Gamma = 0$.

5. Якщо Γ_i гіббсівська адсорбція i -го компонента; n_i – число молей i -го компонента; μ_i – хімічний потенціал i -го компонента, фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса

- а) $d\sigma = \sum_i \Gamma_i dn_i$;
- б) $d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$;
- в) $d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i$;
- г) $d\sigma = - \sum_i \Gamma_i dn_i$.

6. За теорією мономолекулярної адсорбції Ленгмюра ізотерми адсорбції описуються рівнянням

- а) $A = K_r C$;
- б) $A = \frac{A_\infty C p / p_s}{(1 - p / p_s)[1 + (C - 1)p / p_s]}$;
- в) $A = A_\infty \frac{K_p}{1 + K_p}$;
- г) $A = \beta c^{\frac{1}{n}}$.

7. Константа K в рівнянні Ленгмюра $A = A_\infty \frac{K_p}{1 + K_p}$ є константою

- а) швидкості адсорбції;
- б) адсорбційної рівноваги;
- в) конденсації;
- г) швидкості коагуляції.

8. Якщо σ_0 – поверхневий натяг води; A_∞ – гранична адсорбція; c – концентрація розчину ПАР; K – константа адсорбційної рівноваги; T – температура; R – універсальна газова стала, то ізотерма поверхневого натягу $\sigma = f(c)$ водного розчину ПАР при виконанні рівняння Ленгмюра описується рівнянням

- а) $\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(1 - Kc)$;
- б) $\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(Kc)$;
- в) $\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(1 + Kc)$;
- г) $\sigma = \sigma_0 + A_\infty RT \ln(1 + Kc)$;
- д) $\sigma = \sigma_0 + A_\infty RT \ln(1 - Kc)$;
- е) $\sigma = \sigma_0 + A_\infty RT \ln(Kc)$.

9. Емпіричне рівняння Шишковського встановлює залежність поверхневого натягу від

- а) довжини вуглеводневого радикалу;
- б) температури;
- в) концентрації поверхнево-активної речовини;
- г) тиску.

10. За допомогою рівняння Шишковського можна розрахувати

- а) величину граничної адсорбції при заданій концентрації ПАР у розчині за відповідної температури та відомих значеннях сталих;
- б) величину адсорбції при заданій концентрації ПАР у розчині за відповідної температури та відомих значеннях сталих;
- в) величини сталих адсорбції при заданій концентрації ПАР у розчині за відповідної температури;
- г) величину граничної адсорбції при заданій концентрації у розчині за відповідної температури.

11. Рівняння Фрумкіна встановлює зв'язок між зміною

- а) поверхневого натягу та межевою адсорбцією;
- б) поверхневого натягу та температурою;
- в) поверхневого натягу та концентрацією розчину;
- г) адсорбції та поверхневим натягом.

12. Термін “Поверхнево-активні речовини” використовують до специфічних речовин, які мають

- а) невелику поверхневу активність по відношенню до води, що є наслідком їх будови;
- б) велику поверхневу активність по відношенню до води, що не є наслідком їх будови;
- в) велику поверхневу активність по відношенню до води, що є наслідком їх будови;

- г) невелику поверхневу активність по відношенню до води, що не є наслідком їх будови.

13. Молекула ПАР побудована з

- а) двох полярних груп;
- б) двох частин: полярної групи і неполярного вуглеводневого радикала;
- в) двох неполярних вуглеводневих радикалів;
- г) з двох неполярних радикалів і двох полярних груп.

14. Поняття “поверхнева активність” показує, як змінюється

- а) поверхневий натяг рідини при адсорбції дуже малої кількості речовини;
- б) поверхневий натяг рідини при підвищенні температури;
- в) поверхневий натяг рідини при підвищенні тиску;
- г) поверхневий натяг рідини при підвищенні концентрації розчину.

15. Вираз, який визначає величину поверхневої активності (g) ПАР (σ – поверхневий натяг; c – концентрація)

- а) $-\frac{d\sigma}{dc}$;
- б) $\frac{d\sigma}{dc}$;
- в) $\lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right)$;
- г) $\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)$.

16. Яка нерівність характеризує поведінку ПАР в поверхневому шарі?

- а) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) > 0$;
- б) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) = 0$;
- в) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) < 0$;
- г) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) > 0$.

17. Поверхнева активність ПАР у воді при збільшенні вуглеводневого радикала на одну $-\text{CH}_2-$ групу

- а) зростає;
- б) знижується;
- в) не змінюється;
- г) знижується в 3,2 рази.

18. Згідно з правилом Дюкло-Траубе

- а) при збільшенні вуглеводневого радикала на одну CH_2 -групу поверхнева активність молекули ПАР збільшується приблизно в 3,2 рази;
- б) при зменшенні вуглеводневого радикала на одну CH_2 -групу поверхнева активність молекули ПАР збільшується приблизно в 3,2 рази;
- в) при збільшенні вуглеводневого радикала на одну CH_2 -групу поверхнева активність молекули ПАР зменшується приблизно в 3,2 рази;
- г) при збільшенні вуглеводневого радикала на одну CH_2 -групу поверхнева активність молекули ПАР не змінюється.

19. Яке з формулювань правила Дюкло-Траубе є вірним?

- а) збільшення довжини вуглеводневого радикала на одну групу – CH_2 -призводить до підвищення поверхневої активності приблизно у 10 разів;
- б) зменшення довжини вуглеводневого радикала на одну групу – CH_2 -призводить до підвищення поверхневої активності приблизно у 10 разів;
- в) збільшення довжини вуглеводневого радикала на одну групу – CH_2 -призводить до підвищення поверхневої активності приблизно у 3,2 рази;
- г) збільшення довжини вуглеводневого радикала на одну групу – CH_2 -призводить до зменшення поверхневої активності приблизно у 3,2 рази.

20. Виберіть правильне співвідношення поверхневої активності g для двох близьких гомологів ПАР у воді

- а) $(g)_{n+1} / (g)_n > 1$;
- б) $(g)_{n+1} / (g)_n < 1$;
- в) $(g)_{n+1} / (g)_n = 1$;
- г) $(g)_{n+1} / (g)_n < 0$;
- д) $(g)_{n+1} / (g)_n = 0$.

21. Одиницями виміру поверхневої активності є

- а) Н/м;
- б) Н/м²;
- в) Нм/моль;
- г) Нм²/моль;
- д) Нм².

22. Для яких речовин можна нехтувати різницею між величиною адсорбції A і величиною гіббсівської адсорбції Γ ?

- а) поверхнево-активних речовин;
- б) поліелектролітів;
- в) поверхнево-інеактивних речовин;
- г) високомолекулярних сполук.

23. Поверхнево-активні речовини

- а) знижують поверхневий натяг;
- б) підвищують поверхневий натяг;
- в) не змінюють поверхневий натяг
- г) знаходяться в об'ємі розчину;
- д) адсорбуються на міжфазній поверхні.

24. Вкажіть речовини, які є поверхнево-активними відносно межі поділу фаз водний розчин – повітря

- а) бутанол;
- б) фенол;
- в) їдкий натр;
- г) кальцій хлорид;
- д) натрій стеарат.

25. Нерівності, які характеризують поведінку поверхнево-активних речовин у водних розчинах (g – поверхнева активність; σ – поверхневий натяг; c – концентрація)

- а) $\sigma_{ПАР} > \sigma_{H_2O}$;
- б) $g > 0$;
- в) $\frac{d\sigma}{dc} > 0$;
- г) $\sigma_{H_2O} > \sigma_{ПАР}$

Тести, що потребують встановлення відповідності

26. Встановіть відповідність між назвою та математичним записом рівняння, що використовують при розгляданні адсорбції	
Назва	Математичний запис
1. Рівняння Шишковського	а) $A = A_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}$
2. Рівняння Гіббса	б) $\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(Kc + 1)$
3. Рівняння Ленгмюра	в) $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$

Розділ 4

ОКРЕМІ КЛАСИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Емульсії. Класифікація, визначення ступеня дисперсності. Емульгатори, принципи вибору ПАР для стабілізації прямих та оборотних емульсій. Оберненість фаз емульсій. Методи руйнування емульсій. Практичне використання емульсій у фармації. Значення фізико-хімічної механіки (П. О. Ребіндер) для виготовлення емульсій з заданими властивостями.

Піни. Будова пін та їх класифікація. Кратність пін. Піноутворювачі. Вплив електролітів на піноутворюючу здатність ПАР. Пінні плівки, будова, фактори стійкості. Чорні плівки. Практичне використання пін.

Суспензії. Загальна характеристика суспензій. Різниця властивостей суспензій та ліозолів. Стійкість суспензій. Седиментаційна рівновага. Седиментаційний аналіз суспензій (М. А. Фігуровський). Пасти.

Аерозолі. Класифікація, одержання, властивості. Агрегативна стійкість і фактори, що її визначають. Методи руйнування аерозолів. Застосування аерозолів у фармації. Порошки та їх властивості. Злежування, грануляція та розпилювання порошків.

4.1. Класифікації та методи визначення типу емульсій

Емульсії широко розповсюджені у природі (природна нафта, сік рослин, латекси та ін.), і можуть бути виготовлені штучним шляхом (маргарин, ліки, косметичні креми та ін.).

Гетерогенна дисперсна система, яка утворюється двома взаємонерозчинними або малорозчинними рідинами називається емульсією. Рідина, яка є дисперсною фазою, знаходиться в диспергованому стані в вигляді крапель з розміром 10^{-7} – 10^{-5} м.

Умови, які необхідні для утворення емульсій, такі ж, які потрібні для отримання колоїдних систем з твердою дисперсною фазою та рідким дисперсійним середовищем (в системі має бути присутній стабілізатор який називають *емульгатором*). Емульсії тим седиментаційно стійкіші, чим ближчі густини обох фаз. Як правило, дисперсність ліофобних емульсій значно нижча, ніж дисперсність золів з твердою дисперсною фазою.

Відмінною особливістю не дуже концентрованих типових емульсій є сферична форма крапель, що обумовлена рідким агрегатним станом дисперсної фази. Від типових ліофобних емульсій треба відрізняти *критичні – ліофільні емульсії*. Та не завжди вдається провести чітку межу між ними.

Критичні емульсії – це системи, які утворюються з двох рідин, що обмежено змішуються (наприклад, анілін та вода) при температурах, близьких

до критичних температур змішування, коли поверхневий натяг на межі поділу фаз стає малим і коли теплового руху молекул вже достатньо для диспергування однієї рідини в іншій. Утворюється дуже тонка і термодинамічно стійка емульсія, для існування якої не треба вводити емульгатор. Властивостями критичної емульсії є можливість її існування лише в дуже малому інтервалі температур та непостійність складу крапель дисперсної фази.

Зазвичай, ліофобні емульсії класифікують:

- *за характером полярності дисперсної фази та дисперсійного середовища (прямі емульсії (емульсії I роду), складаються з полярного дисперсійного середовища (зазвичай, це вода) і неполярної дисперсної фази (незалежно від природи її умовно називають маслом; їх позначають м/в) і зворотні емульсії (емульсії II роду), складаються з неполярного дисперсійного середовища (масло) і полярної дисперсної фази (вода); їх позначають в/м);*
- *за концентрацією дисперсної фази у системі (розбавлені – з концентрацією дисперсної фази не більше 0,1 % від об'єму емульсії; концентровані – з концентрацією дисперсної фази від 0,1 % до 74 % об'єму емульсії, їх можна віднести до мікрогетерогенних систем; висококонцентровані (желатиновані) – з концентрацією дисперсної фази вище 74 % об'єму емульсії;*
- *за методом одержання розрізняють ліофільні емульсії, що утворюються самовільно і вони є термодинамічно стійкими (критичні емульсії), та ліофобні емульсії, що є термодинамічно не стійкими і тривалий час існують лише в присутності емульгаторів.*

Тип емульсій визначається шляхом визначення властивостей її зовнішньої фази. Існують наступні методи:

- *метод розбавлення (змішують певний об'єм або краплю емульсії з водою або «маслом», якщо спостерігається змішування крапель емульсії з водою, то емульсія є прямою, а якщо з «маслом», емульсія – зворотна);*
- *метод вибіркового забарвлення однієї із фаз емульсії (водорозчинний барвник метиленовий блакитний забарвлює по всьому об'єму емульсію типу м/в рівномірно, а жиророзчинний барвник судан III забарвлює рівномірно по всьому об'єму емульсію типу в/м);*
- *метод розтікання краплі (при нанесенні краплі емульсії на парафіновану поверхню, крапля розтікається в випадку, якщо емульсія типу в/м, і не розтікається, в випадку емульсії типу м/в);*
- *метод електропровідності (високі значення електропровідності емульсії вказують на утворення емульсії типу м/в, а низькі значення електропровідності – на утворення емульсії типу в/м).*

4.2. Емульгатори. Обернення фаз емульсій

Емульсії відносяться до термодинамічно нестійких систем з великою питомою поверхнею поділу внаслідок роздрібненості однієї з фаз.

Агрегативну стійкість емульсії характеризують або швидкістю її розшарування, або часом існування окремих крапель у контакті одна з одною чи з міжфазною поверхнею.

За першим методом визначають об'єм дисперсної фази (чи дисперсійного середовища), який був відшарований за певний час з моменту приготування емульсії та виражають його у відсотках від об'єму емульсії. Замість об'єму можна користуватися висотою шару однієї з фаз. На основі одержаних експериментальних даних будують кінетичну криву (графік залежності об'єму – висоти рідини, що відшарувалася, від часу відшарування), яка характеризує стійкість емульсії.

Якщо кількість виділеної фази при руйнуванні емульсії пропорційна часу, то стійкість емульсії можна характеризувати часом її існування τ :

$$\tau = \frac{H}{V}, \quad (4.1)$$

де H – висота стовпа емульсії, м; V – швидкість виділення фази, м/с.

Час життя краплі емульсії визначають за часом існування краплі у міжфазній поверхні.

Агрегативна стійкість емульсії пов'язана з концентрацією дисперсної фази. Розбавлені емульсії можуть існувати тривалий час, а для концентрованих емульсій необхідні спеціальні стабілізатори – емульгатори.

Емульгаторами називають розчинні ПАР і ВМС або нерозчинні порошкоподібні речовини, додавання яких до емульсій робить їх стійкими.

Механізм стабілізуючої дії емульгаторів різноманітний, однак встановлені деякі закономірності, які характеризуються *правилом Банкрофта*: *гідрофільні емульгатори стабілізують прямі емульсії типу м/в, а гідрофобні емульгатори стабілізують зворотні емульсії типу в/м.*

Для кількісного опису здатності ПАР до стабілізації емульсій прямого та зворотного типів найбільше розповсюджена напівемпірична характеристика – *гідрофільно-ліпофільний баланс* (ГЛБ) молекул ПАР.

Числа ГЛБ для молекул ПАР можна визначити за груповими числами, які були емпірично знайдені та наведені у відповідній літературі, за рівнянням:

$$ГЛБ = \Sigma\P - \Sigma T + 7, \quad (4.2)$$

де Π – число гідрофільних груп кожного виду, а T – число гідрофобних груп кожного виду; γ – найменше число груп CH_2 - в молекулі ПАР, які проявляють поверхневу активність.

Великі значення ГЛБ (12–18) мають гідрофільні ПАР – стабілізатори прямих емульсій; малі (2–6) – характерні для олеофільних ПАР – стабілізаторів зворотних емульсій.

Використовуючи емульгатори різної природи (гідрофільні або гідрофобні), можна змінити тип емульсії.

Перехід емульсії прямого типу в емульсію зворотного типу, і навпаки, називають *оберненням фаз емульсії* (рис. 4.1). При введенні в емульсію в умовах інтенсивного перемішування великої кількості ПАР, емульсія може обертатися, тобто, дисперсна фаза стає в ній дисперсійним середовищем, а дисперсійне середовище – дисперсною фазою. Таке саме явище спостерігається і при введенні в емульсію речовин, здатних змінювати природу емульгатора. Наприклад, пряму емульсію, стабілізовану олеатом натрію, можна перевести в емульсію зворотного типу, додавши олеат кальцію.

Зворотність емульсії в певних умовах може бути спричинена і тривалою механічною дією. Так збивання вершків веде до одержання масла.

Емульгуючу дію ВМС (желатин, казеїн, полівініловий спирт та ін.) можна пояснити ентропійним фактором.

Порошки (глини, гіпс, сажа та ін.) мають здатність до стабілізації тієї фази, яка гірше вибірково змочує частинки, тоді як більш родинна фаза є дисперсійним середовищем. Якщо твердий емульгатор краще змочується неполярною органічною рідиною, утворюється емульсія типу в/м. Стійкість емульсії визначається утворенням на частинках твердого емульгатора або подвійного електричного шару, або достатньо товстої сольватної оболонки. Стабілізація емульсії твердим емульгатором можлива тільки при умові, що розмір частинок порошку менший за розмір краплі емульсії.

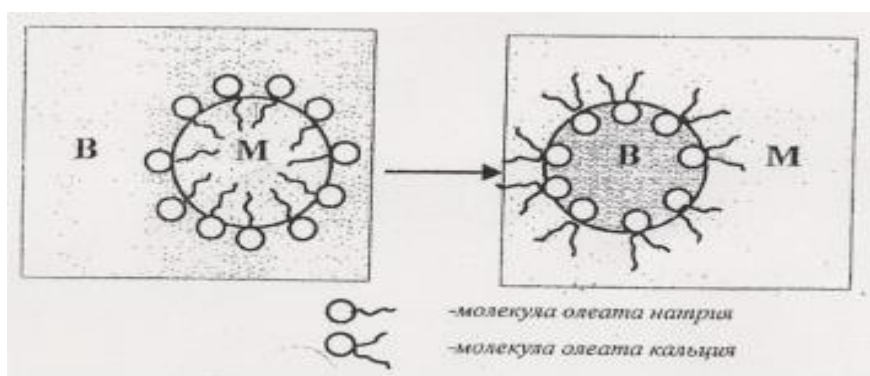


Рис. 4.1. Схема обернення фаз емульсії

4.3. Методи одержання та руйнування емульсій

Емульсії можна одержати конденсаційним (метод заміни розчинника) або диспергаційним (механічне, ультразвукове та електричне диспергування дисперсної фази в дисперсійному середовищі) методами.

При емульгуванні відбувається утворення крапель дисперсної фази в дисперсійному середовищі та їх стабілізація в результаті адсорбції на їх поверхні емульгатора. Крім того в системі проходить коалесценція крапель. Тип емульсій залежить від співвідношення об'ємів рідин (рідина, якої більше, стає дисперсійним середовищем). Коли об'ємний вміст рідин однаковий, то, при диспергуванні утворюються дві емульсії – пряма та зворотна, але залишається з них та, яка має більш високу стійкість до коалесценції крапель та наступного розшарування. Співвідношення стабільності прямої та зворотної емульсії, а послідовно і тип емульсії, визначається природою введеного емульгатора.

Емульсії можна одержати й самотовільним диспергуванням, що грає важливу роль в процесах, які зв'язані з переварюванням та засвоєнням їжі живим організмом.

Деемульгування (процес руйнування) емульсії близьке за природою та механізмом дії до процесів руйнування пін.

Емульсії типу м/в, отримані із застосуванням іоногенних ПАР, руйнують за допомогою коагуляції електролітами з полівалентними іонами. Вони здатні утворювати емульсії зворотного типу, нейтралізуючи дію первісного емульгатора.

Емульсії, стабілізовані неіоногенними емульгаторами, руйнують електролітами з високими концентраціями, коли відбувається вже не коагуляція, а висолювання. До руйнування емульсій також веде нагрівання, що викликає десорбцію молекул неіоногенних ПАР з крапель емульсії.

Руйнування всіх емульсій можна досягти введенням в систему ПАР, які витискають з адсорбційного шару емульгатор, але нездатні стабілізувати емульсію.

З цією метою застосовують також методи центрифугування, фільтрування та електрофорезу. При цьому відбувається концентрування емульсії. У висококонцентрованих емульсіях з недостатнім вмістом емульгатора, відбувається коалесценція крапель, і таким чином система руйнується.

Емульсії грають важливу роль в природі (молоко, молочний сік рослин та ін.), мають велике практичне значення в багатьох областях діяльності людини: текстильній, шкіряній, харчовій, хімічній промисловості, широко застосовуються в медицині, фармації, косметичі.

Емульсії відносять до рідких лікарських форм, які прописують як для зовнішнього, так і для внутрішнього використання. При введенні лікарських речовин через рот (*per os*) доцільно використовувати прямі емульсії, а при введенні через шкіру (*per cutanum*) - емульсії зворотного типу, так як шкіра непроникна для води і розчинених в неї речовин.

В аптеках готують емульсії із жирно-масляничних семян і плодів без додавання емульгаторів. Емульгаторами є білки, слизі, камеді, що містяться в насінні і плодах. Масляні емульсії готують із бальзамів, смол, жирних масел з додаванням емульгаторів. До складу масляних емульсій часто входять різні лікарські речовини.

4.4. Одержання та фізико-хімічні властивості пін

Піни є грубодисперсні, висококонцентровані системи, де порівняно крупні бульбашки газу (з діаметром від декількох мм до нескольких см) розділені тонкими прошарками рідини, які у вигляді плівок утворюють безперервну фазу. Для одержання піни в системі рідина – газ необхідна присутність третього компонента – піноутворювача.

Розрізняють слабкі піноутворювачі – низькомолекулярні речовини (спирти, органічні кислоти, аміни, кетони та інш.), які не утворюють адсорбційні шари, що мають помітні структурно-механічні властивості: час життя таких пін не перевищує декількох хвилин або секунд, і сильні піноутворювачі – високомолекулярні речовини з малою поверхневою активністю, але утворюють механічно міцні гелеподібні адсорбційні плівки. Час їхнього життя (тобто час, протягом якого висота стовпа піни зменшується вдвічі) визначається годинами або навіть цілодобово.

Для підвищення стійкості піни до розчину піноутворювача додають спеціальні стабілізатори. Роль стабілізаторів можуть виконувати мила або високомолекулярні сполуки. Стабілізатори утворюють на поверхні бульбошок колоїдні плівки з високими структурно-механічними властивостями, що підвищує стійкість пін.

Структура піни з рідким дисперсійним середовищем визначається співвідношенням об'ємів газової та рідкої фаз і в залежності від цього співвідношення, комірки піни можуть мати сферичну або поліедричну форму. Комірки піни приймають форму, яка близька до сферичної, якщо об'єм газової фази перевищує об'єм рідини не більш ніж в 10–20 разів. Плівки бульбашок піни в такому випадку мають відносно велику товщину.

У випадку надлишку газової фази в кілька десятків чи сотень разів, внаслідок взаємного здавлювання, бульбашки піни вже не мають сферичну

форму, їх комірки уявляють собою багатогранники, стінки яких є вельми тонкими рідкими плівками.

Структура поліедричних пін описується геометричними правилами Плато і називається ніздрюватою або стільниковою.

Основні властивості, що характеризують пінну систему:

1. *Густина піни* (ρ , г/см³) – відношення маси піни до об'єму, що вона займає: $\rho_{\text{піни}} = m_{\text{піни}}/V_{\text{піни}}$, де $m_{\text{піни}}$ – маса піни, г; $V_{\text{піни}}$ – об'єм піни.

2. *Кратність піни* β – відношення об'єму піни (V_n) до об'єму розчину ПАР (V_p), що пішов на її утворення:

$$\beta = \frac{V_n}{V_p} = \frac{(V_g + V_p)}{V_p}, \quad (4.3)$$

де V_g – об'єм газу в піні.

Для «вологих» або «кульових» пін, які мають сферичні бульбашки газу, що розділені товстими прошарками дисперсійного середовища, $\beta < 10$; для «сухих» пін з тонкими прошарками – стінками поліедричних замкнутих, заповнених газом комірок β досягає 1000.

3. *Час життя піни* ($\tau_{ж}$) – час руйнування певного об'єму (стовпа) піни, наприклад половини початкового її об'єму (стовпа). Якщо піна має об'єм 50 см³ (висота стовпа 30 см), то середній час життя піни – час, за який зруйнується 25 см³ (висота стовпа зменшиться до 15 см).

4. *Стабільність піни* – здатність піни зберігати загальний об'єм, дисперсний склад і перешкоджати витіканню рідини (синерезису). Вона визначає час існування елемента піни (бульбашки, плівки) або певного об'єму піни. Періодом напіврозпаду піни називається час зменшення об'єму (стовпа) піни у два рази ($\tau_{1/2}$).

Стійкість пін пояснюється дією ефекту Гіббса та існуванням у плівці високої поверхневої в'язкості (кінетичний фактор стійкості) або особливими механічними властивостями (структурно-механічний фактор стійкості); існуванням у приповерхневому шарі плівки гідратних або подвійних електричних шарів, що перешкоджають її витонченню (термодинамічний фактор стійкості).

На стійкість пін також впливають температура, в'язкість дисперсійного середовища, введення електролітів і рН середовища. Підвищення температури несприятливо діє на стійкість пін, а підвищення в'язкості, навпаки, сприятливо діє.

5. *Дисперсність піни* можна характеризувати середнім розміром бульбашок, розподілом їх за розмірам або поверхнею поділа розчин – газ в одиниці об'єму піни.

На дисперсність пін впливають фізико-хімічні властивості розчину (поверхневий натяг, в'язкість, концентрація піноутворювача тощо), режим проведення процесу піноутворення.

6. *Піноутворююча здатність розчину (спінювання)* – кількість піни, яка визначається її об'ємом (в см³) чи висотою стовпа (в мм), що утворюється з постійного об'єму розчину при зберіганні даних умов у певний час.

Піни утворюються при диспергуванні газу в рідині тільки в присутності піноутворювача, який відіграє роль стабілізатора піни і який адсорбується на міжфазній поверхні і знижує поверхневий натяг на межі поділу фаз рідина – газ. Стійкість піни залежить від природи і концентрації піноутворювача. До типових піноутворювачів у разі водних пін відносяться такі ПАР як спирти, жирні кислоти та їх солі, білки.

4.5. Методи руйнування та використання пін

Піни є агрегативно нестійкою системою. Нестійкість піни пояснюється надлишком поверхневої енергії, яка пропорційна поверхні поділу фаз рідина – газ.

Руйнування піни відбувається внаслідок процесів:

- 1) витікання межплівкової рідини (синерезис);
- 2) дифузії газу між бульбашками;
- 3) розриву індивідуальних плівок піни.

У пінах високої кратності («сухих») і пінах, одержаних з в'язкої рідини, процес витікання проходить важко, і руйнування піни обумовлене дифузією газу. Піни з досить товстими рідкими прошарками, містять значну кількість рідини, і руйнуються внаслідок витікання рідини. Плівки стають тонкішими, потім відбувається дифузія газу і розрив плівок.

Стікання рідини з пін проходить по каналах Плато – Гіббса під дією сил тяжіння та капілярних сил всмоктування. Висока концентрація ПАР в розчині зменшує швидкість і збільшує час витікання рідини. Плівки при досягненні критичної товщини руйнуються.

Розрив плівки обумовлений утворенням на її поверхні викривлених ділянок. На товсту ділянку плівки діють капілярний тиск та негативний розклинювальний тиск, спрямований протилежно капілярному тиску, який відновлює товщину плівки.

За теорією руйнування чорних плівок спочатку відбувається її двовимірне розтягування, внаслідок чого утворюється дірка і плівка розривається.

Піни, як і інші дисперсні системи, одержують диспергаційним і конденсаційним методами.

За першим методом піни одержують шляхом пропускання потоку відповідного газу (зазвичай повітря) через розчин піноутворювача або шляхом інтенсивного механічного перемішування розчину піноутворювача.

Конденсаційний метод одержання заснований на зміні фізичних параметрів системи, що, у свою чергу, приводить до пересичення розчину газом. До цього методу відноситься одержання пін внаслідок хімічних реакцій та мікробіологічних процесів, які супроводжуються виділенням газоподібних продуктів. Перенасичення розчину газом, і внаслідок цього спінювання, проходить при зниженому тиску та підвищеній температурі розчину (процес випарювання і дистиляції розчину тощо), при введенні в розчин речовин, що знижують розчинність газів.

Механізм утворення піни полягає в наступному. Бульбашки газу в рідині оточуються адсорбційним шаром піноутворювача, спливають до поверхні, підходять до наявного на ній адсорбційного шару, розтягують його, і таким чином утворюють двосторонні плівки, швидкість утворення яких визначається швидкістю дифузії молекул ПАР з глибини розчину до міжфазної поверхні. Якщо ці плівки досить міцні, то виникають бульбашки, які утворюють піну.

Для руйнування піни застосовують хімічний (введенням в систему речовин з високою поверхневою активністю), механічний або фізичний методи. В якості противопінних або піногасячих речовин, застосовують, наприклад, спирти та складні ефіри. Використовується також «припалені» плівки, тобто руйнування піни шляхом впливу на неї високої температури.

У промисловості піни широко використовують в процесі флотації руд металів. Пінна флотація полягає в здатності бульбашок повітря під дією адгезійних сил захоплювати частинки мінералів і піднімати їх на поверхню розчину, з наступним виділенням пінного продукту. У хімічній промисловості використовують пінні апарати для проведення процесів (адсорбції, десорбції, конденсації, очищення газів та ін.) в газорідних системах. Утворення піни є позитивним явищем при пранні. Виключна дія піни в протипожежній справі. Оскільки піни, що застосовують при гасінні вогню містять у вигляді дисперсної фази вуглекислий газ, то при нанесенні на палаючі предмети вони перешкоджають доступу до них повітря і сприяють гасінню вогню.

4.6. Методи одержання та властивості суспензії

Суспензіями (зависями) називаються мікрогетерогенні системи з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою. Отже, класифікація за

агрегатним станом у них збігається з ліофобними золями, але вони відрізняються від них дисперсністю. Розмір частинок – 10^{-6} - 10^{-4} м.

Суспензії одержують методами диспергування і конденсації. При диспергуванні нерозчинних твердих речовин в рідкому середовищі або збовтуванням в цьому середовищі порошку.

В зв'язку з низькою дисперсністю броунівський рух проявляється слабо, а такі властивості як дифузія і осмос, не виявляються. Світло, проходячи крізь суспензію, не розсіюється, а віддзеркалюється, тому вони мутні, у відмінності від ліофобних золів.

Седиментаційна стійкість суспензій мала внаслідок великого розміру частинок. Дисперсна фаза випадає в осад за короткий час. Агрегативна стійкість обумовлена електростатичним, адсорбційно-сольватним і структурно-механічним факторами. Утворення ПЕШ відбувається внаслідок вибіркової адсорбції іонів з розчину або поверхневою дисоціацією функціональних груп. Електрокінетичний потенціал частинок можна визначити електрофоретичними методами, причому він має величину того ж порядку, що і електрокінетичний потенціал типових ліозолів. Стабілізують суспензії за допомогою ВМС. Захисний шар цих речовин забезпечує гідратацію частинок - довгі ланцюги макромолекул охоплюють частинки, утворюючи структурні сітки.

При підвищенні концентрації дисперсної фази агрегативно стійкої суспензії до гранично можливої величини утворюються висококонцентровані суспензії - *пасти*. Майже все дисперсійне середовище в пастах зв'язано в сольватні плівки, що розділяють частинки. Паста мають велику в'язкість, деяку міцність, в них можуть утворюватися просторові структури, здатні до синерезису і тиксотропії.

В аптечній практиці суспензії застосовують тоді, коли тверда лікарська речовини не розчиняється у воді. В суспензії лікарська речовина має більш високу ступінь дисперсності, ніж в порошку, і в зв'язку з цим швидше і повніше проявляє свою лікарську дію. Суспензія повинна бути достатньо стійкою. Це означає, що частинки повинні осідати повільно, щоб при прийомі мікстуру можна було достатньо точно дозувати. Тому, суспензії стабілізують желатозою, камедями, метилцелюлозою та ін. Паста застосовуються для лікування шкіряних захворювань, в стоматології, косметичі (граміцидінова паста, іхтіол, паста Теймурова).

Значення суспензій, емульсій і пін в фармації полягає в тому, що вони входять в обов'язковий асортимент ліків, що випускаються як по заводської технології, так і методами аптечної технології. До них відносяться емульсії альбіхоловая і нафталановая, масляні емульсії, емульсії для внутрішнього застосування; суспензії - лініменти синтоміцинової, стрептоцидової, новоцилін,

та ін.; суспензії ліофільних речовин, що набухають (танальбін) і ліофобних речовин (камфари, фенилсаліцилата, ментола, сірки та ін.), пінні препарати проти запалення шкірних покривів, опіків та ін.

4.7. Методи одержання та властивості аерозолів

Вільнодисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем і дисперсною фазою, що складається з твердих або рідких частинок. – *аерозолі*, мають низьку агрегативну стійкість. Нестійкість таких систем обумовлена інертністю дисперсійного середовища. Для аерозолів характерна кінетична стійкість і тому вони не існують при великих концентраціях дисперсної фази. Число частинок в 1 см³ аерозолу зазвичай не перевищує 10⁷. Відмінність аерозолів від ліозолів обумовлено, розрідженістю і меншою в'язкістю дисперсійного газового середовища. Частинки дисперсної фази в аерозолях швидко осідають під дією сили тяжіння.

Аерозолі класифікують:

- За агрегатним станом дисперсної фази – *тумани* – системи з рідкою дисперсною фазою і *дими* і *пили* системи з твердою дисперсною фазою.

Дими, в яких частинки дисперсної фази адсорбували значну кількість вологи з атмосфери є одночасно і димами і туманами. Такі системи найчастіше утворюються при високій вологості в задимленій атмосфері над великим промисловими містами, називаються англійським терміном «смог».

- За дисперсністю аерозолі з твердою дисперсною фазою поділяють на дими с частинками від 10⁻⁷ до 10⁻³ см і на пил, розмір частинок яких більший ніж 10⁻³см. Тумани мають великі краплі, розміром від 10⁻⁵ до 10⁻³см.

- За методами одержання, тобто, за походженням, аерозолі поділяють на диспергаційні і конденсаційні. Диспергаційні аерозолі утворюються при дробленні твердих тіл або розпилення рідин, мають великі частинки і є полідисперсними. Конденсаційні аерозолі, одержані методом конденсації з пересиченої пари або при хімічній реакції є високодисперсними системами з однаковими за розміром частинками.

Форма частинок аерозолів залежить від агрегатного стану дисперсної фази. В туманах краплі рідини кулясті, в димах – голчасті, пластинчасті та ін., в димах можуть утворюватися складні агрегати.

Оптичні властивості аерозолів, насамперед, світлорозсіяння проявляється яскраво і тому вони застосовуються для одержання димових завіс. З усіх димів найбільшу здатність розсіювати і віддзеркалювати світло має дим Р₂О₅.

Броунівський рух в аерозолях підпорядковується тим самим закономірностям, що й лізолі.

Для аерозолів характерні такі явища, як термофорез, фотофорез і термопреципітація, які зв'язані з кінетичними властивостями і характерні для колоїдних систем з газовим дисперсійним середовищем.

Явище *термофорезу* полягає у русі частинок аерозолію у напрямку зниження температури. *Фотофорез* спостерігається при русі частинок аерозолію при їх односторонньому освітленні, є окремим випадком термофореза.

Термоприципітація – осадження частинок аерозолію на холодній поверхні оскільки при зіткненні з такою поверхнею частинки втрачають кінетичну енергію. Саме термоприципітацією пояснюють осадження пилу на тінях і стелі, біля печей, радіаторів, ламп, а також в трубах.

Частинки аерозолів у певних умовах можуть бути зарядженими, хоча їхній заряд невеликий. Він виникає в наслідок утворення і подальшого руйнування контакту частинок одна з одною або з будь якою поверхнею.

В аерозолях, як і в ліозолях можуть змінюватися розміри частинок в наслідок коалесценції, коагуляції, агрегації та ізотермічної перегонки.

Порошки можна розглядати як аерозолі з твердою дисперсною фазою, що утворилися внаслідок коагуляції і утворили осад (аерогель). До порошків відносяться грубо дисперсні системи, які внаслідок великого розміру частинок седиментаційно нестійкі. Розміри частинок порошків знаходяться в широких межах. Питома поверхня порошків має велике значення для практичного використання. Яркість забарвлення і здатність пігментів до криї (титанові білила, оксид феруму), смакові властивості порошків, що використовуються в харчовій промисловості (какао, борошно), сильно залежать від їхньої дисперсності.

Аерозолі можна одержати методами конденсації і диспергування. В основі усіх конденсаційних методів утворення аерозолів лежить конденсація пересиченої пари, що відбувається або при охолодженні або при утворенні пари в результаті хімічної реакції.

До методів одержання аерозолів диспергуванням відносять подрібнення стирання твердих тіл, розпилення рідин, одержання аерозолів внаслідок вибуху. Одержані в цих методах аерозолі більш низько дисперсні, і більш полідисперсні, ніж одержані в конденсаційних методах.

Для очищення газів або повітря аерозолі руйнують. Останнім часом методи руйнування (коагуляція) атмосферних аерозолів використовують при штучному дощуванні або розсіюванні хмар і туманів. На практиці частинки дисперсної фази виділяють з газового середовища шляхом зміни швидкості і напрямку потоку аерозолію (інерційне осадження) фільтрацією, ультразвуком або електричним полем, введенням зародків і коагуляцією.

Аерозолі широко розповсюджені в природі і техніці грають важливу роль і житті людини. Природні аерозолі хмари і тумани мають значення для метеорології та сільського господарства – визначають випадання опадів, обумовлюють клімат того чи іншого району. Дощ, сніг, гроза, веселка визначаються наявністю в атмосфері аерозолів.

4.8. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11

Одержання емульсії шляхом диспергування та вивчення її властивостей

Мета: Сформувати вміння та навички необхідні для одержання емульсії масла в воді та визначення типу емульсії; встановлення властивостей емульсії (однорідність, термостійкість); проведення обернення фаз і визначення типу одержаної емульсії; дослідження кінетики розшарування емульсії.

Основні поняття: емульсії, обернення фаз, емульгатори, гідрофільно-ліпофільний баланс, деемульгування

Обладнання: прилад для отримання емульсії (диспергатор), секундомір, циліндр, хімічний посуд

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з основними методами одержання емульсій і засобами визначення типу прямої та оборотної емульсії.
2. Ознайомитися з умовами, при яких відбувається обернення фаз в емульсіях.
3. Аналізувати перебігання руйнування емульсії в залежності від її типу.
5. Ознайомитися з розрахунками, що проводять при вивченні кінетики руйнування емульсій.
6. Обґрунтувати можливість і механізм стабілізації емульсій різного типу за допомогою речовин, що є стабілізаторами.

Порядок виконання роботи

Олеат натрію добре розчиняється у воді, тому його можна використовувати в якості емульгатора при одержанні стійких емульсій типу м/в. Введення в розчин іонів кальцію, що утворюють водонерозчинний олеат кальцію, змінює картину на зворотну. Своєю вуглеводневою частиною олеат кальцію адсорбується на поверхні крапель масла й сприяє утворенню стійкої емульсії типу в/м. Відбувається обернення фаз емульсії. Вводячи в емульсію барвник, наприклад, Судан III, який добре розчиняється тільки в одній з рідин,

можна визначити, яка з рідин виконує функцію дисперсної фази, а котра – дисперсійного середовища.

Для приготування першої емульсії в ступці великого розміру перетирають 5 г олеату натрію з 7,5 см³ води, і при енергійному перемішуванні поступово додають 10 г вазелінового масла (рослинної олії, ретинолу, бензолу, керосину та ін.) зваженого в фарфоровій чашці. Змішування здійснюють в одну сторону швидкими енергійними рухами товкачика до характерного потріскування. Далі, при перемішуванні до готової емульсії додають ще 77,5 см³ води.

Одразу після одержання емульсії у пробірку наливають 10 см³ емульсії та визначають час її розшарування на дві фази.

Для визначення типу одержаної емульсії використовують *метод розбавлення*. Краплю емульсії та краплю води поміщають на предметне скло і нахиляють його так, щоб краплі зіткнулися. Якщо краплі зілляються, то дисперсійним середовищем є вода, тобто досліджувана емульсія типу м/в. Якщо краплі не зіллються, то дисперсійним середовищем є масло, тобто досліджувана емульсія типу в/м.

При використанні *методу вибіркового забарвлення однієї з фаз емульсії* відбирають в 2 пробірки проби по 5 см³. В одну пробірку насипають невелику кількість кристалічного метиленового голубого і збовтують. В іншу пробірку насипають невелику кількість кристалічного Судану III і струшують. Спочатку краплю емульсії, забарвлену метиленовим голубим, а потім краплю емульсії, забарвлену Суданом III, поміщають на предметне скло і спостерігають під мікроскопом за тим, що забарвлено: дисперсна фаза або дисперсійне середовище. Якщо дисперсійне середовище рівномірно забарвлено, то утворилася емульсія типу м/в. В іншому випадку досвід повторюють з маслорозчинним барвником (Судан III), щоб переконатися, що утворилася емульсія типу в/м.

Наприкінці використовують *метод розтікання краплі*. Наносять краплю емульсії на скляну пластинку, попередньо покриту шаром парафіну. Крапля розтікається, якщо утворилася емульсія типу в/м, і не розтікається, якщо утворилася емульсія типу м/в.

Для одержання другої емульсії в пробірку додають 20 см³ вже готової першої емульсії, 2 см³ 5% водного розчину хлориду кальцію і 10 см³ вазелінового масла. Перемішування продовжують протягом 5 хв.

Визначають тип одержаної емульсії методами розбавлення, вибіркового забарвлення однієї із фаз емульсії та розтікання краплі.

Для оцінки якості одержаних емульсій вивчають їх основні властивості.

Однорідність. Краплю емульсії містять на предметне скло і розглядають в мікроскоп. Однорідні емульсії мають вигляд молока.

Термостійкість. Поміщають в пробірку 5 см³ емульсії і нагрівають до 50 °С. Після охолодження емульсія не повинна розшаровуватися.

Час розшарування. Центрифугують емульсію зі швидкістю 1,5 тис. обертів за хв. Стійка емульсія не повинна розшаровуватися.

Для вивчення кінетики коалесценції за часом розшарування емульсії одержують стійку емульсію типу м/в. Для цього в циліндр з притертою пробкою наливають 2–3 см³ вазелінового масла, додають 2–3 см³ води, 2–3 см³ 3% розчину олеату натрію і, закривши циліндр, сильно його струшують. Потім відкривають пробку і одночасно вмикають секундомір. Через кожні 5 с вимірюють об'єм водної фази. Вимірювання проводять до повного розшарування емульсії.

Порядок обробки результатів дослідів

1. Описують явища, які спостерігають, характеризують властивості одержаних емульсій.
2. Будують графік залежності об'єму водного дисперсійного середовища від часу $V=f(\tau)$.
3. Одержані дані вносять у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Об'єм водної фази, V, см ³									
Час, τ , с	0	5	10	15	20	25	30	35	40

Таблиця 4.2

Концентрація ПАР, моль/дм ³	Концентрація емульсії, % (об.)	Час розшарування, хвил	Тип емульсії

4. Обґрунтовують можливість використання отриманих результатів для характеристики емульсій типу м/в і в/м.

4.9. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12

Одержання пін методом механічного диспергування та визначення їх основних характеристик

Мета: Сформувати вміння та навички необхідні для одержання пін; встановлення їх властивостей

Основні поняття: піни, піноутворювачі, піногашення

Обладнання: прилад для отримання пін (диспергатор), секундомір, циліндр, хімічний посуд

Задачі роботи:

1. Ознайомитися з основними методами одержання пін і умовами при яких піни є стійкими.
2. Ознайомитися з особливостями піноутворення і факторами, що впливають на цей процес.
4. Аналізувати процеси руйнування піни в залежності від її типу.
5. Ознайомитися з основними фізико-хімічними властивостями пін та їх використанням.
6. Обґрунтувати можливість стабілізації або при необхідності, руйнування пін різного типу за допомогою піногасників.

Порядок виконання роботи

Піноутворення є складним процесом, тому що на нього сумісно впливають фізико-хімічні, фізико-технічні та інші фактори. Численність змінних параметрів, вплив яких не завжди можна враховувати, практично виключає можливість строгого математичного описання процесів, що відбуваються. В теперішній час нема і не може бути універсального критерію піноутворення, який би однозначно оцінював усі системи і у будь-яких умовах.

З вихідного розчину піноутворювача (100 мг/дм^3) необхідно приготувати 2 розчини об'ємом 50 см^3 . В циліндр ємкістю 250 см^3 з притертою пробкою наливають 50 см^3 розчину, і закривши циліндр, струшують розчин. Через 30 с відкривають циліндр і за допомогою лінійки вимірюють висоту (або об'єм) утвореної піни. Визначають кратність піни β за формулою (1) і піноутворюючу здатність (об'єм утвореної піни через 30 с струшування). Далі вимірювання об'єму піни проводять через кожні 30 с до її повного руйнування. Визначають зміну об'єму піни за часом і розраховують напіврозпад піни $\tau_{1/2}$.

Порядок обробки результатів дослідів

1. Описують явища, які спостерігають, характеризують властивості одержаних пін.

2. Будують графік залежності зміни висоти або об'єму піни за часом (для двох концентрацій піноутворювача).
3. Одержані дані вносять у табл. 4.3.
4. Визначають піноутворюючу здатність і розраховують кратність піни за формулою (4.3) для двох концентрацій ПАР.
5. Обґрунтовують можливість використання отриманих результатів для характеристики пін різного типу.

Таблиця 4.3

Концентрація піноутворювача (ПАР)									
C_1					$C_2 = C_1/2$				
Час, с	Об'єм піни, см^3	β	$\tau_{1/2}$	Піноутворююча здатність	Час, с	Об'єм піни, см^3	β	$\tau_{1/2}$	Піноутворююча здатність

4.10. Контрольні питання

1. Які речовини називають емульгаторами? Яким шляхом здійснюється стабілізація емульсій за допомогою ПАР і порошків?
2. Які дисперсні системи називаються емульсіями? Які рідини можуть утворювати емульсії?
3. Наведіть класифікації емульсій. Класифікуйте емульсії за всіма відомими вам способами класифікації дисперсних систем.
4. Які емульсії є прямими, а які зворотними (оберненими)?
5. Перерахуйте прийоми, за допомогою яких можна визначити тип емульсії.
6. Яким шляхом здійснюється стабілізація емульсій за допомогою ПАР?
7. Сформулюйте правило Банкрофта.
8. Які речовини використовують в якості стабілізаторів прямих та оборотних емульсій?
8. Які методи одержання емульсій вам відомі? Як відбувається обернення фаз в емульсіях? Умови, при яких воно відбувається.
9. Перерахуйте засоби руйнування емульсій. Наведіть приклади.
10. Наведіть приклади практичного використання емульсій.
11. Які системи називають пінами? Що таке піноутворювачі? Наведіть приклади.
12. 13. Який механізм дії піноутворювачів? Що є мірою піноутворюючої здатності речовини.
14. Що таке життя піни? Піногашення. Які речовини застосовують у якості піногасників?
13. Наведіть приклади практичного використання пін.

15. У чому складаються особливості стабілізації пін? Якими параметрами характеризують стійкість пін?
16. Назвіть основні властивості пін.
17. Що таке синерезис пін? Як пояснити це явище? Які чинники сприяють синерезису?
18. Які процеси відбуваються при руйнуванні пін?
19. Що визначає кратність пін?

4.11. Тести для перевірки рівня знань

Тести з однією вірною відповіддю

1. Емульсією називається дисперсна система, яка складається з:

- а) газової та рідкої фази;
- б) твердої та рідкої фази;
- в) двох (або декількох) рідких фаз;
- г) твердої та газової фази.

2. Процес злиття рідких крапель дисперсної фази називається:

- а) коалесценція;
- б) набухання;
- в) здраглювання;
- г) гелеутворення;
- д) самодовільне диспергування.

3. Умовою утворення емульсії є:

- а) часткова або повна нерозчинність дисперсної фази в дисперсійному середовищі;
- б) розчинність дисперсної фази в дисперсійному середовищі;
- в) схожість властивостей дисперсної фази та дисперсійного середовища;
- г) відмінність властивостей дисперсної фази та дисперсійного середовища.

4. Речовини, що стабілізують емульсію, називають:

- а) диспергаторами;
- б) емульгаторами;
- в) пластифікаторами;
- г) знижувачами міцності.

5. Електроліт, котрий заряджає поверхню крапель емульсії бензолу в воді позитивно:

- а) NaC;
- б) ZnSO₄;

- в) $C_{17}H_{33}OONa$
- г) $C_{12}H_{25}NH_3Cl$.

6. Деемульгування не можна провести:

- а) механічним способом;
- б) введенням електроліту, що має полівалентні іони;
- в) введенням електроліту, що має одновалентні іони;
- г) введенням певних ПАР.

7. Процес зміни типу емульсії з прямої на оборотну називається:

- а) адсорбція;
- б) синерезис;
- в) обернення фаз;
- г) седиментація;
- д) солюбілізація

8. Емульсія, в якій концентрація дисперсної фази не перевищує сімдесят чотири відсотка, є:

- а) розведеною;
- б) висококонцентрованою;
- в) концентрованою;
- г) значно розведеною.

9. До розведених емульсій належать:

- а) системи рідина–рідина, що містять до 1 об. % дисперсної фази;
- б) системи тверде тіло–рідина, що містять до 0,1 об. % дисперсної фази;
- в) системи рідина–рідина, що містять до 0,1 об. % дисперсної фази;
- г) системи рідина–рідина, що містять до 0,1 об. % дисперсійного середовища.

10. Емульсію 0,05% бензолу в воді називають:

- а) розбавленою типу В/М;
- б) концентрованою типу М/В;
- в) розбавленою типу М/В;
- г) концентрованою типу В/М.

11. В якості речовин, що стабілізують емульсію, не використовують:

- а) ПАР;
- б) порошки;
- в) ВМС;
- г) солі лужних металів.

12. Емульгуюча дія як іоногенних, так і неіоногенних ПАР тим ефективніша,

- а) чим краще збалансовані полярні і неполярні частини емульгатора між обома фазами емульсії;
- б) чим менше збалансовані полярні і неполярні частини емульгатора між обома фазами емульсії;
- в) чим краще розчинений емульгатор в обох фазах емульсії;
- г) чим менше розчинений емульгатор в обох фазах емульсії.

13. На агрегативну стійкість емульсій більше всього впливають:

- а) природа та вміст в системі емульгатора;
- б) природа та вміст в системі електролітів;
- в) значення рН середовища та температура;
- г) температура та тиск.

14. За правилом Банкрофта:

- а) гідрофобні (олеофільні) емульгатори, що краще розчинні в вуглеводнях, сприяють утворенню емульсій типу в/м, а гідрофільні емульгатори, що краще розчинні у воді, сприяють утворенню емульсій типу м/в;
- б) гідрофобні (олеофільні) емульгатори, що краще розчинні в вуглеводнях, сприяють утворенню емульсій типу м/в, а гідрофільні емульгатори, що краще розчинні у воді, сприяють утворенню емульсій типу в/м;
- в) гідрофільні емульгатори, що краще розчинні в вуглеводнях, сприяють утворенню емульсій типу в/м, а гідрофільні емульгатори, що краще розчинні у воді, сприяють утворенню емульсій типу м/в;
- г) гідрофобні (олеофільні) емульгатори, що краще розчинні в вуглеводнях, сприяють утворенню емульсій типу в/м, а гідрофобні емульгатори, що краще розчинні у воді, сприяють утворенню емульсій типу м/в.

15. Якщо в якості стабілізатора емульсії використовують ПАР, гідрофільно - ліпофільний баланс (ГЛБ) якого дорівнює 8-13, то за правилом Банкрофта утворюється:

- а) зворотна емульсія;
- б) метастабільна емульсія;
- в) пряма емульсія;
- г) агрегативно не стійка емульсія.

16. Піни є:

- а) комірчасто-плівковими концентрованими зв'язаними дисперсними системами з великим об'ємним вмістом дисперсної фази – газу;
- б) комірчасто-плівковими розведеними зв'язаними дисперсними системами з великим об'ємним вмістом дисперсної фази – газу;
- в) комірчасто-плівковими концентрованими вільними дисперсними системами з великим об'ємним вмістом дисперсної фази – твердої речовини;

- г) комірчасто-плівковими концентрованими зв'язаними дисперсними системами з великим об'ємним вмістом дисперсної фази – рідини;
- д) комірчасто-плівковими концентрованими зв'язаними дисперсними системами з великим об'ємним вмістом дисперсної фази – твердої речовини.

17. Систему з рідким дисперсійним середовищем і газовою дисперсною фазою називають:

- а) суспензія;
- б) емульсія;
- в) піна;
- г) ліозолі;
- д) розчин високомолекулярної речовини.

18. Дисперсною фазою в пінах являється:

- а) газ;
- б) рідина;
- в) тверда речовина;
- г) суміш твердих речовин.

19. Комірки «сухої піни» мають:

- а) сферичну форму;
- б) тетраедричну форму;
- в) поліедричну форму;
- г) овальну форму.

20. Піни завжди бувають:

- а) трикомпонентними системами і складаються з газу і двох речовин стабілізаторів-піноутворювачів;
- б) двокомпонентними системами і складаються з індивідуальної речовини і газу;
- в) двокомпонентними системами і складаються з газу і речовини стабілізатора-піноутворювача;
- г) трикомпонентними системами і складаються з індивідуальної речовини, газу і речовини стабілізатора-піноутворювача.

21. Кратність піни це:

- а) відношення об'єму піни до об'єму дисперсної фази;
- б) відношення об'єму піни до об'єму вихідного розчину піноутворювача;
- в) відношення об'єму піни до об'єму дисперсійного середовища;
- г) відношення об'єму піни до маси вихідного розчину піноутворювача.

22. Метод запобігання утворенню піни називається:

- а) піногашення;
- б) осадження частинок;

- в) спливання частинок;
- г) висолювання;
- д) деемульгування.

23. Підвищення пружності плівки в динамічних умовах має назву:

- а) ефект Гіббса;
- б) ефект Марангоні;
- в) ефект Ребіндера;
- г) ефект Дорна.

24. Зміст цього ефекту полягає в:

- а) утворенні високов'язких і міцних структур в поверхневому шарі плівки, які зміцнюють її;
- б) в швидкому розтягуванні плівки, коли відбувається збіднення розтягнутої ділянки молекулами ПАР, і внаслідок збільшується поверхневий натяг, це призводить до того, що розтягнута ділянка прагне стиснутися, всмоктуючи рідину з периферії і повертаючи початкову товщину;
- в) в швидкому розтягуванні чи стисканні, коли рівновага між поверхневим шаром і об'ємною фазою не встигає встановитися по всій товщині плівки, а градієнт концентрації ПАР стає більшим;
- г) в повільному розтягуванні плівки, коли відбувається збіднення розтягнутої ділянки молекулами ПАР, і внаслідок збільшується поверхневий натяг, це приводить до того, що розтягнута ділянка прагне стиснутися, відсмоктуючи рідину з периферії і повертаючи початкову товщину.

25. Речовини, що стабілізують піни, називають:

- а) емульгатори;
- б) електроліти;
- в) піноутворювачі;
- г) пластифікаторами.

Тести з декількома вірними відповідями

26. Основними характеристиками пін є:

- а) час життя та їх кратність;
- б) дисперсність та їх кратність;
- в) час життя та синерезис;
- г) час життя та температура;
- д) їх кратність та тиск.

27. Міцність піни залежить:

- а) від природи і концентрації піноутворювача;
- б) від природи і дисперсності;
- в) концентрації піноутворювача, в'язкості рідини та тиску;
- г) від природи і концентрації піноутворювача, в'язкості рідини.

28. Пінами називають дисперсні системи, які складаються

- а) з газу, диспергованого в рідині;
- б) з твердої речовини, диспергованої в рідині;
- в) з газу, диспергованого в твердій речовині;
- г) з рідини, диспергованої в твердій речовині.

Тести з вільно конструйованими відповідями

29. Систему з рідким дисперсійним середовищем і газовою дисперсною фазою називають _____.

30. Метод руйнування піни називається _____.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Фізична та колоїдна хімія : підручник / Д.-М. Я. Брускова, Н. Ф. Кущевська, В. В. Малишев. Київ : Університет «Україна», 2020. 530 с.
2. Фізична і колоїдна хімія : навч. посіб. / О. В. Грабовська, Є. І. Ковалевська, І. М. Максимова, О. В. Подобій. Київ : НУХТ, 2017. 327 с.
3. Галушко С. М. Фізична і колоїдна хімія : практикум: навч.-метод. посіб. (вид. 1). Умань : АЛМІ, 2017. 101 с.
4. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. / М. В. Яцков, Н. М. Буденкова, О. І. Мисіна. Рівне : НУВГП, 2016. 164 с.
5. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія : підручник – Вид. 3-тє. Вінниця : Нова Книга, 2014. 496 с.
6. Лекції з колоїдної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В. І. Кабачний, В. П. Колєсник, Л. Д. Грицан та ін.; за ред. В. І. Кабачного. Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2013. 176 с.
7. Стрельцова О. О. Колоїдна хімія. Дисперсні системи: класифікації й одержання. Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем : конспект лекцій – Одеса: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2012. 57с.
8. Колоїдна хімія: підручник/ М. О. Мchedlov-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, О.В. Лебідь; за ред. проф. М. О. Мchedlova-Петросяна – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2010. 500 с.
9. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. / А. І. Костржицький, О. Ю. Калінков, В. М. Тіщенко, О. М. Берегова. Київ: Центр учбової літератури, 2008. 496 с.
10. Біофізична та колоїдна хімія / А. С. Мороз, Л. П. Яворська, Д. Д. Луцевич та ін. Вінниця : НОВА КНИГА, 2007. 600 с.
11. Колоїдна хімія : підручник / М. О. Мchedlov-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, С. В. Єльцов, О. М. Дубина, В. Г. Панченко; за ред. М. О. Мchedlova-Петросяна. Харків : Фоліо, 2005. 304 с.
12. Фізична і колоїдна хімія : лабораторний практикум / В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан та ін.; за ред. В. І. Кабачного. Харків : Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2004. 200 с.
13. Стрельцова О. О. Волювач О. В. Колоїдна хімія : навчально-методичний посібник – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2024. – 126 с.
14. Стрельцова О. О., Волювач О. В., Тимчук А. Ф., Пуріч О. М. Змочування та адгезія [Електронний ресурс] : електрон. метод. вказ. до лабораторних

занять з курсу «Колоїдна хімія» та самостійної роботи – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2024. – 44 с.

15. Стрельцова О. О., Тимчук А. Ф., Менчук В. В. Колоїдно-хімічні властивості емульсій та пін [Електронний ресурс] : електрон. метод. посіб. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2023. – 54 с. – 1,2 МБ.
16. Стрельцова О. О., Тимчук А. Ф. Поверхневі явища: теорія та практика [Електронний ресурс] : електрон. контрольні питання та тестові завдання – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2023. – 34 с. – 1 МБ.
17. Стрельцова О. О. Колоїдна хімія : збірка тестових завдань, методичний посібник – Одеса : ОНУ імені І. І. Мечникова, 2022. 73 с.
18. Стрельцова О. О., Волювач О. В. Колоїдна хімія : навчально-методичний посібник (частина І) Одеса: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2024. 134 с.

<https://dspace.onu.edu.ua/handle/123456789/38395>

Навчальне видання

Стрельцова Олена Олексіївна

**КОЛОЇДНА ХІМІЯ
ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
(ЧАСТИНА II)**

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

для здобувачів освіти факультету хімії та фармації
спеціальностей ЕЗ Хімія (ОПП Хімія, Фармацевтична хімія),
014 Середня освіта (Хімія), 226 Фармація, промислова фармація

Електронне видання мережевого використання

В авторській редакції

Затв. авт. 15.09.2025. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням
для читання файлів формату PDF.
Обсяг 1,7 МБ. Зам. № 3022.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua