

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ”

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ ТА ПРАКТИЧНИХ І ЛАБОРАТОРНИХ
ЗАНЯТЬ ДЛЯ СТУДЕНТІВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ ДЕННОЇ
та ЗАОЧНОЇ ФОРМИ НАВЧАННЯ З КУРСУ
“ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА І ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ”.
Частина 1

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол № 5 від 24.11.11.

Методичні вказівки до самостійної роботи та практичних і лабораторних занять для студентів технологічних спеціальностей денної та заочної форми навчання з курсу “Поверхневі явища і дисперсні системи”. Частина 1/ Укл.: В.В. Герасимов, В.С. Проценко, Д.А. Сухомлин. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2012. – 44 с.

Укладачі: В.В. Герасимов, канд. хім. наук
В.С. Проценко, канд. хім. наук
Д.А. Сухомлин, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск Ф.Й. Данилов, доктор хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки
до самостійної роботи та практичних і лабораторних занять
для студентів технологічних спеціальностей заочної форми навчання
з курсу “Поверхневі явища і дисперсні системи”. Частина 1

Укладачі: ГЕРАСИМОВ Валерій Вікторович
ПРОЦЕНКО Вячеслав Сергійович
СУХОМЛИН Дмитро Андрійович

Редактор Л.М. Тонкошкур
Коректор Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку 13.12.11. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов.-друк. арк. 1,97. Облік.-вид. арк. 2,0. Тираж 100 прим. Замовлення № 95.
Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ–5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ВСТУП

Методичні вказівки призначені для студентів технологічних спеціальностей за напрямком підготовки 0916 (хімічна технологія та інженерія) заочної форми навчання.

Вказівки містять програму курсу «Поверхневі явища і дисперсні системи», список рекомендованої літератури, методичні пояснення до кожного розділу програми, приклади розв'язання типових задач, методики виконання лабораторних робіт, питання і задачі для підготовки до контрольної роботи і іспиту.

На установчих лекціях (5-й семестр) студенти знайомляться з предметом і метою дисципліни, програмою курсу, порядком проведення самостійних і аудиторних занять, вимогами при виконанні контрольної роботи і складанні іспиту за кредитно-модульною системою, отримують навчальну і методичну літературу.

Матеріал дисципліни рекомендується вивчати послідовно, керуючись програмою курсу і методичними поясненнями. Для успішного засвоєння курсу необхідно скласти конспект за питаннями, наведеними в методичних вказівках, і розв'язати запропоновані задачі.

Під час сесії (6-й семестр) студенти на аудиторних заняттях виконують контрольну роботу і дві (з трьох наведених) лабораторні роботи, звіти за якими пишуться в окремому зошиті. Після успішного їх захисту студенти допускаються до іспиту.

1. ПРОГРАМА КУРСУ

1.1. Вступ. Дисперсні системи

Зміст і задачі курсу. Поняття про дисперсні системи. Основні особливості дисперсних систем: гетерогенність, велика питома поверхня, надлишок поверхневої енергії. Зміна властивостей системи з підвищенням дисперсності. Класифікація дисперсних систем за розмірами частинок, агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища, за характером взаємодії дисперсної фази з дисперсійним середовищем. Значення науки для хімічної технології та охорони навколишнього середовища.

1.2. Отримання дисперсних систем. Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості дисперсних систем

Основні умови отримання дисперсних систем.

Методи отримання ліофобних дисперсних систем. Фізична і хімічна конденсація. Термодинаміка конденсаційного утворення дисперсних систем, закономірності утворення нової фази. Диспергаційні методи отримання дисперсних систем. Адсорбційне зниження твердості тіл, ефект Ребіндера.

Очищення золів від домішок (діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація, зворотний осмос).

Броунівський рух. Дифузія. Рівняння Ейнштейна-Смолуховського для середнього зсуву частинок. Визначення розмірів частинок дисперсної фази за швидкістю дифузії. Особливості осмотичного тиску колоїдних систем.

Седиментаційно-дифузійна рівновага. Седиментаційна стійкість дисперсних систем. Застосування гіпсометричного закону до дисперсних систем. Основи седиментаційного аналізу і його застосування для визначення середніх розмірів частинок дисперсної фази і розподілу частинок за розмірами.

Особливості оптичних властивостей дисперсних систем. Явище розсіювання світла. Аналіз рівняння Релея. Визначення форми, розмірів і концентрації частинок дисперсної фази за допомогою ультрамікроскопії, нефелометрії, турбідиметрії. Рівняння Геллера. Поглинання світла. Рівняння Бугера-Ламберта-Бера. Аномалії оптичних властивостей металічних золів. Світлова та електронна мікроскопія.

1.3. Електричні властивості, стійкість і руйнування дисперсних систем

Іонна адсорбція з розчинів. Ліотропні ряди іонів. Іонообмінна адсорбція, її практичне використання (очищення розчинів, знесолювання води, хроматографія). Рівняння Нікольського, його аналіз.

Сучасні погляди на причини виникнення заряду дисперсних частинок. Правило Фаянса-Панета. Будова подвійного електричного шару за Гельмгольцем, Гуи-Чепменом, Штерном.

Будова міцели ліофобних золів.

Види електрокінетичних явищ (електроосмос, електрофорез, потенціали течії і седиментації). Електрокінетичний потенціал і вплив на нього різних чинників (температура, концентрація електроліту, природа дисперсійного середовища). Визначення електрокінетичного потенціалу за швидкістю електрофорезу, електроосмосу, рівняння Гельмгольца-Смолуховського. Практичне використання електрокінетичних явищ.

Умови термодинамічної стійкості дисперсних систем. Агрегативна і седиментаційна стійкість. Повільна і швидка коагуляція. Кінетика коагуляції ліофобних золів за Смолуховським. Обчислення числа частинок і часу половинної коагуляції.

Сучасні уявлення про фактори агрегативної стабілізації дисперсних систем: електричний, сольватно-адсорбційний, структурно-механічний та ентропійний. Складові розклинювального тиску.

Основні положення теорії ДЛФО. Зміна відштовхувальних і атракційних сил з віддаленням частинок. Потенціальні криві та енергетичний бар'єр.

Поріг коагуляції. Вплив електролітів на стійкість золів, концентраційна і нейтралізаційна коагуляція, правило Шульце-Гарді. Коагуляція під впливом на дисперсну систему холоду, ультразвуку, електричних полів, механічних дій. Колоїдний захист.

Структурування як окремий випадок коагуляції. Конденсаційно-кристалізаційні і коагуляційні структури, тиксотропія, синерезис. Пептизація.

1.4. Ліофільні системи

Умови самодовільного диспергування. Розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР). Термодинаміка і механізм міцелоутворення. Будова ліофільних міцел за Гартлем і Мак-Беном. Вплив різних чинників на критичну концентрацію міцелоутворення, методи визначення ККМ. Солюбілізація.

Застосування поверхнево-активних речовин (емульгатори, детергенти, змочувачі, диспергатори). Гідрофільно-ліпофільний баланс.

1.5. Розчини високомолекулярних сполук (ВМС)

Термодинаміка і кінетика процесів набрякання і розчинення ВМС. Ступінь набрякання, вплив різних чинників. Поліелектроліти та їх розчини. Ізоелектрична точка поліамфолітів. Вплив сильних електролітів на структуру полііона, денатурація білків. Процеси застигання.

1.6. Структурно-механічні властивості дисперсних систем

Елементи реології. Ідеальне пружне тіло Гука, ідеально в'язке тіло Ньютона. Класифікація систем за реологічними властивостями. Рідиноподібні і твердоподібні тіла. В'язкість рідких агрегативно стійких дисперсних систем. Рівняння Ейнштейна для в'язкості дисперсних систем, межі його застосування. Рівняння Штаудінгера для питомої та наведеної в'язкості розчинів ВМС, зв'язок характеристичної в'язкості з молекулярною масою ВМС.

Виявлення структури на реологічних кривих, ньютонівські та неньютонівські (псевдопластичні і дилатантні) рідини. Єдність підходу до описання структурно-механічних властивостей рідиноподібних і твердоподібних систем, рівняння Бінгама. Явище повзучості, граничне напруження зсуву. Межа текучості, бінгамівське, пластичне дилатантне, псевдопластичне твердоподібне тіло.

Теорія структурування (фізико-хімічна механіка) – основа отримання матеріалів з заданими властивостями.

1.7. Окремі представники дисперсних систем

Емульсії, піни, аерозолі. Класифікація за дисперсністю та концентрацією. Методи отримання і стабілізації цих систем. Особливості руйнування емульсій, пін і аерозолів. Запобігання забрудненню навколишнього середовища.

2. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
4. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.М., Глазкова О.М., Ельцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г. Колоїдна хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.
5. Дібрівний В.М., Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Курс колоїдної хімії. – Львів: Інтеллект-Захід, 2008. – 160 с.
6. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К.: ЦНЛ, 2008. – 496 с.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова. – М.: Химия, 1986. – 215 с.
8. № 307. Методические указания к практикуму по курсу «Коллоидная химия» для студентов III курса технологических специальностей. – Днепропетровск: ДХТИ, 1986. – 42 с.

3. МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ЗА РОЗДІЛАМИ ПРОГРАМИ КУРСУ

3.1. Вступ. Дисперсні системи

Перш за все студент має уявити поняття дисперсної системи. Дисперсні системи – це системи, в яких одна речовина в роздрібненому стані рівномірно розповсюджена в об'ємі іншого. Фаза, яка складається з частинок роздрібненої речовини, називається дисперсною фазою, а середовище, в якому розповсюджені частинки – дисперсійним середовищем.

Основні властивості дисперсної системи – це її гетерогенність (наявність міжфазової поверхні) і висока дисперсність (величина, зворотна розміру частинок). Найдрібніша частинка дисперсної системи – не молекули, а значно більш великі утворення – міцели (агрегати з багатьох молекул).

Внаслідок значної загальної поверхні розділу фаз дисперсні системи мають велику вільну поверхневу енергію. Це є їх характерною властивістю, що обумовлює перебіг процесів, в яких надлишок вільної поверхневої енергії може бути витрачений: адсорбція молекул або іонів поверхнею роздрібненої речовини, коагуляція (злипання дисперсних частинок), утворення плівок на поверхні розділу фаз, утворення об'ємних структур, тощо.

Таким чином, дисципліна «Поверхневі явища і дисперсні системи» вивчає не властивості окремих речовин або їх розчинів, а фізико-хімічні властивості систем, що складаються з декількох фаз.

Дисперсні системи можна класифікувати за різними ознаками:

а) **за розміром частинок.** Системи, розмір частинок яких лежить у межах 10^{-7} – 10^{-5} см, належать до ультрамікрогетерогенних систем (золів); 10^{-5} – 10^{-3} см – до мікрогетерогенних систем; 10^{-3} – 10^{-2} см – до грубодисперсних систем;

б) **за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища** дисперсні системи поділяються на наступні типи: аерозолі рідкі і тверді (Р – Г, Г – Г), піни (Г – Р), емульсії (Р – Р), суспензії (Г – Р), тверді піни, емульсії, суспензії (Г – Т, Р – Т, Т – Т);

в) **за величиною міжфазової енергії** відрізняють ліофобні і ліофільні системи. Для ліофобних характерна слабка взаємодія речовини дисперсної фази з середовищем. Такі системи термодинамічно нестійкі і вимагають спеціальних методів стабілізації (золі і суспензії металів, оксидів, природних мінералів, гідродисперсії полімерів, емульсії). Ліофільні золі відрізняються досить сильною міжмолекулярною взаємодією речовин фази і середовища. Ці системи термодинамічно стійкі, можуть утворюватися самодовільно (мила, барвники).

г) **за взаємодією між частинками**. Існують вільнодисперсні і зв'язанодисперсні системи. Перші містять частинки, які вільно рухаються в об'ємі середовища, в зв'язанодисперсних системах частинки з'єднані між собою в спільну просторову структуру і не можуть вільно переміщуватися, в комірках цієї структури знаходиться дисперсійне середовище.

Вивчаючи матеріал за підручником, студент має звернути увагу на величезну різноманітність реальних дисперсних систем. Зовнішньо різні системи, такі, як порошки, тумани, піни, суспензії, емульсії, дими об'єднуються спільними характерними ознаками: всі вони гетерогенні, з великою питомою поверхнею дисперсної фази, з великим запасом вільної поверхневої енергії.

3.2. Отримання дисперсних систем. Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості дисперсних систем

Основні умови отримання дисперсних систем – нерозчинність дисперсної фази в дисперсійному середовищі і присутність у системі стабілізатора.

Всі методи отримання можна розділити на дві основні групи: а) **конденсація** – з'єднання атомів, іонів, молекул істинного розчину в більш крупні частинки (агрегати); б) **диспергування** – дроблення крупних частинок на більш дрібні.

Відрізняють **хімічну і фізичну конденсації**. При хімічній конденсації нова фаза з'являється в результаті хімічних реакцій різних типів: обміну, гідролізу, окислювально-відновних. Обов'язковою умовою отримання золю в цьому випадку є утворення малорозчинної речовини, низка концентрація реагуючих речовин і надлишок одного з реагентів, який необхідний як стабілізатор дисперсної системи. Конденсація молекул, які вже містяться в даній фазі, називається фізичною.

При високій швидкості утворення зародків твердої фази і повільному їх рості утворюється високодисперсна колоїдна система і, навпаки, при малій швидкості утворення зародків і їхньому швидкому рості утворюються крупні частинки, які випадають в осад.

До **методів диспергування** належать: а) механічне диспергування (роздавлювання, дроблення, розтирання крупних частинок); б) ультразвукове

диспергування; в) електричне диспергування (випаровування металів при температурі вольтової дуги з наступною конденсацією пари в холодній рідині).

При диспергуванні будь-яким методом додавання поверхнево-активних речовин (ПАР)-стабілізаторів посилює ефект подрібнення. Явище зниження твердості речовин при адсорбції ПАР називається ефектом Ребіндера.

Колоїдні системи зазвичай піддаються подальшому очищенню від домішок електролітів або інших речовин, присутність яких зменшує їх стабільність. З цією метою використовують діаліз (видалення низькомолекулярних домішок шляхом їх дифузії через мембрану); електродіаліз (діаліз при накладенні електричного поля); ультрафільтрацію (фільтрація через напівпроникну мембрану при підвищеному тиску). При цьому колоїдні частинки затримуються мембраною, а домішки залишають розчин.

До **молекулярно-кінетичних властивостей** дисперсних систем належать: броунівський рух, дифузія, осмотичний тиск і седиментаційна стійкість. Студентам треба звернути увагу на специфіку цих явищ, пов'язану з розміром дисперсних частинок та їх масою.

Броунівський рух є наслідком участі частинок дисперсної фази ультрамікрогетерогенних систем у тепловому русі. Ці частинки отримують численні імпульси з боку молекул середовища, що швидко рухаються, і здійснюють складний шлях, багаторазово змінюючи напрям свого руху. Броунівський рух описується середньоквадратичним зсувом – \bar{x} .

Дифузія – процес перенесення молекул або частинок дисперсної фази із області з високої концентрації в область з низькою концентрацією. Дифузія тісно пов'язана з тепловим рухом частинок і характеризується коефіцієнтом дифузії D . Чим більший радіус частинок, тим менший коефіцієнт дифузії і середньоквадратичний зсув. Зверніть увагу на те, що аерозолі (дими, тумани) мають велике значення коефіцієнта дифузії, так як в'язкість повітря маленька. З ростом температури збільшується інтенсивність броунівського руху і дифузії.

Осмос – односторонній перехід розчинника через напівпроникну мембрану із розчину з меншою концентрацією у розчин з більшою концентрацією. Осмос характеризується осмотичним тиском. Колоїдні розчини, що мають частинки великого розміру, створюють менший осмотичний тиск, ніж іонні або молекулярні розчини.

Седиментація – це осадження частинок під дією сили земного тяжіння. Цей процес протилежний дифузії і призведе до утворення градієнта концентрації, тоді як дифузія веде до вирівнювання концентрацій. З часом між дифузією і седиментацією встановлюється рівновага, коли частинки дисперсної фази певним чином розподіляються відносно поверхні землі.

Розподіл частинок по висоті при досягненні рівноваги визначає седиментаційну стійкість дисперсної системи. За міру седиментаційної стійкості приймають гіпсометричну висоту, на якій v_h – концентрація частинок – стає в e раз менше концентрації частинок v_0 біля поверхні землі.

Седиментаційно-стійкі дисперсні системи – золі, стабілізовані емульсії – можуть зберігатися без осадження довгий час.

Нестійкі системи – суспензії, нестабілізовані емульсії, пил; для них характерним є процес седиментації.

Швидкість седиментації залежить від розміру і природи частинок, властивостей середовища. Найчастіше суспензії полідисперсні – містять частинки різних розмірів. Визначивши швидкість седиментації, можна розрахувати радіуси частинок, що осідають. Седиментаційний аналіз суспензій складає основу методу побудови кривих розподілу речовини суспензії по радіусах частинок.

Проходження світла крізь дисперсну систему викликає оптичні ефекти: **розсіювання і поглинання**. Якщо радіус частинок r значно перевищує довжину хвилі падаючого світла ($r \gg \lambda$), то відбувається відбивання світла. Якщо радіус частинки менший довжини хвилі падаючого світла, але порівняний з нею ($r \leq 0.1\lambda$), то промінь розсіюється по всіх напрямках. Це проявляється як опалесценція у вигляді голубуватого матового світіння при освітленні боковим світлом. За здатністю розсіювати світло можна визначити концентрацію колоїдних частинок у розчині – **метод нефелометрії**.

При вивченні розділу «Оптичні властивості» зверніть увагу на рівняння Релея, яке пов'язує світлорозсіяння дисперсної системи з її властивостями (концентрація частинок, їх об'єм, коефіцієнт заломлення) і з довжиною хвилі падаючого світла.

Більшість дисперсних систем забарвлені і здатні поглинати світло. Явище світлопоглинання такими середовищами описується рівнянням Ламберта-Бугера-Беера. Якщо частинки не забарвлені, світлопоглинання відсутнє і оптична густина системи обумовлена тільки світлорозсіюванням, то можливе визначення частинок золю **турбідиметричним методом**, який оснований на вимірюванні інтенсивності світла, що пройшов крізь дисперсну систему.

3.3. Електричні властивості, стійкість і руйнування дисперсних систем

Необхідно звернути увагу на особливості адсорбції іонів із розчинів електролітів, передусім на її селективність. Максимальна адсорбційна здатність спостерігається в іонів найбільшого радіусу. Вона також зростає при збільшенні заряду іонів. Розміщення іонів у порядку зростання їх адсорбційної здатності називається ліотропним рядом.

Якщо на поверхні адсорбенту містяться іони, то при контакті цього сорбенту з іншим електролітом майже завжди спостерігається **іонообмінна адсорбція**, коли адсорбент, поглинаючи певну кількість будь-яких іонів, одночасно виділяє у розчин еквівалентну кількість інших іонів того ж знаку, витіснених з поверхні.

Треба знати, що на поверхні дисперсних частинок, які знаходяться в рідині, виникає надлишковий заряд завдяки: 1) селективній адсорбції іонів з розчину; 2) дисоціації поверхневих молекул твердої фази з утворенням іонів певного знаку в розчині; 3) орієнтації полярних молекул розчинника. Заряд поверхні компенсується присутніми в розчині іонами протилежного знаку

(протионами). Таким чином на межі розділу «частинка – середовище» формується **подвійний електричний шар (ПЕШ)**.

Існує декілька моделей будови ПЕШ. Модель Гельмгольца припускає наявність поблизу зарядженої поверхні щільного шару протионів (шар Гельмгольца). За моделлю Гуї-Чепмена розподіл протионів визначається двома факторами: електростатичним тяжінням з боку зарядженої поверхні і тепловим рухом молекул і іонів. У результаті виникає дифузно побудований іонний шар (шар Гуї-Чепмена). Більш сучасна модель Штерна додатково враховує наявність адсорбційних сил, під дією яких частина протионів входить у щільний шар. За цією теорією ПЕШ складається з двох частин: щільною (адсорбційною) і дифузної.

Електрокінетичними явищами називають електрофорез, електроосмос, потенціал течії, потенціал седиментації. Вони виникають завдяки існуванню на межі дисперсної фази і дисперсійного середовища ПЕШ.

Електрофорез – переміщення частинок дисперсної фази відносно середовища під впливом постійного електричного поля.

Електроосмос – переміщення дисперсійного середовища (розчинника) відносно нерухомої дисперсійної фази.

Потенціал течії – виникнення різниці потенціалів при протіканні розчинника відносно нерухомої дисперсійної фази.

Потенціал седиментації – появлення різниці потенціалів між електродами, що встановлені на різній висоті стовпа рідини, в якій відбувається осадження дисперсної фази.

Експериментально визначивши швидкість електрофорезу або електроосмосу, можна розрахувати потенціал на межі ковзання між колоїдною частинкою, що рухається, і навколишнім середовищем. Цей потенціал називається **електрокінетичним або ζ -потенціалом** (дзета-потенціал). Він завжди менше ϕ_0 -потенціалу на межі «тверда частинка – дисперсійне середовище», яких обумовлений поверхневим зарядом.

На відміну від ϕ_0 -потенціалу, який практично не змінюється при введенні сторонніх електролітів у дисперсійне середовище, ζ -потенціал надзвичайно чутливий навіть до невеликих кількостей електролітів. При введенні електроліту в колоїдну систему можуть спостерігатися два явища – іонообмінна адсорбція в подвійному шарі і зменшення товщини подвійного шару.

Слід звернути увагу на практичне застосування електрокінетичних явищ: електрофоретичне нанесення покриттів, використання електроосмосу для осушення порошків, пористих тіл від надмірної вологи, тощо.

Дисперсні системи, які мають велику поверхню і в силу цього велику поверхневу енергію, є принципово нестійкими системами. Вони спонтанно прагнуть до скорочення площі поверхні розділу фаз, що призведе до самодовільного зчеплення частинок дисперсної фази, і як наслідок – до розділення фаз і розшарування системи.

Відрізняють стійкість дисперсних систем двох видів:

седиментаційна стійкість – характеризує здатність дисперсної системи зберігати певний розподіл частинок по об'єму дисперсійного середовища (стійкість до поділу фаз);

агрегативна стійкість – стійкість до укрупнення частинок (стійкість до коагуляції).

Коагуляція – процес злипання частинок дисперсної фази, втрата агрегативної стійкості дисперсної системи.

Коагуляція поділяється на два етапи: повільна коагуляція при неповній втраті агрегативної стійкості (не всі частинки злипаються при зіткненні) і швидка коагуляція, яка відповідає повній втраті агрегативної стійкості частинками золю (кожне зіткнення веде до злипання).

Теорія кінетики швидкої коагуляції, яку розробив Смолуховський, дозволяє розрахувати зміну в часі загального числа частинок і числа агрегатів будь-якого порядку, що утворюються в монодисперсній системі при повній втраті стійкості.

Агрегативна стійкість дисперсних систем обумовлена термодинамічними і кінетичними факторами. Термодинамічні фактори зменшують ймовірність злипання частинок при зіткненні, утворюють потенціальні бар'єри. Кінетичні фактори знижують швидкість зіткнень частинок і пов'язані в основному з гідродинамічними властивостями системи.

Розрізняють наступні **термодинамічні фактори стійкості** (стабілізації) дисперсних систем.

Електростатичний фактор – обумовлений виникненням ПЕШ на межі «дисперсна фаза – середовище», внаслідок чого відбувається відштовхування між однойменно зарядженими частинками і зниження поверхневого натягу на їх поверхні.

Адсорбційно-сольватний фактор – полягає в зменшенні поверхневого натягу при взаємодії частинок з дисперсійним середовищем (рівняння Дюпре) і в результаті адсорбції стабілізатора (рівняння Гіббса).

Ентропійний фактор – проявляється у прагненні системи до максимуму ентропії, тобто до рівномірного розподілу дисперсної фази по об'єму системи під дією теплового руху.

До **кінетичних факторів стабілізації** належать такі.

Структурно-механічний фактор – полягає в утворенні на поверхні частинок сольватної та адсорбційної плівок, які механічно перешкоджають злипанню частинок.

Гідродинамічний фактор – пов'язаний зі зниженням швидкості руху частинок при зміні в'язкості і густини дисперсійного середовища.

В реальних системах спостерігається дія декількох факторів одночасно.

Дерягіним були розвинуті уявлення про **розклинювальний тиск** поверхневих шарів. При зближенні колоїдних частинок і сильному зменшенні товщини плівки поряд з силами електростатичної природи (електрична складова розклинювального тиску) проявляються сили відштовхування неелектростатичної природи. Вони виникають при перекриванні адсорбційно-сольватних шарів, що викликає локальний осмотичний потік рідини у плівку і

розштовхування частинок дисперсної фази (адсорбційно-структурна складова розклинювального тиску).

Експериментальними методами доведена наявність особливих властивостей і структури в полімолекулярних граничних шарах рідини.

За теорією ДЛФО стійкість дисперсних систем визначається балансом енергії тяжіння та енергії відштовхування між частинками, що знаходяться у тепловому броунівському русі, при їх зближенні. Енергія тяжіння обумовлена міжмолекулярними вандерваальсівськими силами. У першому наближенні ця енергія обернено пропорційна квадрату відстані між частинками. В теорії ДЛФО враховується тільки електростатична складова розклинювального тиску. Енергія відштовхування зменшується з відстанню за експоненціальним законом.

Сумарна потенціальна енергія взаємодії частинок негативна на близькій ($h=1,0$ нм) і далекій ($h = 10,0-100,0$ нм) відстані (переважає енергія тяжіння). Вона може бути позитивною на середніх ($h = 1,0-10,0$ нм) відстанях (переважає енергія відштовхування). Перевага енергії відштовхування відображається як максимум на потенціальній кривій (у координатах: енергія взаємодії частинок – відстань між поверхнями частинок) і відповідає потенціальному бар'єру ΔE . Негативна сумарна енергія відповідає мінімумам на кривій. Перший мінімум (ближній) відповідає безпосередньому стику частинок, а другий – тяжінню частинок, між якими містяться прошарки середовища.

Висота потенціального бар'єра відштовхування і глибина мінімумів визначає можливість агрегації частинок при їх зближенні. Якщо висота бар'єра маленька ($\Delta E \ll kT$) частинки зближуються до найменшої можливої відстані ($0,2-1,0$ нм) зі зменшенням енергії системи на глибину першого мінімуму. Такі системи нестійкі, в них відбувається швидка коагуляція. У разі великого потенційного бар'єра ($\Delta E \gg kT$) частинки не злипаються і система агрегативно стійка.

Коагуляція дисперсних систем настає під дією різних факторів: при механічному впливі (ультразвуку), при заморожуванні, кип'ятінні, тривалому перемішуванні, під впливом сонячного світла. Найбільш часто коагуляція відбувається при додаванні в дисперсну систему електролітів. Відрізняють два **типи електролітної коагуляції: нейтралізаційну**, яка відбувається в результаті зниження поверхневого потенціалу частинок; **концентраційну**, яка проходить внаслідок стиснення дифузної частини ПЕШ (потенціал поверхні у даному випадку не змінюється).

Агрегація частинок спостерігається при введенні певної для даної системи кількості електроліту, відповідного порогу коагуляції. **Поріг коагуляції** – мінімальна концентрація, за якої зникає енергетичний бар'єр і починається коагуляція.

При електролітній коагуляції по концентраційному механізму (для сильно заряджених частинок) поріг коагуляції c_k , у відповідності з теорією ДЛФО, обернено пропорційний заряду протиіонів z у шостому степені.

Цей висновок підтверджує емпіричне **правило Шульце-Гарді**, за яким іон, що викликає коагуляцію, несе заряд протилежний заряду дисперсної

частинки і відношення порогів коагуляції одно-, дво- і тризарядних протиіонів приблизно дорівнює 1 : 1/20 : 1/500.

При нейтралізаційній коагуляції (при малих потенціалах поверхні ϕ_0 частинок) показник степеня при z зменшується до двох.

Для захисту гідрозолів від коагулюючого впливу електролітів використовують захисні речовини – високомолекулярні сполуки і ПАР, що розчинюються у воді (білки, целюлози, мила, декстрин, крохмаль). Ці сполуки адсорбуються на поверхні колоїдних частинок і формують механічно міцну плівку сітчастої структури, яка перешкоджає агрегації дисперсної фази. Захисна здатність різних речовин оцінюється так званим «захисним числом».

З огляду на те, що коагуляція відповідає першому і другому мінімумам потенційної кривої взаємодії частинок, структури, що утворюються, поділяють на конденсаційно-кристалізаційні і коагуляційні.

Конденсаційно-кристалізаційні структури утворюються при коагуляції в першому потенціальному мінімумі в результаті безпосереднього міцного з'єднання частинок між собою. Такі структури відрізняються високою міцністю і незворотністю.

Коагуляційні структури виникають у процесі коагуляції на відстанях, які відповідають другому мінімуму на потенціальній кривій, коли між частинками дисперсної фази існують прошарки середовища. Наявність таких прошарок у місцях контакту між частинками обумовлює відносно невелику міцність і яскраво виражені пластичні властивості структур. Для коагуляційних структур характерні такі специфічні властивості, як тиксотропія, реопексія і синерезис. **Тиксотропія** – здатність структурованої системи руйнуватись при механічному впливі з пониженням в'язкості і в спокої знову відновлювати свою вихідну структуру. **Реопексія** – явище, зворотне тиксотропії – виникнення і зміцнення структури в результаті механічного впливу. **Синерезис** – перехід коагуляційних структур з часом у конденсаційно-кристалізаційні.

Зворотний процес утворення стійкої вільнодисперсної системи з осаду або гелю (структурованої дисперсної системи) називається **пептизацією**. Гель може бути знову переведений в золь при додаванні до нього електроліту – стабілізатора.

3.4. Ліофільні системи

Ліофільні дисперсні системи володіють термодинамічною агрегативною стійкістю, тобто вони рівноважні (їх стан відповідає мінімуму енергії Гіббса), оборотні, утворюються довільно як із макрофаз, так і із істинного розчину, і не потребують для свого існування додаткової стабілізації. Умовою термодинамічної стійкості є відсутність збільшення енергії Гіббса з ростом міжфазної поверхні або зі зменшенням радіусу частинок.

Самодовільне диспергування, яке пов'язане зі збільшенням поверхневої енергії, відбувається за рахунок росту ентропії системи при рівномірному розподілу в ній частинок дисперсної фази. Самодиспергування можливе, якщо збільшення ентропії системи компенсує підвищення поверхневої енергії, тому

ліофільні системи можуть бути тільки ультрамікрогетерогенними, а поверхневий натяг на межі «частинка – середовище» має бути дуже малим.

Типовими представниками ліофільних дисперсних систем є розчини ПАР, у них міцели (частинки) утворюються внаслідок асоціації дифільних молекул. У водних розчинах неполярні вуглеводневі радикали молекул ПАР створюють ядро міцели, а полярні групи (маючи більшу спорідненість до розчинника) повернуті до води. В неполярних середовищах формуються зворотні міцели.

ПАР, здатні до формування міцел, називаються колоїдними. При малих концентраціях вони диспергуються до окремих молекул, утворюючи істинний розчин. Концентрація ПАР, за якої починається міцелоутворення, називається **критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ)**.

Міцелоутворення в розчинах колоїдних ПАР є найбільш термодинамічно вигідним процесом у порівнянні з процесами утворення істинного розчину або розділення фаз. Це обумовлено переходом вуглеводневої або полярної частини дифільних молекул ПАР у подібну їм за полярністю фазу, що супроводжується виділенням теплоти (зменшенням ентальпії). Зміна енергії Гіббса стає більш негативною.

При концентраціях, які незначно перевищують ККМ, міцели мають сферичну форму (міцели Гартлі), при зростанні концентрації формуються міцели циліндричної, пластинчастої форми (міцели Мак-Бена).

ККМ залежить від довжини вуглеводневого радикала, типу ПАР (молекулярна чи іоногенна), наявності у розчині електролітів.

Методи визначення ККМ ґрунтуються на вимірюванні фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР (електропровідність, осмотичний тиск, поверхневий натяг, каламутність, показник заломлення), які різко змінюються при переході від молекулярного розчину до міцелярного.

В міцелярних розчинах може спостерігатися **солюбілізація**, тобто різке збільшення розчинності речовин, погано розчинних у даному середовищі, внаслідок їх проникнення всередину міцели.

Важливою кількісною характеристикою колоїдних ПАР, пов'язаної з їх різним практичним застосуванням (стабілізатори емульсій, змочувачі, миючі засоби, солюбілізатори), є **гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ)**. Числа ГЛБ визначають співвідношення між гідрофільними властивостями полярної групи і ліпофільними властивостями вуглеводневого радикала. Чим вище гідрофільність, тим більше число ГЛБ.

3.5. Розчини високомолекулярних сполук

Великі розміри молекул високомолекулярних сполук (ВМС), які досягають 1000 нм і більше, а також взаємодія між ними при великих концентраціях надають їх розчинам деякі властивості, спільні з властивостями колоїдних систем (в'язкісні і реологічні, здатність до набрякання, тиксотропія). Розчини ВМС дають ліофільні, термодинамічно стійкі системи.

Розчинення ВМС (взаємодія полімерів з розчинником) починається з **набрякання**: поглинання розчинника речовиною, об'єм і маса якого при цьому збільшуються. Спостерігаються такі стадії набрякання: 1) адсорбційне зв'язування молекул розчинника молекулами ВМС (сольватація); 2) дифузійне проникнення розчинника у внутрішню структуру тіла, велике поглинання рідини (власне набрякання). Розчинення ВМС відбувається доволно зі зменшенням вільної енергії Гіббса, головним чином завдяки зростанню ентропії, тобто стійкість таких систем пояснюється в основному ентропійним фактором.

Ступінь набрякання визначається масою рідини, поглиненої одиницею маси речовини. Набрякання може бути **необмежене**, яке самодовільно переходить у розчинення, та **обмежене**, що складається тільки зі стадії поглинання, досягаючи певного сталого значення, система переходить у стан гелю. Ступінь набрякання залежить від природи полімеру і розчинника, рН розчину, наявності в ньому електролітів, температури.

Високомолекулярні сполуки, які містять іоногенні групи, називаються поліелектролітами. Деякі полімери (амфоліти) у своєму складі одночасно мають кислотні та основні групи. В залежності від кислотності розчину утворюються макроіони, заряджені позитивно у кислому середовищі або негативно у лужному. Стан такої молекули, коли кількість іонізованих основних груп дорівнює кількості іонізованих кислотних, називається **ізоелектричним**, а рН, за яким спостерігається відсутність заряду амфоліта – **ізоелектричною точкою**. У цьому випадку макромолекула згортається в клубок, такий полімер найменш здатний до набрякання. Заряди макроіонів поліелектролітів залежать також від присутності у розчині низькомолекулярних електролітів.

Швидкість набрякання прямо пропорційна різниці між максимальним ступенем набрякання і ступенем набрякання у даний момент часу. Коефіцієнт пропорційності в цьому випадку є константою швидкості набрякання.

Про властивості розчинів полімерів часто судять по залежності осмотичного тиску π від концентрації c . При невеликих концентраціях дотримується лінійна залежність π/c від c , за якої графічним методом можна визначити молекулярну масу полімеру.

При достатньо великих концентраціях у розчинах полімерів може спостерігатися структуроутворення, яке призводить до застигання. Зниження температури сприяє структуроутворенню. З часом гель полімеру зазвичай зазнає синерезис, розділяючись на дві фази: на розчин високомолекулярної речовини у розчиннику і розчин розчинника у полімері.

3.6. Структурно-механічні властивості дисперсних систем

Реологія – вчення про процеси деформації і течії різних тіл під дією механічних навантажень (пружність, пластичність, в'язкість, міцність). Структуровані системи за своїми реологічними властивостями розділяють на **рідиноподібні і твердоподібні**.

Розбавлені агрегативно стійкі дисперсні системи не утворюють просторову сітку з частинок дисперсної фази (структури), і тому їх реологічні властивості близькі або подібні властивостям дисперсійного середовища. Течія таких рідин підлягає закону Ньютона (швидкість деформації пропорційна напруженню зсуву) і закону Пуазейля. Це так звані **ньютонівські рідини або ідеально в'язкі тіла**. Вони мають сталу в'язкість при різних напруженнях зсуву.

Для таких дисперсних систем залежність в'язкості від вмісту дисперсної фази описується рівнянням Ейнштейна, яке показує, що між об'ємною концентрацією речовини і питомою в'язкістю розчину існує лінійна залежність. В'язкість розчинів ВМС підлягає рівнянню Штаудингера або рівнянню Марка-Куна-Хаувінка в залежності від типу макромолекул полімерів. Ці рівняння використовують для визначення молекулярної маси полімерів.

З підвищенням концентрації дисперсної фази збільшується взаємодія між частинками дисперсної фази, в'язкість системи росте швидше, ніж це впливає з рівняння Ейнштейна. Одночасно спостерігається залежність в'язкості від напруження зсуву і невиконання закону Ньютона. Це є наслідком формування певної структури, в якій частинки дисперсної фази орієнтовані одна до іншої.

Системи, які не підлягає закону Ньютона, розділяють на дві групи:

- **рідиноподібні системи (неньютонівські рідини або структуровані рідини)**, для яких межа текучості дорівнює нулю;
- **твердоподібні системи (в'язкопластичні тіла)** – системи, в яких течія починається тільки при прикладанні певного напруження зсуву (межа текучості більше нуля).

Неньютонівські рідини поділяються на **ділатантні і псевдопластичні рідини**. Для ділатантних рідин ньютонівська в'язкість зростає зі збільшенням швидкості зсуву. Для псевдопластичних рідин характерне зниження в'язкості зі зростанням швидкості зсуву. На кривій залежності швидкості деформації псевдопластичної рідини від напруження зсуву ($dy/dt = f(P)$ – крива течії) існують три ділянки. При малих напругах спостерігається явище повзучості – повільна течія зі сталою в'язкістю без руйнування структури. При досягненні певного значення P починається руйнування структури, залежність $dy/dt = f(P)$ втрачає лінійний характер, в'язкість суттєво зменшується. На третій ділянці кривої при нарузі $P > P_m$ структура практично повністю зруйнована, система тече подібно ньютонівській рідині зі сталою в'язкістю. Напруга P_m називається граничним напруженням зсуву.

Зростання взаємодії між частинками призводить до зміцнення просторової структури в дисперсних системах. Рідиноподібне тіло переходить у твердоподібне. Твердоподібні системи характеризуються наявністю **межі текучості** (мінімальне напруження зсуву, при якому тіло починає текти).

Стан ідеального в'язкопластичного твердого тіла описується рівнянням Бінгама (такі дисперсні системи називаються бінгамовськими). Реальні пластичні тіла можуть відрізнитися за своїми реологічними властивостями від ідеальних. Вони не підлягає рівнянню Бінгама і називаються небінгамовськими.

Небінгамовські дисперсні системи поділяються на **пластичні дилатантні і псевдопластичні твердоподібні тіла**.

Фізико-хімічна механіка дисперсних середовищ досліджує механізм утворення коагуляційних структур і твердих тіл з різними властивостями і вивчає механізм їх деформації і руйнування з метою отримання матеріалів різноманітного призначення, у тому числі будівельних (бетонів, кераміки, металокераміки, матеріалів на основі полімерів), із заданими властивостями і структурою.

3.7. Окремі представники дисперсних систем

Аерозолі – системи, в яких дисперсійним середовищем є газ. Наприклад: туман (Р/Г), пил – диспергаційний аерозоль (Т/Г), дим – конденсаційний аерозоль (Т/Г). Розміри частинок у них – 10^{-7} – 10^{-4} м.

Частинки аерозолів знаходяться в інтенсивному броунівському русі, їм властива велика швидкість дифузії. Аерозолі мають тільки седиментаційну стійкість, агрегативна стійкість у них відсутня, і кожне зіткнення їх частинок призведе до злипання. На відміну від ліозолів в аерозолях частинки мають різні заряди, можуть відрізнятися навіть знаком, заряд частинки дуже малий і постійно змінюється. В аерозолях не існує електронейтральності системи в цілому, вони можуть мати значний статичний заряд.

Як і інші дисперсні системи, аерозолі розсіюють і поглинають світло. Для них характерна велика інтенсивність світлорозсіяння із-за значної відмінності в показниках заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища (дивись рівняння Релея).

Для руйнування аерозолів використовують пилові камери (циклони, електрофільтри), мокрі уловлювачі (скрубери).

Піни – системи, що складаються з газоподібної дисперсної фази і рідкого або твердого дисперсійного середовища, тобто існують рідкі піни (Г/Р) і тверді піни (Г/Т). Отримання пін здійснюється методами диспергування і конденсації. Методом диспергування піни утворюються шляхом перемішування або барботування газів у рідину. Конденсаційний метод заснований на зміні фізичного стану розчину (при підвищенні температури розчину або зменшенні зовнішнього тиску), що призводить до пересичення його газом.

Основні характеристики піни: дисперсність (розмір частинок 10^{-6} – $n \cdot 10^{-2}$ м); кінетична стійкість (характеризується часом, необхідним для руйнування стовпа піни на половину висоти); кратність – β (відношення об'єму піни до об'єму вихідного розчину). Піни підрозділяються на вологі ($\beta < 10$) і сухі ($\beta > 10$).

Стабілізація пін забезпечується за допомогою піноутворювачів – низько- і високомолекулярних ПАР, які формують високов'язкі і міцні просторові структури в поверхневому шарі, що сильно уповільнюють потоншення і розрив плівки (структурно-механічний фактор стійкості). До термодинамічних факторів стійкості пін належить поява розклинювального тиску при перекиванні поверхневих шарів на обох сторонах плівки і наявність

ефективної пружності піни (ефект Гіббса-Марангоні), тобто збільшення поверхневого натягу розчину в плівці внаслідок її розтягування і зменшення локальної концентрації ПАР.

Застосування в якості стабілізаторів речовин, що полімеризуються, призведе до повного твердіння піни, таким чином отримують пінопласти, пінобетони, піногуми.

Піни можна зруйнувати механічним шляхом, нагріванням, а також застосуванням спеціальних речовин – піногасників. Руйнування піни відбувається за трьома механізмами: 1) витікання рідини з піни (синерезис); 2) укрупнення великих комірок піни і зникнення маленьких; 3) розривання плівок.

Емульсії – системи, утворені двома рідинами, що не змішуються між собою. Відрізняють емульсії прямі – «масло» у воді (м/в) і зворотні – вода в «маслі» (в/м). Емульсії готують шляхом диспергування однієї рідини в іншій (струшування, перемішування, вплив ультразвуку). Рідина, яка міститься у більшому об'ємі, зазвичай стає дисперсійним середовищем.

За концентраціями розрізняють емульсії розбавлені (об'ємний відсоток дисперсної фази $\varphi < 0,1\%$), концентровані ($\varphi < 74\%$) і висококонцентровані ($\varphi > 74\%$). Розмір частинок: 10^{-7} – 10^{-5} м.

Внаслідок злиття крапель дисперсної фази (коалесценції) втрачається агрегативна стійкість емульсії. Цей процес зазвичай супроводжується втратою седиментаційної стійкості (розшаруванням) системи.

Розбавлені емульсії можуть бути достатньо стійкими у присутності електролітів, що пояснюється утворенням на частинках дисперсної фази подвійного електричного шару.

Для стабілізації концентрованих і висококонцентрованих емульсії необхідно вводити **емульгатори** – речовини, які знижують поверхневий натяг на межі фаз і утворюють структурно-механічний бар'єр. Існують емульгатори двох типів: 1) **колоїдні ПАР** (мила, ВМС) – для прямих емульсій с числами ГЛБ від 10 до 16 і для зворотних – від 3 до 6; 2) **тверді емульгатори** (порошки) – для прямих емульсій використовують гідрофільні порошки (крейда, глина, гіпс), для зворотних – гідрофобні порошки (вугілля, сажа, полімери). Порошки краще стабілізують ту фазу, яка має до них меншу спорідненість, тобто гірше їх змочує. У деяких випадках при зміні емульгатора може спостерігатися обернення емульсій м/в \rightarrow в/м.

Емульсії руйнують шляхом центрифугування, фільтрації, електрофорезу, підвищення температури, додавання деемульгаторів – речовин, які мають більшу поверхневу активність, ніж емульгатори, але не здатних формувати міцні плівки і стабілізувати емульсію.

4. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Задача 1. Розрахувати питому поверхню сферичних крапельок рідини (у $\text{м}^2/\text{м}^3$ і $\text{м}^2/\text{кг}$), а також діаметр крапельок, якщо густина рідини $13,54 \text{ г}/\text{см}^3$, дисперсність крапельок $0,5 \text{ мкм}^{-1}$.

Розв'язок. Дисперсність – це величина зворотна розміру (діаметру) частинки. Отже діаметр крапельок:

$$d = \frac{1}{D} = \frac{1}{0,5 \cdot 10^6} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ (м)}.$$

Питома поверхня – це відношення загальної поверхні фази до її загального об'єму (або маси). Для частинок сферичної форми питому поверхню знаходять за формулами:

$$S_{\text{ПИТ}} = 6D = \frac{6}{d} = \frac{6}{2 \cdot 10^{-6}} = 3 \cdot 10^6 \text{ (м}^2/\text{м}^3)$$

або

$$S_{\text{ПИТ}} = \frac{6}{d\rho} = \frac{6}{2 \cdot 10^{-6} \cdot 13,54 \cdot 10^3} = 221,6 \text{ (м}^2/\text{кг)}.$$

Відповідь: $3 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$, $221,6 \text{ м}^2/\text{кг}$, $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Задача 2. Визначити коефіцієнт дифузії і середній квадратичний зсув частинок золю за час $\tau = 20 \text{ с}$, якщо дисперсність частинок $D_d = 2 \text{ мкм}^{-1}$, температура $T = 300 \text{ К}$, в'язкість середовища $\eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Розв'язок. Середній квадратичний зсув частинки \bar{x} за відрізок часу τ визначається за законом Ейнштейна-Смолуховського:

$$\bar{x}^2 = 2D\tau,$$

де D – коефіцієнт дифузії, який можна розрахувати за рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}.$$

Радіус частинок r знаходимо за дисперсністю:

$$r = \frac{1}{2D_d} = \frac{1}{2 \cdot 2 \cdot 10^6} = 0,25 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Коефіцієнт дифузії буде дорівнювати:

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 \cdot 10^{-6}} = 8,8 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 / \text{с}.$$

Визначаємо середній квадратичний зсув.

$$\bar{x} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 8,8 \cdot 10^{-13} \cdot 20} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Відповідь: $8,8 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 / \text{с}$, $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Задача 3. Частинки бентоніту з радіусом $r = 0,6 \text{ мкм}$ осідають у водному середовищі (густина $1,0 \text{ г/см}^3$) під дією сили тяжіння. Визначити час, за який частинка пройде шлях 20 см , якщо густина бентоніту $2,1 \text{ г/см}^3$, а в'язкість середовища $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Розв'язок. Рівняння для швидкості седиментації сферичних частинок у гравітаційному полі таке:

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

де $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ – прискорення вільного падіння; ρ – густина речовини частинок (дисперсної фази); ρ_0 – густина дисперсійного середовища; r – радіус частинок; η – в'язкість середовища.

Проводимо обрахунки, переводячи всі розмірності у СІ:

$$u = \frac{2 \cdot 9,81(2100 - 1000) \cdot (0,6 \cdot 10^{-6})^2}{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3}} = 4,316 \cdot 10^{-7} \text{ (м/с)}.$$

Знаходимо час τ , за який частинка пройде шлях Δx , за допомогою елементарного рівняння:

$$u = \frac{\Delta x}{\tau} \Rightarrow \tau = \frac{\Delta x}{u} = \frac{20 \cdot 10^{-2}}{4,316 \cdot 10^{-7}} = 463392 \text{ (с)} \approx 128 \text{ (годин)}.$$

Відповідь: 463392 с .

Задача 4. Після встановлення дифузійно-седиментаційної рівноваги при температурі 298 К на висоті $h = 10 \text{ см}$ концентрація частинок сферичної форми утричі менша, ніж на висоті $h = 0$. Густина частинок 4 г/см^3 , густина середовища 1 г/см^3 . Визначити радіус частинок.

Розв'язок. Дифузійно-седиментаційна рівновага описується гіпсометричним рівнянням:

$$v_h = v_0 \exp\left(-\frac{v(\rho - \rho_0)gh}{kT}\right),$$

де v_h – концентрація частинок на висоті h ; v_0 – концентрація частинок на висоті $h = 0$; v – об'єм частинок; ρ – густина речовини частинок (дисперсної фази); ρ_0 – густина дисперсійного середовища; $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ – прискорення вільного падіння; $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постійна Больцмана; T – температура.

Оскільки концентрація частинок сферичної форми на висоті $h = 10 \text{ см} = 0,1 \text{ м}$ утричі менша, ніж на висоті $h = 0$, то маємо:

$$\begin{aligned} \frac{v_h}{v_0} &= \exp\left(-\frac{v(\rho - \rho_0)gh}{kT}\right), \\ \frac{1}{3} &= \exp\left(-\frac{v \cdot (4000 - 1000) \cdot 9,81 \cdot 0,1}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}\right), \\ \frac{1}{3} &= \exp(-7,156 \cdot 10^{23} v), \\ \ln \frac{1}{3} &= -7,156 \cdot 10^{23} v, \\ v &= 1,535 \cdot 10^{-24} \text{ (м}^3\text{)}. \end{aligned}$$

Для сферичних частинок об'єм і радіус пов'язані рівнянням: $v = \frac{4}{3} \pi r^3$,

$$\text{звідси } r = \sqrt[3]{\frac{4v}{3\pi}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 1,535 \cdot 10^{-24}}{3 \cdot 3,14}} = 8,67 \cdot 10^{-9} \text{ (м)} = 8,67 \text{ (нм)}.$$

Відповідь: 8,67 нм.

Задача 5. Розрахувати осмотичний тиск 20%-го (мас.) гідрозолу SiO_2 при температурі 293 К, якщо питома поверхня частинок $S_{\text{пит}} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$. Густина дисперсної фази $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$, густина дисперсійного середовища $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок. Осмотичний тиск знаходимо за формулою:

$$\pi = \nu kT = \frac{c}{m} kT,$$

де ν – концентрація частинок (у м^3 золю), k – постійна Больцмана; T – температура; c – концентрація дисперсної фази (кг/м^3); m – маса однієї частинки дисперсної фази.

Знаходимо масову концентрацію дисперсної фази (у кг/м^3). Для цього скористаємося даними про масову частку золю: 20% – це означає, що в 1 кг

золю міститься 0,2 кг дисперсної фази і 0,8 кг дисперсійного середовища. Тоді маємо:

$$c = \frac{m_{\Phi}}{V} = \frac{m_{\Phi}}{V_{\Phi} + V_{\text{сер}}} = \frac{m_{\Phi}}{\frac{m_{\Phi}}{\rho} + \frac{m_{\text{сер}}}{\rho_0}} = \frac{0,2}{\frac{0,2}{2,2 \cdot 10^3} + \frac{0,8}{1 \cdot 10^3}} = 224,5 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Масу сферичних частинок можна обчислити за елементарною формулою:

$$m = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho.$$

Для частинок сферичної форми діаметр пов'язаний з питомою поверхнею наступною формулою (див. задачі № 1, 2) $S_{\text{пит}} = \frac{6}{d\rho}$. Тоді $d = \frac{6}{S_{\text{пит}}\rho}$. Отже:

$$m = \frac{36\pi}{S_{\text{пит}}^3 \cdot \rho^2} = \frac{36 \cdot 3,14}{(2,7 \cdot 10^5)^3 \cdot (2,2 \cdot 10^3)^2} = 1,19 \cdot 10^{-21} \text{ (кг)}.$$

Таким чином, обчислюємо осмотичний тиск золю:

$$\pi = \frac{224,5}{1,19 \cdot 10^{-21}} \cdot 1,38 \cdot 10^{23} \cdot 293 = 763 \text{ (Па)}.$$

Відповідь: 763 Па.

Задача 6. Осмотичний тиск деякого гідрозолю становить 15 Па при температурі 15°C. Яким буде осмотичний тиск цього золю, якщо температуру підвищити до 30°C?

Розв'язок. Осмотичний тиск золю прямо пропорційний температурі:

$$\pi = \nu kT = \frac{\nu}{N_A} RT.$$

Отже, маємо таке співвідношення для одного і того ж золю за двох різних температур:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{T_2}{T_1}.$$

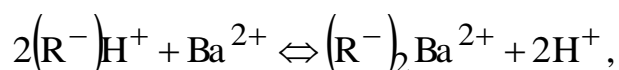
Таким чином, отримуємо:

$$\pi_2 = \pi_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 15 \cdot \frac{273+30}{273+15} = 15,78 \text{ (Па)}.$$

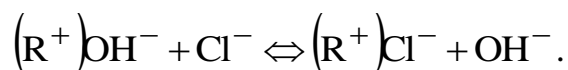
Відповідь: 15,78 Па.

Задача 7. 2 л 0,05 н. водного розчину BaCl_2 знесолюють шляхом пропускання його через іонообмінні колонки. Скільки грамів катіоніту і аніоніту необхідно для цього, якщо $\text{ПОЄ} = 2$ мг-екв/г і для катіоніту, і для аніоніту?

Розв'язок. Для знесолення розчин солі слід пропустити через катіоніт у H^+ -формі:



а потім пропустити через аніоніт в OH^- -формі:



Кількість речовини BaCl_2 дорівнює:

$$n_{\text{екв}} = V \cdot C_N = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ г-екв.}$$

Оскільки $\text{ПОЄ} = \frac{n_{\text{екв}}}{m}$, то маса катіоніту та аніоніту буде становити:

$$m = 0,1 \text{ г-екв} / 2 \cdot 10^{-3} \text{ г-екв/г} = 50 \text{ г.}$$

Відповідь: 50 г аніоніту та 50 г катіоніту.

Задача 8. Розрахувати електрокінетичний потенціал (ζ – потенціал) частинок полістирольного латексу: зсув кольорової границі золю при електрофорезі складає $h = 2,5 \cdot 10^{-2}$ м за час $\tau = 60$ хвилин. Напруга, що прикладається до кінців електродів, $V = 115$ В. Відстань між електродами $L = 0,55$ м. Діелектрична проникність дорівнює $\epsilon = 81$. В'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Електрична стала $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Розв'язок. Електрокінетичний потенціал можна розрахувати за даними електрофорезу, користуючись рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:

$$\zeta = \frac{U\eta}{\epsilon\epsilon_0 E},$$

де U – швидкість зсуву границі золю; E – напруженість електричного поля.

$$U = \frac{h}{\tau} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{60 \cdot 60} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}; \quad E = \frac{V}{L} = \frac{115}{0,55} = 209 \text{ В/м};$$

$$\zeta = \frac{0,7 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 209} = 0,047 \text{ В}.$$

Відповідь: 0,047 В.

Задача 9. Розрахуйте, в якому випадку та у скільки разів інтенсивність розсіяного дисперсною системою світла більша: при освітленні синім світлом ($\lambda = 415 \text{ нм}$) чи червоним світлом ($\lambda = 625 \text{ нм}$).

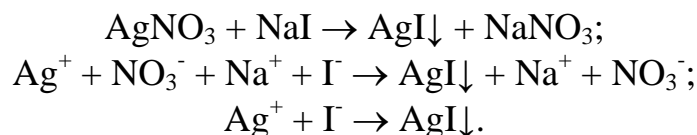
Розв'язок. Відповідно до рівняння Релея інтенсивність світла, розсіяного дисперсною системою, зворотно пропорційна довжині хвилі світла: $I_p \sim \lambda^{-4}$. Тоді інтенсивність розсіяного синього світла більша, ніж червоного у:

$$\frac{I_{p,1}}{I_{p,2}} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^4 = \left(\frac{625}{415} \right)^4 = 5,14 \text{ разів}.$$

Відповідь: синє світло розсіюється сильніше, ніж червоне, у 5,14 разів.

Задача 10. При достатньо повільному введенні водного розчину AgNO_3 (концентрація $0,015 \text{ моль/дм}^3$, об'єм $0,020 \text{ дм}^3$) у розчин NaI (концентрація $0,025 \text{ моль/дм}^3$, об'єм $0,025 \text{ дм}^3$) можливе утворення золю AgI . Запишіть формулу міцели золю.

Розв'язок. Рівняння реакції у молекулярній та повній і скороченій іонній формах:



Оскільки в осад випадає AgI , то саме він буде складати тверду фазу золю.

Відповідно до правила Фаянса-Панета, на поверхні кристалічної ґратки AgI можуть адсорбуватися або іони Ag^+ (у випадку надлишку AgNO_3), або іони I^- (у випадку надлишку NaI). Обчислимо, який електроліт у даному випадку у надлишку.

Кількість речовини AgNO_3 складає:

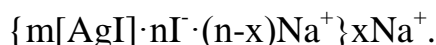
$$n_{\text{AgNO}_3} = CV = 0,015 \cdot 0,020 = 0,0003 \text{ моль}.$$

Кількість речовини NaI складає:

$$n_{\text{NaI}} = CV = 0,025 \cdot 0,025 = 0,000625 \text{ моль}.$$

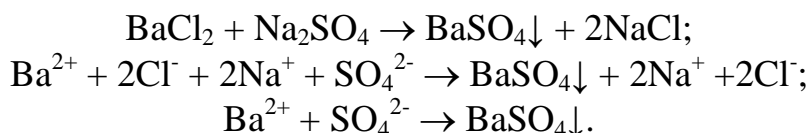
Отже, у надлишку NaI. На поверхні AgI будуть адсорбуватися іони I⁻, а протиіонами будуть іони Na⁺.

Пишемо формулу міцели золю:



Задача 11. Запишіть формули міцел золів, що утворюються за хімічною реакцією $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$, у надлишку кожного з компонентів.

Розв'язок. Рівняння реакції у молекулярній та повній і скороченій іонній формах:



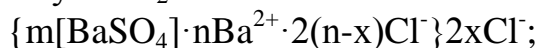
Оскільки в осад випадає BaSO_4 , то саме він буде складати тверду фазу золю.

Відповідно до правила Фаянса-Панета, на поверхні кристалічної ґратки BaSO_4 можуть адсорбуватися або іони Ba^{2+} (у випадку надлишку BaCl_2), або іони SO_4^{2-} (у випадку надлишку Na_2SO_4).

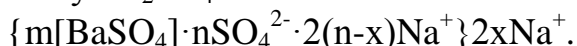
Відповідно, у першому випадку протиіонами будуть Cl^- , а у другому випадку – Na^+ .

Пишемо формули міцели золю:

– для випадку надлишку BaCl_2 :



– для випадку надлишку Na_2SO_4 :



Задача 12. Перевірте можливість застосування теорії швидкої коагуляції (теорії Смолуховського) до кінетики коагуляції водного золю селену. Початкова концентрація частинок золю $v_0 = 5,22 \cdot 10^{14}$ частинок/м³, температура $T = 293$ К, в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

Час коагуляції τ , с 0 65 290 430 580 730

Кількість частинок, $v_\Sigma \cdot 10^{-14}$ частинок/м³ 5,22 4,35 2,83 2,30 1,95 1,68

Розрахуйте час половинної коагуляції θ і константу швидкої коагуляції K_8 . Порівняйте значення константи швидкої коагуляції, розрахованої теоретично з експериментальною величиною.

Розв'язок. Кінетика зміни загального числа частинок v_Σ у теорії Смолуховського показана рівнянням:

$$v_\Sigma = \frac{v_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}}$$

де час половинної коагуляції $\theta = \frac{1}{v_0 K_\delta}$.

Рівняння Смолуховського можна записати у такому вигляді:

$$\frac{v_0}{v_\Sigma} = 1 + \frac{\tau}{\theta}.$$

Розрахуємо значення v_0/v_Σ при різному часі коагуляції:

$\tau, \text{с}$	0	65	290	430	580	730
$\frac{v_0}{v_\Sigma}$	1	1,2	1,84	2,27	2,68	3,11

Будуємо графік залежності v_0/v_Σ від τ (рис. 4.1).

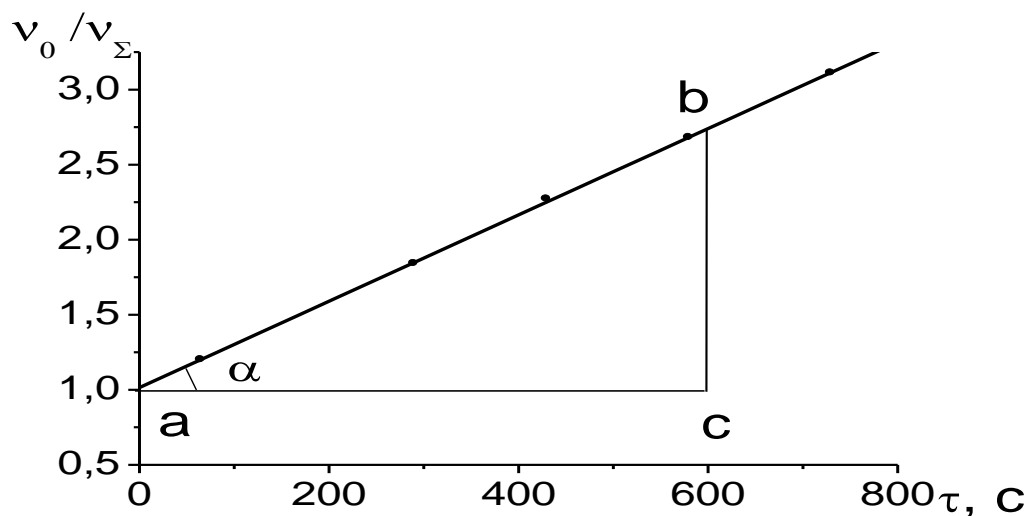


Рис. 4.1

Як показує графік, експериментальні дані відповідають лінійній залежності, що вказує на можливість застосування рівняння Смолуховського. Аналіз цього рівняння показує, що кутовий коефіцієнт ($\text{tg } \alpha$) нахилу прямої в координатах $v_0/v_\Sigma = f(\tau)$ дорівнює $1/\theta$. Із графіка знаходимо

$$\theta = \text{ctg} \alpha = \frac{ac}{bc} = \frac{600}{2,75 - 1} = 343 \text{ с.}$$

Розрахуємо експериментальну константу швидкої коагуляції

$$K_\delta^{\text{ЕКСП}} = \frac{1}{v_0 \theta} = \frac{1}{5,22 \cdot 10^{14} \cdot 343} = 5,56 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с.}$$

Відповідно до теорії Смолуховського теоретична константа швидкості коагуляції розраховується за рівнянням:

$$K_{\delta}^{\text{ТЕОР}} = \frac{4kT}{3\eta} = \frac{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{3 \cdot 10^{-3}} = 5,39 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Значення $K_{\delta}^{\text{ЕКСП}}$ і $K_{\delta}^{\text{ТЕОР}}$ близькі, відповідно, коагуляція гідрозолу селену є швидкою.

Відповідь: 343 с, $5,56 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$, $5,39 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$.

Задача 13. Розрахувати час половинної коагуляції аерозолу з дисперсністю 5 мкм^{-1} і концентрацією $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, якщо константа швидкості швидкої коагуляції за Смолуховським дорівнює $3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$. Густину частинок аерозолу вважати рівною $2,2 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок. Константа швидкості коагуляції за теорією Смолуховського:

$$K = \frac{1}{v_0 \theta}.$$

Тоді час половинної коагуляції можна знайти за рівнянням:

$$\theta = \frac{1}{v_0 K}.$$

Необхідно тепер розрахувати концентрацію частинок в одиниці об'єму v_0 .
Діаметр частинки:

$$d = \frac{1}{D} = \frac{1}{5 \cdot 10^{+6}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ (м)}.$$

Об'єм сферичної частинки:

$$V_{\text{ч}} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{2 \cdot 10^{-7}}{2}\right)^3 = 4,19 \cdot 10^{-21} \text{ (м}^3\text{)}.$$

Загальний об'єм частинок, що приходить на одиницю об'єму аерозолу:

$$V_{\text{заг}} = \frac{c}{\rho} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{2,2 \cdot 10^3} = 6,82 \cdot 10^{-7} \text{ (м}^3/\text{м}^3\text{)}.$$

Концентрація (кількість) частинок в одиниці об'єму аерозолу:

$$v_0 = \frac{V_{\text{заг}}}{V_{\text{ч}}} = \frac{6,82 \cdot 10^{-7}}{4,19 \cdot 10^{-21}} = 1,628 \cdot 10^{14}.$$

Отже, час половинної коагуляції можна знайти за рівнянням:

$$\theta = \frac{1}{v_0 K} = \frac{1}{1,628 \cdot 10^{14} \cdot 3 \cdot 10^{-16}} = 20,5 \text{ (с)}.$$

Відповідь: 20,5 с.

Задача 14. Час половинної коагуляції суспензії складає 250 с. Розрахуйте число частинок, які залишаються в 1 л суспензії через 400 с, якщо початкова концентрація частинок складала $2 \cdot 10^{14}$ част/м³. Кінетика коагуляції підлягає теорії Смолуховського.

Розв'язок. За теорією Смолуховського зв'язок концентрації частинок з часом коагуляції передається рівнянням:

$$\frac{v_0}{v_\Sigma} = 1 + \frac{\tau}{\theta},$$

де v_0 – концентрація частинок у початковий момент часу ($\tau = 0$); v_Σ – концентрація частинок у довільний момент часу τ ; θ – час половинної коагуляції.

Тоді число частинок, які залишилися, розраховується за рівнянням:

$$v_\Sigma = \frac{v_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}} = \frac{2 \cdot 10^{14}}{1 + \frac{400}{250}} = 0,77 \cdot 10^{14} \text{ част/м}^3 = 0,77 \cdot 10^{11} \text{ част/л}.$$

Відповідь: $0,77 \cdot 10^{11}$ част/л.

Задача 15. Поріг коагуляції позитивно зарядженого гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$ під дією NaCl дорівнює 9,25 ммоль/л. За допомогою правил Шульце-Гарді і Дерягіна-Ландау для цього золь розрахуйте пороги коагуляції, які викликають електроліти: KNO_3 , BaCl_2 , K_2SO_4 , MgSO_4 .

Розв'язок. За правилом Шульце-Гарді позитивно заряджений гідрозоль буде коагулювати під дією негативно заряджених іонів – аніонів. Рівняння Дерягіна-Ландау пов'язує між собою поріг коагуляції c_B і заряд іона, який викликає коагуляцію Z :

$$c_B = \frac{\text{const}}{Z^6}.$$

За відомим значенням порога коагуляції для NaCl розрахуємо величину сталої const.

$$\text{const} = c_B \cdot Z^6 = 9,25 \cdot 10^{-3} \cdot 1^6 = 9,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Визначаємо пороги коагуляції для зазначених електролітів:

$$\text{для іона } \text{NO}_3^- (Z = 1) \quad c_B = \frac{9,25 \cdot 10^{-3}}{1^6} = 9,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$\text{для електроліту } \text{KNO}_3 \quad c_B = 9,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$\text{для іона } \text{Cl}^- (Z = 1) \quad c_B = \frac{9,25 \cdot 10^{-3}}{1^6} = 9,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$\text{для електроліту } \text{BaCl}_2 \quad c_B = 9,25 \cdot 10^{-3} / 2 = 4,625 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$\text{для іона } \text{SO}_4^{2-} (Z = 2) \quad c_B = \frac{9,25 \cdot 10^{-3}}{2^6} = 0,14 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$\text{для електроліту } \text{K}_2\text{SO}_4 \quad c_B = 0,14 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$\text{для електроліту } \text{MgSO}_4 \quad c_B = 0,14 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $9,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $4,625 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $0,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $0,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Задача 16. Обчислити сумарну енергію взаємодії 2-х пластинок, що знаходяться у водному розчині NaCl концентрацією $c = 4$ ммоль/л на відстані $h = 5$ нм одна від іншої. Потенціал дифузної частини подвійного шару дорівнює $\varphi_\delta = 0,03$ В, константа Гамакера $A = 3,5 \cdot 10^{-20}$ Дж, $T = 300$ К, діелектрична проникність $\epsilon = 77,8$; електрична стала $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Розв'язок. Відповідно до теорії стійкості ДЛФО для слабо заряджених пластин і малих відстаней сумарна енергія взаємодії розраховується за рівнянням:

$$U = U_B + U_\Pi = 2\epsilon_0\epsilon\chi\varphi_\delta^2 e^{-\chi h} - \frac{A}{12\pi h^2},$$

де U_B – енергія електростатичного відштовхування; U_Π – енергія їх молекулярного притягання; χ – величина, зворотна товщині дифузної частини подвійного шару, обчислюється за формулою:

$$\chi = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon\epsilon_0 RT}},$$

де стала Фарадея $F = 96500$ Кл/моль; іонна сила $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$.

Для електроліту NaCl концентрацією 4 ммоль/л іонна сила дорівнює:

$$I = \frac{1}{2} (4 \cdot 1^2 + 4 \cdot 1^2) = 4 \text{ моль/м}^3.$$

$$\text{Тоді} \quad \chi = \sqrt{\frac{2 \cdot 96500^2 \cdot 4}{77,8 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,31 \cdot 300}} = 2,08 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}.$$

Знаходимо величину сумарної енергії:

$$U = 2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 77,8 \cdot 2,08 \cdot 10^8 \cdot 0,03^2 \cdot e^{-2,08 \cdot 10^8 \cdot 5 \cdot 10^{-9}} - \frac{3,5 \cdot 10^{-20}}{12 \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-9})^2} =$$

$$= 0,91 \cdot 10^{-4} - 0,37 \cdot 10^{-4} = 0,54 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/м}^2.$$

Відповідь: $0,54 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/м}^2$.

Задача 17. Визначити ККМ за залежністю поверхневого натягу ПАР водного розчину від концентрації:

$C_{\text{ПАР}}$, ммоль/л	0,2	0,8	1,0	1,6	3,0	5,0	7,0	10,0	12,0
σ , мДж/м ²	67,3	56,4	54,0	48,0	40,6	36,8	36,4	36,3	36,3

Розв'язок. Будуємо графік у координатах поверхневий натяг – концентрація ПАР (рис. 4.2).

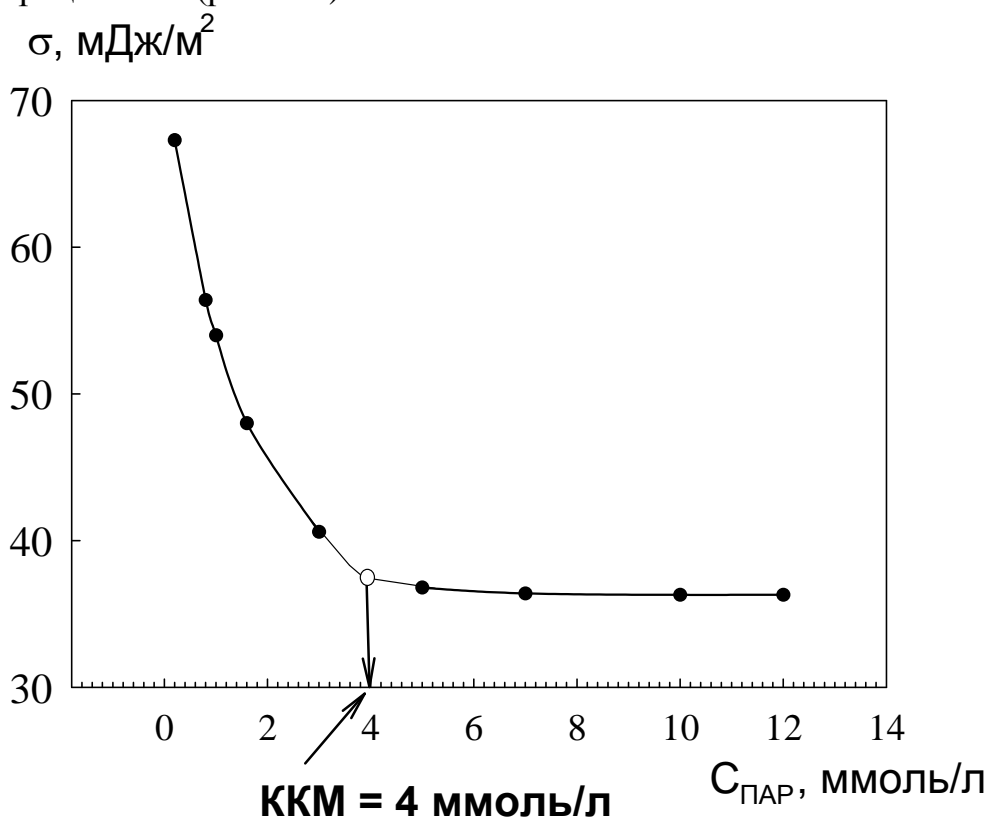


Рис. 4.2

За допомогою графіка знаходимо ККМ = 4 ммоль/л.

Відповідь: ККМ = 4 ммоль/л.

Задача 18. Визначити константу швидкості набрякання полімеру у розчиннику за наступними даними:

час набрякання τ , хв	5	30	90	150	210	240	270	300
ступінь набрякання α_τ	0,33	1,15	2,33	2,91	3,25	3,41	3,58	3,58

Розв'язок. Інтегральне кінетичне рівняння процесу обмеженого набрякання має вигляд:

$$\ln \frac{\alpha_{\text{МАКС}}}{\alpha_{\text{МАКС}} - \alpha_{\tau}} = K\tau,$$

де K – константа швидкості набрякання, $\alpha_{\text{МАКС}}$ – граничний ступінь набрякання, відповідний вихідним даним $\alpha_{\text{МАКС}} = 3,58$.

Залежність $\ln[\alpha_{\text{МАКС}}/(\alpha_{\text{МАКС}} - \alpha_{\tau})]$ від τ є лінійною з кутовим коефіцієнтом, який дорівнює K . Розрахуємо дані для побудови графіка цієї залежності:

τ , хв	5	30	90	150	210	240
$\frac{\alpha_{\text{МАКС}}}{\alpha_{\text{МАКС}} - \alpha_{\tau}}$	1,1	1,47	2,86	5,34	10,85	21,06
$\ln \frac{\alpha_{\text{МАКС}}}{\alpha_{\text{МАКС}} - \alpha_{\tau}}$	0,097	0,387	1,052	1,676	2,38	3,047

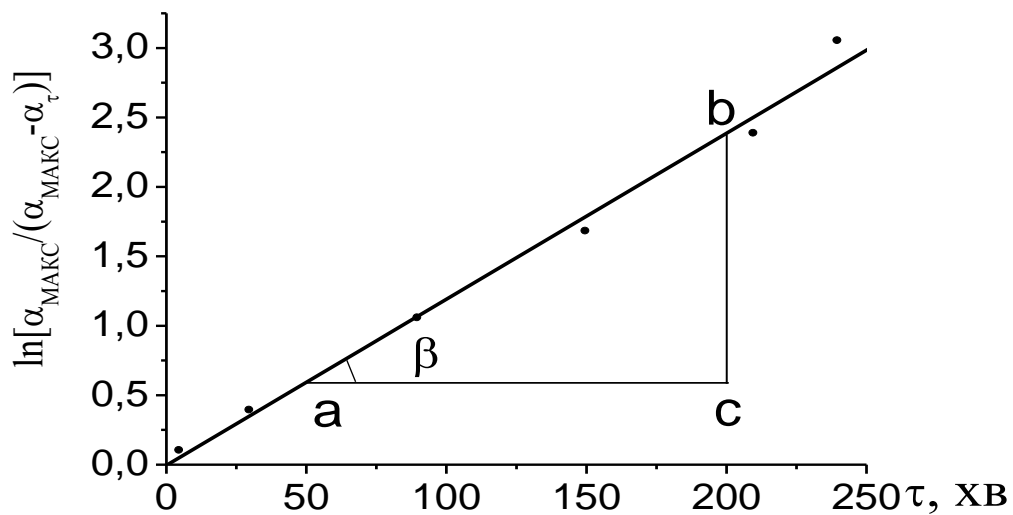


Рис. 4.3

За графіком (рис. 4.3) визначаємо кутовий коефіцієнт нахилу прямої ($\text{tg } \beta$), тобто константу швидкості набрякання:

$$K = \text{tg } \beta = \frac{bc}{ab} = \frac{2,3 - 0,6}{200 - 50} = 0,011 \text{ хв}^{-1}.$$

Відповідь: $0,011 \text{ хв}^{-1}$.

Задача 19. Визначити графічним методом ізоелектричну точку поліамфоліту за залежністю максимального ступеня набрякання α_{max} від рН розчину:

рН	2,5	3,5	5,5	6,5	8,5	9,5
α_{max}	0,7	0,51	0,12	0,15	0,35	0,48

Розв'язок. Будуємо графік залежності максимального ступеня набрякання α_{max} від рН розчину (рис. 4.4).

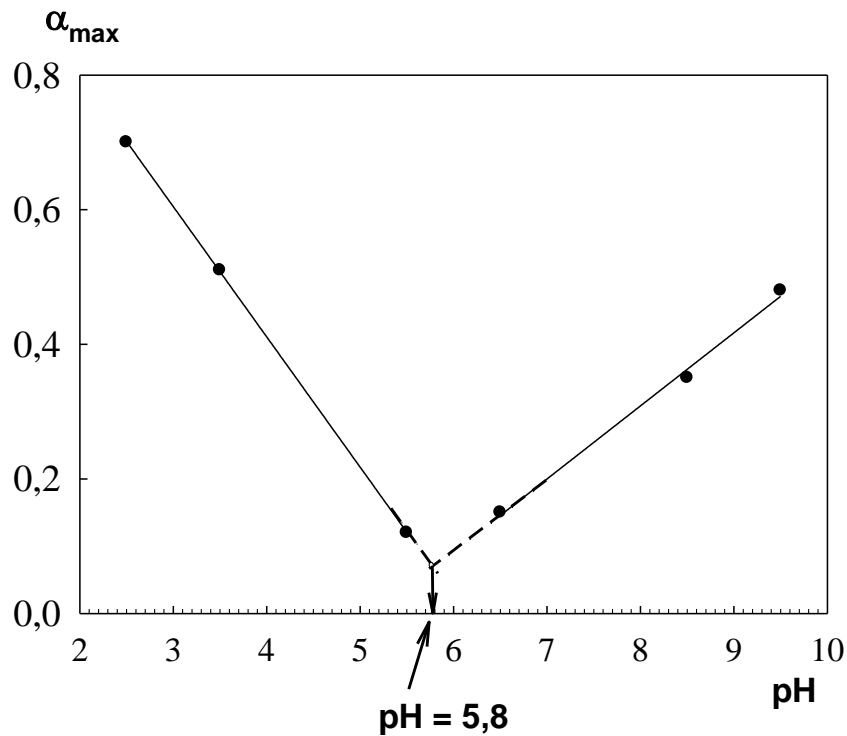


Рис. 4.4

Графік складається з двох прямолінійних відрізків. Координата (абсциса) точки перетину цих прямих – це і є ізоелектрична точка поліамфоліту: $\text{pH}_{\text{ИЕТ}} \approx 5,8$ (тобто це значення pH, при якому досягається мінімальне значення α_{\max}).

Відповідь: $\text{pH}_{\text{ИЕТ}} \approx 5,8$.

Задача 20. Використовуючи рівняння Ейнштейна, визначити в'язкість золю AgCl, якщо концентрація дисперсної фази дорівнює: а) 10% (мас.); б) 10% (об.). Частинки золю мають сферичну форму. Густина AgCl дорівнює $\rho = 5,56 \text{ г/см}^3$. Дисперсійне середовище має в'язкість $\eta_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ і густину $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок. В'язкість золю можна визначити за рівнянням Ейнштейна для сферичних частинок

$$\eta = \eta_0(1+2,5\varphi),$$

де φ – об'ємна частка дисперсної фази, яка розраховується за формулою:

$$\varphi = \frac{V_{\text{ДФ}}}{V}.$$

Об'єм дисперсної фази $V_{\text{ДФ}}$ у 100 г 10%(мас.) золю розрахуємо за формулою

$$V_{\text{ДФ}} = \frac{m_{\text{ДФ}}}{\rho} = \frac{10}{5,56} = 1,8 \text{ см}^3.$$

Об'єм 100 г золю (V) складає:

$$V = V_{\text{ДФ}} + V_{\text{ДС}} = \frac{m_{\text{ДФ}}}{\rho} + \frac{m_{\text{ДС}}}{\rho_0} = \frac{10}{5,56} + \frac{90}{1} = 91,8 \text{ см}^3.$$

Знаходимо об'ємну частку дисперсної фази в 10%(мас.) золю.

$$\varphi = \frac{V_{\text{ДФ}}}{V} = \frac{1,8}{91,8} = 0,02.$$

В'язкість 10%(мас.) золю дорівнює:

$$\eta = \eta_0(1+2,5\varphi) = 10^{-3}(1+2,5 \cdot 0,02) = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

В'язкість 10%(об.) золю дорівнює:

$$\eta = \eta_0(1+2,5\varphi) = 10^{-3}(1+2,5 \cdot 0,1) = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Відповідь: $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Задача 21. Визначити в'язкість гліцерину, якщо він із віскозиметра витікає через капіляр. Радіус капіляра $r = 10^{-3} \text{ м}$, довжина капіляра $l = 6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Швидкість витікання $v = 14 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$ під тиском $P = 200 \text{ Па}$.

Розв'язок. В'язкість можна розрахувати за рівнянням Пуазейля

$$\eta = \frac{\pi r^4 P}{8lv} = \frac{3,14 \cdot 10^{-12} \cdot 200}{8 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \cdot 14 \cdot 10^{-10}} = 0,935 \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Відповідь: $0,935 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Задача 22. Розрахувати молекулярну масу поліметилметакрилату, якщо характеристична в'язкість його розчину в хлороформі при температурі 293 К складає 0,349 л/г. Константи в рівнянні Марка-Хаувінка-Куна дорівнюють відповідно $k = 4,9 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,8$.

Розв'язок. Згідно з рівнянням Марка-Хаувінка-Куна:

$$[\eta] = k \cdot M^\alpha,$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість розчину полімеру; M – молекулярна маса полімеру.

Логарифмуючи це рівняння, маємо:

$$\begin{aligned} \ln[\eta] &= \ln k + \alpha \ln M; \\ \ln 0,349 &= \ln 4,9 \cdot 10^{-5} + 0,82 \ln M; \end{aligned}$$

$$-1,053 = -9,924 + 0,82 \ln M;$$

$$\ln M = 10,82;$$

$$M = \exp(10,82) \approx 5 \cdot 10^4 \text{ (г/моль)}.$$

Відповідь: $5 \cdot 10^4$ г/моль.

Задача 23. Побудуйте графік залежності наведеного осмотичного тиску від концентрації розчину співполімеру стиролу і метакрилової кислоти в толуолі ($T = 300$ K) за такими даними:

концентрація розчину $c \cdot 10^{-3}$, г/м ³	1,1	2,8	5,4	7,6
осмотичний тиск π , Па ...	9,8	37,3	106,4	187,4

За графічною залежністю $\pi/c = f(c)$ визначити відносну молекулярну масу M полімеру.

Розв'язок. Наведений осмотичний тиск розчинів полімерів π/c при малих значеннях концентрацій описується рівнянням:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + bc.$$

Це рівняння є рівнянням прямої в координатах $\pi/c = f(c)$, за якої можна графічно знайти молекулярну масу полімеру.

Розрахуємо значення π/c і будуємо їх залежність від c (рис. 4.5):

$c \cdot 10^{-3}$, г/м ³	1,1	2,8	5,4	7,6
$(\pi/c) \cdot 10^3$, Па·м ³ /г	8,91	13,32	19,7	24,66

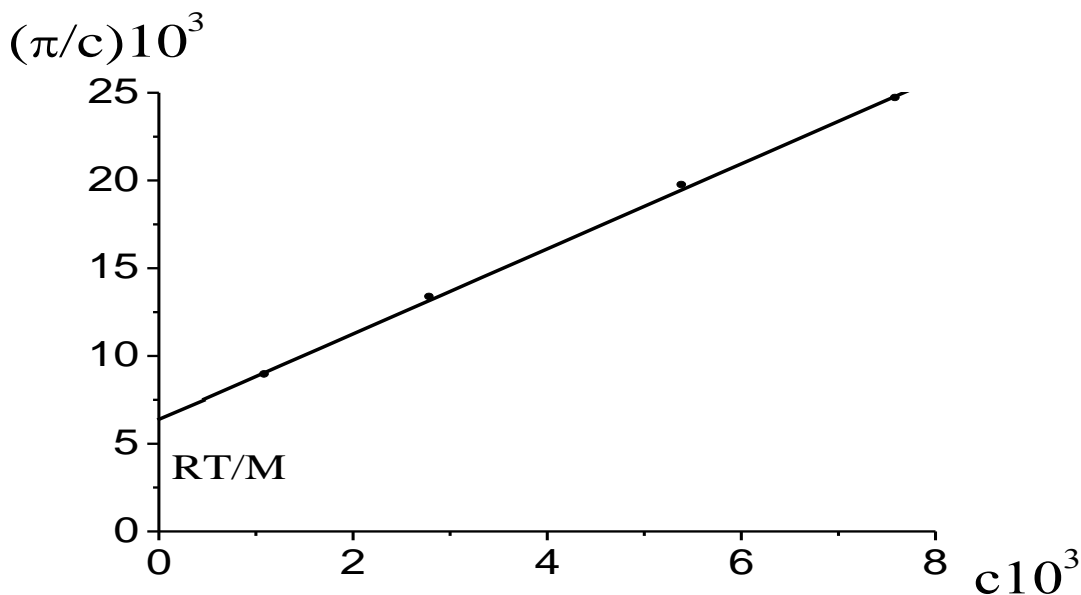


Рис. 4.5

Екстраполюємо залежність на значення $c = 0$. Відрізок, який відтинається на ординаті, дорівнює лінійному коефіцієнту рівняння, тобто RT/M . За графіком визначаємо

$$\frac{RT}{M} = 6,5 \cdot 10^{-3}, \text{ звідки знаходимо молекулярну масу полімеру}$$

$$M = \frac{8,31 \cdot 300}{6,5 \cdot 10^{-3}} = 383500 \text{ г/моль.}$$

Відповідь: 383500 г/моль.

Задача 24. Розрахувати швидкість розвитку деформації в ньютонівській рідині, в'язкість якої $2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, якщо напруження зсуву дорівнює 12 Па.

Розв'язок. Відповідно до закону Ньютона:

$$P = \eta \frac{d\gamma}{d\tau}.$$

Тоді швидкість розвитку деформації:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{P}{\eta} = \frac{12}{2 \cdot 10^{-3}} = 6000 \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

Відповідь: 6000 с⁻¹.

5. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

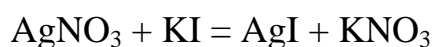
Лабораторна робота № 1

Отримання та коагуляція ліофобних золів

Мета роботи – отримати колоїдні розчини шляхом хімічної конденсації і перевірити правило Шульце-Гарді при коагуляції золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ електролітами.

Основною хімічного методу конденсації є процес утворення нової фази колоїдного ступеня дисперсності в гомогенному середовищі в результаті хімічної реакції, що перебігає з утворенням нерозчинної речовини. З цієї метою можна використовувати реакції обміну, гідролізу, окислювально-відновні.

Наприклад, отримання колоїдного розчину (золю) йодиду срібла перебігає за реакцією



з утворенням високодисперсних нерозчинних у воді частинок AgI .

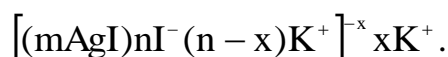
Елементарна частинка такого золю називається міцелою. В основі міцели лежить нерозчинний агрегат (мікрокристал), що складається з великої кількості (m) молекул AgI . Якщо в системі існує надлишок KI , поверхня мікрокристалів

набуває негативного заряду завдяки вибіркової адсорбції іонів з дисперсійного середовища. Відповідно до правил Фаянса-Панета переважно адсорбуються іони, що входять у склад агрегату і можуть добудовувати його кристалічну решітку або такі, що специфічно взаємодіють з ним. Іони, що надають агрегату поверхневий заряд, називають потенціалвизначальними (у прикладі – n іонів I). Заряджений агрегат складає ядро міцели.

Заряд ядра компенсується еквівалентним зарядом протилежно заряджених іонів – протиіонів. Протиіони, що знаходяться безпосередньо у поверхні ядра, міцно зв'язані з ним і мають назву протиіонів адсорбційного шару (їх число n-x). Решта протиіонів за рахунок теплового руху знаходяться на деякій відстані від ядра і складають дифузний шар подвійного електричного шару (їх число – x).

Ядро з протиіонами адсорбційного шару складають колоїдну частинку. Міцела завжди електронейтральна, а частинка – заряджена.

Формулу міцели іоностабілізованого золю йодиду срібла можна записати таким чином:



У цій формулі межа колоїдної частинки позначена квадратними дужками.

При порушенні агрегативної стійкості золю проходить самодовільний поділ системи на дисперсну фазу та дисперсійне середовище в результаті злипання та укрупнення частинок (коагуляції) та їх осідання.

Коагуляцію іоностабілізованих ліофобних золів можна викликати додаванням електроліту.

Найменша кількість електроліту, яка викликає явну коагуляцію певного об'єму золю, називається порогом коагуляції (γ):

$$\gamma = \frac{c \cdot n \cdot V_{\text{ЕЛ}}}{V}, \quad (5.1)$$

де c – концентрація електроліту, що викликає коагуляцію, моль/дм³; n – число іонів-коагулянтів, що утворюються при дисоціації електроліту; V_{ЕЛ} – його об'єм, дм³; V – загальний об'єм, V = V_{ЗОЛЮ} + V_{ЕЛ}, дм³.

За правилом Шульце-Гарді іон, що викликає коагуляцію, завжди несе заряд, протилежний заряду колоїдної частинки і значення порогів коагуляції для протиіонів із зарядами 1, 2, 3 має співвідношення

$$1 : 1/20 : 1/500 = 1 : 0,05 : 0,002. \quad (5.2)$$

За теорією ДЛФО

$$\gamma = \frac{\text{const}}{z^6}, \quad (5.3)$$

де z – заряд протиіона. Тому порогови коагуляції відносяться як

$$1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 = 1 : 1/64 : 1/729 = 1 : 0,016 : 0,0014. \quad (5.4)$$

В даній роботі коагуляції підлягає золь гідроксиду заліза, частинки якого несуть позитивний заряд. Іонами-коагулянтами будуть негативно заряджені аніони в електролітах NaNO_2 , Na_2HPO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з зарядами -1, -2, -4 відповідно.

Хід роботи

1. Отримання золів методом хімічної конденсації

а) Золь діоксиду марганцю. 5 см^3 1,5%-го розчину KMnO_4 розбавити водою до об'єму 50 см^3 . У цей розчин ввести по краплинах $1\text{--}2 \text{ см}^3$ 1%-го розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Утворюється вишнево-червоний золь діоксиду марганцю.

б) Золь берлінської лазурі. $0,25 \text{ см}^3$ 20%-го розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ розбавити водою до 50 см^3 . До отриманого розчину повільно додати при збовтуванні $0,5 \text{ см}^3$ насиченого розчину FeCl_3 . Утворюється прозорий золь берлінської лазурі синього кольору.

в) Золь заліристо-ціанистої міді. $0,25 \text{ см}^3$ 20%-го розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ розбавити водою до 50 см^3 . До розчину додати при збовтуванні $0,5 \text{ см}^3$ 10%-го розчину CuSO_4 . Утворюється золь заліристо-ціанистої міді червоно-бурого кольору.

г) Золь йодистого срібла. 5 см^3 1,7%-го розчину AgNO_3 розбавити водою до 50 см^3 , до отриманого розчину додати по краплинах при збовтуванні $0,5 \text{ см}^3$ 1,7%-го розчину KI . Утворюється голубуватий золь йодистого срібла.

д) Золь йодистого срібла. 5 см^3 1,7%-го розчину KI розбавити водою до 50 см^3 , до отриманого розчину додати по краплинах при збовтуванні $0,5 \text{ см}^3$ 1,7%-го розчину AgNO_3 . Утворюється голубуватий золь йодистого срібла.

е) Золь гідроксиду заліза. До 100 см^3 води, що кипить, додати по краплинах $0,5 \text{ см}^3$ насиченого розчину FeCl_3 . При цьому перебігає гідроліз хлорного заліза і молекули гідроксиду заліза конденсуються у колоїдні частинки. Утворюється золь вишнево-червоного кольору. Охолодити цей розчин до кімнатної температури.

2. У три чисті і сухі колби по 100 см^3 налити по 20 см^3 золь гідроксиду заліза, який був отриманий у попередньому досліді.

3. У першу колбу обережно по краплинах додати із бюретки $0,001\text{M}$ розчин $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до появи перших ознак коагуляції (помутніння розчину). Таким же чином у другу колбу додати $0,01\text{M}$ розчин Na_2HPO_4 . У третю – $0,4 \text{ M}$ розчин NaNO_2 . Результати спостереження занести у таблицю 5.1.

Таблиця 5.1

Розчин електроліту	Концентрація розчину, моль/дм ³	Об'єм електроліту, що викликає коагуляцію, дм ³	Об'єм $0,01 \text{ м}$ розчину, дм ³	Поріг коагуляції

4. На основі отриманих даних побудувати графік залежності $1/z$ – об'єм $0,01 \text{ м}$ розчину електроліту, який пішов на коагуляцію; z – заряд іона-коагулятора.

5. Для кожного електроліту розрахувати поріг коагуляції за рівнянням (5.1). При дисоціації однієї молекули кожного з цих речовин утворюється тільки один аніон-коагулянт, тому в рівнянні (5.1) $n = 1$.

6. Порівняти коагулюючу здатність використаних електролітів і перевірити правило Шульце-Гарді, розрахувавши співвідношення, аналогічне (5.2).

Лабораторна робота № 2

Електрофоретичне визначення електрокінетичного потенціалу.

Мета роботи: визначити знак і величину електрокінетичного потенціалу за швидкістю електрофорезу.

Внаслідок міжфазної взаємодії на поверхні розподілу фаз (колоїдна частинка – розчинник) виникає подвійний електричний шар.

Розрізняють три механізми утворення подвійних електричних шарів: а) поверхнева дисоціація функціональних груп; б) адсорбція іонів електролітів; в) орієнтування полярних молекул на межі фаз.

Подвійний електричний шар (ПЕШ) складається із зарядженої поверхні з потенціалом ϕ_0 і протилежно зарядженої частини шару, в якій знаходяться протиіони. Протиіони, що безпосередньо контактують з поверхнею, формують щільну (адсорбційну) частину шару, її товщина (порядку 10^{-8} см) визначається як відстань від поверхні до площини, що проходить через центри адсорбованих протиіонів. Цю площину називають площиною максимального наближення, її потенціал – ϕ_δ . Інша частина протиіонів під дією теплового руху розповсюджується у глибину розчину, формуючи дифузну частину шару товщиною 10^{-7} – 10^{-3} см.

При русі колоїдних частинок відбувається розривання ПЕШ у дифузному шарі по площині ковзання, яка не співпадає з площиною максимального наближення і знаходиться на більшій відстані від поверхні. Частина протиіонів залишається у дисперсійному середовищі. В результаті дисперсна фаза і дисперсійне середовище виявляються протилежно зарядженими. Потенціал площини ковзання називається електрокінетичним потенціалом або ζ (дзета)-потенціалом.

Електрокінетичний потенціал, відображуючи властивості ПЕШ, є мірою інтенсивності електрокінетичних явищ, його величина багато в чому обумовлює стабільність колоїдної системи.

Для визначення ζ -потенціалу експериментально знаходять швидкість переміщення заряджених частинок дисперсної фази в електричному полі (швидкість електрофорезу). Частинка дисперсної фази разом з щільною частиною ПЕШ рухається до протилежно зарядженого електрода. Визначивши зсув S (м) межі поділу «золь – контактна рідина» за час τ (с), розраховують швидкість електрофорезу:

$$U = \frac{S}{\tau}, \quad (5.5)$$

що дозволяє визначити електрокінетичний потенціал (ζ , В) за рівнянням:

$$\zeta = \frac{U\eta}{\varepsilon\varepsilon_0 E}, \quad (5.6)$$

де U – швидкість електрофорезу, $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$; η – в'язкість середовища (для води при температурі 293 К $\eta = 0,01 \text{ Па}\cdot\text{с}$); ε – діелектрична проникність середовища (для води $\varepsilon = 81$); ε_0 (електрична стала) $= 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-1}$; E – градієнт потенціалу електричного поля, $\text{В}\cdot\text{м}^{-1}$:

$$E = \frac{V}{l}, \quad (5.7)$$

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

Хід роботи

1. Електрофорез проводять у U-подібній трубці, нижня частина якої заповнена золью, що досліджується, а верхня – допоміжною рідиною (так звана контактна, або бокова рідина), в яку занурені електроди.

Відмітити положення межі поділу «золь – контактна рідина» в обох колінах U – подібної трубки.

2. Підключити прилад до зовнішнього джерела напруги і помітити час початку досліду.

3. Визначити напругу і відстань між електродами (вимірюється по середній лінії U-подібної трубки).

4. Кожні 10 хвилин протягом 40 хвилин записувати положення межі «золь – контактна рідина» в обох колінах трубки.

5. За напрямом зсуву межі «золь – контактна рідина» визначити знак заряду колоїдних частинок.

6. За рівнянням (5.5) визначити швидкість електрофорезу за кожні наступні 10 хвилин в обох колінах трубки. Розрахувати середню швидкість.

7. Розрахувати за рівнянням (5.7) градієнт потенціалу.

8. Обчислити значення електрокінетичного потенціалу за рівнянням (5.6).

Отримані дані занести у таблицю 5.2.

Таблиця 5.2

Час від початку досліду, с	Положення межі поділу		Швидкість електрофорезу, U , м/с	ζ -потенціал, В
	- електрод	+ електрод		

Лабораторна робота № 3

Дослідження залежності електричної провідності розчинів колоїдних ПАР

Мета роботи: визначити критичну концентрацію міцелоутворення кондуктометричним методом.

Ліофільні колоїдні системи мають термодинамічну агрегативну стійкість і утворюються самодовільно як із макрофаз, так і із істинних розчинів.

Типовими представниками ліофільних дисперсних систем є розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР), в яких міцели утворюються внаслідок асоціації десятків дифільних молекул або іонів, що мають довголанцюгові гідрофобні радикали і полярні гідрофільні групи. В водних розчинах неполярні вуглеводневі радикали молекул ПАР утворюють ядро міцели, а полярні групи орієнтовані назовні.

Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) – це концентрація, при якій у розчині колоїдних ПАР з'являється велика кількість міцел, що призводить до зміни його властивостей.

Кондуктометричне визначення ККМ основане на вимірюванні концентраційної залежності електропровідності розчинів іоногенних ПАР. В області концентрацій ПАР нижче ККМ питома електропровідність лінійно збільшується з ростом концентрації внаслідок зростання кількості іонів. При концентрації, що відповідає ККМ, на графіку залежності спостерігається злам, обумовлений утворенням сферичних іонних міцел. Рухливості іонних міцел менші рухливості іонів і, до того ж, зменшується ступінь дисоціації молекул ПАР при їх агрегації. Тому при збільшенні концентрації ПАР вище ККМ зростання питомої електропровідності значно послаблюється.

Електропровідність розчинів вимірюють за допомогою реохордного мосту Р-38.

Хід роботи

1. Методом розбавлення вихідного розчину ПАР приготувати по 50 мл розчинів ПАР різних концентрацій c (за вказівкою викладача).

2. В спеціальну посудину для вимірювання опору розчину налити 20 мл 0,02 н. розчину КСІ і виміряти його опір – $R_{КСІ}$. Після чого посудину ретельно промити дистильованою водою.

3. Розрахувати сталу посудини (K) за рівнянням:

$$K = R_{КСІ} \cdot \kappa_{КСІ}, \quad (5.7)$$

де $\kappa_{КСІ}$ – питома електропровідність 0,02н розчину КСІ при температурі досліду (при $T = 293K$ $\kappa_{КСІ} = 0,25 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$).

4. Послідовно, починаючи з найменшої концентрації, виміряти опір приготованих розчинів ПАР – R_x (у посудину наливати по 20 мл розчинів).

5. Розрахувати питому електропровідність розчинів ПАР за формулою:

$$\kappa = \frac{K}{R_x}. \quad (5.8)$$

6. Побудувати графік залежності $\kappa = f(c)$. По точці зламу прямих визначити ККМ.

ПИТАННЯ І ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Особливості дисперсних систем. Характеристика дисперсної фази, дисперсійного середовища.
2. Роздрібненість речовини. Параметри, що її характеризують. Розмір частинок дисперсної фази.
3. Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища, за характером взаємодії фаз, за розміром частинок.
4. Методи отримання ліофобних дисперсних систем.
5. Ефект Ребіндера (адсорбційне зниження тривкості тіл).
6. Пептизація.
7. Методи очищення золів від домішок електролітів.
8. Будова міцели ліофобних золів.
9. Броунівський рух. Формула Ейнштейна-Смолуховського для середнього зсуву частинок дисперсної фази.
10. Дифузія у золях. Закон Ейнштейна.
11. Осмотичний тиск. Залежність осмотичного тиску від розмірів частинок дисперсної фази.
12. Седиментація. Рівняння для швидкості осадження частинок у гравітаційному полі, його аналіз.
13. Седиментаційний аналіз. Седиментаційна крива, диференціальна та інтегральна криві розподілення частинок.
14. Седиментаційна стійкість дисперсних систем. Дифузійно-седиментаційна рівновага. Гіпсометричний закон Лапласа.
15. Іонообмінна адсорбція. Класифікація іонітів. Повна та динамічна обмінна ємності.
16. Іонна адсорбція з розчинів на твердій поверхні, її особливості. Правила Фаянса-Панета.
17. Подвійний електричний шар (ПЕШ). Причини виникнення ПЕШ на межі поділу фаз.
18. Будова подвійного електричного шару за теоріями Гельмгольца, Гуї-Чепмена, Штерна.
19. Що таке адсорбційний шар, дифузний шар? Чим відрізняються ϕ_0 -потенціал поверхні і ζ -електрокінетичний потенціал? Як вони залежать від концентрації електролітів у системі?
20. Електрокінетичні явища. Рівняння Гельмгольца-Смолуховського для електрофорезу та електроосмосу.
21. Оптичні властивості дисперсних систем. Рівняння Релея та його аналіз.
22. Два види стійкості дисперсних систем за Песковим. Коагуляція. Фактори, що визначають агрегативну стійкість дисперсних систем. Розклинювальний тиск.
23. Швидка та повільна коагуляція. Теорія швидкої коагуляції Смолуховського.

24. Теорія стійкості та руйнування ліофобних дисперсних систем ДЛФО.
25. Електролітна коагуляція. Поріг коагуляції. Залежність порога коагуляції від заряду іонів індиферентного електроліту. Правило Шульца-Гарді.
26. Стабілізація ліофобних дисперсних систем.
27. Ліофільні золі. Розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР). Міцела ПАР, її будова. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ), методи її визначення.
28. Гідрофільно-ліпофільний баланс. Застосування ПАР у хімічній технології.
29. Набрякання високомолекулярних сполук (ВМС). Ступінь набрякання, залежність його від різних чинників. Рівняння для швидкості набрякання ВМС. Стадії процесу набрякання. Контракція.
30. Структурутворення у дисперсних системах. Коагуляційні і конденсаційно-кристалізаційні структури. Синерезис. Тиксотропія.
31. Реологія. Ньютонівські та неньютонівські рідиноподібні системи. Закон Ньютона. Твердоподібні системи. Рівняння Бінгама. Реологічні криві.
32. Рівняння, що описують в'язкість дисперсних систем.
33. Рівняння Штаудінгера для розчинів ВМС. Зв'язок характеристичної в'язкості з молекулярною масою ВМС.
34. Емульсії, піни, аерозолі. Їх класифікація. Методи отримання, стабілізації та руйнування цих дисперсних систем.
35. Обчислити середній діаметр частинок сульфиду миш'яку, якщо питома поверхня його складає $1,45 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$. Густина сульфиду миш'яку дорівнює $3,46 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
36. Розрахуйте середній радіус частинок гідрозолу золота, якщо середній квадратичний зсув за 8 с дорівнює 4,1 мкм, в'язкість середовища – $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Температура 293 К.
37. Розрахуйте розмір частинок діоксиду кремнію, якщо відомо, що час їх осідання на відстань $h = 10^{-2} \text{ м}$ складає $\tau = 60 \text{ хв}$. Густина дисперсної фази $\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ і дисперсійного середовища $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; в'язкість середовища $\eta = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.
38. При якій концентрації (в г/л) золь матиме осмотичний тиск 200 Па при 298 К, якщо міцелярна маса диспергованої речовини становить 20000 г?
39. У дослідах був встановлений такий розподіл частинок гідрозолу золота по висоті під дією сили тяжіння:
- | | | | | |
|------------------|----------|------|-----|-----|
| h, мкм |0 | 50 | 100 | 200 |
| число частинок в | | | | |
| одиниці об'єму |1431 | 1053 | 779 | 408 |
- Визначити середній радіус частинок гідрозолу, якщо густина дисперсної фази дорівнює $19,6 \text{ г/см}^3$, температура 298 К.
40. Розрахуйте швидкість електрофорезу частинок берлінської лазурі у воді, якщо ζ -потенціал дорівнює 0,058 В, напруженість зовнішнього поля $E = 5 \cdot 10^2 \text{ В/м}$; в'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; діелектрична проникність дорівнює $\epsilon = 81$, електрична стала $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

41. Золь йодиду срібла добуто внаслідок додавання 0,5 л 0,02 н. розчину йодиду калію до 0,25 л 0.3% розчину нітрату срібла. Написати формулу міцели золю і визначити напрям руху його частинок в електричному полі. Густина розчину нітрату срібла вважати такою, що дорівнює одиниці.

42. Перевірити можливість застосування теорії швидкої коагуляції (теорії Смолуховського) до кінетики коагуляції водної суспензії каоліну з початковою частинною концентрацією $v_0 = 5 \cdot 10^8$ частинок/см³; $T = 300$ К.

Час коагуляції, с	0	105	180	255	335	420	600
Кількість частинок/см ³ , $v \cdot 10^{-8}$	5,0	3,90	3,18	2,92	2,52	2,0	1,75.

Порівняти дослідну константу швидкості коагуляції з розрахованою за теорією Смолуховського.

43. Розрахуйте час половинної коагуляції аерозолю з частинками радіусу $1,7 \cdot 10^{-7}$ м і ваговою концентрацією $2,3 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, якщо константа швидкості швидкої коагуляції дорівнює $4 \cdot 10^{-15}$ м³/с. Густина дисперсної фази – 1,9 г/см³.

44. Визначити час, необхідний для зменшення концентрації частинок суспензії в 3 рази, якщо час половинної коагуляції складає 350 с. Кінетика коагуляції підлягає теорії Смолуховського.

45. Для коагуляції 10 см³ золю AgI було витрачено 0,45 см³ розчину Ва(NO₃)₂ концентрації 0,05 моль/л. Розрахуйте поріг коагуляції, визначивши його в молях на літр золю.

46. Обчислити енергію відштовхування сферичних частинок діоксиду кремнію діаметром 20 нм у водних розчинах NaCl на відстані між поверхнями частинок 5 нм при концентрації електроліту у розчині 10⁻³ моль/л. Потенціал дифузного шару $\phi_\delta = 4 \cdot 10^{-2}$ В, температура $T = 288$ К, діелектрична проникність $\epsilon = 80,1$.

47. За експериментальними даними набрякання каучуку в бензолі:

час набрякання τ , хв.....	30	70	150	200	250	300	350
ступінь набрякання, α_τ	2,05	3,95	5,85	6,15	6,35	6,50	6,50

визначити константу швидкості набрякання.

48. За допомогою рівняння з віріальними коефіцієнтами визначити графічним методом відносну молекулярну масу полімеру, якщо відома залежність осмотичного тиску (π) від концентрації (c) розчину полімеру у толуолі при температурі 300 К:

$c \cdot 10^{-3}$, г/м ³	2,0	4,1	6,5
π , Па.....	28,5	71,9	147,0

49. Обчислити швидкість витікання рідини із віскозиметра під тиском 980 Па через капіляр, довжина якого – 0,05 м і радіус – $2,5 \cdot 10^{-4}$ м. В'язкість рідини $5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

50. Обчислити за рівнянням Марка-Хаувінка-Куна молекулярну масу натурального каучуку, якщо характеристична в'язкість його розчину у бензолі $[\eta] = 0,126$ м³/кг, константа $K = 5 \cdot 10^{-5}$, параметр $\alpha = 0,67$.

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Програма курсу.....	3
2. Список рекомендованої літератури.....	6
3. Методичні вказівки за розділами програми курсу.....	6
4. Приклади розв'язання типових задач.....	19
5. Лабораторні роботи.....	35
6. Питання і задачі для самостійної роботи.....	41