МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ і НАУКИ УКРАЇНИ

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

ДЛЯ СТУДЕНТІВ-БАКАЛАВРІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ

226 «ФАРМАЦІЯ, ПРОМИСЛОВА ФАРМАЦІЯ».

ДИСЦИПЛІНА "ФІЗИЧНА та КОЛОЇДНА ХІМІЯ".

РОЗДІЛИ: «ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА», «АДСОРБЦІЯ», «ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ»

ЧАСТИНА 3

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол № 6 від 28.11.2023

Дніпро 2024

Конспект лекцій для студентів-бакалаврів спеціальності 226 «Фармація, Промислова фармація». Дисципліна «Фізична та колоїдна хімія». Розділи: «Поверхневі явища», «Адсорбція», «Властивості дисперсних систем». Частина 3. / Укл.: Д.В. Гиренко. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2024. – 96 с.

Укладачі: Д.В. Гиренко, д.х.н.

Відповідальний за випуск А.Б. Веліченко, д.х.н.

Навчальне видання

Конспект лекцій для студентів-бакалаврів спеціальності 226 «Фармація, Промислова фармація». Дисципліна «Фізична і колоїдна хімія». Розділи: «Поверхневі явища», «Адсорбція», «Властивості дисперсних систем».

Частина 3.

Укладач: ГИРЕНКО Дмитро Вадимович

Редактор Л.М. Тонкошкур

Комп'ютерна верстка Т.М. Кижло

Підписано до друку 04.02.23. Формат 60×84 1/12. Папір ксерокс. Друк різограф.Умов. друк. арк. 1,59. Обл.-вид. арк. 1,61. Тираж 50 прим. Зам. № 42. Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

1. Поверхневі явища 5
1.1. Поверхневий натяг 5
1.2. Ліофільна та ліофобна взаємодія. 7
1.3. Термодинаміка поверхневого шару 7
1.4. Мимовільне зменшення поверхневої енергії 12
1.5. Тиск під викривленою поверхнею. Рівняння Лапласа 13
1.6. Змочування і розтікання рідин 15
1.7. Когезія, адгезія, коефіцієнт розтікання 17
1.8. Капілярні явища 20
1.9. Тиск насиченої пари над викривленою поверхнею 24
2. Адсорбція. 25
2.1. Кількісне описання адсорбції 27
2.2. Адсорбційне рівняння Гіббса 30
2.3. Адсорбція на межі розчин–газ 33
2.4. Енергетичні параметри адсорбції 35
2.1. Ізотерми мономолекулярної адсорбції 36
Ізотерма Генрі. *36*
Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. *37*
Ізотерма Шишковського. *40*
Поверхневі плівки, визначення їх стану та характеристик *40*
Типи поверхневих плівок та визначення їх характеристик *42*
Рівняння ізотерми Фрейндліха. *45*
2.2. Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ 46
2.7. Молекулярна адсорбція з розчинів 49
2.8. Правило вирівнювання полярностей Ребіндера 51
3. Дисперсні системи та їх властивості. 52
3.1 Загальна характеристика дисперсних систем 52
3.2 Класифікація ДС 54
3.3 Отримання дисперсних систем 56
3.4 Способи очистки золів від низькомолекулярних домішок та іонів 59
4. Молекулярно-кінетичні властивості вільнодисперсних систем 60
4.1 Середньоквадратичний зсув. Рівняння Ейнштейна–Смолуховського 60

4.2 Осмотичні властивості дисперсних систем 61
4.3 Седиментація 62
4.4 Седиментаційно-дифузійна рівновага 64
5. Електрокінетичні властивості дисперсних систем 65
5.1. Електрофорез, електроосмос, потенціал течії, потенціал седиментації ... 65
5.2. Причини виникнення ПЕШ 69
5.3 Будова міцел ліофобних золів 73
6. Оптичні властивості дисперсних систем. 77
7. Стійкість та коагуляція ліофобних дисперсних систем (золів) 80
7.1 Коагуляція золів електролітами 81
7.2 Швидкість коагуляції 86
7.3 Теорія швидкої коагуляції Смолуховського 87
7.4 Фактори стійкості колоїдних систем 88
8. Ліофільні дисперсні системі. 89
8.1 Колоїдні ПАР. Загальна характеристика ліофільних колоїдних систем ... 89
8.2 Солюбілізація 94
Рекомендована література 95

1. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

1.1. Поверхневий натяг

До поверхневих явищ відносять явища, пов`язані з особливостями поведінки речовин, що спостерігаються на межі поділу фаз. Дані явища виникають внаслідок особливого стану молекул даної фази, які знаходяться безпосередньо на межі або поблизу межі поділу фаз.

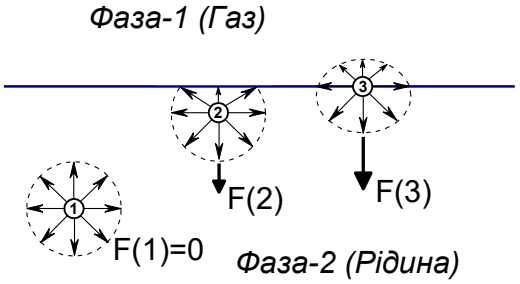


Рис. 1.1. Схематичне зображення міжмолекулярної взаємодії молекули в об'ємі фази та в поверхневому шарі.

На молекулу, що знаходиться всередині фази, діють сили міжмолекулярної взаємодії з боку всіх оточуючих її сусідніх молекул. Внаслідок симетрії силового поля, рівнодіюча цих сил дорівнює нулю, і для переміщення молекули всередині, наприклад, рідини не потрібно витрачати роботу. Енергію, необхідну для розриву старих міжмолекулярних зв`язків, компенсує енергія утворення нових зв`язків. Молекули, що знаходяться на межі поділу фаз, відчувають дію міжмолекулярних сил у більшій мірі з боку спорідненої їм фази, ніж з боку другої фази. Тут можна виділити два випадки:

1) молекули контактуючих фаз практично не взаємодіють одна з одною, наприклад, коли однією з фаз є газ або фази різко відрізняються за полярністю; у цьому випадку поверхня буде мати високу надлишкову енергію;

2) молекули контактуючих фаз взаємодіють між собою, наприклад, коли фази близькі за полярністю; у цьому випадку межа поділу фаз буде мати низьку надлишкову енергію.

Таким чином, на молекулу, що знаходиться на поверхні або поблизу неї, діє рівнодіюча сила, яка діє перпендикулярно поверхні розділу (або по дотичній до точки поверхні) і направлена вглиб об`єму фази, тобто об`єм фази прагне втягнути молекулу, що знаходиться на її поверхні. Так, середній час життя молекули води на межі вода/повітря складає приблизно 10^{-7}, а для вольфраму – 10^{32} с. В результаті поверхня рідини прагне скоротитися до мінімально можливої величини за даних умов – виникає **поверхневий натяг**. Таким чином, на поверхні будь-якої рідини існує величезний тиск, що прагне втягнути молекули з поверхні всередину рідкої фази. Цим також пояснюється сферична форма поверхні дрібних крапель рідини або пухирців газу в аерозолях, туманах, емульсіях.

Термін «**поверхневий натяг**» можна охарактеризувати як за допомогою енергетичного, так і силового формулювань та розглядати в єдності:

Поверхневий натяг (σ) – робота оборотного ізотермічного процесу, що витрачена на утворення одиниці нової поверхні розділу фаз (енергетичне формулювання).

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial s}\right)_{T,V} \textbf{ або } \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,P}.$$

Поверхневий натяг (σ) – сила, що направлена тангенціально до поверхні та припадає на одиницю довжини периметра, що обмежує цю поверхню (силове формулювання).

$$\sigma = \frac{F}{l}.$$

Така єдність енергетичного та силового підходів склалася історично. Величина поверхневого натягу була введена у фізику задовго до появи поняття енергії та розглядалась як сила, що стягує гіпотетичну плівку на поверхні рідини і протидіє її розтягуванню. Силове визначення справедливіше для рідин, тому що у них одночасно з утворенням поверхні молекули та атоми на ній орієнтуються, ущільнюються, переходять у рівноважний стан і визивають тим самим тангенціальний натяг поверхні.

У зв`язку з цим поверхневий натяг має два варіанти розмірності:

$$[\sigma] = \frac{Дж}{м^2} = \frac{Н}{м}.$$

В процесі зростання площі поверхні (при постійному об`ємі фази) необхідно вивести молекули з об`єму фази у поверхневий шар, здійснюючи при цьому роботу, направлену проти сил міжмолекулярної взаємодії. Затрачена при цьому робота зосереджується (локалізується) у поверхневому шарі. У зв`язку з цим поверхневий шар має певний запас поверхневої енергії. При постійному тиску і температурі вона відповідає **вільній поверхневій енергії Гіббса (G_S)**, яка є **надлишковою**:

$$\boxed{G_S = \sigma \cdot S,} \qquad (1.1)$$

де σ – поверхневий натяг; S – площа межі розділу фаз.

Звідки **поверхневий натяг** можна охарактеризувати як надлишкову поверхневу енергію Гіббса одиниці (1 м^2) поверхні:

якщо $S = 1\,м^2$, то $G_S = \sigma$.

Поверхневий натяг є інтенсивною величиною.

1.2. Ліофільна та ліофобна взаємодія.

Ліофільність та **ліофобність** (др.-грец. λύω – розчиняю, φιλέω – люблю і φόβος – страх) – це характеристики міжмолекулярної взаємодії речовини і середовища. Поняття ліофільності та ліофобності відносять також до молекул і їх частин.

Якщо речовина і середовище близькі за будовою молекул (за полярністю) або молекули речовини сильно взаємодіють із середовищем, наприклад, утворюють водневі зв`язки, то можна говорити про **ліофільність** системи.

При слабкій взаємодії речовини та середовища (молекули різної природи, різної полярності) можна говорити про **ліофобність**.

У випадках, коли середовищем є вода, використовують зазвичай терміни "гідрофільність" та "гідрофобність" (від грец. hydro – вода), а якщо середовищем є вуглеводень (олія, жир) – терміни "олео(ліпо)фільність" і "олео(ліпо)фобність" (від лат. oleum та грец. lipos – олія, жир).

У випадку ліофільної взаємодії двох фаз система характеризується мінімальною надмірною поверхневою енергією. У випадку ліофобної взаємодії – максимальною.

1.3. Термодинаміка поверхневого шару

Метод надлишкових величин Гіббса

В будь якій гетерогенній системі між двома суміжними фазами є область (так званий, поверхневий шар), властивості якої відрізняються від властивостей фаз. Товщина поверхневого шару (ПШ) складає кілька нм. Таки чином, енергія Гібба системи (G_{12}) складається з енергії Гіббса фази 1 до поверхневого шару (G_1), Гіббса фази 2 до поверхневого шару (G_2) та енергії Гіббса самого поверхневого шару ($G_{ПШ}$):

$$G_{12} = G_1 + G_{ПШ} + G_2.$$

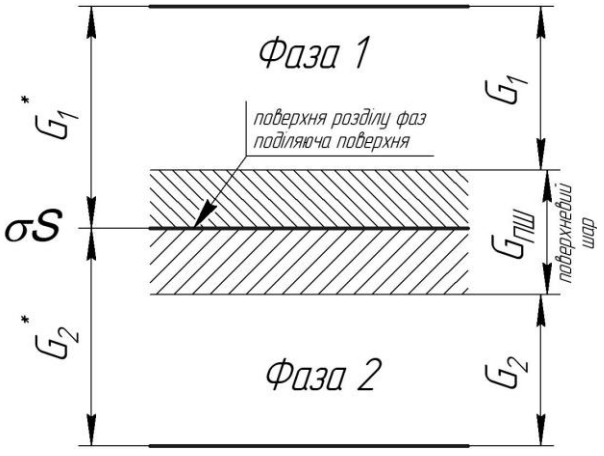


Рис. 1.2. Схематичне зображення розподілу енергії Гіббса в двох контактуючих фазах.

Встановлення меж поверхневого шару, а отже його параметрів (товщини, енергії і т.д.) є складним завданням, яке часто не має рішення.

Щоб не визначати межі ПШ, Гіббс запропонував відносити всі зміни термодинамічних параметрів ПШ тільки до поділяючої поверхні яка не має товщини. Тобто згідно Гіббсу поверхня розділу фаз характеризується надлишковими термодинамічними параметрами, а об'ємні фази враховують як однорідні до поверхні розділу (розриву) фаз:

$$G_{12} = G_1^* + G_2^* + \sigma \cdot S.$$

Запишемо об`єднане рівняння першого і другого начал термодинаміки відносно зміни внутрішньої енергії (U) гетерогенної системи:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq\,, \qquad (1.2)$$

де T – температура; S – ентропія, P – тиск, V – об`єм, S – площа поверхні, σ – поверхневий натяг, μ – хімічний потенціал i-того компонента, n_i – число моль i – того компонента, φ – електричний потенціал, q – кількість електрики (заряд).

Виразимо поверхневий натяг при постійних S, V, n_i, q:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{S,V,n_i,q}. \qquad (1.3)$$

Таким чином, поверхневий натяг є частковою похідною внутрішньої енергії за площею межі поділу фаз при постійних: ентропії, об`ємі, кількості речовини та заряді.

Враховуючи, що $dU + PdV - TdS = dH - TdS = dG$, то для умов *P, T=const* рівняння (1.2) можна записати у вигляді:

$$dG = \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq\,. \qquad (1.4)$$

Проте повне об`єднане рівняння першого і другого начал термодинаміки для гетерогенної системи відносно зміни енергії Гіббса (G) буде мати наступний вигляд:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq\,, \qquad (1.5)$$

де T – температура; S – ентропія; P – тиск; V – об`єм; S – площа поверхні; σ – поверхневий натяг; μ – хімічний потенціал i-того компонента; n_i – число моль i-того компонента; φ – електричний потенціал; q – заряд.

У цьому випадку при постійних T, P, n_i та q маємо:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{T,P,n_i,q}.$$

Звідси випливає, що поверхневий натяг – це часткова похідна від енергії Гіббса за площею поверхні поділу фаз при постійних: тиску, температурі, числі моль компонентів і заряді.

Аналогічно поверхневий натяг може бути записаний також і відносно інших термодинамічних потенціалів, а саме: енергії Гельмгольца A та ентальпії H. При відповідних постійних параметрах отримаємо:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{S,V,n_i,q} = \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{T,P,n_i,q} = \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_{T,V,n_i,q} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{S,P,n_i,q}.$$

Таким чином, **поверхневий натяг** – це часткова похідна від будь-якого термодинамічного потенціалу за площею міжфазної поверхні при постійних відповідних параметрах.

Для систем, що знаходяться в конденсованому стані можна записати:

$$G_S = U_S - T \cdot S_S .$$

Звідси надлишок внутрішньої енергії поверхні (U_S) буде дорівнювати:

$$U_S = G_S + T \cdot S_S , \tag{1.6}$$

(тут і далі індекс S означає, що потенціал віднесений до одиниці поверхні).

Відповідно до другого начала термодинаміки надмірна ентропія S_S дорівнює:

$$S_S = \frac{Q_S}{T}, \tag{1.7}$$

де Q_S – теплота утворення одиниці поверхні в оборотному процесі. Вона дорівнює кількості теплоти, яку необхідно передати системі в ізотермічних умовах (T=*const*) для того, щоб збільшити її поверхню на 1 м^2. $Q_S > 0$, тому що при утворенні поверхні теплота завжди поглинається.

Рівняння (1.1) для 1 м^2 запишемо в наступному вигляді:

$$G_S = \sigma . \tag{1.8}$$

З урахуванням (1.7) та (1.8) рівняння (1.6) приймає вигляд:

$$U_S = \sigma + Q_S . \tag{1.9}$$

Таким чином, внутрішня поверхнева енергія завжди більше енергії Гіббса на величину теплоти утворення одиниці поверхні.

Повна внутрішня поверхнева енергія (U_S) зв`язана з енергією Гіббса (поверхневим натягом) рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\boxed{U_S = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right),} \tag{1.10}$$

де $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)$ – температурний коефіцієнт поверхневого натягу.

Знаючи температурний коефіцієнт поверхневого натягу можна розрахувати повну внутрішню поверхневу енергію. Наприклад, для води при Т=298К σ = 71,95 мДж/м^2; dσ/dT = -0,154 мДж/(м^{2}К):

$$U_S = 71{,}95\,мДж/м^2 - 298\,К(-0{,}154\,мДж/м^2\cdot К) = 118{,}1\,мДж/м^2 .$$

Температурний коефіцієнт поверхневого натягу негативний – це вказує на зменшення поверхневого натягу з ростом температури.

Таб. 1.1 Температурні коефіцієнти деяких рідин.

Рідина	$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right), \frac{мДж}{м^2\cdot К}$
Ртуть	-0,2330
Вода	-0,1541
Гліцерин	-0,1282
Бензол	-0,1183
Анілін	-0,1144
CCl_4	-0,1028
Оцтова к-та	-0,0850
Бутанол	-0,0822

Енергетичні параметри поверхневого шару деяких рідин на межі з повітрям при Т=298 К наведені у табл. 1.1.

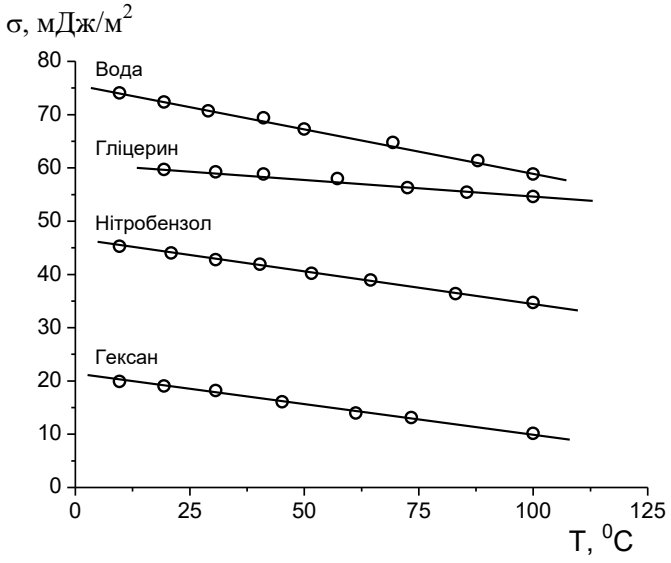


Рис. 1.3. Залежність поверхневого натягу рідин від температури

З підвищенням температури поверхневий натяг зменшується (Рис. 1.3), а теплота утворення одиниці площі поверхні зростає. Це пояснюється зростанням з підвищенням температури відстані між молекулами у рідких тілах, і відповідно, рівнодіюча міжмолекулярних сил (і, як наслідок, поверхневий натяг) зменшуються. За допомогою температурного коефіцієнта можна

визначити поверхневий натяг при температурі T_2, якщо відомо значення поверхневого натягу (σ_1) при температурі T_1:

$$\sigma_2 = \sigma_1 + (T_2 - T_1) \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right). \quad (1.11)$$

Для більшості рідин (особливо неполярних) повна поверхнева енергія практично не залежить від температури, тобто $\frac{\partial U_s}{\partial T} = 0$.

Таблиця 1.2. Енергетичні параметри поверхневого шару деяких рідин на межі з повітрям при T=298 К .

Речовина	U_S, мДж/м^2	σ, мДж/м^2	Q_S, мДж/м^2
Гексан	49,5	18,4	31,1
Октан	48,4	21,8	26,6
Етанол	46,4	22,0	24,4
Оцтова к-та	55,9	27,8	28,1
Масляна к-та	54,5	26,75	27,75
Вода	118,1	71,95	46,15
Ртуть	542,0	473,5	68,5

Правило Антонова (1907 р.): якщо рідини обмежено розчинні одна в одній, то поверхневий натяг на межі p_1/p_2 дорівнює різниці між поверхневими натягами взаємно насичених рідин на межі їх з повітрям або з їх власною парою:

$$\sigma_{p1/p2} = \sigma_{p1/n} - \sigma_{p2/n} \, . \quad (1.12)$$

Цікаво, що значення $\sigma_{p/г}$ для органічних розчинників, насичених водою, майже таке ж, як і для чистих рідин (так, при 20 ^{0}С для бензолу σ = 28,9, а для аніліну σ = 43,3 мДж/м^2). У той же час для води, насиченої органічним розчинником, зміни значення σ набагато більш суттєві (для чистої води при 20^{0}С σ = 72,75 мДж/м^2, відповідні значення σ для водного шару, насиченого бензолом або аніліном складають 63,2 і 46,4 мДж/м^2). Тому особливо важливу роль виконує насичення води органічним розчинником. Причина полягає в тому, що органічні речовини виступають як поверхнево-активні, вода ж тут – поверхнево-інактивна речовина.

Якщо рідини не розтікаються одна по одній, то при взаємному їх насиченні коефіцієнт розтікання зазвичай стає ще більш негативним, а це приводить до збільшення крайового кута і недотримання правила Антонова.

При взаємному насиченні рідин змінюється і робота адгезії між ними. Якщо правило Антонова діє, то робота адгезії між двома взаємно насиченими рідинами приблизно дорівнює подвоєному поверхневому натягу фази з меншим поверхневим натягом.

1.4. Мимовільне зменшення поверхневої енергії

Рівновага у гетерогенних системах можлива тільки за умови позитивної енергії Гіббса утворення поверхні. Враховуючи, що атоми або молекули рідини або твердого тіла, які знаходяться на поверхні, мають більшу енергію порівняно з серединою конденсованих фаз, поверхневу енергію розглядають як надлишок енергії, що припадає на одиницю поверхні. Збільшення поверхні супроводжується затратою роботи на розрив міжмолекулярних зв`язків. Зворотний процес повинен проходити довільно, тому що супроводжується зменшенням енергії Гіббса поверхневого шару.

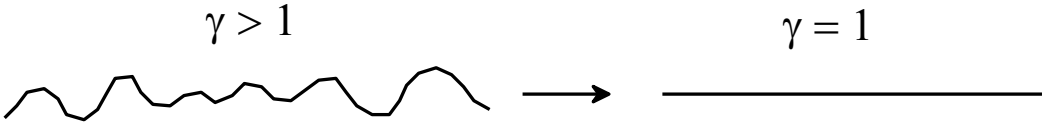
Будь-яка гетерогенна система буде довільно прагнути до зменшення своєї надлишкової поверхневої енергії Гіббса. Це можливо або за рахунок зменшення площі межі розділу фаз (S), або за рахунок зменшення поверхневого натягу (σ):

$$G_S = \sigma \cdot S\,. \qquad (1.13)$$

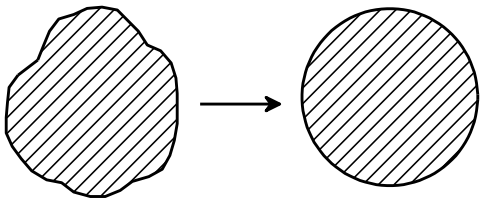
Оскільки поверхнева енергія дорівнює добутку поверхневого натягу на площу поверхні, то вона може зменшуватись як за рахунок скорочення поверхні, так і за рахунок зменшення поверхневого натягу. Поверхня може довільно зменшуватись при зміні форми тіла, що характерно для рідин. У цьому відношенні наочним є дослід Плато, який демонструє прагнення рідини в умовах невагомості приймати сферичну форму – найменшу поверхню при даному об`ємі. В цьому досліді анілін по краплинам вносять у теплу воду. Приблизно однакова густина цих речовин забезпечує краплям аніліну «невагомість». Краплі аніліну в цих умовах відчувають дію тільки поверхневої енергії і тому приймають правильну сферичну форму. Рідини будуть також поводити себе і у Космосі. Сферична форма планет – результат дії поверхневої енергії, обумовлений взаємним тяжінням частинок, що складають планети.

Таким чином, площа межі розділу фаз зменшується:

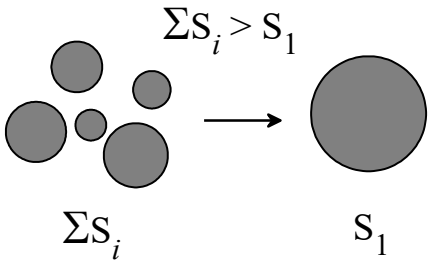
1. За рахунок зменшення коефіцієнта шорсткості (γ) до γ=1 (площа істинної поверхні дорівнює площі видимої поверхні). Таке можливо на межах розділу р/п, п/р, р/р. Про незворушну поверхню рідини говорять: “дзеркало рідини”.



2. За рахунок прийняття поверхнею форми максимально близької до сферичної (сфера серед фігур рівного об`єму має мінімальну поверхню).



3. Внаслідок коагуляції (збільшення твердих частинок) та коалесценції (злиття пухирців газу або крапель рідини).



Для сферичних частинок дисперсної фази питома поверхня $S_{num,V}$ (площа, віднесена до одиниці об`єму дисперсної фази) і $S_{num,m}$ (площа, віднесена до одиниці маси дисперсної фази) обернено пропорційна їх діаметру:

$$S_{num,V} = \frac{6}{d} \qquad S_{num,m} = \frac{6}{d \cdot \rho} \tag{1.14}$$

Поверхневий натяг також може бути зменшений внаслідок **адсорбції.**

1.5. Тиск під викривленою поверхнею. Рівняння Лапласа

Поява кривизни поверхні внаслідок прагнення системи до мінімуму поверхневої енергії приводить не тільки до зміни площі міжфазної поверхні, але й до появи надлишкового тиску всередині фази. В кожній точці сфери діють сили поверхневого натягу, результуюча яких направлена до центра кривизни поверхні. Ці сили намагаються стиснути сферу, зменшити її площу поверхні, приводячи, при цьому, до зростання внутрішнього тиску (Рис. 1.4). Взаємозв`язок між надмірним внутрішнім тиском під викривленою поверхнею та кривизною поверхні сфери виражається рівнянням Лапласа:

$$\Delta P = P_\alpha - P_\beta = \sigma \frac{dS}{dV}, \tag{1.15}$$

де $\frac{dS}{dV}$ - кривизна поверхні.

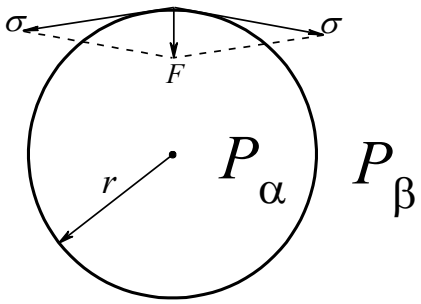


Рис. 1.4. Вплив кривизни поверхні на внутрішній тиск.

ΔP називають також капілярним тиском. Капілярний тиск можна розглядати як додаткову величину, що в залежності від кривизни збільшує або зменшує внутрішній молекулярний тиск в порівнянні з молекулярним тиском при пласкій поверхні.

Для сфери радіусом r:

$$\Delta P = P_\alpha - P_\beta = \frac{2\sigma}{r}. \qquad (1.16)$$

Для еліпсоїда обертання з радіусами r_1 і r_2 рівняння Лапласа буде мати наступний вигляд:

$$\Delta P = P_\alpha - P_\beta = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right). \qquad (1.17)$$

Розрахуємо надмірний тиск всередині краплі водяного туману діаметром 0,1 мкм:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot 72 \cdot 10^{-3}\ Н/м}{5 \cdot 10^{-8}\ м} = 28{,}8 \cdot 10^5\ Па \approx 28\ атм.$$

ЛАПЛАС П'єр Симон (Laplace Pierre-Simon) (1749 – 1827 рр.) – французький астроном, фізик і математик, член Паризької АН (1785 р.). Народився у 1749 р. в Бомон-ан-Оже. Вчився у школі бенедиктинців. У 1771 р. став професором Військової школи в Парижі, в 1790 р. – головою Палати мір і ваг. Брав активну участь у реорганізації системи вищої освіти у Франції, зокрема у створенні Нормальної та Політехнічної шкіл.

Основні роботи в області небесної механіки, в якій він досягнув видатних результатів, підсумованих у п`ятитомнику «Трактат про небесну механіку» (1798 – 1825 рр.). Зробив майже все те, чого не змогли зробити його попередники для пояснення руху тіл Сонячної системи на основі закону всесвітнього тяжіння. Вирішив складні проблеми руху планет та їх супутників, Місяця, розробив теорію збурень небесних тіл, запропонував новий спосіб розрахування їх орбіт, довів стійкість Сонячної системи протягом дуже тривалого часу, відкрив причину прискорення у русі Місяця. Запропонував (1796 р.) гіпотезу походження Сонячної системи.

Фізичні дослідження відносяться до молекулярної фізики, теплоти, акустики, електрики, оптики. В 1821 р. встановив закон зміни щільності повітря з висотою (барометрична формула). В 1806-1807 р. розробив теорію капілярності, вперше використав уявлення, що молекулярне тяжіння виявляється лише на малих відстанях, дав формулу для визначення капілярного тиску (формула Лапласа). Вивів (1816 р.) формулу для швидкості звуку в газах з

поправкою на адіабатність. Разом із *Лавуазьє* вперше застосував для вимірювання лінійного розширення тіл зорову трубу, за допомогою сконструйованого ними льодяного калориметру визначив (1783 р.) питомі теплоємності багатьох речовин. Активно виступав проти гіпотези флогістону. Надав загальний вигляд закону Біо-Савара в електродинаміці. Як голова Палати мір і ваг активно впроваджував у життя нову метричну систему мір.

1.6. Змочування і розтікання рідин

Змочування – взаємодія рідини з твердим або іншим рідким тілом при наявності одночасного контакту трьох фаз, що не змішуються, і одна з яких зазвичай є газом (повітрям).

Якщо нанести невелику порцію рідини на тверду (рідку) поверхню, то можливі два випадки: в одному випадку крапля розтечеться по поверхні (нерівноважний процес), в другому – встановиться рівновага, і рідина прийме форму краплі (у вигляді частини сфери або спотвореної сфери).

Поведінка краплі на поверхні визначає прагнення системи зменшити сумарну надмірну енергію Гіббса системи на трьох межах розділу фаз.

У стані рівноваги форма краплі характеризується крайовим кутом змочування.

Кут між дотичною, побудованою в точці дотику трьох фаз, і площиною, відкладений у бік рідкої фази, називається ***крайовим кутом або кутом змочування (Θ).***

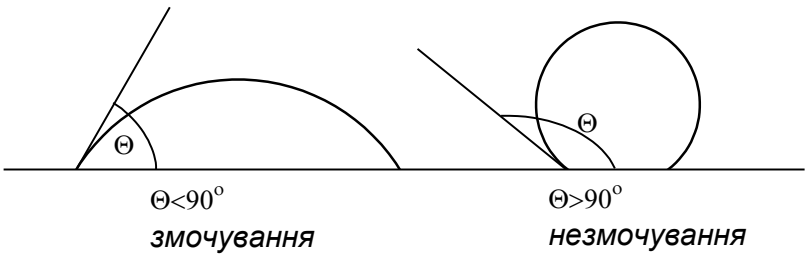


Рис. 1.5.

Якщо $\Theta>90^0$, то у цьому випадку говорять, що рідина **не змочує** поверхню.

Якщо $\Theta<90^0$ – рідина **змочує** поверхню.

При $\Theta=0^0$ – це випадок повного **розтікання**.

При $\Theta=180^0$ – це випадок повного **не змочування**.

Розглянемо краплю рідини на твердій поверхні у випадку, коли третя фаза – газ. У точці дотику трьох фаз діють сили поверхневого натягу, які на рисунку зображені у вигляді відповідних векторів. Вектори сил поверхневого натягу на межі т/г і т/р спрямовані у протилежних напрямках уздовж площини у точці дотику трьох фаз. Вектор поверхневого натягу на межі р/г спрямований по дотичній. Ці три вектори змінюють площу контакту рідкої і твердої фази, прагнучи до мінімуму надмірної енергії.

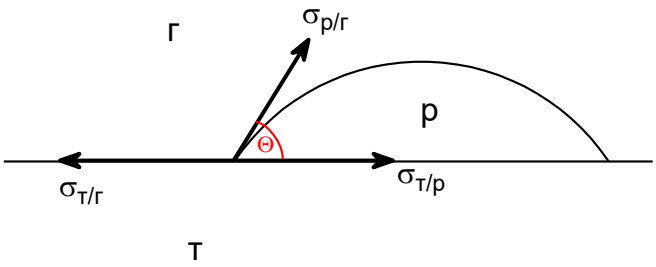
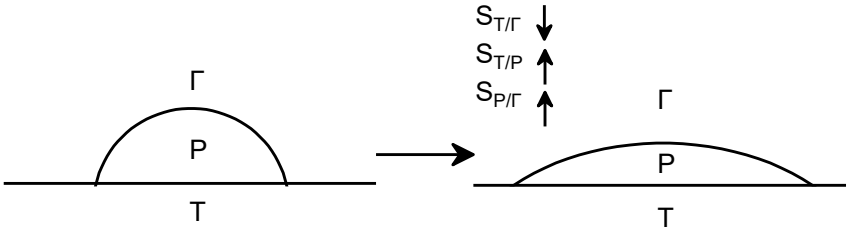


Рис. 1.6. Вектори дії сил поверхневого натягу на периметр краплі рідини.

При $\sigma_{т/г} > \sigma_{т/р}$ слід очікувати, що рідина максимально повинна закрити тонкою плівкою тверду поверхню, тим самим знизити поверхневу енергію Гіббса системи. Проте при цьому буде збільшуватись площа межі р/г, що приводить до зростання енергії Гіббса на даній межі. Таким чином, площа межі розділу р/т (форма краплі) буде змінюватись до встановлення у системі рівноваги, яка характеризується мінімумом сумарної надмірної енергії Гіббса на трьох межах розділу фаз.



Схематично зміна енергій Гіббса на трьох межах розділу та їх суми в залежності від площі $S_{р/т}$ або Θ (форма краплі) виглядає наступним чином:

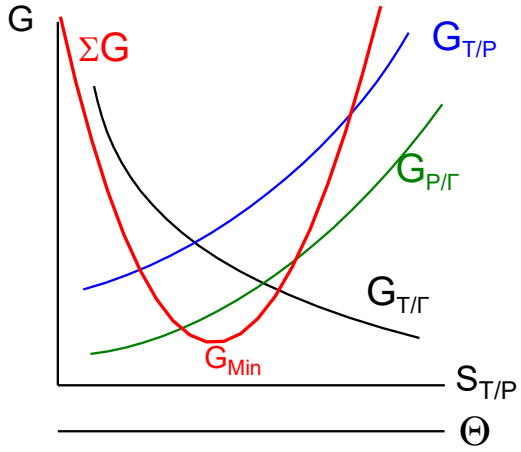


Рис. 1.7. Схематичне зображення зміни енергій Гіббса на трьох межах розділу та їх суми в залежності від форми краплі.

При формі краплі, якій відповідає певне значення $S_{р/т}$ і величина крайового кута Θ, досягається мінімальне значення поверхневої енергії Гіббса системи – встановлюється рівновага.

Зобразимо схематично (Рис. 1.8) краплю рідини (фаза 2), що знаходиться в рівновазі, на пласкій поверхні (фаза 1) у середовищі (фаза 3). Віднімемо

вектора сил поверхневого натягу на межах 1/3 і 1/2, побудуємо прямокутний трикутник.

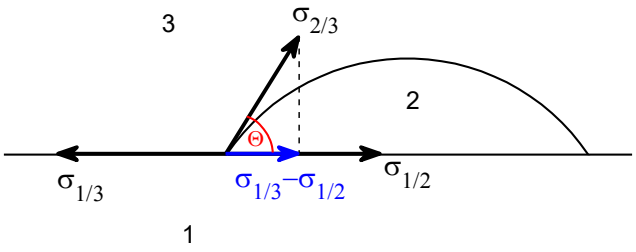


Рис. 1.8 Схематичне зображення краплі рідини (фаза 2), що знаходиться у рівновазі з плоскою поверхнею (фаза 1) і середовищем (фаза 3) з урахуванням векторів дії всіх сил.

Як випливає з рисунка 1.8:

$$\frac{\sigma_{1/3}-\sigma_{1/2}}{\sigma_{2/3}}=\cos\Theta. \qquad (1.18)$$

Вираз (1.14) називається **рівнянням Юнга.**

Для випадку краплі рідини на твердій поверхні у газовому середовищі рівняння Юнга буде мати наступний вигляд:

$$\frac{\sigma_{т/г}-\sigma_{т/ж}}{\sigma_{ж/г}}=\cos\Theta. \qquad (1.19)$$

З аналізу рівняння Юнга випливає, що знак **cosΘ** визначається співвідношенням $\sigma_{т/г}$ і $\sigma_{т/р}$ ($\sigma_{1/3}$ і $\sigma_{1/2}$):

1. якщо $\sigma_{т/г} > \sigma_{т/р}$, то $\cos\Theta>0$, отже, $\Theta<90^0$ – змочування;

2. якщо $\sigma_{т/г} < \sigma_{т/р}$, то $\cos\Theta<0$, отже, $\Theta>90^0$ – незмочування;

3. при $\sigma_{т/г} - \sigma_{т/р} = \sigma_{р/г}$, то $\cos\Theta=1$, і тоді $\Theta=0^0$ – випадок розтікання.

В залежності від того, як змочується та чи інша поверхня, виділяють:

Гідрофільні (олеофобні) матеріали – краще змочуються водою порівняно з неполярними вуглеводними: кварц, силікати, оксиди та гідроксиди (полярна поверхня).

Гідрофобні (олеофільні) матеріали – краще змочуються неполярними рідинами порівняно з водою: графіт, вугілля, сірка, парафін, фторопласт (неполярна поверхня).

1.7. Когезія, адгезія, коефіцієнт розтікання

Когезія - це міжмолекулярна взаємодія в межах однієї фази.

Кількісно когезія виражається у вигляді **роботи когезії – роботи, яка необхідна для розриву однорідної об`ємної фази.** Це робота, що спрямована на подолання сил міжмолекулярної взаємодії.

Розглянемо фазу 1 перерізом 1 м^2, яка знаходиться в середовищі (фаза 2). Для розриву фази 1 по нормалі необхідно затратити роботу, яка буде використана на створення **двох** нових поверхонь:

$$W_C = 2 \cdot \sigma_{1/2} \,. \tag{1.20}$$

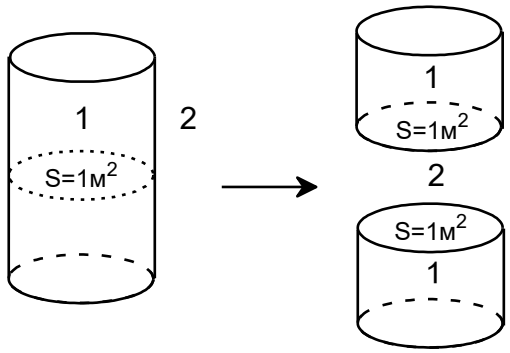


Рис. 1.9. Схематичне зображення когезійної взаємодії та смислу роботи когезії.

Адгезія – це взаємодія між молекулами, які знаходяться в контактуючих фазах.

Якщо два тіла приведені в тісний контакт, то під дією міжмолекулярних сил вони міцно зчеплюються один з одним, таким чином, що для їх розділення необхідно провести роботу.

Робота адгезії – це робота оборотного розриву міжфазного поверхневого шару одиничної площі. Це робота, яка спрямована на подолання сил міжмолекулярної взаємодії в межах двох контактуючих фаз.

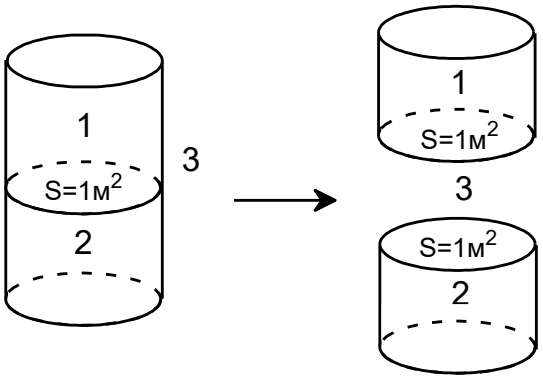


Рис. 1.10. Схематичне зображення явища адгезії та смислу роботи адгезії.

Розглянемо дві контактуючі фази 1 і 2 в середовищі фази 3. Для відриву фази 1 від фази 2 необхідно затратити роботу адгезії. При цьому зникає межа 1/2, і утворюються дві нові межі 1/3 и 2/3:

$$W_A = \sigma_{1/3} + \sigma_{2/3} - \sigma_{1/2} \cdot \tag{1.21}$$

Рівняння (1.16) називається **рівнянням Дюпре**.

Якщо $\sigma_{1/3} - \sigma_{1/2}$ виразити з рівняння Юнга (1.14), то отримаємо **рівняння Дюпре-Юнга**:

$$\begin{aligned} W_A &= \sigma_{2/3}(1+\cos\Theta) \\ W_A &= \sigma_{p/г}(1+\cos\Theta). \end{aligned} \tag{1.22}$$

Рівняння Дюпре-Юнга дозволяє розрахувати роботу адгезії, знаючи поверхневий натяг на межі, наприклад, рідина/газ та величину крайового кута змочування Θ.

Різниця роботи адгезії та когезії називається **коефіцієнтом розтікання *f*:**

$$f = W_A - W_C \cdot \tag{1.23}$$

З урахуванням (1.15) и (1.16):

$$W_A - W_C = \sigma_{p/г} + \sigma_{м/г} - \sigma_{м/p} - 2 \cdot \sigma_{p/г} = \sigma_{м/г} - (\sigma_{м/p} + \sigma_{p/г}).$$

Якщо:

1. $\sigma_{м/г} \geq (\sigma_{м/p} + \sigma_{p/г})$, то $\sigma_{м/г} - (\sigma_{м/p} + \sigma_{p/г}) \geq 0$;

$W_A - W_C \geq 0$ - умова безмежного розтікання.

2. $\sigma_{м/г} < (\sigma_{м/p} + \sigma_{p/г})$, то $\sigma_{м/г} - (\sigma_{м/p} + \sigma_{p/г}) < 0$;

$W_A - W_C < 0$ - рідина не розтікається.

При розтіканні велике значення має когезія нанесеної на поверхню рідини. Багато органічних речовин розтікаються по поверхні води, а вода, як правило, не розтікається на органічних речовинах, що обумовлено значно більшою когезією води. З підвищенням температури зростає робота адгезії та зменшується робота когезії рідини, що змочує. Як наслідок, рідина, що не розтікається, зі зміною температури буде розтікатись, процес незмочування перейде у змочування. Рідину можна змусити розтікатися або змочувати введенням поверхнево-активної речовини (ПАР). Якщо дотримані умови розтікання однієї рідини на поверхні іншої, то завдяки прагненню нижньої рідини до зменшення поверхневої енергії та в результаті молекулярно-кінетичного руху в ній молекули речовини, що розтікається, утворюють на поверхні мономолекулярний шар. Надлишок нанесеної рідини утворює або

краплі, рівноважні з моношаром, або більш товсті плівки, особливо до моменту взаємного насичення рідин.

Якщо умови розтікання однієї рідини по іншій не дотримані, то навіть при знаходженні молекул нанесеної рідини в стороні від краплі, вони обов'язково долучаться до неї, оскільки в даних умовах цей стан відповідає мінімуму енергії Гіббса для цієї системи.

В таблиці 1.3 наведені коефіцієнти розтікання деяких рідин по поверхні води при Т=298К.

Таблиця 1.3. Коефіцієнти розтікання рідин по поверхні води при Т=298К.

Рідина	f, мДж/м^2
Метилйодид	-26,5
Дийодметан	-24,0
Сірковуглець	-8,2
Монобромтолуол	-3,3
Бромтолуол	-3,3
Бензол	-1,6
н-Октан	0,2
Хлорбензол	2,3
Олеїнова к-та	24,6
н-Октиловий спирт	35,7
3-Метил-1-Бутанол	44,0

Розтікання рідини з меншим поверхневим натягом по рідині з більшим поверхневим натягом – прояв **ефекту Марангоні –** руху (течії) у поверхневих шарах, що викликаний градієнтом поверхневого натягу. Неоднорідність за поверхневим натягом обумовлена неоднаковим складом та температурою у різних точках міжфазної поверхні. Течія відбувається з області малих у бік великих поверхневих натягів, внаслідок самодовільного зменшення енергії Гіббса поверхні. Так, при розтіканні розчину ПАР градієнт поверхневого натягу можна розкласти на два співмножники, один з яких характеризує поверхневу активність ПАР, а другий – градієнт його концентрації у напряму руху. Звідси випливає, що швидкість поверхневої течії розчину тим вище, чим більше поверхнева активність розчиненої речовини і чим більше різниця концентрацій у напряму руху. **Ефект Марангоні** відіграє значну роль у процесах масопереносу (екстракція, абсорбція), впливає на стійкість плівок; в залежності від умов і природи компонентів стійкість плівок може збільшуватись і зменшуватись, аж до розриву плівки.

1.8. Капілярні явища

Капілярні явища – це явища підняття або зменшення рівня рідини в тонких трубках-капілярах.

Капілярні явища проявляються на межі трьох фаз: тверде тіло – рідина – газ (інша рідина).

Як вже відзначалося вище, у кожній точці викривленої поверхні діють сили поверхневого натягу, що направлені по дотичній до поверхні, а їх рівнодіюча спрямована до центру кривизни. Якщо поверхня є сферою, то рівнодіючі сили у всіх точках поверхні врівноважують (компенсують) одна одну, а всередині виникає надмірний Лапласівський тиск (1.12). Якщо поверхня являє собою частину сфери, то рівнодіючі сил поверхневого натягу у всіх точках не врівноважують одна одну – виникає капілярний тиск (ΔР), який направлений до центру кривизни поверхні.

Якщо помістити тонку трубку-капіляр з круглим внутрішнім перерізом частково у рідину, то, внаслідок взаємодії рідини з внутрішньою поверхнею, утворюється **меніск,** що являє собою усічену сферу певної кривизни (радіусу). Якщо рідина змочує стінки капіляра ($\Theta<90^0$), то утворюється увігнутий меніск з негативною кривизною поверхні. Якщо рідина не змочує стінки капіляра ($\Theta>90^0$), то утворюється опуклий меніск з позитивною кривизною. Кривизна поверхні залежить від діаметра капіляра і крайового кута змочування рідиною його внутрішньої поверхні. Щоб утворився меніск, радіус капіляра повинен бути порівняний із радіусом кривизни поверхні меніска.

На рисунку 1.11 схематично зображені випадки дії сил капілярного тиску для явищ змочування і незмочування поверхонь капіляра.

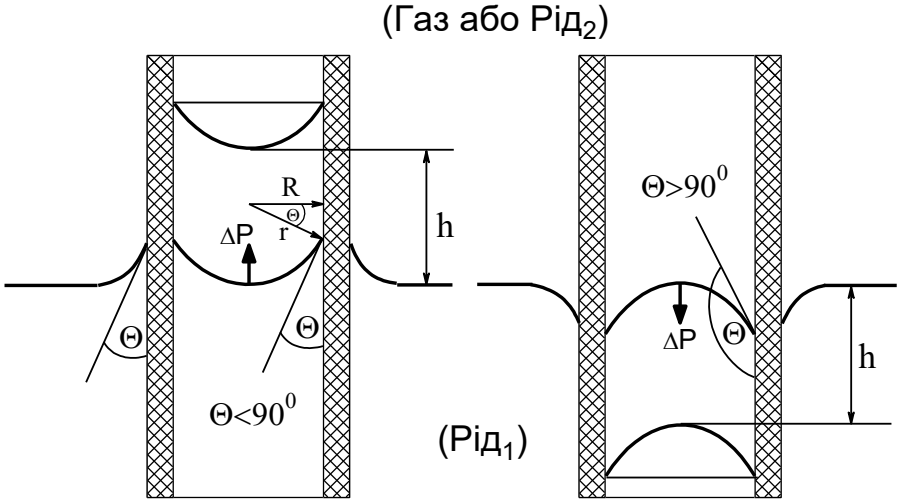


Рис. 1.11. Схематичне зображення дії сил капілярного тиску у випадках змочування і незмочування рідиною стінок капіляра.

Таким чином, капілярний тиск є рушійною силою підняття або спадання рідини у капілярах. При змочуванні рідиною стінок капіляра у ньому утворюється увігнута поверхня. Рівнодіюча сил поверхневого натягу (капілярний тиск ΔР), яка направлена до центру кривизни поверхні, піднімає рідину в капілярі до тих пір, поки гідростатичний тиск стовпчика рідини не врівноважить капілярний тиск. Якщо рідина не змочує поверхню капіляра, то у ньому утворюється опуклий меніск. Капілярний тиск, який у цьому випадку направлений у бік рідкої фази, змушує рідину спадати нижче її рівня поза капіляром.

Таким чином, ***механізм виникнення капілярного тиску*** полягає у:

1) змочуванні поверхні капіляра, що задає певний крайовий кут і, відповідно, кривизну меніска;

2) виникненні різниці тисків, яка підіймає (опускає) стовпчик рідини на певну висоту.

У капілярах з круглим перерізом утворюється меніск, що має сферичну форму поверхні радіусом *r*, для якої рівняння Лапласа має вигляд (1.12):

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}. \qquad (1.24)$$

При піднятті (спаданні) рівня рідини у капілярі починає зростати гідростатичний тиск, направлений у протилежному напрямку. Якщо стовпчик рідини має висоту *h*, встановлюється рівновага:

$$\frac{2\sigma}{r} = (\rho - \rho_0)gh, \qquad (1.25)$$

де r – радіус кривизни сферичної поверхні; h – висота підняття (спадання) рідини; ρ і ρ_0 – густини рідини та газу (другої рідини з меншою густиною); g – прискорення вільного падіння.

Оскільки радіус кривизни поверхні експериментально визначити складно, його розраховують через радіус капіляра (R) та крайовий кут змочування (Θ):

$$r = R/\cos\Theta.$$

Підставимо отримане співвідношення у (1.20) і виразимо h:

$$\boxed{h = \frac{2\sigma\cos\Theta}{Rg(\rho - \rho_0)}.} \qquad (1.26)$$

Рівняння (1.21) було виведено у 1718 р. Джеймсом Жюреном і носить його ім`я.

ЖЮРЕН (ДЖУРІН) Джеймс (James Jurin) (1684 – 1750 рр.) – англійський лікар і фізик, член Королівського товариства та його секретар у 1721–1727 рр. Народився у Лондоні. Отримав освіту в Christ's hospital, а потім у Триніті-коледжі в Кембриджі. Для свого часу велике значення мали роботи з капілярних явищ (1718 – 1719 рр.) «Дослідження причини підйому та зупинки води у капілярних трубках» і «Нові експерименти з поведінки води та ртуті у скляних трубках»; сформульоване їм правило залежності підйому рідини у капілярі від його діаметру називається законом Жюрена. В області медицини велике значення мали роботи, які пов`язані з вакцинацією проти віспи: використав багато статистичного матеріалу і показав, що вакцинація дійсно ефективна.

Якщо $\Theta<90^0$, то $\cos\Theta>0$ і, як наслідок, $h>0$ – випадок підняття рівня рідини в капілярі. Якщо $\Theta>90^0$, то $\cos\Theta<0$ і, отже, $h<0$ – випадок спадання рівня рідини в капілярі.

Якщо над поверхнею рідини знаходиться газ, то його густиною можна нехтувати ($\rho >> \rho_0$), тоді рівняння Жюрена приймає вигляд:

$$h = \frac{2\sigma \cos\Theta}{Rg\rho}. \qquad (1.27)$$

Для скляного капіляру і води (σ=73 Н/м; $\Theta \to 0^0$; $\cos\Theta \to 1$; g = 9,8 м/с^2; ρ = 1000 кг/м^3):

$$h = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-5}}{R}, м.$$

Часто спостерігається неможливість довільного повного витікання рідини з трубки або капіляру, наприклад, з носика мірної піпетки. Це і є проявлення дії капілярного тиску, спрямованого проти сили тяжіння, тому що на нижньому кінці капіляру утворюється меніск з позитивною кривизною. Якщо капіляр має довжину менше висоти підняття у ньому рідини (h), то рідина не буде витікати з капіляру, тому що на рівні верхнього зрізу утворюється опуклий меніск – виникає тиск, спрямований у протилежному напряму – встановлюється рівновага.

Вимірювання висоти рівня рідини у капілярі є підґрунтям одного з методів визначення поверхневого натягу. Радіус капіляру визначається вимірюванням довжини стовпчика ртуті відомої ваги. Якщо немає необхідності у високій точності визначення σ, то капіляр калібрують (встановлюють його радіус) за допомогою рідини з відомим поверхневим натягом.

Капілярні явища виникають також між паралельними пластинами. Рівняння Жюрена у цьому випадку буде мати наступний вигляд:

$$h = \frac{2\sigma \cos\Theta}{dg(\rho - \rho_0)}, \qquad (1.28)$$

де d – відстань між пластинами, м.

Якщо пластини будуть притиснуті одна до одної, а між ними буде знаходитись рідина, що їх змочує, то меніск по периметру буде мати негативну кривизну (увігнутий меніск). Всередині рідини тиск буде менше, чим зовні. Різниця тисків буде стискати пластини з силою:

$$F = \frac{2\sigma \cdot S \cdot \cos\Theta}{d}, \qquad (1.29)$$

де S – площа плями рідини, d – відстань між пластинами.

Якщо взяти дві скляні пластини 5х5 см та помістити між ними воду ($\Theta \to 0^0$), то при відстані між ними d = 1 мкм сила тяжіння буде досягати 375 Н. Але якщо ці пластини повністю занурити у воду, то сили тяжіння між ними виникати не будуть внаслідок відсутності третьої межі розділу фаз.

Якщо рідина не буде змочувати поверхню пластин ($\Theta > 90^0$), то виникне сила, що відштовхує пластини.

Капілярними явищами пояснюється поява формованості у річкового піску після його змочування, грудкування порошкових матеріалів при сушці. Гідрофобізація поверхні приводить до зворотного результату.

1.9. Тиск насиченої пари над викривленою поверхнею

Якщо енергія теплового руху молекули на поверхні рідини перевищує сили когезії, а вектор її руху спрямований у бік газової фази, то молекула відривається від поверхні – відбувається випаровування.

При *T=const* над пласкою поверхнею рідини встановлюється певна рівноважна концентрація пари даної рідини. Така концентрація виражається у вигляді **тиску насиченої пари** (P_0 або P_S).

Розглянемо поведінку молекули на плоскій поверхні рідини, на поверхні з негативною і позитивною кривизною:

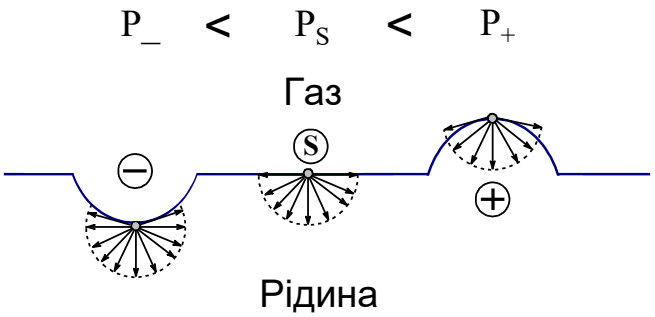


Рис. 1.12. Схематичне зображення сил когезійної взаємодії молекули на поверхнях різних форм.

З рисунку випливає, що когезійна взаємодія молекули на поверхні максимальна у випадку увігнутої поверхні (з негативною кривизною) і мінімальна для опуклої поверхні (з позитивною кривизною). Це вказує на те, що при *T=const* швидкість випаровування молекул із поверхні з позитивною кривизною буде вище, ніж з пласкої, а тим більш з увігнутої поверхні. Отже, тиск насиченої пари рідини над трьома поверхнями будуть знаходитись у наступному співвідношенні:

$$P_+ > P_S > P_- .$$

Кількісну залежність парціального тиску насиченої пари від кривизни поверхні описує **рівняння Кельвіна (Томсона)**:

$$\ln\frac{P_r}{P_S} = \pm\frac{2\sigma V_M}{RTr}, \qquad (1.30)$$

де P_S – тиск насиченої пари над плоскою поверхнею; P_r – тиск насиченої пари над поверхнею з радіусом кривизни r; V_M – молярний об`єм рідини; σ – поверхневий натяг; знак (+) – для поверхні з позитивною, а знак (-) – для поверхні з негативною кривизною.

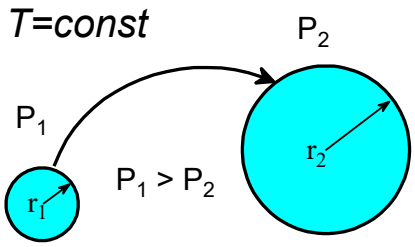


Рис. 1.13. Ізотермічна перегонка.

Таким чином, тиск насиченої пари над, наприклад, краплею туману вище порівняно з пласкою поверхнею. Це означає, що дрібні краплі легше випаровуються і можуть викіпати при більш низькій температурі, а на більш крупних краплях буде відбуватись конденсація. Дрібні краплі будуть зникати (випаровуватися), а крупні – збільшуватись. Таке явище називається **ізотермічною перегонкою**.

Над рідиною, наприклад, у капілярі з негативною кривизною тиск насиченої пари буде менше порівняно з пласкою поверхнею. Це приводить до конденсації пари у порах при більш низькому тиску насиченої пари (при більш високій температурі). Іншими словами, якщо при певному тиску насиченої пари ще не відбувається конденсація над пласкою поверхнею рідини, то пори здатні заповнюватись рідиною за механізмом **капілярної конденсації (**див. теорію капілярної конденсації Дубініна-Радушкевича). У першу чергу будуть заповнюватись найбільш тонкі капіляри, внаслідок того, що чим менше діаметр капіляра, тим менше радіус кривизни поверхні, тим нижче тиск насиченої пари над поверхнею меніска з негативною кривизною.

2. АДСОРБЦІЯ.

Як відзначалось вище, будь-яка гетерогенна система буде самовільно прагнути до зменшення своєї поверхневої енергії Гіббса. Це можливо, або за рахунок зменшення площі межі розділу фаз (S), або за рахунок зменшення поверхневого натягу (σ):

$$G_S = \sigma \cdot S\,. \qquad (2.1)$$

Поверхневий натяг може бути зменшений внаслідок **адсорбції.**

Адсорбція – це явище мимовільного перерозподілу компонента між об`ємом та поверхневим шаром.

Адсорбція – рівноважний процес.

Наслідком адсорбції є зміна концентрації компонента в поверхневому шарі порівняно з його концентрацією в об`ємі.

Речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція, називають **адсорбентом**. Речовина, що адсорбується – **адсорбатом**.

Процес, зворотний адсорбції, називається **десорбцією**.

В залежності від природи взаємодії молекул адсорбенту і адсорбату виділяють два види адсорбції:

Фізична адсорбція – адсорбція, обумовлена міжмолекулярною взаємодією за рахунок сил Ван-дер-Ваальса: орієнтаційних, індукційних та дисперсійних; характеризується оборотністю, неспецифічністю. Така адсорбція супроводжується екзотермічним тепловим ефектом ($\Delta H_{адс}<0$).

Хімічна адсорбція (хемосорбція) – адсорбція, яка здійснюється при взаємодії адсорбенту та адсорбату з утворенням хімічного зв`язку; характеризується необоротністю, специфічністю, локалізованістю.

Таблиця 2.1. Порівняння фізичної та хімічної адсорбції

	Фізична адсорбція	**Хімічна адсорбція**
чим обумовлена	фізичними силами (сили Ван-дер-Ваальса та водневі зв`язки)	хімічними силами між адсорбентом і адсорбатом
теплота адсорбції	мала, близька до теплоти випаровування, складає 10-40 кДж/моль	велика, близька до теплового ефекту утворення хімічних сполук: 40 - 400 кДж/моль
вплив температури	з підвищенням температури зменшується	підвищення температури сприяє процесу хемосорбції
специфічність	мало специфічна, слабо залежить від природи адсорбенту	специфічна, часто на поверхні адсорбенту утворюється поверхнева хімічна сполука
оборотність	оборотна	часто необоротна
швидкість	швидка, з плином часу швидкість зменшується	частіше уповільнена, що пов`язано з подоланням істотної енергії активації
локалізація	не локалізована (молекули адсорбату здатні пересуватись по поверхні адсорбенту)	локалізована (молекули адсорбату зв`язані з адсорбентом за рахунок міцних хімічних зв`язків)

Необхідно зазначити, що у випадку хемосорбції поверхнева надмірна енергія Гіббса G_S може навіть зростати на фоні зменшення енергії системи в цілому.

2.1. Кількісне описання адсорбції

Кількісне описання адсорбції випливає з методу надлишкових величин Гіббса та методу шару кінцевої товщини.

1. Метод надлишкових величин Гіббса

Гіббсівська адсорбція являє собою надлишок речовини у поверхневому шарі певної товщини порівняно з його кількістю в об`ємі фази, що віднесений до одиниці поверхні або маси адсорбенту. За товщину поверхневого шару приймають відстань по обидві сторони від межі розділу фаз, за межами якого властивості шару перестають відрізнятись від властивостей об`ємних фаз. Практично вся поверхнева енергія зосереджена у поверхневому шарі товщиною у декілька молекул, тому всі пов`язані з нею співвідношення можна відносити тільки до поверхневого шару.

Позначається Гіббсівська адсорбція грецькою буквою гамма (Г).

Розмірність: $[\Gamma_i] = \frac{моль}{м^2}; \frac{моль}{г}; \frac{г}{м^2}; \frac{г}{г}$.

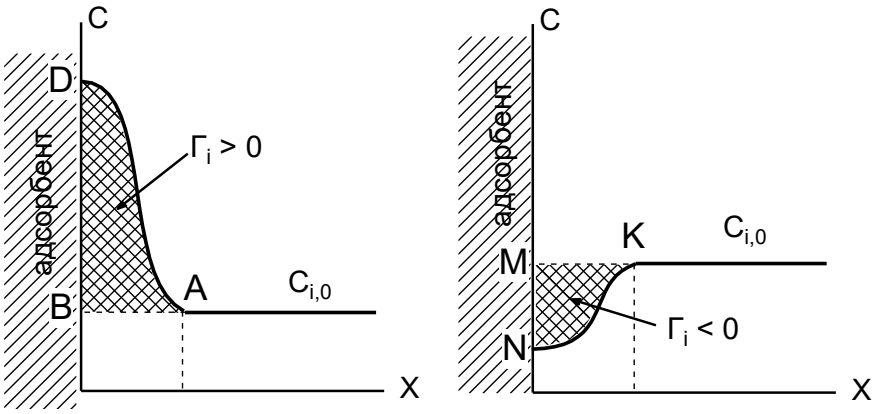


Рис. 2.1. Розподіл і-го компонента поблизу поверхні адсорбенту. Інтерпретація Гіббсівської адсорбції.

Гіббсівська адсорбція може бути як позитивною (ABD), так і негативною (MNK) (рис. 2.1).

В найпростішому випадку величина Гіббсівської адсорбції може бути виражена як:

$$\Gamma_i = \frac{\left(\overline{C}_{S,i} - C_{0,i}\right) \cdot V_S}{S}, \qquad (2.2)$$

де $\overline{C}_{S,i}$ – середня концентрація і-го компонента у поверхневому шарі; $C_{0,i}$ – концентрація і-го компонента в об`ємі; $V_S$ – об`єм поверхневого шару; S – площа поверхні.

2. Метод шару абсолютної товщини.

Адсорбція, що випливає з методу шару кінцевої товщини, являє собою абсолютну кількість компонента у поверхневому шарі, яка віднесена до одиниці поверхні або маси адсорбенту.

Абсолютна адсорбція позначається грецькою буквою альфа (А).

Розмірність: $[\mathrm{A}_i] = \frac{моль}{м^2}; \frac{моль}{г}; \frac{г}{м^2}; \frac{г}{г}$.

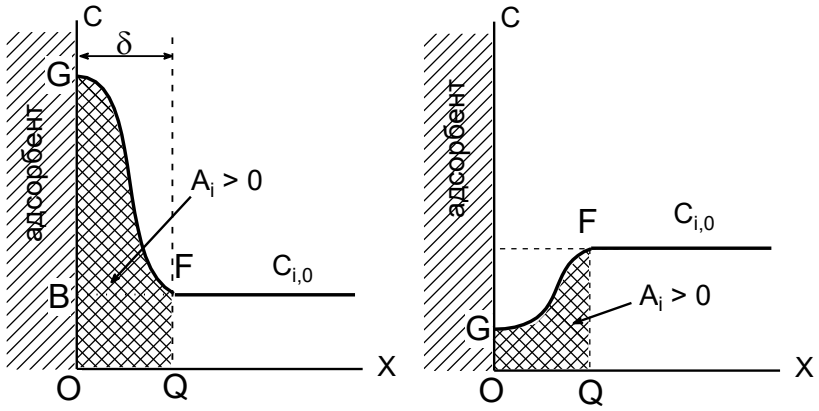


Рис. 2.2. Розподіл і-го компонента поблизу поверхні адсорбенту. Інтерпретація абсолютної адсорбції.

Абсолютна адсорбція завжди **позитивна**.

Як випливає з рис. 2.2, Гіббсівській адсорбції відповідає площа BFG, а абсолютній – OGFQ. Таким чином $\mathrm{A_i}$ більше Γ_i на величину площі прямокутника OBFQ:

$$\mathrm{A}_i = \Gamma_i + C_{0,i}\frac{V_S}{S}, \quad \textit{або} \quad \mathrm{A}_i = \Gamma_i + C_{0,i}\cdot\delta \qquad (2.3)$$

де $C_{0,i}$ – концентрація і-го компонента в об`ємі; $V_S$ – об`єм поверхневого шару; S – площа адсорбенту; δ – товщина поверхневого шару.

Якщо концентрація в поверхневому шарі суттєво вище за об`ємну концентрацію (сильна адсорбція), то площею прямокутника OBFQ можна нехтувати порівняно з BFG. У цьому випадку:

$$\mathrm{A}_i \approx \Gamma_i .$$

При адсорбції речовини (і) з розчину об`ємом V, величину Гіббсівської адсорбції можна експериментально визначити наступним чином:

$$\Gamma_i = \frac{(C_0 - C)\cdot V}{S} \;\; \textit{або} \;\; \Gamma_i = \frac{(C_0 - C)\cdot V}{g}, \qquad (2.4)$$

де C_0 – вихідна концентрація і-го компонента у розчині; С – концентрація і-го компонента в об`ємі після встановлення адсорбційної рівноваги; S та g – площа або маса адсорбенту.

Адсорбція залежить від концентрації (парціального тиску) і температури:

$$\text{А}(\Gamma) = f(C,T) \textit{ або } \text{А}(\Gamma) = f(P,T).$$

Для того щоб коректно вивчити функцію, яка залежить від декількох аргументів, необхідно зафіксувати всі аргументи, окрім одного. Таким чином, виділяють чотири види залежностей адсорбції від параметрів системи:

1. В ізотермічних умовах проведення процесу (*T=const*) залежності

$$\text{А} = f(C);\ \Gamma = f(C)\ ;\ \text{А} = f(P);\ \Gamma = f(P)$$

називають **ізотермами адсорбції**.

2. Якщо зафіксувати рівноважну концентрацію адсорбату (*C=const*), то отримаємо $\text{А} = f(T)_C$; $\Gamma = f(T)_C$ **ізопіку адсорбції.**

3. При фіксованому рівноважному парціальному тиску адсорбату (*P=const*) залежність $\text{А} = f(T)_P$; $\Gamma = f(T)_P$ називають **ізобарою адсорбції.**

4. Якщо у системі, що вивчається, створити умови, при яких величина адсорбції буде залишатись постійною (*A=const* або *Γ=const*), то залежності концентрації (тиску) від температури $C = f(T)$; $P = f(T)$ будуть називатись **ізостерами адсорбції.**

При вивченні закономірностей адсорбції в даній системі базовою експериментальною залежністю є ізотерма адсорбції.

Для експериментального отримання ізопікі (ізобари) та ізостери адсорбції будують серію ізотерм при різних температурах (Рис. 2.3):

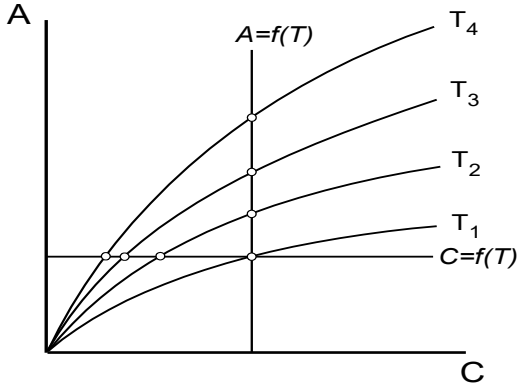


Рис. 2.3 Побудова ізопікі (ізобари) та ізостери адсорбції за ізотермами (при різних температурах).

2.2. Адсорбційне рівняння Гіббса

У випадку адсорбції ми стикаємося з незвичайним явищем, в якому інтенсивні величини (концентрація) не вирівнюються у довільному процесі, а навпаки, розходяться.

В результаті адсорбції відбувається перерозподіл компонентів між об`ємними фазами і поверхневим шаром, що тягне за собою зміну їх хімічних потенціалів у системі. Цей процес можна розглянути як перетворення **поверхневої енергії у хімічну**.

Співвідношення між поверхневим натягом та хімічними потенціалами компонентів системи було виведено Гіббсом і називається **фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса:**

$$\boxed{d\sigma = -\sum_i \Gamma_i \, d\mu_i}. \qquad (2.5)$$

Необхідно вказати, що дане рівняння є слідством закону збереження енергії.

Застосуємо фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса для бінарної системи:

$$d\sigma = -\Gamma_1 \, d\mu_1 - \Gamma_2 \, d\mu_2 \, ,$$

де індекс 1 відноситься до розчинника, а 2 – до розчиненої речовини.

Для розведеного розчину $d\mu_1 \approx 0$ тоді:

$$d\sigma = -\Gamma_2 \, d\mu_2 ; \qquad d\mu_2 = RTd \ln a_2 \, ;$$

$$d\sigma = -\Gamma_2 \, RTd \ln a_2 ; \qquad d\sigma = -\Gamma_2 \, RT \frac{da_2}{a_2} .$$

З урахуванням того, що для розведеного розчину $a \approx C$, отримаємо **адсорбційне рівняння Гіббса**:

$$\boxed{\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}}, \qquad (2.6)$$

де С – рівноважна концентрація адсорбату; $\frac{d\sigma}{dC}$ – поверхнева активність.

Поверхнева активність чисельно дорівнює кутовому коефіцієнту дотичної, що проведена у даній точці ізотерми поверхневого натягу (Рис. 2.4).

Речовини, для яких $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, називаються поверхнево-активними речовинами (ПАР). Поверхнево-активні речовини знижують поверхневий натяг (рис. 2.4).

Речовини, для яких $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, називаються поверхнево-інактивними речовинами (ПІАР). Поверхнево-інактивні речовини підвищують поверхневий натяг.

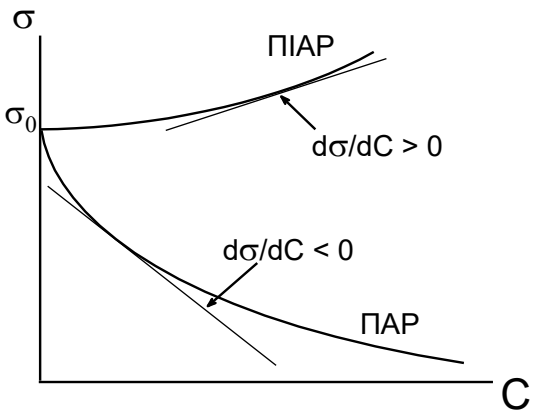


Рис. 2.4. Залежність поверхневого натягу розчинів від концентрації для ПАР і ПІАР

Виходячи з рівняння (2.6), якщо $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, то $\Gamma > 0$ – має місце позитивна адсорбція. Це означає, що концентрація розчиненої речовини у поверхневому шарі більше порівняно з об`ємом розчину.

При $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ $\Gamma < 0$ – має місце негативна адсорбція. Негативна адсорбція означає, що концентрація адсорбованої речовини в об`ємі більше порівняно з поверхневим шаром розчину.

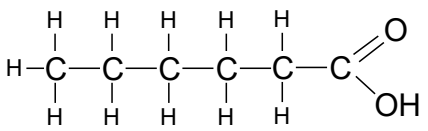
До поверхнево-активних речовин відносяться більшість розчинних у воді органічних сполук: кислоти, спирти, ефіри, амінокислоти, білки.

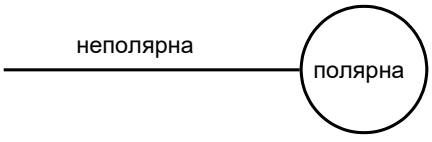
Поверхнево-інактивними речовинами по відношенню до води є неорганічні солі, кислоти та луги, молекули або іони яких взаємодіють з водою більше за взаємодію молекул води між собою. Внаслідок високої енергії гідратації молекули або іони втягуються у глибину розчину. Тому в розчинах сильних електролітів граничний шар завтовшки в декілька молекулярних діаметрів складається переважно з молекул води, а іони солей містяться в дуже малій концентрації, потрапляючи у поверхневий шар завдяки тепловому руху.

Поверхнево-активні речовини мають **дифільну будову** – молекула ПАР має ліофільну та ліофобну частини, тобто полярну і неполярну групи.

Полярні функціональні групи: –COOH; $–COO^-$; –OH; –O–; $–NH_2$; $–SO_3^-$; $–NO_2$. Вони добре гідратуються і тому гідрофільні.

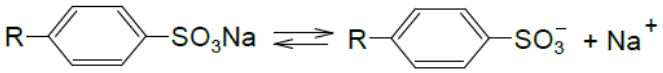
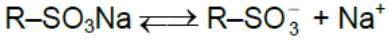
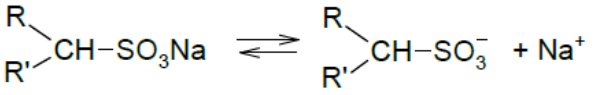
Неполярні функціональні групи: вуглеводні та ароматичні радикали, які сольватуються неполярними органічними розчинниками.





Поверхнево-активні речовини діляться на неіоногенні, іоногенні (катіоноактивні та аніоноактивні), амфолітні.

Аніонактивні ПАР – це сполуки, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням аніонів (негативно заряджених іонів), що обумовлюють поверхневу активність. Найбільше значення мають: алкілбензолсульфонати натрію, алкілсульфонати натрію та алкілсульфати натрію.

	алкілбензосульфонат
	первинний алкілсульфонат
	вторинний алкілсульфонат

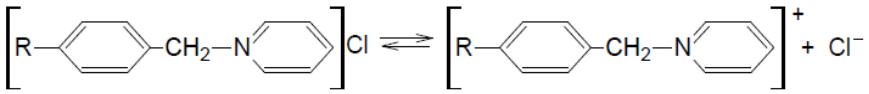
Катіоноактивні ПАР – це сполуки, які у водному розчині дисоціюють з утворенням катіонів, що визначають поверхневу активність.

RNH_2 – первинний амін;

R_2NH – вторинний амін;

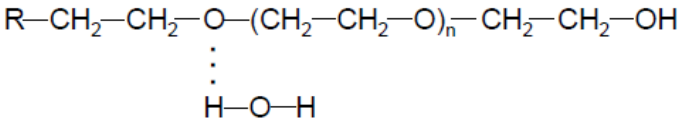
R_3N – третинний амін;

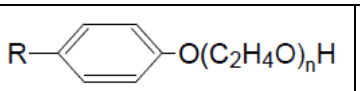
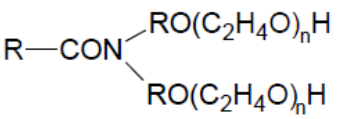
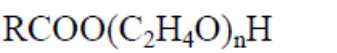
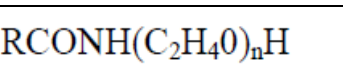
$R_4N^+Cl^-$ – четвертинна амонієва сіль.



Алкілбензилпиридинний хлорид (катапин)

Неіоногенні ПАР – це сполуки, які при розчиненні у воді не іонізуються. Розчинність неіоногенних ПАР у воді обумовлена наявністю у них функціональних груп. Зазвичай вони утворюють гідрати у водному розчині внаслідок виникнення водневих зв`язків між молекулами води і атомами, наприклад, кисню у поліетиленгліколевій частині молекули ПАР.



	полігліколеві ефіри сполук з алкілароматичними групами
	полігліколеві ефіри алкіламідів, що ацилують або алкіловані
	полігліколеві ефіри жирних кислот
	полігліколеві ефіри амідів жирних кислот

Амфолітні (амфотерні) ПАР – це сполуки, які у водних розчинах іонізуються та проявляють в залежності від умов (головним чином від pH середовища) властивості і катіонних речовин, тобто у кислому розчині проявляють властивості катіоноактивних, а в лужному розчині – аніоноактивних поверхнево-активних речовин.

$$\underset{\text{катіонні властивості}}{R\overset{+}{N}H_2CH_2COOH} \Leftrightarrow \underset{\text{неіоногенні властивості}}{R\overset{+}{N}H_2CH_2COO^-} \Leftrightarrow \underset{\text{аніонні властивості}}{RNHCH_2COO^-}$$

$$pH \le 4 \qquad pH\ 4-9 \qquad pH \ge 9$$

2.3. Адсорбція на межі розчин–газ

При вивченні гомологічних рядів ПАР виявилось, що поверхнева активність збільшується з ростом довжини вуглеводневого радикала. Було сформульовано правило Дюкло-Траубе:

Поверхнева активність членів гомологічного ряду зростає у 3-3,5 рази при збільшенні довжини вуглеводневого радикала на одну ланку –CH_2–.

Для водних розчинів при 20^0C збільшення поверхневої активності складає ≈3,2 рази на одну ланку –CH_2–.

Серія ізотерм поверхневого натягу для гомологічного ряду аліфатичних спиртів наведена на Рис. 2.5.

Відповідно до адсорбційного рівняння Гіббса та правила Дюкло-Траубе при зростанні довжини вуглеводневого ланцюжка (при *C=const*) збільшується величина адсорбції на межі розчин-повітря, проте, всі ізотерми адсорбції прагнуть до одного значення, яке називається **граничною адсорбцією (Γ_∞)** (Рис. 2.6).

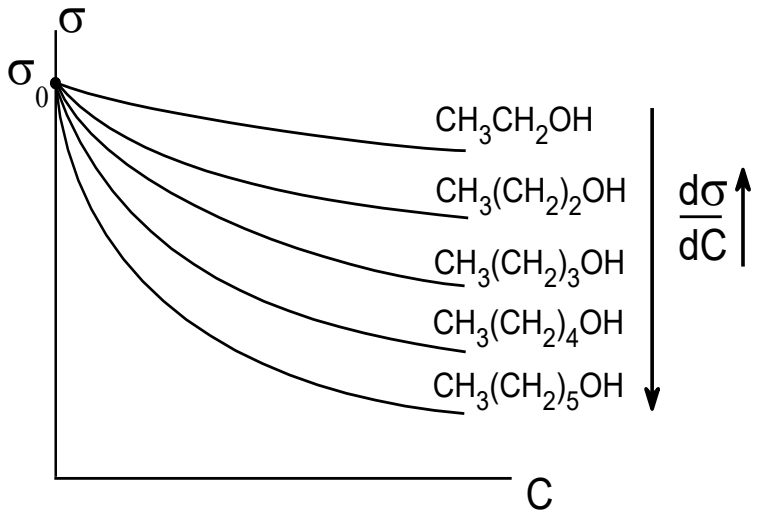


Рис. 2.5. Серія ізотерм поверхневого натягу для гомологічного ряду аліфатичних спиртів, що ілюструють правило Дюкло-Траубе.

При цьому ізотерми адсорбції для цього ряду спиртів будуть виглядати наступним чином:

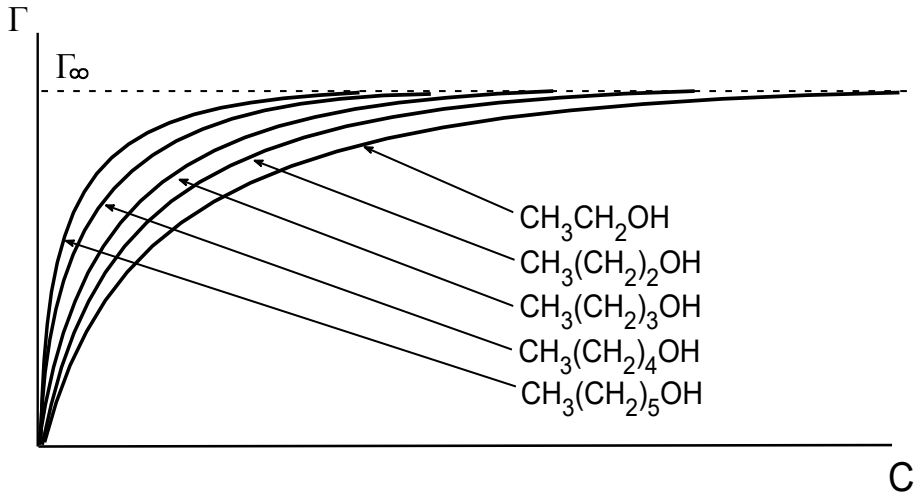


Рис. 2.6. Серія ізотерм адсорбції для гомологічного ряду аліфатичних спиртів, відповідно до адсорбційного рівняння Гіббса.

В залежності від концентрації ПАР у розчині будова поверхневого шару буде різною. Система, намагаючись позбавитись від надмірної енергії, яку забезпечує ліофобна взаємодія неполярних вуглеводневих частин молекули з полярним водним середовищем, виводить молекули на поверхню. При цьому полярні групи залишаються у розчині, а неполярні видаляються у газову фазу. В системі встановлюється рівновага ПАР між об`ємом та поверхневим шаром.

При невеликих концентраціях молекул в поверхневому шарі вуглеводні ланцюги лежать на поверхні, а полярна група занурена у воду. При поступовому зростанні концентрації ПАР вуглеводні ланцюжки піднімаються і при концентрації, яка відповідає мономолекулярному шару, що повністю заповнює поверхню, вони розміщуються перпендикулярно поверхні. Така конфігурація молекул ПАР у поверхневому шарі називається **молекулярним частоколом.** При подальшому збільшенні концентрацій ПАР у розчині будова адсорбційного шару не змінюється. При цьому поверхнева концентрація не залежить від довжини вуглеводневого «хвоста». Площа, яку займають молекули ПАР у поверхневому шарі, визначається площею, яку займає полярна група.

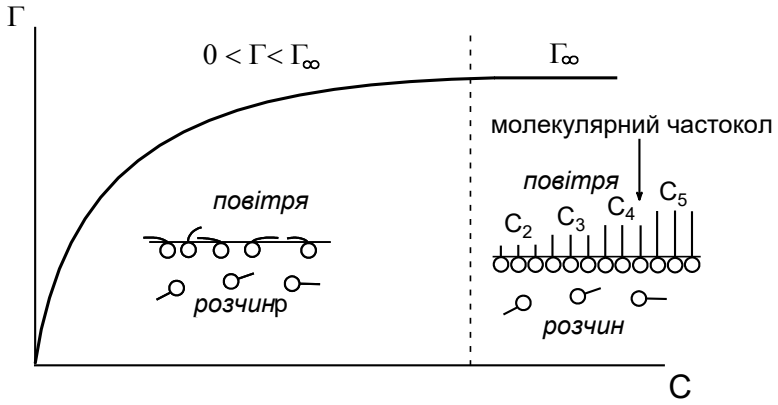


Рис. 2.7. Схематична будова поверхневого шару та молекулярного частоколу при граничному заповненні поверхні молекулами ПАР.

Нижче схематично показана будова межі розділу при адсорбції ПАР з полярного і неполярного розчинників. На межі розділу розчин-повітря утворюється **мономолекулярний адсорбційний шар**.

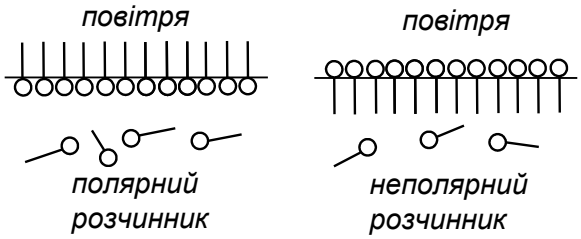


Рис. 2.8. Схематична будова поверхневого шару при адсорбції ПАР із полярної та неполярної рідини.

Знаючи величину Г∞, можна розрахувати площу, яку займає молекула в адсорбційному шарі S_0 і довжину молекули, що дорівнює товщині моношару δ:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}, \qquad \delta = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho}. \tag{2.7}$$

2.4. Енергетичні параметри адсорбції

В наближеному вигляді енергія Гіббса для конденсованих систем має вигляд:

$$G_S = U_S - T \cdot S_S = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i . \tag{2.8}$$

Для однокомпонентної системи:

$$G_S = \sigma + \mu \cdot \Gamma . \tag{2.9}$$

Таким чином, поверхнева енергія Гіббса або робота створення одиниці нової поверхні включає не лише роботу утворення поверхні (σ), але й ущільнення речовини у поверхневому шарі ($\mu\Gamma$), тому що молекули в поверхневому шарі сильніше або слабше взаємодіють між собою порівняно з молекулами всередині фази.

Звідси Γ_i – поверхневе ущільнення речовини або Гіббсівська адсорбція.

При адсорбції зміна енергії Гіббса має наступний вигляд:

$$\Delta G_S = \Delta\sigma + \Gamma_2 \Delta\mu_2 . \tag{2.10}$$

Таким чином, при адсорбції, наприклад, газу на твердій поверхні зміна енергії Гіббса обумовлена зміною поверхневого натягу на межі розділу фаз і зміною хімічного потенціалу μ_2 адсорбату. При цьому $\Delta G_S < 0$.

Адсорбція супроводжується тепловим ефектом:

$$\Delta H_A = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma_2} + RT^2 \frac{d \ln P_S}{dT} . \tag{2.11}$$

$\Delta H_L = -RT^2 \frac{d \ln P_S}{dT}$ – теплота конденсації (рівняння Клапейрона-Клаузіуса) – кількість теплоти, затраченої на випаровування адсорбату.

$\Delta H_d = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma_2}$ – диференціальна теплота адсорбції – кількість теплоти, якою супроводжується адсорбція при її величині Γ_2.

Величина диференціальної теплоти адсорбції з урахуванням об`ємної теплоти конденсації називається **чистою диференціальною теплотою адсорбції:**

$$\Delta H_A = \Delta H_d - \Delta H_L . \qquad (2.12)$$

Таким чином, теплота, яка виділяється в процесі адсорбції, дорівнює різниці власне теплоти адсорбції і теплоти, необхідної для випаровування адсорбату.

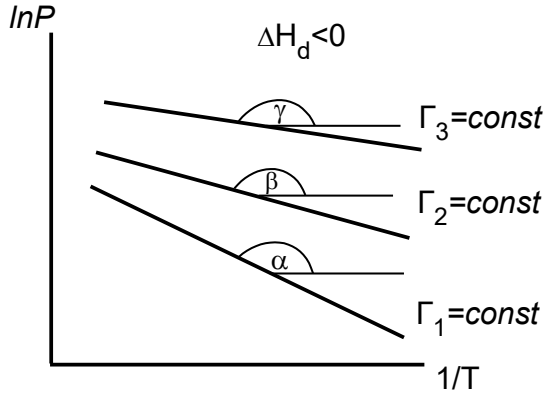


Рис. 2.9. Визначення диференціальних теплот адсорбції ΔH_d за ізостерами в координатах $\ln P - 1/T$:

Для визначення диференціальної теплоти адсорбції ΔH_d будують графічну залежність ізотер (рис.2.9) в координатах $\ln P - 1/T$:

$$(\ln P)_{\Gamma_2} = const + \frac{\Delta H_d}{R} \cdot \frac{1}{T} . \qquad (2.13)$$

Знайдені таким чином диференціальні теплоти адсорбції називаються **ізостеричними.** В процесі заповнення поверхні абсолютне значення ізостеричної адсорбції зменшується – адсорбція стає менш екзотермічною.

2.1. Ізотерми мономолекулярної адсорбції

Ізотерма Генрі.

В області **низьких концентрацій** величина адсорбції прямо пропорційна концентрації (тиску) адсорбату. Така закономірність відображується рівнянням ізотерми Генрі:

$$A = K_\Gamma \cdot C \text{ або } A = K'_\Gamma \cdot P , \qquad (2.14)$$

де K_Γ – константа адсорбційної рівноваги Генрі; С і Р – рівноважна концентрація і тиск адсорбату відповідно.

Ізотерма поверхневого натягу в цьому випадку описується наступним рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 - K_\Gamma RT \cdot C\,, \qquad (2.15)$$

$K_\Gamma RT$ – поверхнева активність з протилежним знаком.

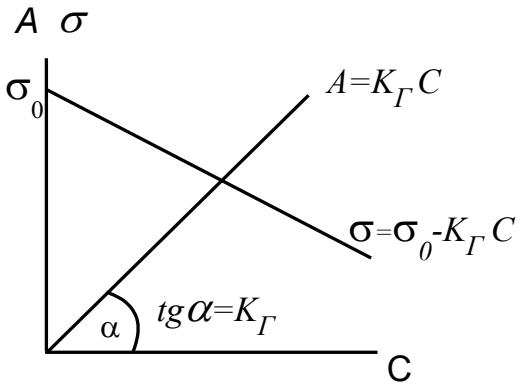


Рис. 2.10. Изотерма адсорбції та поверхневого натягу Генрі.

При адсорбції на твердих адсорбентах область концентрацій, де виконується закон Генрі, мала через неоднорідність поверхні. Проте навіть на однорідній поверхні при збільшенні концентрації ПАР закон Генрі перестає діяти. Це пов`язано з тим, що при збільшенні концентрації активності (фугітивності) адсорбату в об`ємі та у поверхневому шарі починають відрізнятись одна від одної. Система відхиляється від ідеальності.

Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.

Дана теорія дозволяє врахувати відхилення від закону Генрі, пов`язані з обмеженою поверхнею адсорбенту.

Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра ґрунтується на наступних положеннях:

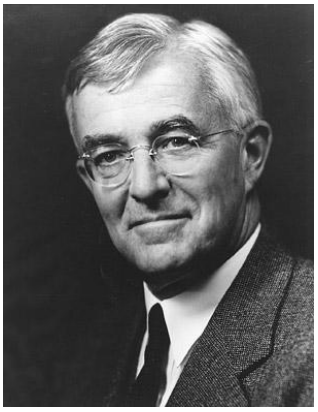
1. Адсорбція є локалізованою і викликається силами, близькими до хімічних.

2. Адсорбція відбувається не на всій поверхні адсорбенту, а на активних центрах, якими є виступи або западини на поверхні адсорбенту, що характеризуються наявністю так званих вільних валентностей. Активні центри вважаються незалежними (тобто один активний центр не впливає на адсорбційну здатність інших), і тотожними.

3. Кожний активний центр здатний взаємодіяти тільки з однією молекулою адсорбату; в результаті на поверхні може утворюватись тільки один шар адсорбованих молекул.

4. Процес адсорбції є оборотним і рівноважним – адсорбована молекула утримується активним центром деякий час, після чого десорбується; таким

чином, через деякий час між процесами адсорбції и десорбції встановлюється динамічна рівновага.



Ірвінг Ленгмюр (1881 –1957 рр.) – американський хімік і фізик, лауреат Нобелівської премії з хімії 1932 р. за дослідження поверхневих явищ. Народився 31 січня 1881 р. у Брукліні (шт. Нью-Йорк). У 1903 р. закінчив Гірничу школу при Колумбійському університеті; у 1906 р. отримав ступінь доктора філософії в Геттінгенському університеті. З 1909 р. по 1950 р. працював у дослідницькій лабораторії "Дженерал електрик". Роботи Ленгмюра присвячені вивченню розрядів у газах, фізики плазми, електроніки, хімічним силам у твердих тілах, рідинах, поверхневих плівках. У 1911 р. він отримав атомарний водень, розробив метод зварювання металів у водневому полум`ї (водневий пальник Ленгмюра). У 1913 р. встановив закон зміни густини струму термоелектронної емісії (закон Ленгмюра). Розробив технологію створення газонаповнених ламп розжарювання, високовакуумних потужних електронних ламп, сконструював газотронний випрямляч, в`язкісний манометр, пароструменевий насос. У 1919 р. спільно з Г. Льюісом побудував теорію хімічної валентності (теорія Льюіса - Ленгмюра), запропонував модель атому (модель Ленгмюра). Вивчав поверхневі явища, пов`язані з утворенням плівок на поверхні води, сконструював для цього спеціальний прилад – ваги Ленгмюра, які дозволяли оцінювати силу поверхневого натягу. Вивів рівняння мономолекулярної адсорбції (рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра). У 1929 р. спільно з Л. Тонксом ввів поняття плазми та плазмових коливань (ленгмюрівські коливання). В період Першої світової війни Ленгмюр і В. Кулідж створили прилад для виявлення підводних човнів, а у час Другої світової війни разом із В. Шафером розробили метод димових завіс, що застосовувала армія США. Продовження цих робіт привело до створення технології розсіювання у повітрі кристаликів сухого льоду та йодиду арґентуму, що викликають дощ.

Аналітичним виразом ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра в широкій області концентрацій (або тисків) на енергетично еквіпотенціальній поверхні є рівняння:

$$A = A_\infty \frac{bC}{1+bC} \qquad A = A_\infty \frac{bP}{1+bP} \tag{2.16}$$

або

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bC}{1+bC} \qquad \Gamma = \Gamma_\infty \frac{bP}{1+bP}. \tag{2.17}$$

Рівняння (2.16 та 2.17) називається **рівнянням мономолекулярної адсорбції Ленгмюра**, де b – константа адсорбційної рівноваги.

Відношення адсорбції до граничного значення називається ступенем заповнення поверхні (Θ) – частка поверхні, яка зайнята молекулами адсорбату.

Часто рівняння ізотерми Ленгмюра записують у наступному вигляді:

$$\Theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{bC}{1+bC}. \tag{2.18}$$

Для мономолекулярної адсорбції $\Theta = 0 \div 1$.

При низьких концентраціях рівняння Ленгмюра перетворюється у рівняння ізотерми Генрі ($1+bC\approx 1$): $A = A_\infty b \cdot C \Rightarrow A = K_\Gamma \cdot C$.

В області високих концентрацій і тисків $1+bC \approx bC$: $A = A_\infty$.

Типова ізотерма адсорбції Ленгмюра показана на рис. 2.11.

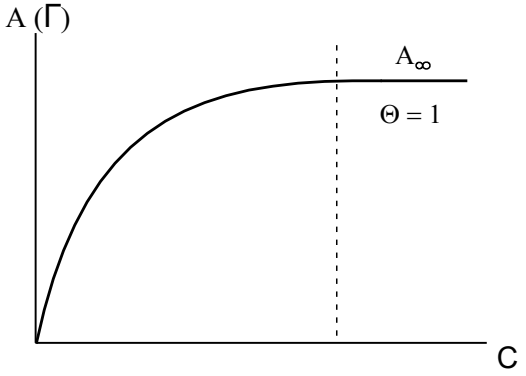


Рис. 2.11. Ізотерма адсорбції Ленгмюра .

Для визначення величини граничної адсорбції (A_∞) і константи адсорбційної рівноваги (b) рівняння ізотерми Ленгмюра представляють у лінійному вигляді (Рис. 2.12) в двох варіантах:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty b} \cdot \frac{1}{C}; \quad (2.19)$$

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_\infty b} + \frac{1}{A_\infty} \cdot C \quad (2.20)$$

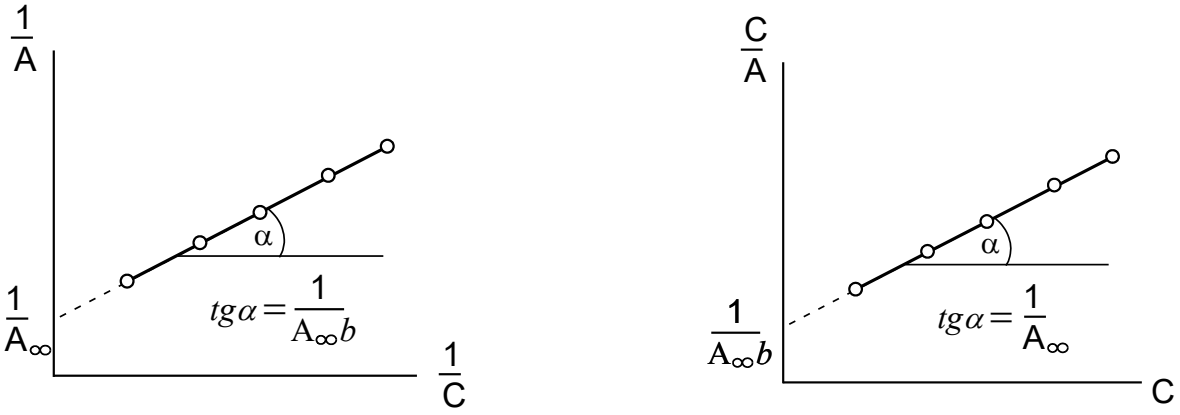


Рис. 2.12. Ізотерма адсорбції в координатах лінійної форми рівняння Ленгмюра.

При адсорбції з багатокомпонентних розчинів або газів ступінь заповнення поверхні адсорбенту i-м компонентом складає:

$$\Theta_i = \frac{b_i C_i}{1 + \sum b_i C_i}. \quad (2.21)$$

Ізотерма Шишковського.

Залежність поверхневого натягу від концентрації для ПАР була експериментально описана Б. А. Шишковським, а пізніше Ленгмюр зв`язав рівняння Гіббса зі своїм рівнянням і визначив фізичну суть констант цієї емпіричної залежності. Одна з них дорівнює добутку $\boldsymbol{A_\infty RT}$, а друга ($\boldsymbol{b}$) має суть константи адсорбційної рівноваги (або константи обміну) у рівнянні Ленгмюра. Отримане рівняння називається **рівнянням Шишковського:**

$$\sigma = \sigma_0 - \mathrm{A}_\infty RT\ln(1+bC). \qquad (2.22)$$

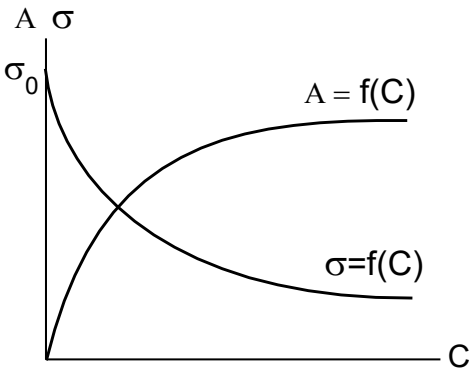


Рис. 2.13. Ізотерми адсорбції та поверхневого натягу для розчинів ПАР в області дії ізотерми Ленгмюра

Відповідно до рівняння (2.22), поверхневий натяг з ростом концентрації ПАР спочатку знижується різко, потім нахил зменшується (Рис. 2.13). Подальше підвищення концентрації ПАР з великою поверхневою активністю може привести до появи **міцел** у розчині і на міжфазній поверхні, що рівнозначно виникненню нової фази; поверхневий натяг буде прагнути до постійного значення. Значну специфіку адсорбції мають полімери, гігантський розмір їх молекул обумовлює малу швидкість адсорбційних і десорбційних процесів, а полідисперсність полімерів приводить до фракціонування у процесі адсорбції, фракції з більшою молекулярною масою адсорбуються повільніше, але міцніше порівняно з фракціями молекул з малою молекулярною масою. З ростом концентрації ПАР в об`ємі розчину відбувається зменшення концентрації адсорбційних центрів на поверхні адсорбату.

Поверхневі плівки, визначення їх стану та характеристик

Рівняння ізотерм поверхневого натягу для ПАР дозволяють перейти до рівнянь стану адсорбційних плівок. При дуже малих концентраціях ПАР у розчині і поверхневому шарі виконується закон розподілення Генрі, а залежність поверхневого натягу від концентрації визначається співвідношенням (2.22). Позначимо

$$\pi = \sigma_0 - \sigma\,. \qquad (2.23)$$

з урахуванням (2.23) отримаємо:

$$\pi = ART\,. \qquad (2.24)$$

Так як величина $\boldsymbol{A}$ позначає число молей адсорбованої речовини, що припадає на одиницю поверхні, а зворотна їй величина $S_M = 1/A$ виражає

поверхню, на якій розподілений 1 моль адсорбованої речовини, то співвідношення (2.24) запишеться у вигляді:

$$\pi \cdot S_m = RT\,. \tag{2.25}$$

Рівняння (2.25) аналогічне рівнянню стану ідеального газу. Різниця полягає в тому, що замість об`єму 1 моль газу тут виступає поверхня, яку займає 1 моль ПАР, а замість тиску газу – різниця поверхневих натягів, що отримала назву двомірного тиску, або **тиску двомірного газу**. Відповідно до цього наведене співвідношення – **рівняння стану ідеального двомірного газу.**

Фізичний сенс тиску двомірного газу стає зрозумілим також при проведенні аналогії з газом, що знаходиться у тривимірному просторі. Наприклад, під дією молекулярно-кінетичного руху молекули газу вдаряються об стінки посудини, чим і пояснюється тиск газу в посудині. Подібним же чином молекули адсорбованої речовини у процесі молекулярно-кінетичного руху здійснюють хаотичні переміщення по поверхні, стикаючись зі стінками посудини, що обмежують поверхню. Двомірний тиск визначається силою, що припадає на одиницю довжини периметра, який обмежує поверхню з адсорбованою речовиною. Одиниці виміру цього тиску співпадають з одиницями виміру поверхневого натягу.

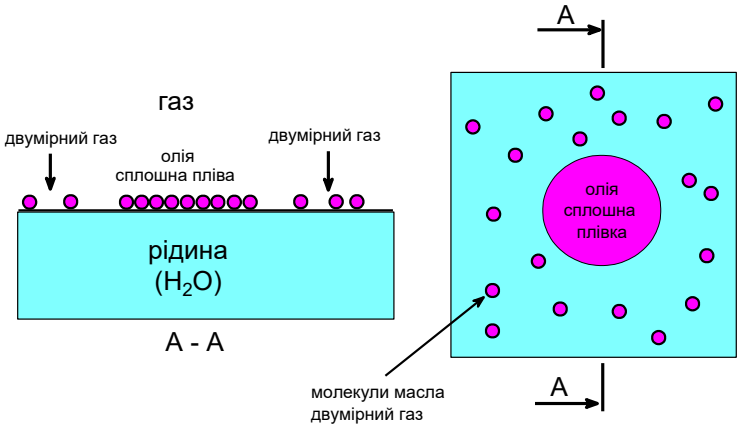


Рис. 2.14. Двомірний газ.

Адсорбційна плівка має стан ідеального двомірного газу при дотриманні закону розподілення Генрі. При високій концентрації ПАР у розчині для описання розподілення речовини між об`ємом та міжфазним шаром необхідно використовувати рівняння Ленгмюра, а зміна поверхневого натягу підпорядковується рівнянню Шишковського (2.22). Щоб отримати відповідне рівняння стану адсорбційної плівки, запишемо рівняння Шишковського в наступному вигляді:

$$\frac{RT}{\sigma_0 - \sigma} = \frac{RT}{\pi} = \frac{1}{\mathrm{A}_\infty \ln(1 + KC)} \tag{2.26}$$

Після нескладних математичних дій отримаємо:

$$\frac{RT}{\pi} = \frac{1}{\mathrm{A}_\infty KC}. \qquad (2.27)$$

Як випливає з рівняння Ленгмюра у лінійній формі:

$$\frac{1}{\mathrm{A}} = \frac{1}{\mathrm{A}_\infty} + \frac{1}{\mathrm{A}_\infty b} \cdot \frac{1}{C}. \qquad (2.28)$$

Оскільки $1/\mathrm{A}=S_{m,}$, а $1/\mathrm{A} = \beta$ – площа, яку безпосередньо займає 1 моль речовини, отримаємо:

$$\pi\left(S_m - \beta\right) = RT. \qquad (2.29)$$

Рівняння (2.29) також є рівнянням стану двомірного газу, в якому враховуються кінцеві розміри молекул адсорбованої речовини і передбачається відсутність їх взаємодії на поверхні, що аналогічно рівнянню Ван-дер-Ваальса для тривимірного газу.

Більш складне рівняння стану двомірного газу, яке враховує взаємодію молекул ПАР на поверхні було запропоновано О.Н. Фрумкіним. Таке рівняння можна перетворити у рівняння ізотерми адсорбції з двома константами, які характеризують взаємодії адсорбат–адсорбент і адсорбат–адсорбат. Воно дозволяє описувати реальну адсорбцію багатьох речовин. Взаємодія молекул ПАР на поверхні зменшує поверхневий тиск, що рівнозначно зменшенню здатності ПАР знижувати поверхневий натяг розчину.

Типи поверхневих плівок та визначення їх характеристик

Мономолекулярний шар ПАР на поверхні рідини може формуватись як в результаті адсорбції молекул ПАР з розчину, так і при нанесенні ПАР безпосередньо на поверхню з подальшим його розтіканням. При невеликих концентраціях поверхневі плівки ПАР поводять себе в двомірному просторі аналогічно до тривимірного газу. Взагалі в залежності від умов, природи ПАР та підкладки утворюються поверхневі плівки, які за властивостями **подібні** речовинам у трьох агрегатних станах – газоподібному, рідкому і твердому.

Можливість довільного утворення плівки на поверхні тіл визначається співвідношенням між роботою адгезії плівки до поверхні та роботою когезії речовини плівки, або коефіцієнтом розтікання за Гаркінсом. При відсутності взаємного насичення фаз (тіла та плівки) мономолекулярний шар може утворитись лише у тому випадку, коли робота адгезії більше за роботу когезії речовини, що розтікається (коефіцієнт розтікання має позитивний знак). Якщо спостерігається взаємне насичення фаз, то розтікання може перейти у нерозтікання – плівка збереться в лінзу, як це спостерігається, наприклад, при нанесенні бензолу на поверхню води. В цьому випадку поверхневий натяг водної фази буде відповідати моношару насиченого розчину бензолу у воді. Стан плівки залежить як від природи взаємодіючих фаз, так і від концентрації речовини, що розтікається (адсорбується) на поверхні. Якщо концентрація мала

і мала взаємодія молекул у поверхневому шарі (великий коефіцієнт розтікання), то молекули ПАР рухаються по поверхні незалежно одна від одної. Такий стан нагадує поведінку газу, тому і плівку називають **газоподібною**, що є чисто умовним, тому що молекули на поверхні значно віддалені одна від одної та не утворюють суцільного шару, а їх властвиості описуються рівняннями стану двомірного газу.

При зростанні концентрації ПАР на поверхні та роботи його когезії (зменшенні коефіцієнту розтікання), що може бути викликано, наприклад, збільшенням довжини вуглеводневого радикалу (зростання енергії дисперсійної взаємодії), створюються умови для конденсації плівки. В поверхневому шарі утворюються окремі острівці щільного моношару (рої молекул), які в процесі теплового руху пересуваються по поверхні значно повільніше за окремі молекули. Внаслідок цього поверхневий натяг розчину виявляється більшим (поверхневий тиск меншим) за утворення газоподібної плівки при тій же концентрації ПАР. Стан плівок, здатних до конденсації, описує рівняння, запропоноване О. Н. Фрумкіним:

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{S_M^2}\right) \cdot \left(S_M - \beta\right) = RT\,, \qquad (2.30)$$

де α – константа, що враховує взаємодію молекул ПАР на поверхні.

Плівки, утворені за умов суцільного заповнення поверхневого шару, називають конденсованими. Тверді плівки мають структуру, подібну до структури твердого тіла. Тверді плівки отримують методом розтікання порівняно рідко. Це обумовлено тим, що їх утворюють речовини, які характеризуються великою роботою когезії, що перебільшує роботу адгезії до належної рідини. Оборотні конденсовані плівки ПАР частіше бувають рідкими. Молекули в рідких плівках достатньо легко пересуваються одна відносно другої, а самі плівки можуть вільно текти по поверхні. З підвищенням температури конденсовані плівки здатні переходити у газоподібні. Причиною такого переходу є зростання кінетичної енергії молекул і, відповідно, зменшення когезійної взаємодії.

Можливість існування поверхневих плівок у різних агрегатних станах уперше було наочно показано Ленгмюром. Для цього він використав спеціально сконструйований прилад – ваги (рис. 2.15), за допомогою якого можна виміряти поверхневий тиск.

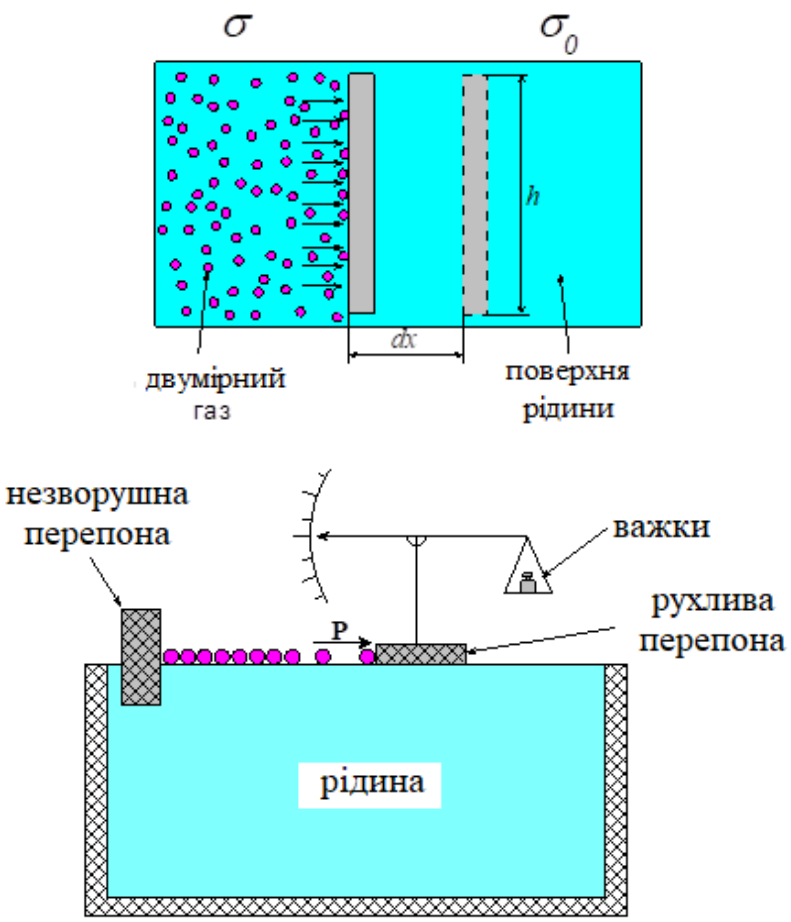


Рис. 2.15. Принципова схема вагів Ленгмюра.

Принцип методу вимірювання полягає в наступному. В кювету *1* наливають до країв належну рідину і на її поверхню між нерухомою *2* та рухливою *3* планками наносять речовину, яка утворює мономолекулярну плівку. В процесі молекулярно-кінетичного руху молекули речовини вдарюються об планку, створюють тиск, який можна врівноважити та виміряти за допомогою важків у чашці *4* вагів. Пересуваючи планку *3*, можна виміряти площу, займану молекулами плівки, і тим самим змінювати її тиск.

Потім будують залежність поверхневого тиску плівки від площі поверхні, що припадає на 1 молекулу (або 1 моль) речовини плівки, і роблять висновок щодо змін стану плівки. Особливо наочно ця залежність проявляється для плівок, що утворені молекулами лауринової $C_{11}H_{23}COOH$, міристинової $C_{11}H_{27}COOH$ и пальмітинової $C_{15}H_{31}COOH$ кислот. Таким чином, мономолекулярна плівка лауринової кислоти майже до максимальної концентрації поводиться подібно до двомірного газу; міристинова кислота при малих концентраціях утворює газоподібну плівку, яка при збільшенні концентрації і досягненні певного поверхневого тиску конденсується в рідку плівку. Подальше зростання тиску може привести до руйнування плівки, до порушення її мономолекулярності. Пальмітинова кислота має найбільш довгий вуглеводний радикал, тому у неї більше і тангенціальна когезія у плівці, тобто при всіх реальних концентраціях ця кислота утворює конденсовані плівки.

Ізотерми поверхневого тиску дозволяють не тільки встановити тип

поверхневої плівки, але й визначити розміри і форму молекул ПАР, що утворюють плівку. Різке зростання поверхневого тиску при стисканні плівки відповідає утворенню суцільного мономолекулярного шару, в якому молекули щільно притиснуті одна до одної. Якщо площа S_m, на якій розміщений таким чином 1 моль речовини, розділити на число Авогадро, то отримаємо площу, безпосередньо займану однією молекулою. В суцільному мономолекулярному шарі вуглеводневі радикали орієнтуються вертикально, утворюючи так званий «частокіл Ленгмюра». Ленгмюр уперше встановив цей факт, який дозволив розрахувати товщину поверхневої плівки δ. Об`єм плівки, що займає одиницю поверхні, чисельно дорівнює δ. Цей об`єм дорівнює добутку максимальної адсорбції A_∞ на мольний об`єм ПАР $V_м$

$$\delta = A_\infty V_M = A_\infty \frac{M}{\rho} = \frac{M}{S_M^0 \rho}, \qquad (2.31)$$

де M – маса 1 моль ПАР; ρ – густина ПАР.

Товщина плівки відповідає довжині радикала, тому можна визначити відстань між вуглецевими атомами, тобто довжину, яка припадає на групу $–CH_2–$.

Плівки полімерів (високомолекулярних ПАР, що мають полярні групи) отримують методом розтікання розчинів у легколетких рідинах. Молекули полімерів у плівці в значній мірі розвернуті, причому полярні групи звернені до води, а неполярні – до неполярної фази. Високомолекулярні ПАР схильні до утворення конденсованих, твердоподібних плівок зі значною товщиною.

Рівняння ізотерми Фрейндліха.

Рівняння Ленгмюра справедливе для однорідних поверхонь. На реальних твердих тілах через неоднорідність їх геометрії адсорбційні центри енергетично нееквівалентні. В області середніх концентрацій і тисків адсорбція на твердих тілах добре описується **рівнянням Фрейндліха**, теоретичне виведення якого передбачає експоненційний розподіл адсорбційних центрів за енергією:

$$\boxed{A = K \cdot C^{1/n}}, \qquad (2.32)$$

де K і n – константи.

Фінлей-ФРЕЙНДЛІХ Герберт Макс (1880 – 1941 гг.) німецький фізико-хімік. Народився у Берліні. Навчався в Мюнхенському та Лейпцігському університетах (доктор філософії, 1908). Викладав у Лейпцігському університеті, в 1911-1916 рр. – у Вищій технічній школі Брауншвейга, з 1916 р. працював в Інституті фізичної хімії та електрохімії кайзера Вільгельма у Берліні. З 1923 р. – професор Берлінського університету, з 1925 р. – Вищої технічної школи в Берліні. В 1933 р. емігрував в Англію, де викладав в Університетському коледжі в Лондоні. З 1938 р. – професор університету Міннесоти (США). Основні роботи відносяться до колоїдної хімії. Досліджував (з 1911) коагуляцію та стійкість колоїдних розчинів. Встановив (1920-1922) залежність адсорбції від

температури, підтвердив справедливість емпіричного рівняння ізотерми адсорбції, яке вивів у 1888 р. голландський хімік І. М. ван Бемелен (так звана ***ізотерма адсорбції Фрейндліха***). Відкрив (1930 р.) колоїдні системи, здатні до оборотного гелеутворення при постійній температурі та спокою. Встановив здатність твердоподібних структур оборотно руйнуватися (розріджуватися) під механічним впливом і назвав це явище *тиксотропією*. Використав ефект тиксотропії в технології силікатів. Займався колоїдно-хімічними проблемами, пов`язаними з біологією та медициною.

Для обробки експериментальних даних рівняння (2.33) логарифмують. В результаті виходить ізотерма Фрейндліха у лінійному вигляді:

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n}\ln C\,. \qquad (2.33)$$

Фізична суть K в тому, що вона дорівнює величині адсорбції при рівноважній концентрації, яка дорівнює одиниці (якщо C = 1 моль/л, то $K = A$). Константа K залежить від природи адсорбенту і адсорбату. Значення адсорбційного показника $1/n$ лежить в межах від 0,1 до 1 і залежить від температури та природи адсорбату.

Для адсорбції з газового середовища $1/n$ зазвичай має значення від 0,2 до 1, а з рідких середовищ – від 0,1 до 0,5. Значення n дуже чутливі до змін температури. Вони характеризують міцність адсорбції: при n = 1 рівняння Фрейндліха перетворюється в рівняння Генрі, а значення n = 8 говорить про хемосорбцію адсорбата.

Рівняння Фрейндліха є емпіричним і придатне головним чином для середніх концентрацій. В ряді випадків рівняння Фрейндліха виконується точно, наприклад, при описанні адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям з водних розчинів.

2.2. Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ

При аналізі ізотерм адсорбції газів та пари на твердих адсорбентах з`ясувалось, що тільки у двох випадках (вугілля та шабазит) ізотерми адсорбції мають форму, що описується рівнянням ізотерми Ленгмюра.

Аналіз дозволив виділити п`ять основних типів ізотерм (Рис. 2.16):

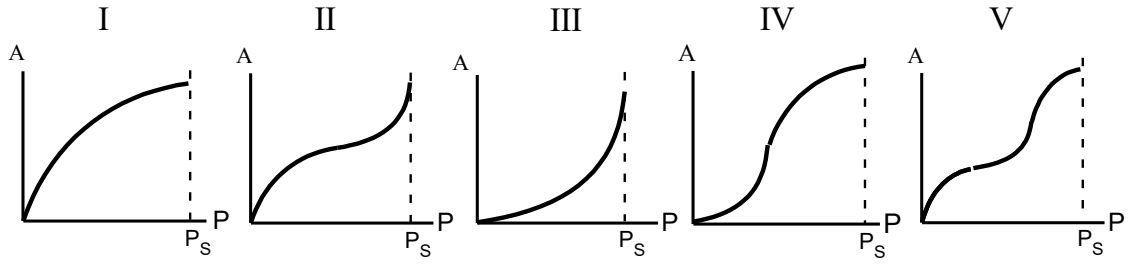


Рис. 2.16. Загальні форми ізотерм адсорбції.

Рис. 2.16. Основні типи ізотерм: I – крива Ленгмюрівського типу; II – S-образна крива з лінійною ділянкою в області середніх тисків; III – крива без перегину з монотонним зростанням dA/dP; IV і V. Криві II і III, ускладнені капілярною конденсацією. P_S – тиск насиченої пари при даній температурі.

На практиці при концентраціях адсорбату більших за концентрації, відповідні насиченню поверхні, зазвичай спостерігається різке зростання питомої адсорбції. Це відбувається через перехід від мономолекулярної до полі молекулярної адсорбції, що і приводить до збільшення питомої адсорбції. Далі для пористих адсорбентів може розвиватись капілярна конденсація в порах.

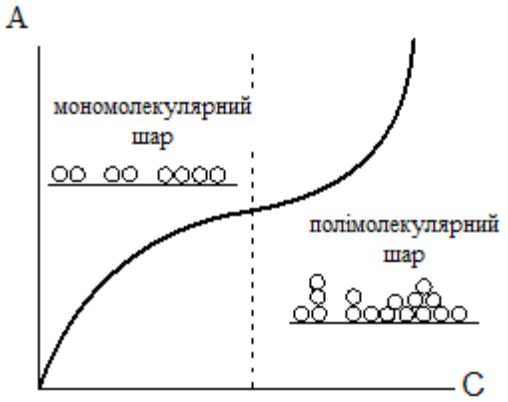


Рис. 2.17. Ізотерма адсорбції ускладнена виникненням полі молекулярного шару адсорбату.

В реальних умовах на поверхні рідко формується мономолекулярний шар. Це має місце тільки при низьких тисках і концентрації. Мономолекулярний адсорбційний шар не повністю компенсує поверхневу енергію адсорбенту. Поверхневі сили впливають на формування другого, третього і далі адсорбційних шарів. При $P \rightarrow P_S$ починається об`ємна конденсація пари на поверхні – має місце **полімолекулярно адсорбція**.

Сучасна теорія олі молекулярної адсорбції стосовно адсорбції пари була запропонована Брунауером, Емметом, Теллером (1935–1940 рр.) і отримала назву теорії БЕТ. Згідно теорії адсорбційна фаза може бути представлена як сукупність адсорбційних компонентів – молекулярних ланцюжків, які починаються молекулами першого шару. Ланцюжки не взаємодіють між собою. Подібність до теорії Ленгмюра – в наявності активних центрів. Процес адсорбції розглядається як серія послідовних квазіхімічних реакцій.

Основні положення теорії БЕТ:

1. Адсорбція багатошарова.

2. Перший шар утворюється в результаті дії Ван-дер-Ваальсових сил між адсорбентом та адсорбатом; наступні – в результаті конденсації найбільш «холодних» молекул адсорбату, що мають кінетичну енергію меншу за теплоту випаровування.

3. Можлива побудова подальших шарів при незаповненому першому.

Рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ:

$$\mathrm{A} = \frac{\mathrm{A}_M \cdot C \cdot \dfrac{P}{P_S}}{\left(1 - \dfrac{P}{P_S}\right) \cdot \left[1 + (C-1)\dfrac{P}{P_S}\right]}, \qquad (2.34)$$

де A_M – адсорбційна ємність насиченого моношара або кількість адсорбованого газу в моношарі; P_S – тиск насиченої пари; C – константа.

$C = \dfrac{K_P}{K_L}$; де K_P – константа адсорбційної рівноваги; K_L – константа конденсації пари.

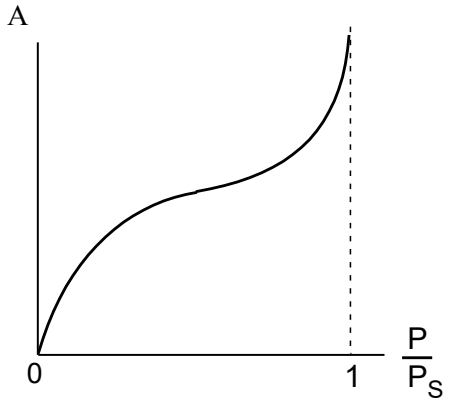


Рис. 2.18. Вигляд ізотерми БЕТ, яка побудована за рівнянням (2.34).

При низьких тисках $\dfrac{P}{P_S} << 1$ рівняння (2.34) перетворюється у рівняння ізотерми Ленгмюра:

$$\mathrm{A} = \frac{\mathrm{A}_M \cdot C \cdot \dfrac{P}{P_S}}{1 + C\dfrac{P}{P_S}}, \text{ т.я. } K_P = \frac{C}{P_S}, \text{ то } \mathrm{A} = \frac{\mathrm{A}_M \cdot K_P \cdot P_S \cdot \dfrac{P}{P_S}}{1 + K_P \cdot P_S \dfrac{P}{P_S}}, \text{ звідси}$$

$$\mathrm{A} = \mathrm{A}_M \frac{K_P \cdot P}{1 + K_P \cdot P}. \qquad (2.35)$$

На практиці застосовують рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ в лінійному вигляді:

$$\frac{\dfrac{P}{P_S}}{\mathrm{A} \cdot \left(1 - \dfrac{P}{P_S}\right)} = \frac{1}{\mathrm{A}_M \cdot C} + \frac{C-1}{\mathrm{A}_M \cdot C} \cdot \frac{P}{P_S} \qquad (2.36)$$

Графічно знаходяться С і A_M. Знаючи A_M, можна розрахувати поверхню адсорбату:

$$S_{уд} = S_0 \cdot A_M \cdot N_A, \qquad (2.37)$$

де S_0 – площа молекули адсорбату; N_A – константа Авогадро.

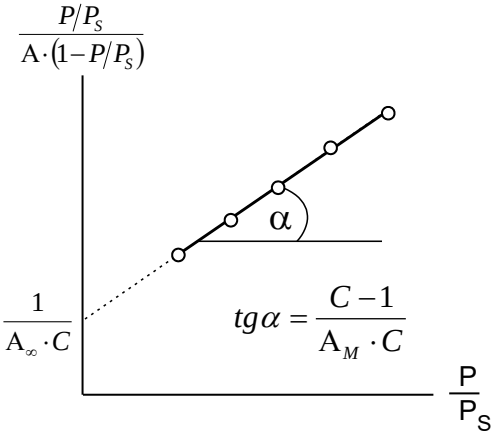


Рис. 2.19. Ізотерма адсорбції БЕТ в лінійних координатах.

Після визначення *C*, можна розрахувати роботу адсорбції ($W_{адс}$):

$W_{Адс} = -\Delta G_{Адс} = RT \ln K_P$, так як $C = \frac{K_P}{K_L}$, то:

$$W_{Адс} = RT \ln C + RT \ln K_L. \qquad (2.38)$$

Необхідно відзначити, що рівняння БЕТ найкраще описує адсорбцію пари та газів, коли $K_P > K_L$ в області $0{,}05 < \frac{P}{P_S} < 0{,}3$. При $0{,}05 < \frac{P}{P_S}$ – починає вносити вклад неоднорідність поверхні адсорбенту (рівняння БЕТ припускає її однорідність); при $\frac{P}{P_S} > 0{,}3$ – впливає взаємодія між адсорбованими молекулами.

2.7. Молекулярна адсорбція з розчинів

Перші дослідження адсорбції з розчинів належать академіку Петербурзької Академії наук Т. Є. Ловицю (1757-1804 рр.). Він вперше запропонував використовувати вугілля для очистки спиртів та води.

Адсорбція розчинених речовин з розведених розчинів достатньо добре описується рівняннями ізотерм Фрейндліха і Ленгмюра.

При розгляданні адсорбції газів на твердих адсорбентах припускаєть, що спочатку поверхня адсорбенту вільна від молекул адсорбату. Поверхня поступово заповнюється молекулами адсорбату з ростом тиску у відповідності до ізотерми адсорбції.

При адсорбції з рідких розчинів спочатку поверхня адсорбенту зайнята молекулами розчинника і розчиненої речовини. При цьому розчинена речовина

може адсорбуватись тільки витісняючи з поверхневого шару молекули розчинника – відбувається **обмінна адсорбція**.

В адсорбції з розчину беруть участь як мінімум два компоненти, що адсорбуються. У цьому випадку фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса (2.5):

$$-d\sigma = \Gamma_1\, d\mu_1 + \Gamma_2\, d\mu_2 . \qquad (2.39)$$

Із рівняння Гіббса-Дюгема виразимо $d\mu_1$:

$$x_1\, d\mu_1 + x_2\, d\mu_2 = 0;\ \ d\mu_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\mu_2 .$$

Отриманий вираз $d\mu_1$ підставимо у (2.39):

$$-d\sigma = \left(\Gamma_2 - \frac{x_2}{x_1}\Gamma_1\right) d\mu_2 .$$

З урахуванням того, що $\Gamma_2 = -\Gamma_1$ і $x_1 + x_2 = 1$ отримаємо:

$$\Gamma_2 = -(1 - x_2)\frac{d\sigma}{d\mu_2} .$$

Якщо замінити $d\mu_2 = RT \ln a_2$, то отримаємо кінцевий вираз:

$$\boxed{\Gamma_2 = -(1 - x_2)\frac{a_2}{RT}\frac{d\sigma}{da_2}} . \qquad (2.40)$$

Отримане рівняння аналогічне адсорбційному рівнянню Гіббса (2.6), проте, дане рівняння відображує більш загальну залежність і справедливе у всій області концентрацій. Однак у цьому випадку рівняння використовувати важче для описання адсорбції на межі поділу рідина - газ, оскільки складно визначити величину $\sigma_{р/тв}$ та її зміну в ході адсорбції.

Нижче наведені типові залежності Гіббсівської адсорбції від складу бінарного розчину:

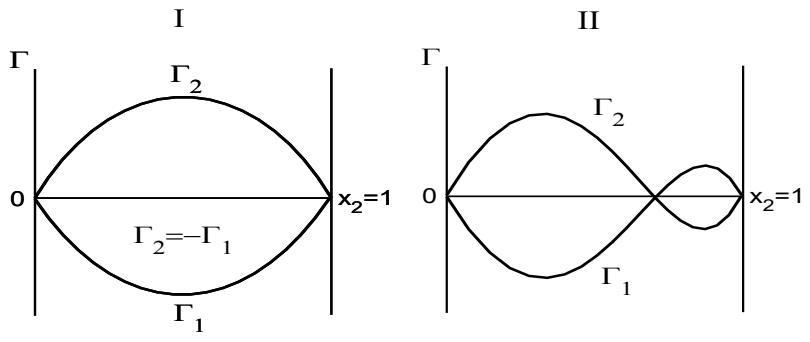


Рис. 2.20. Залежності Гіббсівської адсорбції від складу бінарного розчину Γ_1 і Γ_2 – Гіббсівська адсорбція компонентів розчину.

При цьому $\Gamma_1 = -\Gamma_2$. Тут приріст в адсорбційному шарі одного компонента дорівнює спаду другого.

Випадок I – адсорбція компонента 2 у всьому інтервалі концентрацій позитивна. Відповідно до рівняння (2.40) адсорбція позитивна, якщо $\frac{d\sigma}{da_2} < 0$, тобто з ростом концентрації міжфазний натяг на межі розчин/адсорбент зростає. Положення максимуму залежить від залежності поверхневого натягу і коефіцієнта активності (γ_2) від складу розчину.

Випадок II – ізотерми адсорбції перетинаються. Таке можливо, якщо компоненти розчину мають близькі значення поверхневої активності. В точці перетину склад розчину і поверхневого шару однакові. Це означає, що компоненти розчину не можуть бути розділені за допомогою даного адсорбенту. Таке явище називається **адсорбційною азеотропією.**

До адсорбції з розчинів застосовується правило Дюкло-Траубе. Адсорбційна здатність зростає в гомологічному ряді і конкурентна адсорбція йде на користь адсорбату з більшою молекулярною масою.

2.8. Правило вирівнювання полярностей Ребіндера

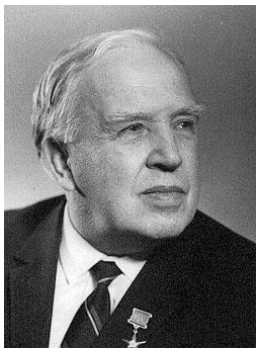
Спорідненість до адсорбенту визначається властивостями адсорбенту, адсорбату та розчинника. Ступінь впливу адсорбенту на величину адсорбції визначається хімічною природою його поверхні, пористістю, наявністю функціональних груп, здатних до специфічної взаємодії, утворенню водневих зв`язків. Наприклад, бензол краще адсорбується на гідроксильованій поверхні, при цьому проявляє специфічну спорідненість до неї. З переходом до дегідроксильованої поверхні, а потім до графітованої сажі така спорідненість не проявляється, і бензол адсорбується так само, як і граничні вуглеводні.

Для оцінки здібності речовин до адсорбції широко використовується правило вирівнювання полярностей, запропоноване П. О. Ребіндером.

Процес адсорбції йде у бік вирівнювання полярностей фаз тим сильніше, чим більше первинна різниця полярностей.

Якщо контактуючі фази дуже відрізняються за своєю полярністю (вода-вугілля; бензол-SiO_2; олія-вода), то така межа поділу характеризується високою надмірною поверхневою енергією (високим поверхневим натягом). Дана обставина сприяє процесу адсорбції ПАР на межі розділу фаз, що приводить до зниження надмірної поверхневої енергії Гіббса.

Якщо адсорбція відбувається з полярного розчинника на поверхні неполярного адсорбенту, то адсорбційний шар молекул ПАР, що утворюється, робить поверхню полярною – йде вирівнювання полярностей контактуючих фаз.



РЕ́БІНДЕР Петро Олександрович (1898 – 1972) – радянський фізико-хімік, академік АН СРСР. На основі його теоретичних розробок були створені такі нові матеріали як металокераміка, різні види штучної шкіри, надміцний цемент. Основні його роботи – в області фізико-хімії дисперсних систем і поверхневих явищ. Один з засновників нового розділу колоїдної хімії – фізико-хімічної механіки, що вивчає зв`язки структурно-механічних властивостей твердого тіла та матеріалів з фізико-хімічними процесами. Відкрив (1928 р.) явище адсорбційного зниження міцності і опору деформації твердих тіл внаслідок оборотної фізико-хімічної дії на них середовища (ефект Ребіндера) і розробив (1930 – 1940 рр.) шляхи полегшення обробки дуже твердих і важкооброблюваних матеріалів. Виявив електрокапілярний ефект пластифікування металічних монокристалів в процесі повзучості при поляризації їх поверхні у розчинах електролітів. Дослідив особливості водних розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР), вплив адсорбційних шарів на властивості дисперсних систем. Результати його досліджень стали теоретичним підґрунтям вдосконалення ряду технологічних процесів: флотаційного збагачення руд, буріння гірських порід, тонкого подрібнення і обробки матеріалів, отримання дисперсних структур, твердих тіл, будівельних, конструкційних та інших матеріалів із заданими властивостями, а також отримання та руйнації стійких дисперсних систем (емульсій, пін, суспензій), інтенсифікації здобичі та переробки нафти і т.ін.

Якщо адсорбція відбувається з неполярного розчинника на поверхні полярного адсорбенту, то адсорбційний шар молекул ПАР, який утворюється, робить поверхню неполярною – відбувається вирівнювання полярностей контактуючих фаз.

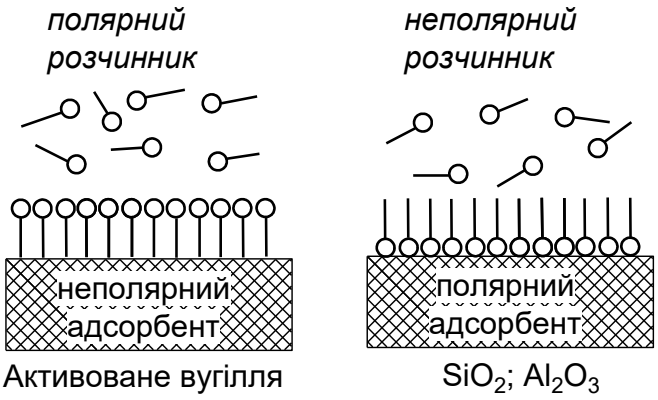


Рис. 2.21. Ілюстрація правила вирівнювання полярностей.

Таким чином, для видалення речовин, що мають поверхневу активність, з полярного розчинника (води) необхідно використовувати неполярний адсорбент, а з неполярного розчинника – полярний адсорбент.

3. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ.

3.1 Загальна характеристика дисперсних систем

Дисперсна система (ДС) - це система, в якій хоча б одна речовина знаходиться в роздробленому стані. Суцільне середовище, в якому роздроблена дисперсна фаза (ДФ), називається дисперсійним середовищем.

Фаза вважається дисперсною, якщо речовина роздроблена хоча б в одному напрямку. Якщо речовина роздроблена тільки за висотою, утворюються плівки

(тканини, пластини і т.п.). Якщо речовина роздроблена за висотою і за шириною, утворюються волокна, нитки, капіляри. Якщо речовина роздроблена за всіма трьома напрямками, дисперсна фаза складається з дискретних частинок.

Характерною властивістю ДС являється наявність великої міжфазної поверхні, в зв'язку з чим визначальними є властивості поверхні, а не частинок в цілому. Характерними являються процеси, що проходять на поверхні, а не всередині фази.

Дисперсні системи мають дві ознаки:

1. Гетерогенність – це основна, якісна, яка вказує на наявність границі поділу фаз;

2. Дисперсність – це додаткова, кількісна ознака, яка вказує на наявність високої загальної площі границі поділу фаз.

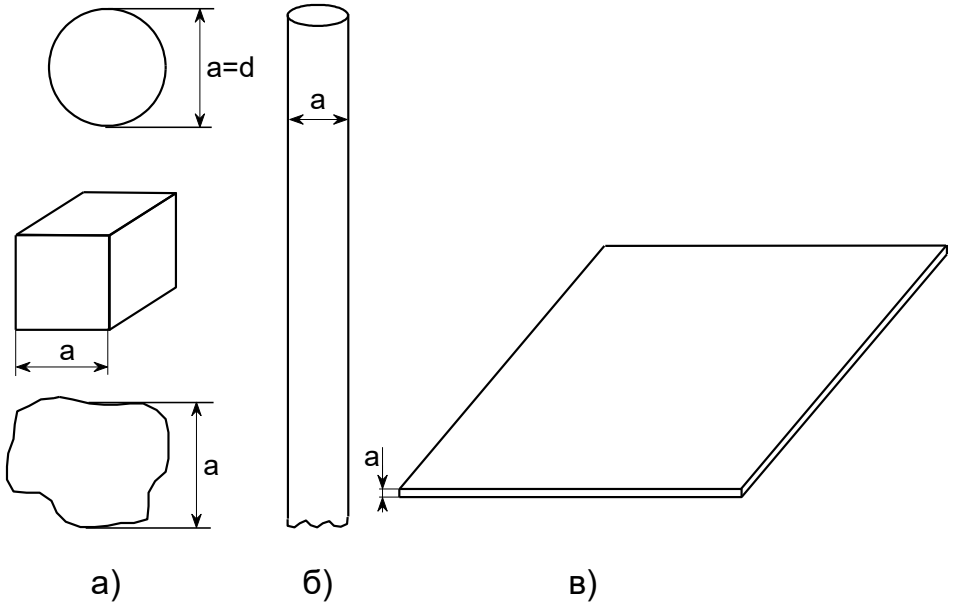


Рис. 3.1. Форма та геометрія елементів дисперсної фази: а) сфера, куб, неправильна форма коли розміри по трьом координатам близькі (аєрозолі, емульсії, суспензії); б) розмір за двома координатами близький і значно менший за розмір по третій координаті (волокна, капіляри, пори); в) розмір по одній координаті набагато менше розміру ніж за двома іншими (тонкі плівки).

Дисперсність (D) – величина, обернена мінімальному розміру частинок дисперсної фази:

$$D = \frac{1}{a} \tag{3.1}$$

$$[D] = м^{-1};\ мкм^{-1};\ нм^{-1}$$

Питома поверхня $S_{пит}$ - це сумарна поверхня всіх частинок у одиниці об’єму або одиниці маси речовини.

$$S_{пит} = \frac{S}{m_{ДФ}} \ або \ S_{пит} = \frac{S}{V_{ДФ}} \qquad (3.2)$$

де S – загальна поверхня межи поділу фаз; $m_{ДС}$ – маса дисперсної фази ;$V_{ДФ}$ – об'єм дисперсної фази

Чим дрібніші частинки дисперсної фази, тим більше питома поверхня системи.

Тривимірна частинка дисперсної фази (ДФ)	
Куб	Сфера
$S_{пит} = \frac{N6l^2}{Nl^3} = \frac{6}{l}$ $S = 6l^2$ $V = l^3$ де l – довжина ребра куба; N – кількість частинок ДФ у системі	$S_{пит} = \frac{N \cdot 4\pi r^2}{N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{l}$ $S = 4\pi r^2$ $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ де r – радіус сфери; N – кількість частинок ДФ у системі
Таким чином, у обох випадках: $S_{пит} = \frac{6}{l} = 6D$ $m = V \cdot \rho \Rightarrow S_{пит} = \frac{S}{m} = \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{6}{l\rho} \Rightarrow S_{пит} = \frac{6}{l\rho}$	

Двовимірні (пори, капіляри)	Одномірні (плівки, мембрани)
$S_{пит} = \frac{\pi dL \cdot 4}{\pi l^2 L} = \frac{4}{l} = 4D$ $S = 2\pi rL = \pi dL$ $V = \pi r^2 L = \frac{\pi l^2}{4} L$ де r – радіус, l – діаметр, L –довжина капіляра	$S_{пит} = \frac{2Lh}{Lhl} = \frac{2}{l} = 2D$ $S = 2Lh$ $V = Lhl$ де L – довжина, h – висота, l –товщина плівки

В загальному випадку:

$$S_{пит} = KD$$

де К = 6 – для тривимірних часточок ДФ; К = 4 – для двовимірних часточок ДФ (пори, капиляри); К = 2 – для одномірних часточок ДФ (плівки, мембрани)

3.2 Класифікація ДС

За розмірами дисперсної фази (за дисперсністю)

За розмірами частинок дисперсної фази дисперсні системи поділяють на *грубодисперсні* з розмірами частинок дисперсної фази *а* від 10^{-4} до 10^{-6} м та *високодисперсні* з $d < 10^{-6}$ м.

Існує і більш детальна класифікація: *грубодисперсні* системи – частинки мають розмір понад 10^{-5} м (порошки); *мікрогетерогенні* – від 10^{-5} до 10^{-6} м (емульсії, суспензії) і *ультрамікрогетерогенні*, або *нанодисперсні* (“істинно-коллоїдні”) – 10^{-7} – 10^{-9} м (золі, міцели колоїдних ПАР).

Можна вважати, що істинно-колоїдна ступінь дисперсності наступає, коли частинки вже не видимі в звичайні оптичні мікроскопи (у яких межа розрізнювальної спроможності $2 \cdot 10^{-7}$ м).

Крім того, всі дисперсні системи можна поділити на *монодисперсні* (частинки дисперсної фази мають однаковий розмір) і *полідисперсні* (частинки мають різні розміри).

За агрегатним станом фаз

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом фаз була запропонована Вольфгангом Оствальдом.

Таблиця 3.1. Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

Агрегатний стан дисперсної фази	Агрегатний стан дисперсного середовища	Умовне позначення	Назва системи	Приклад
г	г	г/г	аерозолі	атмосфера
р	г	р/г		туман
тв	г	тв/г		дим, пил, перисті облака
г	р	г/р	газові емульсії, піни	газована вода, мильна піна, пивна піна
р	р	р/р	емульсії	молоко, вершкове масло, маргарин, крем
тв	р	тв/р	лізолі, суспензії	ліофобні колоїдні розчини, суспензії, пасти, фарби
г	тв	г/тв	тверді піни	пемза, пінопласт, активоване вугілля, пінобетон, хліб
р	тв	р/тв	тверді емульсії	вода в парафіні, природні мінерали з рідкими включеннями
тв	тв	тв/тв	тверді золі	сталь, чугун, дорогоцінне каміння

Класифікація за енергією міжфазної взаємодії

Дисперсні системи можливо поділити за характером взаємодії фаз на ***ліофільні*** і ***ліофобні*** або у випадку води на ***гідрофільні*** і ***гідрофобні*** системи. Як нам вже відомо, для ліофільних систем характерна велика енергія взаємодії дисперсної фази із середовищем.

Така класифікація була запропонована Г. Фрейндліхом. Придатна тільки для систем із рідким дисперсійним середовищем.

Для ліофільних систем характерна сильна міжмолекулярна взаємодія дисперсної фази та дисперсійного середовища. Це приводить до утворення сольватних оболонок навколо частинок дисперсної фази та зниження вільної поверхневої енергії. До них відносяться колоїдні розчини, мікрогетерогенні системи. *Ліофільні системи є термодинамічно стійкими.*

В ліофобних системах спостерігається слабка взаємодія дисперсної фази та дисперсійного середовища. У них зв'язки на межі поділу нескомпенсовані та наявний великий надлишок вільної поверхневої енергії. *Ліофобні системи є термодинамічно нестійкими.*

За співвідношенням розмірів частинок дисперсної фази

Монодисперсні системі - системи, що складаються з частинок одного розміру

Полідисперсні системі – системи, що складаються з частинок різних розмірів

Реальні об’єкти колоїдної хімії полідисперсні.

За кінетичними властивостями дисперсної фази

І клас - вільнодисперсні системі, в них частинки дисперсної фази не зв’язані між собою та можуть вільно рухатися в дисперсійному середовищі.

ІІ клас - зв’язанодисперсні системи, де частинки зв’язані одна з одною, утворюючи просторові сітки (структури). В таких системах частинки дисперсної фази не можуть вільно рухатися, а можуть здійснювати лише коливальні рухи.

Вільнодисперсні системи (порошки, суспензії, емульсії, золі) можна отримати двома способами: конденсацією (а) та диспергуванням (б):

Диспергування засноване на отриманні зі суцільного та великого за розміром тіла дрібніших частинок дисперсної фази. Конденсація, навпаки, пов’язана зі збільшенням частинок, в тому числі і частинок молекулярних розмірів до частинок певного класу дисперсних систем. В багатьох процесах відбувається виникнення та руйнування дисперсних систем.

3.3 Отримання дисперсних систем

Синонімом терміну **диспергування** є подрібнення, дроблення. Для одержання ліофобних дисперсних систем, які самочинно не диспергуються, необхідно затратити певну роботу. Звичайно приймають, що робота диспергування твердого тіла складається з:

1) роботи об'ємного диспергування (тобто з роботи пружного і пластичного деформування, $W_{деф} = kV$);

2) роботи створення нових поверхонь (подолання сил когезії, $W_{пов} = \sigma \Delta s$).

Перша складова пропорційна об'єму тіла, а друга – збільшенню площі поверхні ΔS. Результуюче співвідношення називається рівнянням Ребіндера:

$$W = W_{деф} + W_{пов} = kV + \sigma \Delta S\,, \qquad (3.3)$$

де σ - міжфазний натяг, k – коефіцієнт, який дорівнює роботі об'ємної деформації одиниці об'єму конденсованої фази, V – об'єм твердої фази

При великих розмірах тіла $W \approx kV$; при малих: $W \approx \sigma \Delta S$. При подрібненні реальних твердих тіл розрізнюють два етапи диспергування: перший – подрібнення, другий – подолання когезійних сил.

Під час диспергування, під дією деформуючих сил (тиск, удар, тертя) на поверхні твердого тіла утворюється мікротріщини. Розвиток мікротріщин відбувається значно легше в результаті адсорбції речовин-знижувачів твердості (іони, молекули ПАР, рідкі метали), які зменшують поверхневий натяг та, як наслідок, роботу когезії, полегшуючи диспергування.

Ефект адсорбційного зниження твердості (міцності твердої фази) в присутності ПАР – ефект П.А.Ребіндера.

Пептизація - ***відновлення дисперсної системі після її руйнування шляхом коагуляції.***

Для виникнення пептизації треба відновити зруйнований фактор стійкості дисперсної системи (для золів це електрокінетичній потенціал на поверхні гранули), наприклад, під час електролітної коагуляції, Під дією речовини пептизатора заряд частинок (електрокінетичній потенціал) збільшується, відбувається взаємне відштовхування та відновлення золю.

Конденсаційне утворення нової фази в загальному вигляді може відбуватися як внаслідок хімічної реакції (хімічна конденсація) так і внаслідок фазових перетврень (фізична конденсація). При *гетерогенній конденсації* утворення нової фази відбуватися на вже існуючій поверхні (інородні часточоки, стінки реактора та ін.) *Гомогенна конденсація* відбувається на зародках, які утворюються з гомогенної фази в наслідок пересичення.

Зазвичай конденсація відбувається на поверхні зародків (ядер конденсації), які утворюються внаслідок флуктуації концентрації (густини) речовини у рідкій чи газоподібній фазі. Мінімальний розмір зародків робить їх, відповідно до рівнянням Кельвіна-Томсона (1.24), метастабільними, схильними до зникнення

(шляхом їх випаровування, сублімації, розчинення, плавлення). Наприклад, в насиченій парі в результаті флуктуацій густини виникають дрібні крапельки рідини, які відразу випаровуються, так як тиск пари над ними більше, ніж тиск насиченої пари. Щоб сконденсована речовина не поверталася в початковий стан і продовжувалася конденсація, вихідна система повинна бути пересиченою. Цією ж причиною пояснюється можливість існування систем у пересичених, перегрітих, переохолоджених станах, які називаються метастабільними. Явище пересичення і його усунення за допомогою затравки були відкриті російським академіком Т.Є. Ловіцем у 1794 р. Пересиченням (γ) називається відношення:

$$\gamma = \frac{P}{P_0} \text{ або } \gamma = \frac{C}{C_{нас}} \tag{3.4}$$

де P і P_0 – тиск пересиченої і насиченої пари відповідно, C – концентрація пересиченого розчину, $C_{нас}$ – концентрація насиченого розчину або розчинність речовини при даній температурі.

Початку утворення нової фази (виникненню центрів конденсації) відповідає певна критична ступінь пересичення, яка залежить як від природи речовин, так і від наявності ядер конденсації. При гомогенній конденсації відбувається самовільне утворення зародків; енергія поверхні виступає як потенційний бар'єр конденсації. Енергію Гіббса утворення зародків виражають (відповідно до об'єднаного рівняння першого і другого начал термодинаміки) у вигляді чотирьох складових: ентропійної, механічної, поверхневої, хімічної та електричної:

$$dG = -SdT + PdV + \sigma dS + \sum_j \mu_j dn_j + \varphi dq\,. \tag{3.5}$$

Вклад ентропійної складової за відсутності стабілізаторів, як правило, невеликий. Механічна складова, що відображає енергію пружної деформації, характерна для твердих речовин, процес конденсації яких зазвичай супроводжується структурними змінами. Електрична складова (φdq) є важливою у присутності заряджених часточок, електролітів і в електричному полі. Поверхнева (SdT) і хімічна ($\sum \mu_j dn_j$) складові є головними для рідких і газових систем. Хімічна (об'ємна) складова визначається різницею хімічних потенціалів речовини в парі $\mu_П$ та в конденсованій фазі $\mu_Р$:

$$\Delta G^V = n(\mu_{j,P} - \mu_{j,П}) = \frac{V}{V_M}(\mu_{j,P} - \mu_{j,П}) \tag{3.6}$$

Збільшення поверхневої енергії в результаті утворення нової поверхні площею S дорівнює:

$$\Delta G^S = \sigma \cdot S \tag{3.7}$$

Повна зміна енергії Гіббса при утворенні зародка конденсації складає:

$$\Delta G = \frac{V}{V_M}(\mu_{j,P} - \mu_{j,П}) + \sigma S\,. \tag{3.8}$$

Аналізуючи отримане рівняння, можна побачити, якщо $\mu_{j,P} > \mu_{j,П}$ (випадок коли тиск пари менше тиску насиченої пари $P < P_S$), то $\Delta G > 0$ – нова фаза не може утворитися самовільно. За умови $\mu_{j,P} < \mu_{j,П}$ (випадок пересичення $P > P_S$)

виникнення нової фази залежить від співвідношення між поверхневою ΔG^S та об'ємною ΔG^V енергетичними складовими, перша з яких зростає зі збільшенням розміру зародка d повільніше (пропорційно d^2), друга буде зменшуватися значно швидше (пропорційно d^3). Для спрощення візьмемо зародок сферичної форми радіусом *r*, тоді:

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3V_M}(\mu_{j,P} - \mu_{j,П}) + 4\pi\sigma r^2, \tag{3.9}$$

візьмемо похідну $\frac{\partial \Delta G}{\partial r}$, прирівняємо її до нуля, та знайдемо радіус критичного зародка ($r_{кр}$), який відповідає екстремуму на залежності ΔG від *r*:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = \frac{4\pi r_{кр}^2}{V_M}(\mu_{j,P} - \mu_{j,П}) + 8\pi\sigma r_{кр} = 0, \tag{3.10}$$

отримуємо:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V_M}{\mu_{j,П} - \mu_{j,P}}. \tag{3.11}$$

З урахуванням наступного співвідношення $\mu_{j,П} - \mu_{j,P} = RT\ln\left(\frac{P_{Kp}}{P_S}\right) = RT\ln(\gamma_{Kp})$, запишемо:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V_M}{RT\ln(\gamma_{Kp})}. \tag{3.12}$$

Звідси видна роль поверхневого натягу, пересичення γ_{Kp} і температури. Треба мати на увазі, що при малих значеннях σ ентропійна складова може забезпечити самочинне диспергування, що і спостерігається в ліофільних системах. Якщо $r < r_{кр}$, то зародки самочинно випаровуються (розчиняються), якщо $r > r_{кр}$, то відбувається самочинне зростання.

3.4 Способи очистки золів від низькомолекулярних домішок та іонів

Діаліз - дифузія домішок із колоїдного розчину. Колоїдні частинки не проходять через мембрану з розміром пор 10-100 нм, а низькомолекулярні домішки – проходять.

Ультрафільтрація – фільтрація через мембрану (розмір пор до 10 нм) за перепаду тиску 2-10 атм.

Зворотній осмос – очистка дисперсійного середовища від молекул та іонів. Очистка через мембрану (розмір пор до 10 нм) під тиском більшим за осмотичний тиск.

Мембрана та фільтр відрізняються будовою та участю в процесі розділення. Мембрана затримує речовину на поверхні, фільтр затримує речовину всім об’ємом і тому називається глибинним (класичний приклад – паперовий фільтр). Матеріалом мембран може бути кераміка, скло, полімери.

До полімерів, що використовуються в якості мембран, відносяться поліетилен, флуоровмісні полімери, акрилові полімери, целюлоза, поліорганоксилани, полівінілхлорид і ін.

4. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВІЛЬНОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

4.1 Середньоквадратичний зсув. Рівняння Ейнштейна–Смолуховського

А. Ейнштейн і М. Смолуховський постулювали єдність броунівського і теплового рухів. Середня кінетична енергія частинки, яка бере участь у тепловому русі, незалежно від її розмірів, дорівнює:

$$E = \frac{mu^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T \tag{3.13}$$

де m і u – маса та середня швидкість руху частинки, k_B – стала Больцмана, T – абсолютна температура

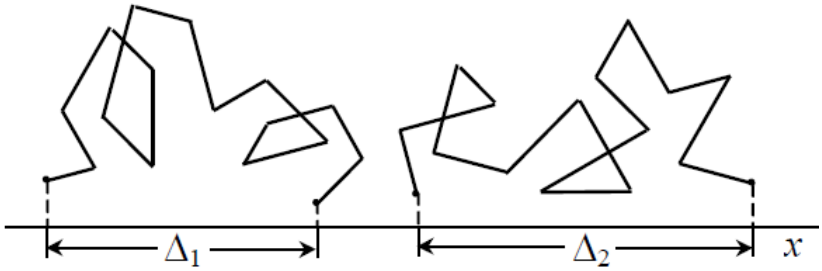


Рис. 3.2. Схематичне зображення броунівського руху за час *t*.

Отже, за міру зміщення частинок за час t вибирається середньоквадратичний зсув:

$$\overline{\Delta} = \left(\sum_i \frac{\Delta_i^2}{N} \right)^{1/2}, \tag{3.14}$$

де Δ_i – величини окремих проекцій зсуву, N – число вимірів.

Рівняння Ейнштейна–Смолуховського:

$$\overline{\Delta}^2 = 2Dt \tag{3.15}$$

Квадрат середньоквадратичного зсуву частинок пропорційний коефіцієнту дифузії та часу.

За рівнянням Ейнштейна можна записати коефіцієнт дифузії:

$$D = \frac{k_B T}{B} = \frac{RT}{N_A B} \tag{3.16}$$

де B – коефіцієнт тертя.

$$\overline{\Delta}^2 = \frac{2k_B T}{B} t = \frac{2RT}{N_A B} t \qquad (3.17)$$

За законом Стокса, для сферичних частинок з радіусом r коефіцієнт тертя дорівнює:

$$B = 6\pi\eta r \qquad (3.18)$$

$$\overline{\Delta}^2 = \frac{k_B T}{3\pi\eta r} t \qquad (3.19)$$

де η – в'язкість середовища.

Таким чином, *квадрат середньоквадратичного зсуву частинок ДФ прямо пропорційний часу та температурі, то обернено пропорційний в'язкості та їх розміру.*

4.2 Осмотичні властивості дисперсних систем

Осмос - це явище самовільного проникнення розчинника в розчин, відокремлений від нього напівпроникною перегородкою (мембраною), через яку може проникати розчинник, але не може проходити розчинена речовина або частиночки дисперсної фази.

Довгий час вважалося, що в колоїдних розчинах осмотичний тиск відсутній. Лише точні експерименти довели, що дисперсні системи також виявляють осмотичний тиск, але він дуже малий у порівнянні з осмотичним тиском істинних розчинів та може змінюватися з часом.

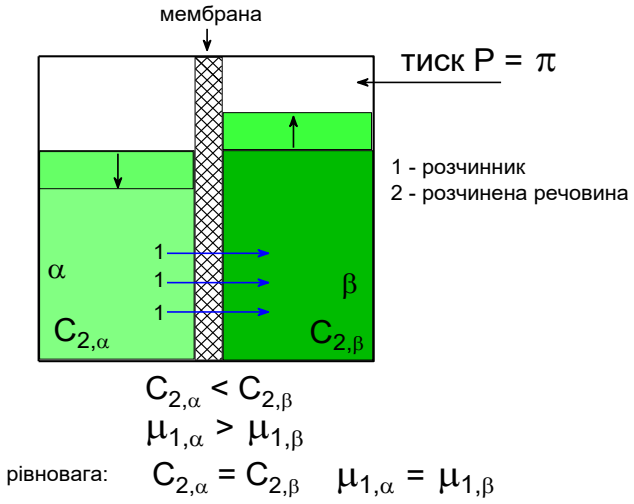


Рис. 3.3. Схематичне зображення явища осмос.

Для розчинів неелектролітів величину осмотичного тиску можно розрахувати за рівняння Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT \tag{3.20}$$

де π – осмотичний тиск, Па; С – молярна концентрація, моль/м^3; Т – температура, К.

Для дисперсних систем рівняння Вант-Гоффа має наступний вигляд:

$$\pi = \frac{\nu}{N_A} RT = \nu k_Б T \tag{3.21}$$

де ν – часткова концентрація, 1/м^3; N_A – стала Авогадро.

При однаковій масовій концентрації число частинок у золях у сотні-тисячі разів менше, ніж у молекулярному розчині.

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \tag{3.22}$$

Звідси видно, що осмотичний тиск сильно залежить від розміру частинок – зворотно пропорційно радіусу в третьому степені.

4.3 Седиментація

Седиментація - це явище осідання частинок дисперсної фази в рідкому або газоподібному дисперсійному середовищі під дією гравітації. Седиментація буває природною (під дією сили тяжіння планети) або примусова (у ценрифузі).

На сферичну часточку дисперсної фази діє сила тяжіння:

$$F_g = mg = V\rho g \tag{3.23}$$

де m і V – маса і об’єм частинки, ρ – густина дисперсної фази, g – прискорення вільного падіння.

Разом на кожну частинку діє виштовхуюча (під’ємна) сила Архімеда, спрямована проти сили тяжіння (ρ_0 – густина дисперсійного середовища):

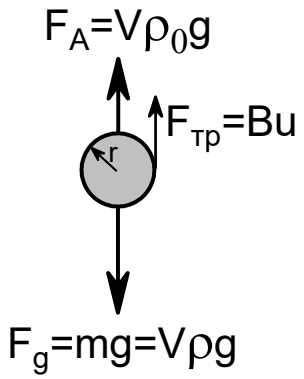
$$F_A = V\rho_0 g \tag{3.24}$$

Рівнодіюча цих сил – сила седиментації Fсед – дорівнює:

$$F_{сед} = F_g - F_A = V\rho g - V\rho_0 g = V(\rho - \rho_0)g\,. \tag{3.25}$$

Якщо $F_g > F_A$ - часточки дисперсної фази осідають – цей процес називають седиментацією;

Якщо $F_g < F_A$ - часточки дисперсної фази спливають – цей процес називають зворотною седиментацією.



При русі частинки в середовищі (рідині чи газі) виникає сила тертя Fт, яка пропорційна швидкості руху частинок u:

$$F_T = Bu \tag{3.26}$$

де В – коефіцієнт тертя.

Сумарна сила, яка діє на частинку під час руху, дорівнює:

$$F = F_{сед} - F_T = V(\rho - \rho_0)g - Bu \tag{3.27}$$

У початковий момент швидкість руху частинки дуже мала, тому спочатку під дією сили седиментації частинка осідає (або спливає) з прискоренням. Внаслідок зростання швидкості збільшується і сила тертя, і через деякий час ці сили зрівнюються, сумарна сила дії F =0. Після цього в системі встановлюється режим стаціонарного руху, тобто частинка осідає з постійною швидкістю u, яка дорівнює:

$$u = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{B} \tag{3.28}$$

З урахуванням закону Стокса $B = 6\pi\eta r$ та $V = 4\pi r^3/3$ виразимо швидкість седиментації сферичної часточки:

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}\ . \tag{3.29}$$

Таким чином, відповідно до рівняння (3.28), швидкість седиментації пропорційна квадрату радіуса частинки, різниці густин частинок дисперсної фази та дисперсійного середовища і зворотно пропорційна в’язкості середовища.

Здатність до седиментації виражають через константу седиментації, яка визначається швидкістю седиментації:

$$S_{сед} = \frac{u}{g} \tag{3.30}$$

Для сферичних часточок:

$$S_{сед} = \frac{2(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} \tag{3.31}$$

4.4 Седиментаційно-дифузійна рівновага

Для високодисперсних систем треба брати до уваги також тепловий рух та їх дифузію. При осіданні частинкова концентрація змінюється по висоті стовпа – у верхніх шарах вона зменшується, а в нижніх – збільшується. В результаті виникає градієнт концентрації dν/dx (ν – частинкова концентрація), що викликає дифузійний потік $i_{диф}$, спрямований знизу вгору. Відповідно до першого закону Фіка, запишемо:

$$i_{диф} = -D\frac{d\nu}{dx} = -\frac{k_B T}{B}\cdot\frac{d\nu}{dx} \tag{3.32}$$

Седиментаційний потік ($i_{сед}$) – кількість речовини, що проходить за одиницю часу через одиничну поверхню при седиментації:

$$i_{сед} = u\nu = \frac{Vg(\rho - \rho_0)\nu}{B} \tag{3.33}$$

$$\frac{i_{диф}}{i_{сед}} = -\frac{k_B T}{Vg(\rho - \rho_0)\nu}\cdot\frac{d\nu}{dx} \tag{3.34}$$

Якщо взяти дисперсну систему, в якій спочатку частинки рівномірно розподілені по всьому об’єму (dν/dx = 0), то виникає седиментаційний потік. Внаслідок цього збільшується градієнт концентрації і виникає дифузійний потік.

Із часом седиментаційний потік послаблюється, а дифузійний – посилюється. Тому через деякий проміжок часу (іноді досить великий) ці потоки можуть зрівнятися ($i_{диф} = i_{сед}$), і в системі встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага. В такій системі існує градієнт концентрації, а частинки дисперсної фази певним чином розподіляються по висоті.

$$\ln\frac{\nu_h}{\nu_0} = -\frac{Vg(\rho - \rho_0)}{k_B T}\cdot h \tag{3.35}$$

$$\nu_h = \nu_0 \exp\left(-\frac{Vg(\rho - \rho_0)h}{k_B T}\right) \tag{3.36}$$

Це рівняння Лапласа, яке називають також гіпсометричним законом (hypsos – висота). Лаплас одержав це рівняння для розподілу тиску газу за висотою, тобто в вихідній формулі замість ν стоїть тиск Р.

Здатність дисперсної системи протистояти осіданню характерризується ***седиментаційною стійкістю***. Седиментаційна стійкість забезпечується різними факторами, і в залежності від них розрізняють ***кінетичну***

седиментаційну стійкість (КСС) та ***термодинамічну седиментаційну стійкість (ТСС)***.

Кінетичну седиментаційну стійкість забезпечують гідродинамічні фактори: в'язкість та густина середовища, густина та розмір частинок.

Термодинамічна седиментаційна стійкість безпосередньо зв'язана з седиментаційно-дифузійною рівновагою, її мірою є гіпсометрична висота.

5. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

5.1. Електрофорез, електроосмос, потенціал течії, потенціал седиментації

У 1808 р. професор московського університету Фердинанд Фридрихович Рейсе, досліджуючи електроліз води, відкрив два нові явища: **електрофорез та електроосмос.**

В одному з експериментів U-подібна скляна трубка була заповнена водою, та кварцовим піском в нижній частині (рис.). У воду були занурені два електроди, сполучені з джерелом постійного електричного струму. Під дією різниці потенціалів рівень води в одному коліні трубки підвищувався, а в другому – знижувався, тобто вода проходила через кварцову діафрагму до негативно зарядженого електрода. При відсутності піску рівень води не змінювався, отже, з цього випливав висновок про те, що вода заряджається при контакті з піском. Пізніше це явище отримало назву **електроосмос**. В іншому досліді дві скляні трубки з водою занурювались у суспензію глини (рис.). При накладенні різниці потенціалів частинки глини підіймалися до позитивно зарядженого електрода. Отже, було виявлено, що частинки глини мають електричний заряд, протилежний за знаком заряду води. Явище було назване **електрофорезом**.

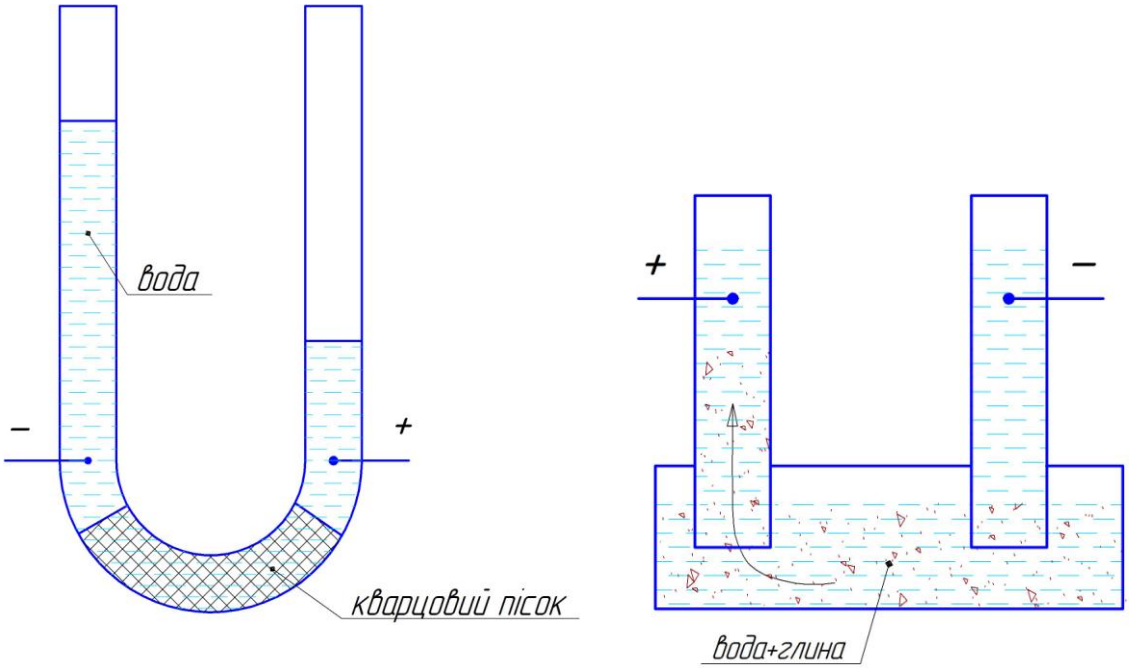


Рис. 3.4. Схема експериментів Ф.Ф.Рейса: електроосмос та електрофорез.

Електроосмос – переміщення рідини в пористих тілах під дією електричного поля.

Електрофорез – переміщення частинок дисперсної фази в нерухомому дисперсійному середовищі під дією електричного поля.

Електрокінетичні явища можливі лише в таких дисперсних системах, де існує подвійний електричний шар (ПЕШ) на межі поділу фаз. При відносному зміщенні фаз, незалежно від його причин, відбувається розрив ПЕШ по поверхні ковзання, яка проходить у дифузному шарі. Дисперсна фаза починає переміщуватися по поверхні ковзання відносно дисперсійного середовища, маючи заряд (потенціал), величина якого підлягає експериментальному визначенню та називається електрокінетичним або дзета потенціалом (ζ).

Поверхня кварцового піску (діоксиду сіліцію), в залежності від pH середовища, може бути як електронейтральною, позитивно та негативно зарядженою. В наведеному опиті Рейса кварцовий пісок мав негативний заряд внаслідок використання їм природної води зі слабо лужним pH.

$$\begin{array}{ccccccc} & | & & | & & | & \\ -\mathrm{Si}-\mathrm{OH_2^+} & \rightarrow & -\mathrm{Si}-\mathrm{OH} & \rightarrow & -\mathrm{Si}-\mathrm{O^-} & & \\ & | & & | & & | & \\ \mathrm{pH} & < & \mathrm{pH_{ІЕТ}} & < & \mathrm{pH} & & \end{array}$$

Будову ПЕШ та розподіл потенціалів на поверхні кварцевого піску у низькоконцентрованому розчині KOH умовно можна відобразити наступним чином:

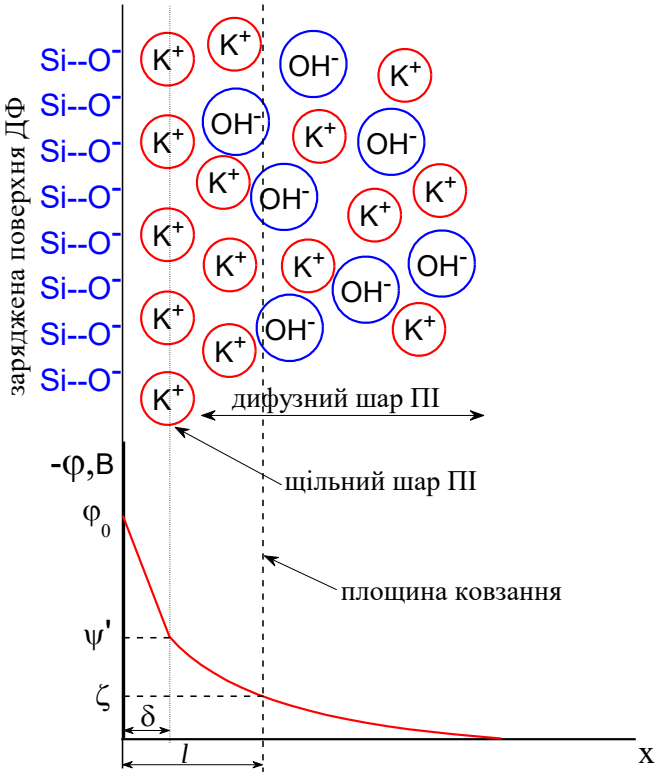


Рис. 3.5. Схематичне зображення та розподіл заряду ПЕШ на поверхні SiO_2 в розчині KOH.

Таким чином, потенціал, який виникає на поверхні ковзання відносно об'ємної фази, називається **електрокінетичним потенціалом**, або ζ (дзета)-потенціалом. Величина ζ-потенціалу частіше за все може мати значення від 10 до 200 мВ.

Величину **електрокінетичного потенціалу** можна розрахувати за даними електрофоретичних вимірювань за допомогою Рівняння Гельмгольца–Смолуховського:

$$u = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 H}{\eta}\zeta \qquad \text{або} \qquad \zeta = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0 H}u \tag{3.37}$$

де u – швидкість руху часточок дисперсної фази, м/с; ζ - електрокінетичний потенціал, В; ε та ε_0 – діелектрична проникність середовища, та електрична стала; η - в'язкість дисперсійного середовища, Па·с; Н - напруженість електричного поля, В/м

Існують два зворотних електросмосу та електрофорезу явища – це потенціал течії та потенціал седиментації, відповідно.

Рідина, що рухається через капіляри при продавлюванні, втягує за собою іони дифузного шару (протиіони). Таким чином, вона стає носієм поверхневого електричного струму – струму течії. При переносі зарядів по капіляру на його кінцях виникає різниця потенціалів, яка в свою чергу викликає зустрічний об'ємний потік іонів протилежного знака заряду по капіляру. У стаціонарному

стані ці потоки вирівнюються, а різниця потенціалів досягає сталого значення – **потенціалу течії $U_{теч}$** або ефект Квінке.

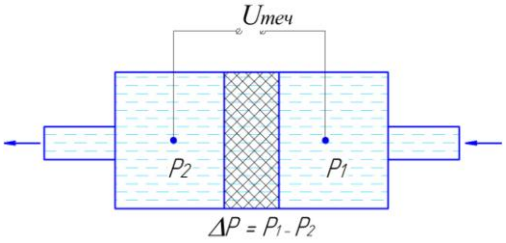


Рис. 3.6. Схематичне зображення виникнення потенціалу течії

$$U_{теч} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \Delta P}{\eta\chi}\zeta \qquad (3.38)$$

де ΔР – перепад тиску з двох боків мембрани, Па χ – питома електрична провідність рідини, Ом$^{-1}$м$^{-1}$;

При седиментації частинки дисперсної фази, які мають електричний заряд, осаджуються в полі тяжіння і переносять заряд. Іони дифузного шару внаслідок молекулярного тертя відстають від частинок, в результаті виникає потік заряджених частинок. Наслідком цього і є виникнення різниці потенціалів між електродами, розташованими на різній висоті – **потенціалу седиментації** (ефект Дорна).

$$U_{сед} = \frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^3(\rho - \rho_0)g\nu L}{3\eta\chi}\zeta \qquad (3.39)$$

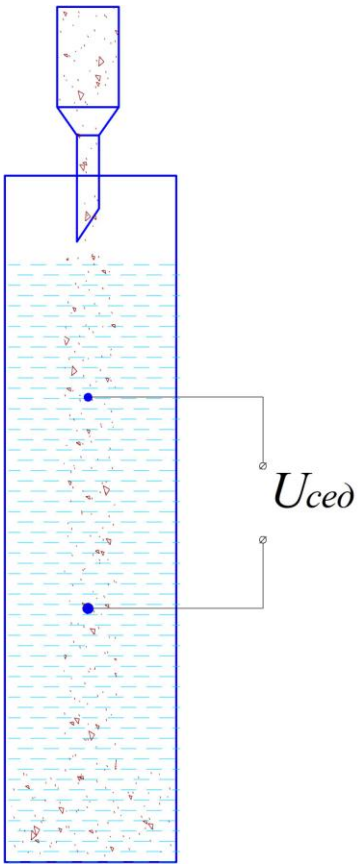


Рис. 3.7. Схема виникнення потенціалу седиментації

Практичне значення електрокінетичних явищ

Електрофорез застосовують для: очищення, розподілу медичних препаратів, харчових продуктів; нанесення тонких шарів неметалевих покриттів; отримання ізоляційних плівок, виготовлення прогумованих тканин тощо.

Електроосмос застосовують для: зневоднення ґрунту при зведенні гідротехнічних споруд (платин, гребель); при сушінні торфу та дерева; сушіння стін та фундаментів сирих будівель; видобутку нафти тощо.

Потенціал седиментації. Явище виникнення потенціалу осідання використовують в сенсорах, які реагують на сейсмічну активність.

Потенціал течії – основа багатьох біологічних процесів: перебіг крові через капіляри кровоносної системи дає біопотенціал. Потенціал течії виникають при транспортуванні рідкого палива та фільтрації рідин з низькою електропровідністю (при протіканні нафти разом із водою утворюється величезний заряд, що може привести до вибухів).

5.2. Причини виникнення ПЕШ

На межі розчин-тверда поверхня при наявності іонів виникає просторове розділення заряду – утворюється **подвійний електричний шар (ПЕШ)**.

ПЕШ утворюється:

1. Внаслідок поверхневої іонізації метала;

2. Внаслідок специфічної адсорбції іонів на поверхні електрода;

3. Внаслідок адсорбції полярних молекул на поверхні.

Механізм поверхневої іонізації

Розглянемо найтиповіший випадок, коли металева пластинка занурена у розчин, що містить катіони даного металу. При цьому на межі розділу метал-розчин встановлюється рівновага:

$$\left[M^{n+} \cdot ne^{-}\right] + mH_2O \leftrightarrows \left[ne^{-}\right] + \left(M^{n+} \cdot mH_2O\right).$$

Метал Метал Розчин

При зануренні металу у розчин його іони (катіони), що знаходяться на поверхні та входять до кристалічної ґратки, сольватуються (гідратуються, якщо розчинник – вода). Їх зв`язок з іншими іонами кристалічної ґратки слабшає. Іони, кінетична енергія теплового руху яких достатньо велика, переходять у шар розчину, прилеглий до поверхні металу. Одночасно з розчину катіони, які також мають достатньо велику кінетичну енергію, переходять у метал. Якщо початкова швидкість переходу іонів у розчин більше за швидкість їх переходу з розчину на метал, то поверхня металу заряджається негативно через надлишкові електрони, що залишились у ньому, а розчин – позитивно за рахунок катіонів, що покинули метал. З плином часу обидві швидкості вирівнюються. Встановлюється рухлива рівновага, на межі метал–розчин утворюється подвійний електричний шар і виникає певний стрибок потенціалів.

Перехід катіонів у розчин: $Me^0 - ne^- \rightarrow Me^{z+}$,

і зворотний процес: $Me^{z+} + ne^- \rightarrow Me^0$

Цю рівновагу записують, у відповідності до правил IUPAC (ІЮПАК), в наступному вигляді:

$$Me^{z+} + ne^- \leftrightarrows Me^0 \ (Ox + ne^- \leftrightarrows Red).$$

Таким чином, в залежності від природи металу, активності катіонів і температури дана рівновага може бути зсунута в той або інший бік.

Для даного металу при даній температурі, змінюючи концентрацію катіона у розчині, можна зсунути рівновагу в той або інший бік, змінивши заряд поверхні металу.

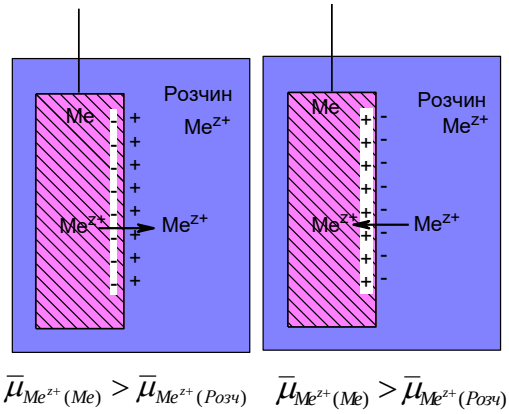


Рис. 3.8. Схематичне зображення виникнення ПЕШ за механізмом поверхневої іонізації.

Умовою рівноваги є рівність електрохімічних потенціалів катіона у металі та розчині:

$$\bar{\mu}_{Me^{z+}(Me)} = \bar{\mu}_{Me^{z+}(P-н)}.$$

Різниця потенціалів на межі контакту металу з розчином у момент рівності швидкостей обміну зарядами між металом і розчином – рівноважний потенціал електрода. Він дорівнює **Гальвані-потенціалу** на межі метал–електроліт.

Таким чином, ПЕШ утворюється електричними зарядами, що знаходяться на металі, та іонами протилежного знаку (протиіонами), орієнтованими у поверхні електрода. У формуванні ПЕШ (його іонної обкладки) приймають участь як електростатичні сили, під впливом яких протиіони підходять до поверхні електрода, так і сили молекулярного (теплового) руху, в результаті якого ПЕШ набуває розмитої дифузної будови. Окрім того, у створенні ПЕШ на межі метал–розчин суттєве значення має ефект специфічної адсорбції ПАР, які можуть міститись в електроліті.

Першою теорією будови ПЕШ була теорія Гельмгольца: ПЕШ складається з двох плоских зарядів, розташованих на молекулярній відстані один від одного і взаємодіючих між собою тільки за рахунок електростатичних сил тяжіння. Структура подібна плоскому конденсатору, падіння потенціалу між шарами відбувається лінійно.

Модель Гуі-Чепмена припускала дифузійне розташування протиіонів, що знаходяться під дією сил, діючих у протилежних напрямках: електростатичних сил тяжіння до поверхні і сил теплового руху іонів, що приводять до дифузії та

розмиванню зовнішнього шару. Теорія вводить поняття дифузійного шару, іони розглядаються як точкові заряди, що не мають власних розмірів.

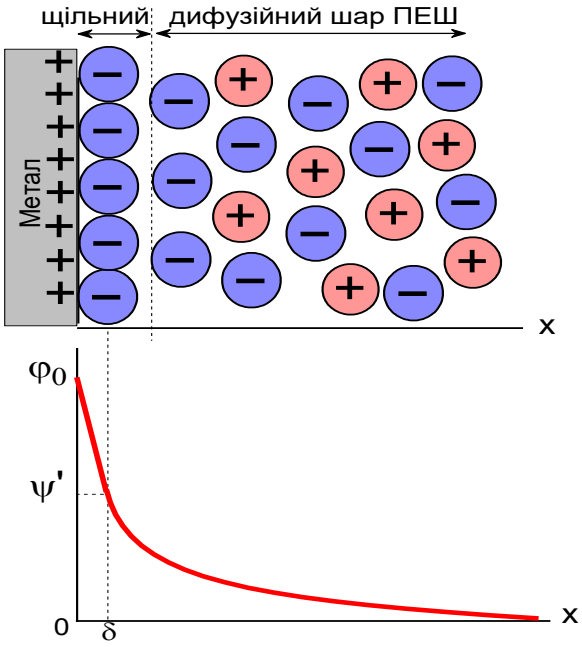


Рис. 3.9. Схематичне зображення та розподіл заряду в ПЕШ за Штерном

За сучасними уявленнями (теорія Штерна) будова ПЕШ представляється наступним чином: іони, що входять у склад твердої фази, утворюють внутрішню обкладку подвійного шару; іони протилежного знаку, тобто протиіони, утворюють зовнішню обкладку, при цьому частина протиіонів знаходиться у безпосередньому контакті з іонами твердої фази, утворюючи щільний шар (шар Гельмгольца, адсорбційний шар), інша частина протиіонів складає дифузійний шар (шар Гуі). Дифузійний шар утворюється іонами, що знаходяться на відстанях від поверхні, які перевищують радіус сольватованого іону. Система в цілому завжди є **електронейтральною**, тобто число зарядів внутрішньої обкладки повинно бути рівним числу зарядів протиіонів (щільний шар + надлишок у дифузійному шарі).

Товщина щільної частини $\approx 10^{-10}$ *м*, дифузійної $10^{-9} \div 10^{-5}$ *м*.

Розподіл потенціалу в іонній обкладці ПЕШ представлений на рисунку зліва, величина потенціалу (φ_0) складається з лінійного падіння потенціалу в щільній частині ПЕШ товщиною δ та експоненціального падіння потенціалу в дифузійній частині (ψ_1). Потенціал, що реалізується на відстані радіуса іона щільної частини (δ), часто називають "пси-прим потенціалом". Позначається ψ_1 або ψ'.

Зі збільшенням концентрації розчину, процеси, що сприяють формуванню дифузійної частини, слабшають, розміри її зменшуються, ПЕШ стискається, це призводить до зміни ψ_1- потенціалу.

Адсорбційний механізм утворення ПЕШ

$$AgNO_3 + KJ_{(изб.)} \rightarrow AgJ \downarrow + KNO_3$$

Якщо $\overline{\mu}_{J^-,розч} > \overline{\mu}_{J^-,AgJ}$, то йодид-іони (потенціалвизначальні іони, ПВІ) частково втрачатимуть свою сольватну оболонку та адсорбуються на поверхні твердої фази, заряджаючи частинку негативно.

До негативно зарядженої частки із розчину за рахунок електростатичного тяжіння будуть притягуватися іони протилежного знака (протиіони – ПІ) – іони калію.

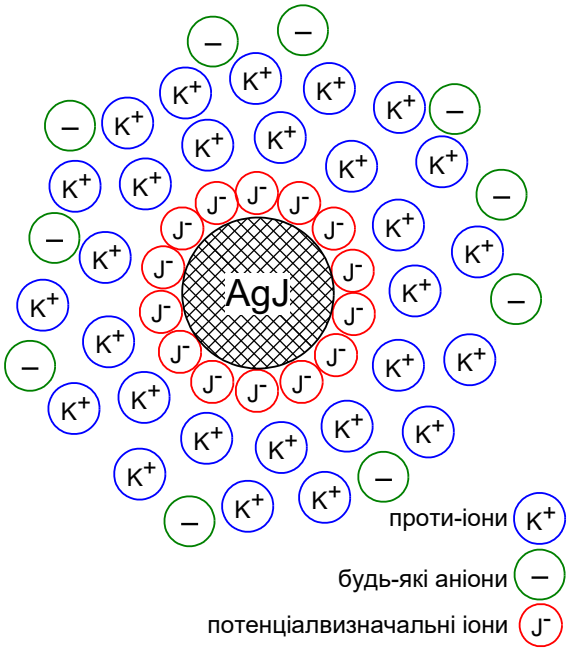


Рис. 3.9. Схематичне зображення ПЕШ навколо агрегату AgJ в розчині KJ

Утворення ПЕШ за рахунок специфічної адсорбції іонів, що не входять до кристалічної ґратки дисперсної фази. Треба зазначити, що на поверхні іоного кристалу із розчину можуть адсорбуватися як іони, які входять до складу кристалічної гратки, так і іони, які можуть добудовувати її.

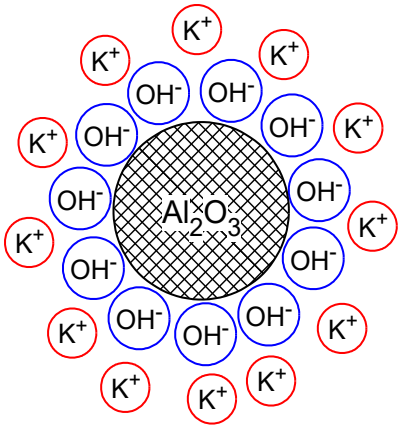


Рис. 3.10. Схематичне зображення ПЕШ навколо агрегату Al_2O_3 в розчині KOH

Утворення ДЕС за рахунок адсорбції ПАР

Солі жирних кислот у водному розчині дисоціюють, наприклад, натрієва сіль стеаринової кислоти:

$$C_{17}H_{35}COONa = C_{17}H_{35}COO^- + Na^+$$

Такі поверхнево-активні аніоні адсорбуються на неполярній поверхні дисперсної фази. Це робіть неполярну поверхню зарядженою та псевдо полярною, навколо такої зарядженої часточки утворюється шар проти іонів.

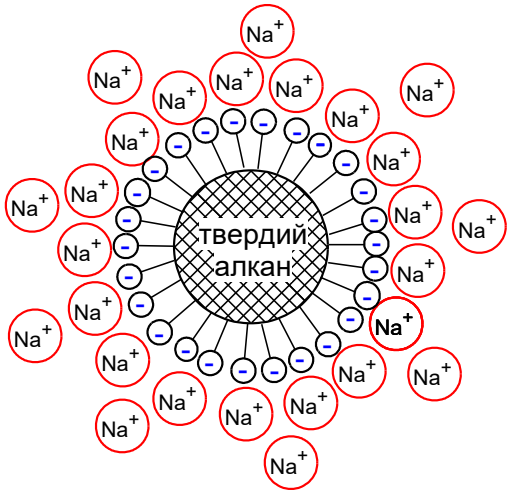


Рис. 3.11. Схематичне зображення ПЕШ навколо неполярної твердої частинки в розчині аніоногенного ПАР.

5.3 Будова міцел ліофобних золів

Міцелла (Дюкло 1908) - частка дисперсної фази разом з ПЕШ.

Внутрішню частину міцели складає агрегат, що складається з великої кількості молекул або атомів малорозчинної сполуки та має кристалічну будову.

Агрегат **електронейтральним**, але має велику адсорбційну здатність і здатний адсорбувати на своїй поверхні іони з розчину – ПВІ (потенціалвизначальні іони).

При виборі ПВІ користуються правилом Панета-Фаянса-Пєскова:

На твердій поверхні агрегату в першу чергу адсорбуються іони, які:

- *входять до складу кристалічної гратки агрегату;*
- *здатні добудовувати кристалічні гратку агрегату;*
- *утворюють малорозчинне з'єднання з іонами агрегату;*

Агрегат разом із ПВІ складає ядро міцели. Заряджене ядро міцели притягує ПІ (проти-іони) з розчину. Частина ПІ утворює адсорбційний шар.

Ядро з ПІ щільної частини ДЕС утворюють гранулу або колоїдну частинку. Знак заряду колоїдної частинки визначається знаком заряду ПВІ.

Колоїдну частинку оточують ПІ дифузного шару - решта ПІ, що піддаються броунівському руху і менш міцно пов'язана з ядром.

У цілому утворюється ***міцела***. Міцела на відміну колоїдної частинки електронейтральною.

Завдання 1:

Записати будову міцели золю йодиду арґентуму, який утворено за механізмом хімічної конденсації в надлишку кожного із компонентів.

$$AgNO_3 + NaJ \rightarrow AgJ \downarrow + NaNO_3$$

$$Ag^+ + NO_3^- + Na^+ + J^- \rightarrow AgJ \downarrow + Na^+ + NO_3^-$$

$$Ag^+ + J^- \rightarrow AgJ \downarrow$$

Відповідно до правила Фаянса-Панета, на поверхні кристалічної гратки AgBr можуть адсорбуватися або іони Ag^+ (у випадку надлишку $AgNO_3$), або іони J^- (у випадку надлишку NaJ).

1. Запишемо формулу міцели золю AgJ у надлишку $AgNO_3$

$$\underbrace{[\underbrace{\underbrace{\underbrace{mAgJ}_{\text{агрегат}}\ \underbrace{nAg^+}_{\text{ПВІ}}}_{\text{ядро}}\ \underbrace{(n-x)NO_3^-}_{\text{щільний шар ПІ}}]^{+x}}_{\text{частинка або гранула}}\ \underbrace{xNO_3^-}_{\text{дифузний шар ПІ}}}_{\text{міцела}}$$

2. Запишемо формулу міцели золю AgJ у надлишку NaJ

$$\underbrace{[\underbrace{\underbrace{\underbrace{mAgJ}_{\text{агрегат}}\ \underbrace{nJ^-}_{\text{ПВІ}}}_{\text{ядро}}\ \underbrace{(n-x)Na^+}_{\text{щільний шар ПІ}}]^{-x}}_{\text{частинка або гранула}}\ \underbrace{xNa^+}_{\text{дифузний шар ПІ}}}_{\text{міцела}}$$

Схематично будову цієї міцели можна надати в наступному вигляді:

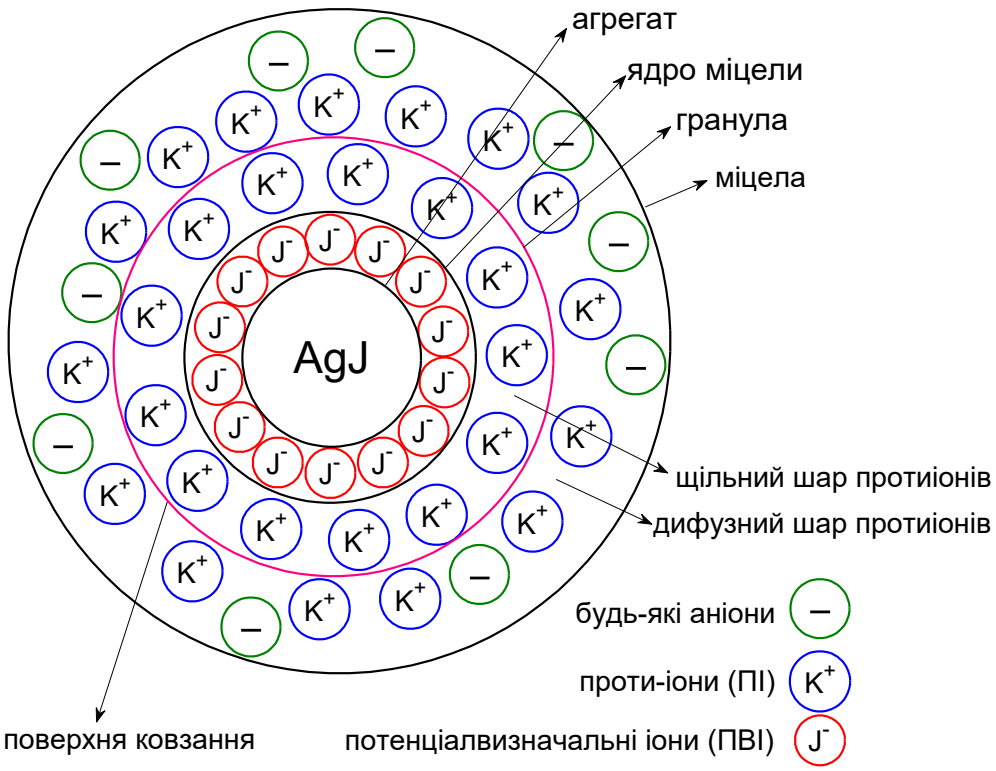


Рис. 3.12. Схематичне зображення будови міцели AgJ в надлишку KJ.

Завдання 2:

Записати будову міцели золю броміду плюмбуму, який утворено за механізмом хімічної конденсації в надлишку кожного із компонентів.

$$Pb(NO_3)_2 + 2KJ \rightarrow PbJ_2 + 2KNO_3$$

$$Pb^{2+} + 2NO_3^- + 2K^+ + 2J^- \rightarrow PbJ_2\downarrow + 2K^+ + 2NO_3^-$$

$$Pb^{2+} + 2J^- \rightarrow PbJ_2\downarrow$$

Відповідно до правила Фаянса-Панета, на поверхні кристалічної гратки PbJ_2 можуть адсорбуватися або іони Pb^{2+} (у випадку надлишку $Pb(NO_3)_2$), або іони J^- (у випадку надлишку KJ).

1. Запишемо формулу міцели золю PbJ_2 у надлишку $Pb(NO_3)_2$

$$\underbrace{[\underbrace{\underbrace{mPbJ_2}_{агрегат}\ \underbrace{nPb^{2+}}_{ПВІ}}_{ядро}\ \underbrace{2(n-x)NO_3^-}_{щільний шар ПІ}]^{+2x}}_{частинка або гранула}\ \underbrace{2xNO_3^-}_{дифузний шар ПІ}$$
$$міцела$$

2. Запишемо формулу міцели золю PbJ_2 у надлишку KJ

$$\underbrace{[\underbrace{\underbrace{mPbJ_2}_{\text{агрегат}}\ \underbrace{nJ^-}_{\text{ПВІ}}}_{\text{ядро}}\ \underbrace{(n-x)Na^+}_{\text{щільний шар ПІ}}]^{-x}}_{\text{частинка або гранула}}\ \underbrace{xNa^+}_{\text{дифузний шар ПІ}}$$
$$\text{міцела}$$

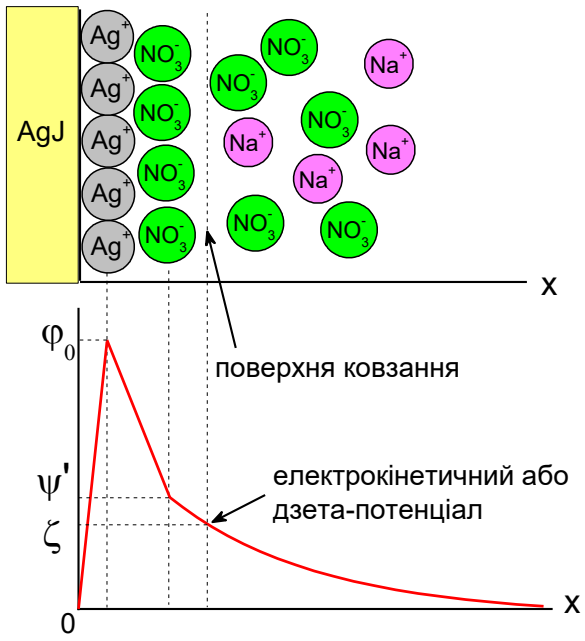


Рис. 3.13. Схематичне зображення ПЕШ навколо агрегату AgJ в надлишку $AgNO_3$ та розподіл потенціалу в ПЕШ.

Зі збільшенням концентрації ПІ, крива зміни потенціалу з відстанню падає крутіше. Зі збільшенням концентрації електроліту величина ζ зменшується, ДЕС стискається:

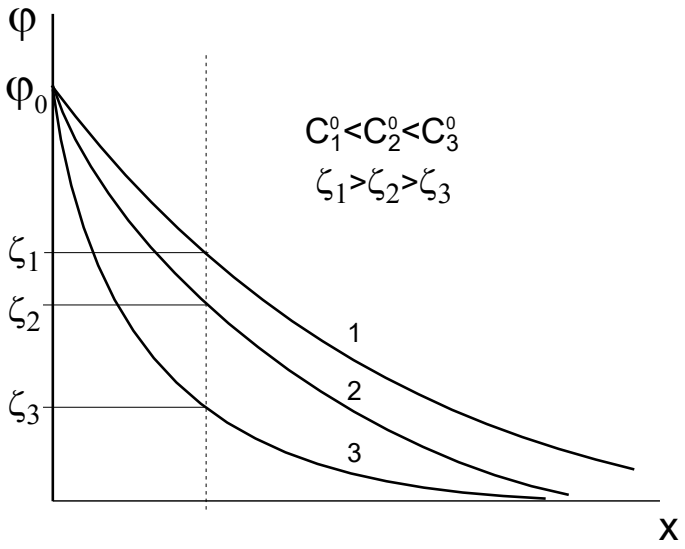


Рис. 3.14. Розподіл потенціалу в ПЕШ при збільшенні концентрації ПІ.

Зі збільшенням заряду ПІ, крива зміни потенціалу з відстанню падає крутіше. Зі збільшенням заряду ПІ ДЕС стискається, величина ζ зменшується:

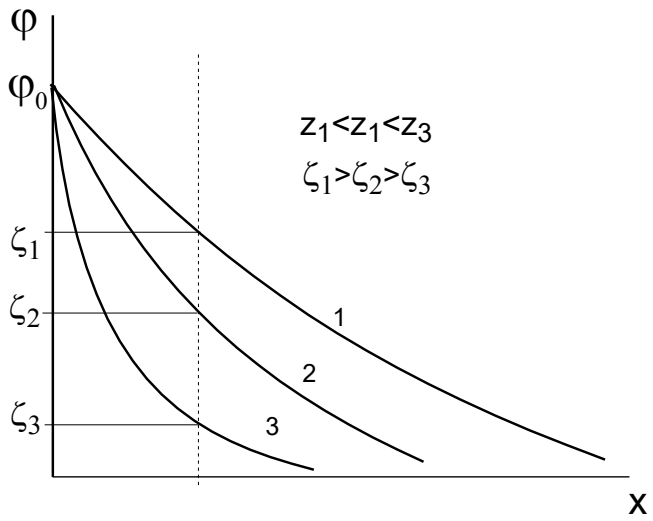


Рис. 3.15. Розподіл потенціалу в ПЕШ при збільшенні заряду ПІ.

6. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.

При падінні світла на дисперсну систему можуть спостерігатися такі явища:

• проходження світла через систему;

• заломлення світла частинками дисперсної фази (якщо ці частинки є прозорими);

• відбивання світла частинками дисперсної фази (якщо непрозорі);

• розсіювання світла;

• абсорбція (поглинання) світла дисперсною фазою з перетворенням світлової енергії на теплову.

Переважний характер явищ, що спостерігаються, залежить від природі ДФ, розмірів частинок дисперсної фази, від співвідношення їх розмірів і довжини хвилі світла.

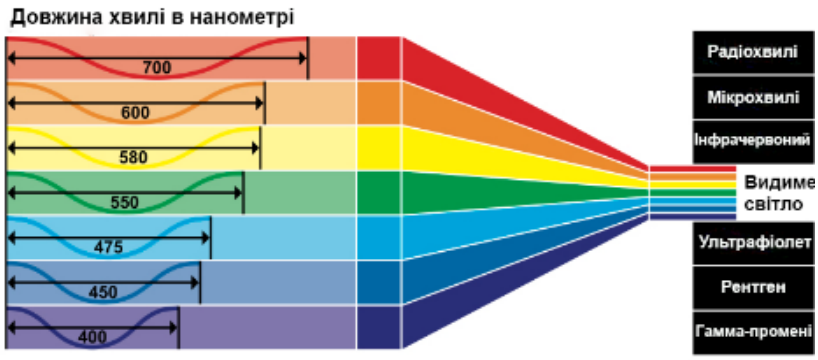


Рис. 3.16. Схематичне зображення загальних складових видимого спектру.

Біле світло (денне, сонячне світло) поліхроматичне, довжина хвиль змінюється від 4 до 7 нм. Опалесценцію, зумовлену світлорозсіюванням, спостерігав Фарадей (1857), а потім Тіндаль (1869), який виявив утворення конуса, що світиться при пропусканні пучка світла через колоїдний розчин. Цей видимий слід спрямованого променя світла, що проходить через дисперсну фазу, назвали «конус Тіндаля». Якщо так само висвітлювати істинний розчин або індивідуальну рідину, то жодного світіння не спостерігається, так як ці системи є оптично порожніми. У разі мікрогетерогенних та грубодисперсних систем замість рівномірного світіння спостерігаються окремі блискітки, зумовлені відбиттям світла від великих частинок.

Термін опалесценція походить від слова opalus – латинської назви мінералу опал, що має молочно-голубуватий або жовтувато-білий колір.

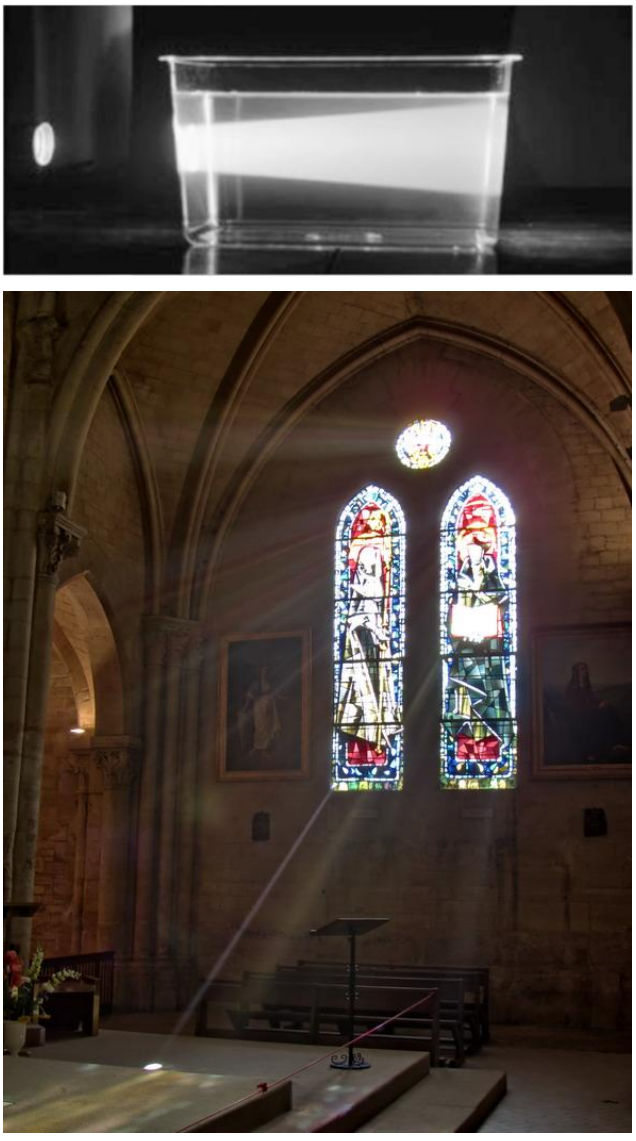


Рис. 3.17. Конуси Тіндаля при проходженні світла через золь та через запилене повітря.

Теорія світлорозсіювання (опалесценції) була розвинена англійським фізиком Релеєм.

Основні положення теорії:

• частинки мають сферичну форму;

• не проводять електричний струм (тобто є неметалевими);

• колоїдний розчин є розведеним настільки, що відстань між частинками більше довжини хвилі падаючого світла.

Рівняння Релея:

$$I_P = I_0 \frac{24\pi^3 V^2 \nu}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \qquad (3.40)$$

де I_P – інтенсивність розсіяного світла (загальна енергія світла, розсіяного за одиницю часу одиницею об'єму, що містить ν розсіюючих частинок); I_0 – інтенсивність падаючого світла; V – об'єм однієї частинки, ν – часткова концентрація, λ – довжина хвилі; n_0 - показник заломлення середовища; n_1 – показник заломлення часточок дисперсної фази.

При проходженні через колоїдний розчин пучка білого світла переважно розсіюються короткі хвилі – синьої та фіолетової частин спектру. Тому безбарвний золь у розсіяному світлі (при боковому освітленні) має блакитнувате забарвлення, а відтінок світла, що проходить наскрізь, набуває від теплих тонів до помаранчево-червоних.

Блакитний колір піднебіння також обумовлений розсіюванням світла найдрібнішими крапельками води в атмосфері. Помаранчевий або червоний колір піднебіння при сході або заході Сонця пояснюється тим, що вранці або ввечері спостерігається, головним чином, світло, що пройшло через атмосферу.

Залежність I_P від λ^4 має і практичне значення, наприклад, сигналізації. Червоний колір обраний сигналом небезпеки саме тому, що він видно у туманну погоду на більших відстанях, ніж будь-який інший, внаслідок малого розсіювання. Лампи синього світла застосовують для світломаскування, коли хочуть, щоб вони залишилися непоміченими з літаків, оскільки сині промені при проходженні через товстий шар повітря, особливо якщо в ньому містяться частинки пилу або туману, повністю розсіюються.

Рівняння Релея виведено для незабарвлених золів, тобто не поглинають світло. Однак багато колоїдних розчинів мають певне забарвлення, тобто поглинають світло у відповідній області спектру - золь завжди пофарбований у колір, додатковий до поглиненого. Так, поглинаючи синю частину спектра (435 – 480 нм), золь виявляється жовтою; при поглинанні синювато-зеленої частини (490 – 500 нм) він набуває червоного забарвлення.

Якщо промені всього видимого спектра проходять через прозоре тіло або відбиваються від непрозорого, то прозоре тіло здається безбарвним, а непрозоре білим. Якщо тіло поглинає випромінювання всього видимого діапазону, воно здається темним.

Оптичні властивості колоїдних розчинів, здатних до поглинання світла, можна характеризувати зміни інтенсивності світла при проходженні через систему. Для цього використовують закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_{П} = I_0 \exp(-klC) \tag{3.41}$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла; $I_{П}$ – інтенсивність світла, що пройшов через золь; k – коефіцієнт поглинання; l – товщина шару золю; С – концентрація золю.

Якщо прологарифмувати вираз, отримаємо:

$$\ln \frac{I_0}{I_{П}} = klC \tag{3.42}$$

$$\ln \frac{I_0}{I_{П}} = 2{,}3 \lg \frac{I_0}{I_{П}} = 2{,}3D \tag{3.43}$$

Величину D називають оптичною щільністю розчину або екстинкцією. При роботі з монохроматичним світлом завжди вказують, при якій довжині хвилі була визначена оптична щільність.

Якщо ослаблення світла відбувається за рахунок його розсіяння, а розчин досить розведений (частинки оптично не взаємодіють і не відбувається багаторазового розсіяння), то закон Бугера-Ламберта-Бера записують у такому вигляді:

$$I_{П} = I_0 \exp(-\tau l), \tag{3.44}$$

де τ - коефіцієнт пропорційності, що характеризує здатність системи розсіювати світло - ***мутність***; l – товщина шару.

7. СТІЙКІСТЬ ТА КОАГУЛЯЦІЯ ЛІОФОБНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ (ЗОЛІВ)

Стійкість дисперсної системи – незмінність у часі її основних параметрів: дисперсності та рівномірного розподілу частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі.

Види стійкості (згідно з Песковим)

1. **Агрегативна** - здатність частинок дисперсної фази чинити опір злипання і тим самим утримувати певний ступінь дисперсності (здатність зберігати розмір частинок дисперсної фази, стійкість до коагуляції).

2. **Седиментаційна** - стійкість дисперсної фази по відношенню до сили тяжіння (здатність зберігати рівномірний розподіл частинок дисперсної фази за обсягом дисперсійного середовища).

Чинники агрегативної стійкості

Електростатичний – наявність ПЕШ лежить на поверхні часток.

Адсорбційно - сольватний - будь-яка колоїдна частка оточена сольватною оболонкою розчинника, що перешкоджає зближенню частинок.

Ентропійний - прагнення частинок дисперсної фази до рівномірного розподілу за обсягом дисперсійного середовища.

Коагуляція – процес руйнування колоїдних систем за рахунок злипання частинок, утворення більших агрегатів із втратою седиментаційної стійкості та подальшим поділом фаз, утворенням осаду.

Стадії коагуляції:

Прихована коагуляція – неозброєним оком не можна спостерігати будь-яких зовнішніх змін у золі.

Явна коагуляція – про коагуляцію можна судити неозброєним оком: помутніння, випадання осаду, зміна кольору.

7.1 Коагуляція золів електролітами

Основним фактором, що викликає коагуляцію, є дія на золі електролітів.

Правило Шульце-Гарді: Усі сильні електроліти за певної концентрації можуть викликати коагуляцію золю. Коагуляцію золя викликає той іон електроліту, знак заряду якого протилежний заряду колоїдної частки (цей іон електроліту називають іоном-коагулятором). Коагулююча дія іону суттєво збільшується з ростом його заряду.

Кожен електроліт по відношенню до колоїдного розчину має поріг коагуляції (коагулюючої здатністю).

Поріг коагуляції (Ск) – деяка мінімальна концентрація електроліту, достатня для того, щоб викликати коагуляцію золю:

$$C_K = \frac{V \cdot C}{W}, \tag{3.45}$$

де V і C – обєм та концентрація електроліту, W – об’єм золю.

Поріг коагуляції частіше за все обернено пропорційний заряду іона-коагулятора в шостій ступені (закон шостого ступеня Дерягіна):

$$C_K = \frac{const}{z^6} \tag{3.46}$$

Таким чином, пороги коагуляції співвідносяться:

$$C_{K,1} : C_{K,2} : C_{K,3} = \left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 1 : 0{,}0156 : 0{,}00137 = 729 : 11 : 1$$

Коагулююча здатність іонів електролітів співвідноситься:

$$P_1 : P_2 : P_3 = \frac{1}{1} : \frac{1}{0{,}0156} : \frac{1}{0{,}00137} = 1 : 64 : 729$$

Коагулююча здатність електроліту (Р) - величина, обернена до порога коагуляції:

$$P = 1/C_K \qquad (3.47)$$

Коагулююча здатність збільшується с ростом заряду іону:

$$Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$$

Коагулююча здатність іонів однієї і тієї ж валентності зростає зі збільшенням радіусу іона-коагулятора (ліотропні ряди):

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

Електролітна коагуляція *буває концентраційною та нейтралізаційною.*

Концентраційна коагуляція характерна для сильно заряджених золів ($\varphi_0 > 100$ мВ) при додаванні індиферентного електроліту.

Індиферентні електроліти стискають дифузну частину ПЕШ, знижують ζ, але не змінюють φ_0.

Індиферентний електроліт - електроліт, іони якого не можуть добудовувати кристалічну гратку агрегату.

ПРИКЛАД 1:

$$AgNO_3 + KJ_{(надл.)} \rightarrow AgJ \downarrow + KNO_3$$

$$\left[mAgJ \cdot nJ^- \cdot (n-x)K^+\right]^{-x} \cdot xK^+$$

1. Додамо в систему індиферентний електроліт (KNO_3), один з іонів якого однаковий з ПІ ПЕШ. Концентрація іонів K^+ збільшуватиметься, ДЕС стискається, електрокінетичний потенціал зменшується. Коли його величина стане меншою за 20-30 мВ почнеться коагуляція.

$$C_1 < C_2 < C_3 \ (\varphi_0 = \text{const}) \Rightarrow |\zeta_1| > |\zeta_2| > |\zeta_3|$$

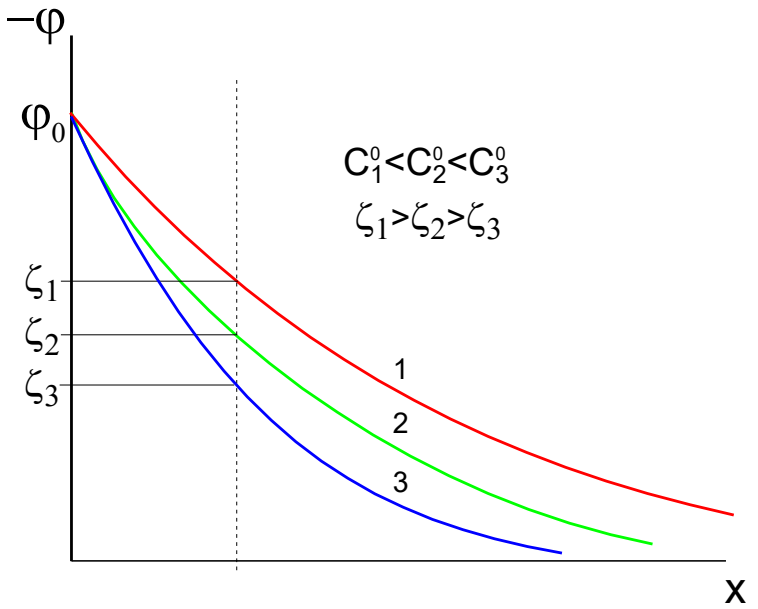


Рис. 3.18. Розподіл потенціалу в ПЕШ при збільшенні концентрації індиферентного електроліту.

ПРИКЛАД 2

2. Додамо до золю $Ca(NO_3)_2$.

Процес стиснення ПЕШ супроводжуватиметься обміном іонів у ПЕШ: обмін іонів K^+ на іони Ca^{2+}. Приймаючи до уваги, що $C_{Ca^{2+}} = C_{K^+}$ та $z_{Ca^{2+}} > z_{K^+}$, ПЕШ буде стискатися сильніше, ніж у випадку іонів K^+, ζ зменшуються сильніше.

Поріг коагуляції в цьому випадку зменшиться в 2^6=64 рази.

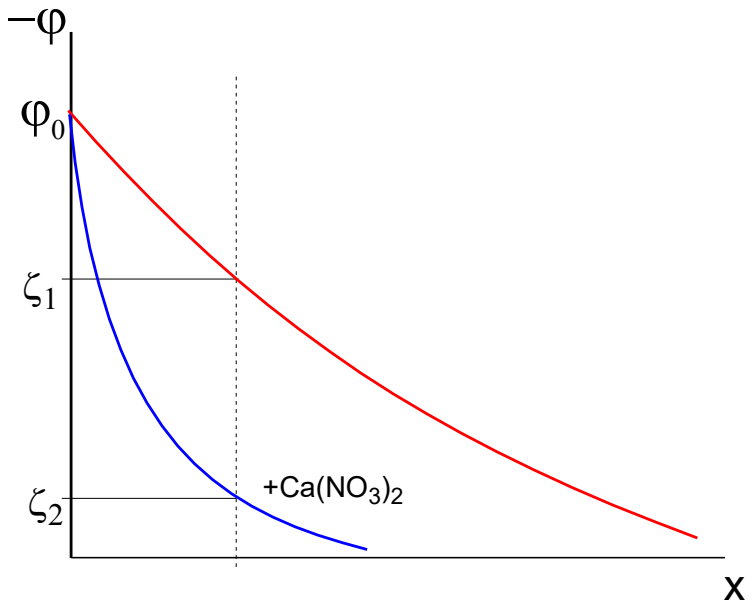


Рис. 3.19. Розподіл потенціалу в ПЕШ при додаванні індиферентного електроліту з катіоном +2.

Нейтралізаційна коагуляція характерна для слабо заряджених золів (φ_0<25 мВ) при додаванні *неіндиферентного електроліту*.

Неідиферентний електроліт – електроліт, іони якого здатні добудовувати кристалічну решітку дисперсної фази, змінюючи φ_0.

Неіндиферентні електроліти частково нейтралізують φ_0, що призводить до зменшення не тільки ζ і φ_d, але і зменшення φ_0, а також до стиснення ПЕШ.

У разі нейтралізаційної коагуляції значення порога коагуляції обернено пропорційно заряду іона-коагулятора в другому ступені. У разі поріг коагуляції залежить від величини електрокинетичного потенціалу.

ПРИКЛАД 1:

$$AgNO_3 + KJ_{(надл.)} \rightarrow AgJ \downarrow + KNO_3$$

$$\left[mAgJ \cdot nJ^- \cdot (n-x)K^+\right]^{x} \cdot xK^+$$

Додамо електроліт, що містить іон, здатний добудовувати кристалічну решітку твердої фази (однойменний з ПВІ) в даному випадку додамо KJ.

В цьому випадку йодід-іон J^- добудовуватиме кристалічну решітку агрегату, тим самим збільшуючи φ_0 (крива 2), але іон калію K^+ збільшуватиме концентрацію ПІ, тим самим стискаючи ПЕШ (крива 3).

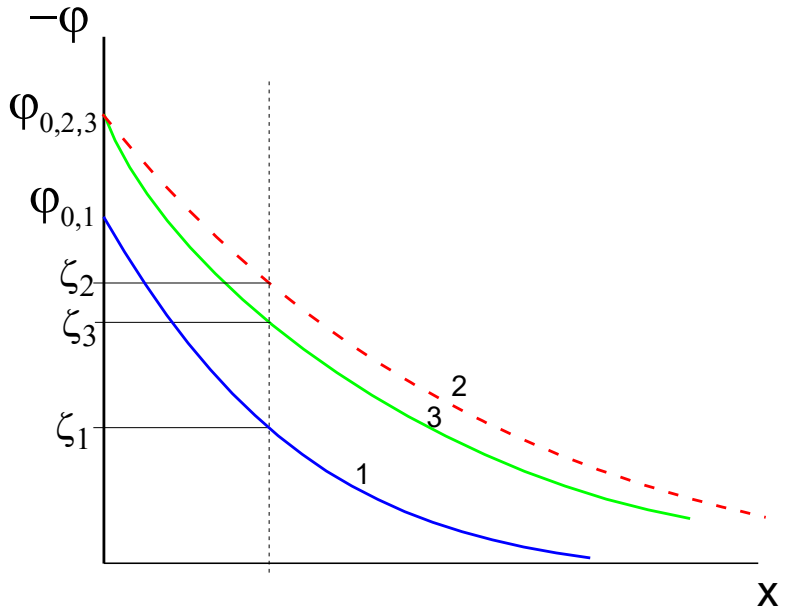


Рис. 3.20. Розподіл потенціалу в ПЕШ при збільшенні концентрації ПВІ.

Коли концентрація KJ невелика, буде відбуватися добудова ПЕШ, при цьому буде збільшуватися значення φ_0 ($\varphi_{0,2} > \varphi_{0,1}$ і $\zeta_2 > \zeta_1$) – криві 1 і 2.

Після завершення добудови ПЕШ (концентрація KJ велика), введений електроліт поводитиметься як індиферентний, тобто. стискати ПЕШ (бо кількість ПІ – іонів K^+ збільшуватиметься).

У цьому: $\varphi_{0,2} = \varphi_{0,3}$ і $\zeta_3 < \zeta_2$.

Таким чином, при введенні в систему дедалі більших кількостей неіндиферентного електроліту, дзета-потенціал спочатку зростає, а потім зменшується проходячи через максимум ($\zeta_1 < \zeta_2 > \zeta_3$).

ПРИКЛАД 2.

Введення **неіндиферентного** електроліту, що містить іон, знак заряду якого протилежний за знаком ПВІ колоїдної частки.

$$\left[mAgJ \cdot nJ^- \cdot (n-x)K^+\right]^{-x} \cdot xK^+$$

У золь йодиду срібла, з ПВІ – J^- та з ПІ – K^+ (крива 1) додамо надлишок $AgNO_3$. Іони срібла Ag^+ взаємодіють з J^- (ПВІ). При цьому відбуватиметься нейтралізація поверхневого заряду та утворення додаткової кількості дисперсної фази AgJ (за рахунок взаємодії J^- з Ag^+).

У цьому випадку термодинамічний потенціал поверхні зменшуватиметься $|\varphi_{02}| < |\varphi_{01}|$ та $|\zeta_2| < |\zeta_1|$ (крива 2).

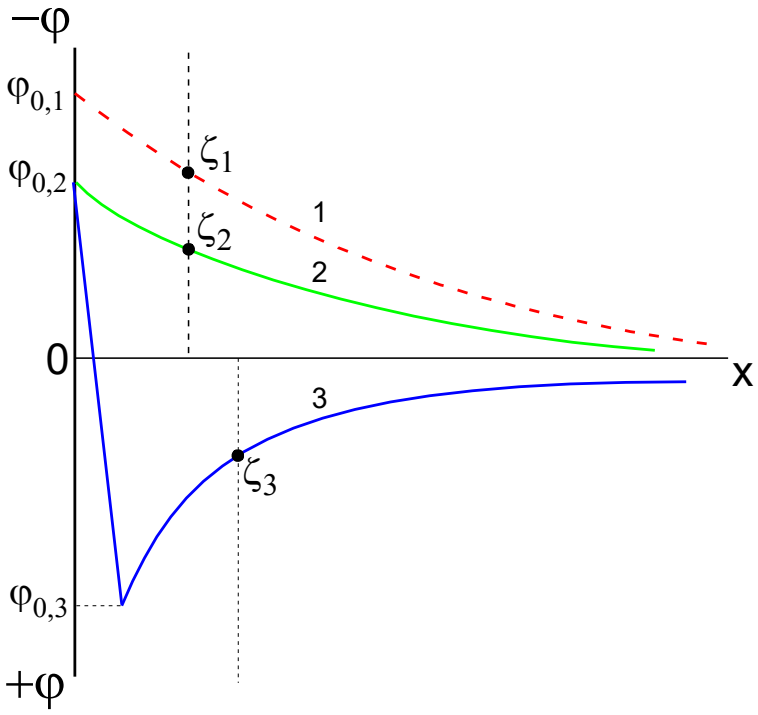


Рис. 3.21. Розподіл потенціалу в ПЕШ при введення **неіндиферентного** електроліту, що містить іон, знак заряду якого протилежний за знаком ПВІ

При подальшому збільшенні концентрації $AgNO_3$ відбуватиметься повна перебудова міцели: ПВІ – Ag^+, ПІ – NO_3^- , колоїдна частка буде заряджена позитивно (крива 3):

$$\left[mAgJ\ nAg^+(n-x)NO_3^-\right]^{x+} xNO_3^-$$

У цьому випадку електричний та дзета-потенціали змінюють свої знаки з негативного $-\varphi_{02}$ та $-\zeta_2$ на позитивні $+\varphi_{03}$ та $+\zeta_3$ (крива 3).

Таким чином, додавання до золю електролітів (індиферентних та неіндиферентних) приводе до стискання подвійного електричного шару (ПЕШ), що викликає зменшення величини електрокінетичного потенціалу ζ (в деяких випадках перебудову ПЕШ, та перезарядку поверхні). Це порушує фактор агрегативної стійкості золю та приводить до його руйнування (коагуляції).

7.2 Швидкість коагуляції

Швидкість коагуляції - це зміна концентрації колоїдних частинок в одиницю часу при постійному об'ємі системи. Зменшення загальної кількості частинок відбувається внаслідок їх злиття.

$$\upsilon_K = -\left(\frac{dv}{d\tau}\right), \tag{3.48}$$

де ν – концентрація частинок; τ - час.

Ступінь коагуляції α:

$$\alpha = \frac{Z_{еф}}{Z}, \tag{3.49}$$

де Z – загальна кількість зіткнень частинок в одиницю часу; $Z_{еф}$ - число ефективних зіткнень (тобто зіткнень, що призводять до коагуляції) в одиницю часу.

Якщо α = 0, коагуляція не відбувається, колоїдний розчин агрегативно стійкий.

Якщо α = 1 відбувається швидка коагуляція, тобто. кожне зіткнення частинок призводить до їх злипання.

Якщо 0<α<1, спостерігається повільна коагуляція, тобто. тільки деякі зіткнення частинок призводять до їх злипання.

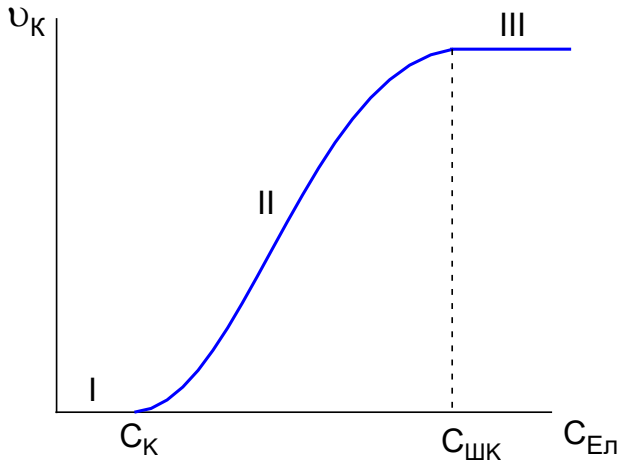


Рис. 3.22. Схематична залежність швидкості коагуляції від концентрації електроліта-коагулятора.

Область I: $\upsilon_K = 0,\ \alpha = 0$ - золь агрегативно стійкий.

Область II: $\upsilon_K > 0,\ 0 < \alpha < 1$. Потенційний бар'єр коагуляції більший, але його можна порівняти з кінетичною енергією колоїдних частинок, причому зі збільшенням концентрації електроліту-коагулянту він зменшується, а швидкість коагуляції зростає. C_K – поріг повільної коагуляції, $C_{ШК}$ – поріг швидкої коагуляції. На цій ділянці відбувається **повільна коагуляція**.

Область III: $\upsilon_K \to \max,\ \alpha \to 1$. Кожне зіткнення призводить до злипання частинок - йде **швидка коагуляція.**

7.3 Теорія швидкої коагуляції Смолуховського

Загальні положення теорії:

1. Система є монодисперсною з радіусом частинок *r*.

2. Усі зіткнення є ефективними $\frac{Z_{эф}}{Z} = 1$.

3. Розглядаються лише зіткнення первинних частинок.

4. Кінетика коагуляції подібна до кінетики бімолекулярної реакції:

$$-\left(\frac{dv}{dt}\right) = k \cdot v^2, \tag{3.50}$$

де ***k*** - Константа швидкості швидкої коагуляції.

Проінтегруємо це рівняння, розділивши змінні:

$$\frac{1}{v_\tau} - \frac{1}{v_0} = kt\,;\ v_\tau = \frac{v_0}{1 + v_0 \cdot kt} \tag{3.51}$$

де ν_0 - концентрація частинок золю в початковий момент часу; ν_t – концентрація частинок золю на момент часу t.

Для характеристики швидкої коагуляції використовується час половинної коагуляції Θ – це час, через який концентрація колоїдних частинок зменшується вдвічі:

$$\Theta = \frac{1}{k \cdot v_0} \tag{3.52}$$

Таким чином можна записати основне рівняння теорії швидкої коагуляції Смолуховського:

$$\frac{\nu_0}{\nu} = 1 + \frac{t}{\Theta} \tag{3.53}$$

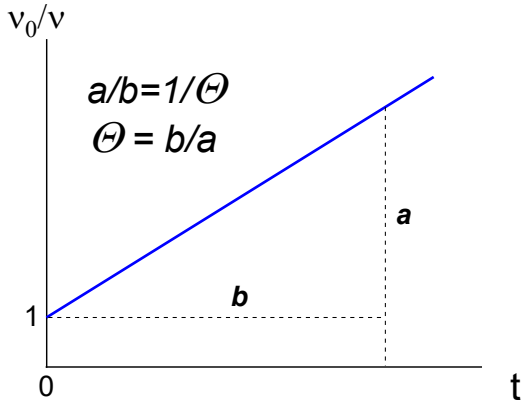


Рис. 3.23. Графічна залежність $\frac{\nu_0}{\nu}$ в випадку швидкої коагуляції відповідно до рівняння (3.53).

Відповідно до теорії швидкої коагуляції, константа коагуляції залежить від коефіцієнта дифузії і може бути обчислена за рівнянням

$$k = 16\pi Dr \tag{3.54}$$

Якщо підставити на це рівняння величину коефіцієнта дифузії, отримаємо:

$$k = \frac{8RT}{3N_A\eta} \tag{3.55}$$

Таким чином, знаючи в'язкість дисперсійного середовища та температуру, можна обчислити константу швидкості швидкої коагуляції. Теорія Смолуховського неодноразово перевірялася експериментально та отримала блискуче підтвердження, незважаючи на зроблені автором припущення.

7.4 Фактори стійкості колоїдних систем

Відомі п'ять факторів стійкості, серед яких два перші відіграють головну роль.

Електростатичний фактор стійкості.

Він обумовлений наявністю ДЕС та ζ– потенціалу на поверхні частинок дисперсної фази.

Адсорбційно - сольватний фактор стійкості.

Він обумовлений зниженням поверхневого натягу внаслідок взаємодії дисперсійного середовища з часткою дисперсної фази. Цей фактор відіграє помітну роль, коли як стабілізатори використовуються колоїдні ПАР.

Структурно – механічний чинник стійкості.

Він обумовлений тим, що на поверхні частинок дисперсної фази утворюються плівки, що володіють пружністю та механічною міцністю, руйнування яких потребує часу та витрати енергії. Цей фактор стійкості реалізується у тих випадках, коли як стабілізатори використовуються високомолекулярні сполуки (ВМС).

Ентропійний фактор стійкості.

Коагуляція призводить до зменшення кількості частинок у системі, отже, до зменшення ентропії ($\Delta S<0$), а це призводить до збільшення вільної енергії системи $G>0$. Тому система мимоволі прагне відштовхнути частки одна від одної і рівномірно (хаотично) розподілити за обсягом системи. Цим обумовлений ентропійний фактор стійкості. Однак число частинок у колоїдному розчині порівняно з істинним розчином такої ж масової концентрації набагато менше, тому роль ентропійного фактора невелика. Але якщо частинки стабілізовані речовинами, що мають довгі гнучкі ланцюги (ВМС) і тому мають багато конформацій, то при зближенні таких частинок їх захисні шари вступають у взаємодію. Це взаємодія обов'язково призводить до зменшення кількості можливих конформацій, отже – зменшення ентропії. Тому система прагне відштовхнути частки одна від одної.

Гідродинамічний фактор стійкості.

Йому сприяє збільшення густини та динамічної в'язкості дисперсійного середовища.

У реальних системах діють зазвичай кілька факторів стійкості. Кожному фактору відповідає специфічний спосіб його нейтралізації. Це ускладнює створення загальної теорії стійкості. Поки що існують лише приватні теорії.

8. ЛІОФІЛЬНІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМІ.

8.1 Колоїдні ПАР. Загальна характеристика ліофільних колоїдних систем

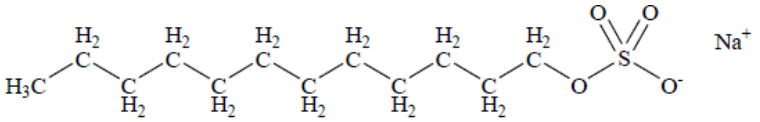
Прийнято вважати, що цілком термодинамічно стійкими колоїднодисперсними системами є лише міцелярні розчини колоїдних ПАР і мікроемульсії, що є їх різновидом, а також молекулярні розчини ВМС у підходящих розчинниках.

Розчини ВМС у підходящих розчинниках називають молекулярними колоїдами. На відміну від «істинно колоїдних» ці системи є істинними молекулярними розчинами, однофазними, термодинамічно стійкими й оборотними. Разом з тим, водні розчини деяких біополімерів (білків, поліпептидів, ДНК, РНК) не мають у повній мірі термодинамічної стійкості. Величезні розміри макромолекули (молекулярна маса ВМС складає звичайно від ~10^4 до ~10^6 г/моль) зумовлюють схожість цілого ряду властивостей таких молекул в розчинах з властивостями частинок дисперсної фази.

Рис. 3.24. Частинки дисперсної ліофільних ДС: а) клубок ВМС в розчині; б) міцела колоїдних ПАР у воді

Ліофільні дисперсії колоїдних ПАР утворюють у розчинах агрегати, які називають також кластерами, роями, ансамблями, асоціатами, а частіше за все міцелами, що складаються з десятків, сотень або навіть тисяч мономерних молекул (іонів). Внаслідок здатності утворювати асоціати такі речовини називаються «асоціативні ПАР», або «самоасоціюючі ПАР».

Завдяки своїм сильно вираженим миючим властивостям ці ПАР називаються також «детергентами». Вони не тільки адсорбуються на різних поверхнях, знижуючи, зокрема, значення σ водних розчинів з 70 до 30-40 мДж/м^2 (тому їх іноді називають тензидами, від англійського tension – натяг), але і самочинно утворюють у воді дисперсні системи – міцелярні розчини. Причому відбувається це не при будь-яких концентраціях (тому раніше їх називали «напівколоїдами», або ж «семіколоїдами»), а тільки по досягненні деякої порогової концентрації, яку назвали критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ; англійською: critical micelle concentration, CMC). Звичайно значення ККМ досить мале, і вже при концентраціях 0,01 – 0,001 моль/л, часто навіть при кімнатній температурі, у водних розчинах виникають агрегати.



Міцели колоїдних ПАР утворюють термодинамічно стійкий колоїдний розчин. Причому явищу міцелоутворення у водних розчинах колоїдних ПАР властиві самочинність і оборотність. Наприклад, міцели колоїдних ПАР самочинно виникають при досягненні ККМ, розпадаються при розбавленні міцелярного розчину до С(ПАР) < ККМ, і знову утворюються при випаровуванні розчинника з розбавленого розчину.

ПАР з недостатньо довгим вуглеводневим радикалом не утворюють у водному розчині міцел, і тому до колоїдних ПАР не відносяться. Такі ПАРи називаються **істино розчинними**.

Доказом утворення міцел ПАР є вигин або злам на залежностях “властивість – концентрація”. Як такі властивості розчину можуть бути використані питома і молярна електричні провідності, поверхневий натяг, мутність, показник заломлення й інші (див.рис.). Наявність вигину чи зламу можна пояснити таким чином. При досягненні ККМ введення нових порцій

ПАР лише збільшує кількість міцел, концентрація ж мономера залишається незмінною. Тому, наприклад, внесок нових порцій іоногенної ПАР в електричну провідність стає іншим, ніж до ККМ, поверхневий натяг не змінюється (моношар на межі поділу вода – повітря вже заповнений), каламутність же, незначна до досягнення ККМ, починає, навпаки, різко зростати.

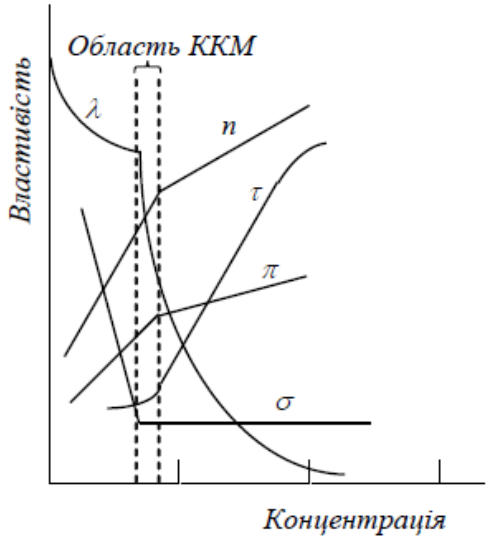


Рис. 3.25. Залежність властивостей розчинів ПАР від концентрації: λ – молярна електрична провідність; n – показник заломлення світла; τ – мутність; π – осмотичний тиск; σ – поверхневий натяг.

ККМ – це мінімальна концентрація розчиненої поверхнево-активної речовини, при якій можна експериментально виявити колоїднодисперсну фазу.

Згідно з визначенням, прийнятим IUPAC, ККМ – це порівняно вузький інтервал концентрацій, який вказує межу, нижче за яку міцели практично не виявляються, а вище за яку практично вся ПАР, що додається, утворює міцели.

Особливо поширене для визначення ККМ використання вимірювань поверхневого натягу:

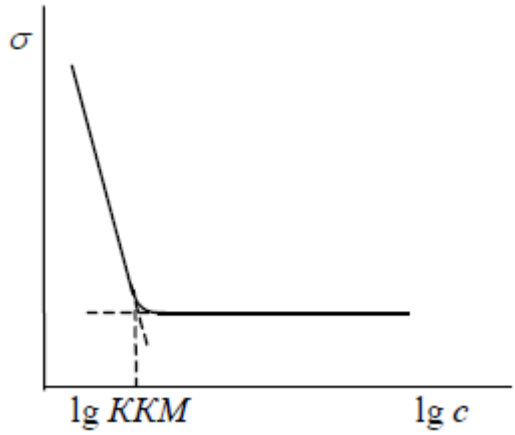


Рис. 3.26. Визначення ККМ за залежністю σ-С.

На початковій стадії міцелоутворення, при концентраціях поблизу ККМ, міцели звичайно сферичні і колоїдна система практично монодисперсна. При більш високих концентраціях ПАР можливе зростання міцел і зміна їх форми.

Кількість мономерів ПАР, зв'язаних в асоціат, називається ***числом агрегації*** ($N_{агр}$).

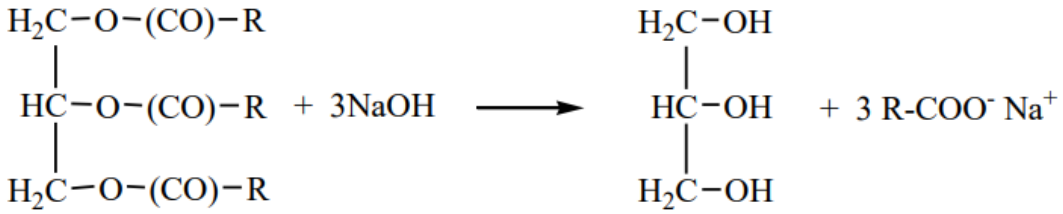
Рушійною силою утворення надмолекулярних структур (асоціатів ПАР) є прагнення води позбутися гідрофобні взаємодії. Виникаюча при цьому міцела являє собою «краплю масла» (вуглеводневі радикали), оточену гідратованою оболонкою з гідрофільних груп.

Таблиця. 3.2. Значення ККМ для деяких розчинів ПАР у воді.

ПАР	Формула	ККМ, моль/л	t, °С
н-Тридеканоат калію	$C_{12}H_{25}COOK$	0,0125	25
н-Тридеканоат натрію	$C_{12}H_{25}COONa$	0,0117	40
н-Додецилсульфат натрію	$C_{12}H_{25}OSONa$	0,0083	25
н-Додецилсульфат калію	$C_{12}H_{25}\ OSO_3K$	0,008	50
н-Додецилсульфат літію	$C_{12}H_{25}OSO_3Li$	0,009	25
н-Додецилсульфат магнію	$(C_{12}H_{25}\ OSO_3)_2Mg$	0,00125	30
н-Додецилсульфонат натрію	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	0,009	20
и-н-Додецилбензол-сульфонат натрію	$C_{12}H_{25}\text{-}(C_6H_4)\text{-}SO_3Na$	0,0012	60
н-Додециламоній хлорид	$C_{12}H_{25}NH_3CI$	0,014	30
н-Додецилтриметиламоній хлорид	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3\ Cl$	0,016	30
н-Додецилтриметиламоній бромід	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3\ Br$	0,0144	25
н-Додецилтрибутиламоній бромід	$C_{12}H_{25}N(C_4H_9)_3\ Br$	0,0048	25
н-Додецилтриметиламоній додецил-сульфат	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3C_{12}H_{25}OSO_3^-$	0,00003	25
н-Додецилпіридиній хлорид	$C_{12}H_{25}\text{-}(NC_5H_5)\text{-}Cl$	0,016	25
н-Додецилпіридиній бромід	$C_{12}H_{25}\text{-}(NC_5H_5)\text{-}Br$	0,014	25
н-Додецилпіридиній йодид	$C_{12}H_{25}\text{-}(NC_5H_5)\text{-}I$	0,0045	30
н-Додецил-β-аланат калію	$C_{12}H_{25}\text{-}NH\text{-}C_2H_4\text{-}\ COO\ K$	0,0026	35
«Бридж 35»	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{23}H$	0,000062	25

н-Додецилфосфат натрію	$C_{12}H_{25}OPO_3(Na)_2$	0,057	25
Ди-н-додецилдиметиламоній хлорид	$(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)Cl$	0,00018	25

Мила із сировини рослинного та тваринного походження одержують за допомогою реакції омилення жирів:



Парафінові або олефінові залишки R містять звичайно від 10 до 20 вуглецевих атомів. Для одержання мила можна використати також технічний стеарин – суміш пальмітинової н-$C_{15}H_{31}COOH$ і стеаринової н-$C_{17}H_{35}COOH$ кислот, які отримують з кокосових горіхів і пальмових зерен.

Класичною складовою звичайного мила є олеат натрію $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COO^-\ Na^+$. Мила у Na^+ зазвичай тверді, а у K^+ формі – рідкі.

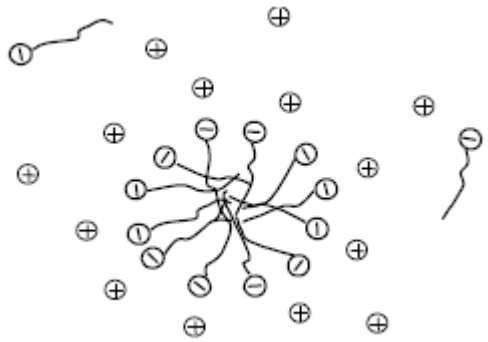


Рис. 3.27. Структура міцели **аніонної** ПАР у воді

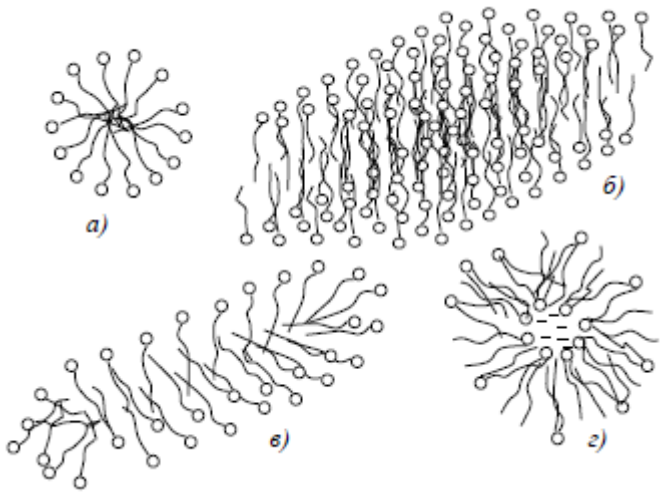


Рис.3.28. Форми міцел ПАР

а) при концентрациях ПАВ, немного превышающих ККМ, образуются сферические мицеллы – мицеллы Хартли, в) увеличение концентрации приводит к появлению более сложных цилиндрических (мицеллы Дебая) и б) пластинчатых мицелл – мицелл Мак-Бена; г) “везикула”, структура, всередині якої зберігається вода.

8.2 Солюбілізація

Солюбілізацією називається явище розчинення речовин у міцелах ПАР, або явище підвищення розчинності в присутності колоїдних ПАР.

Речовина, що розчиняється в міцелах ПАР - **солюбілізат**.

У залежності від природи солюбілізатів реалізуються різні способи розташування їх всередині міцели. Аліфатичні солюбілізати розташовуються всередині “масляної краплі”, в області вуглеводневих “хвостів”, ароматичні – як всередині міцел, так і поблизу поверхні.

Спосіб включення речовин у міцелу залежить від природи солюбілізату:

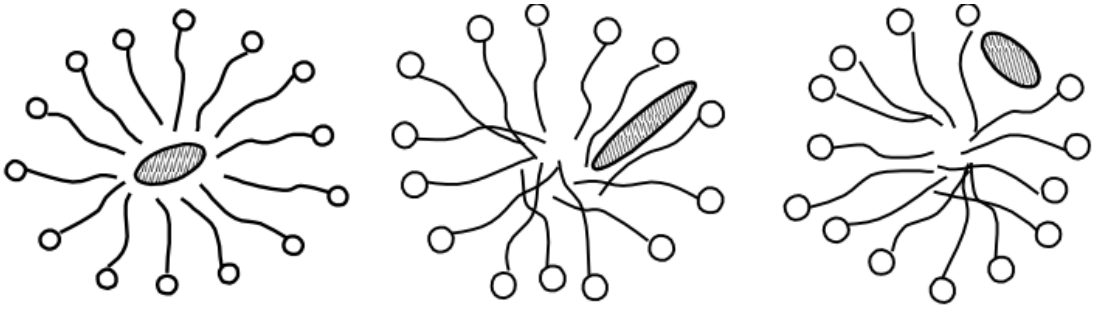


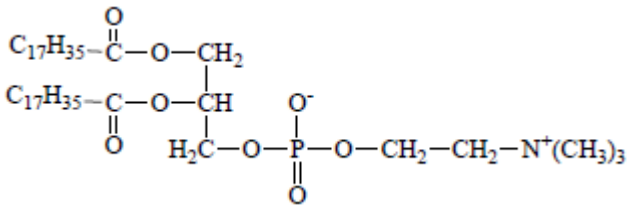
Рис. 3.29. Схематичне зображення явища **Солюбілізації.**

Солюбілізація широко застосовується у фармації. Для цієї мети особливо зручні неіоногенні ПАР, багато з яких цілком безпечні для організму. Вони використовуються для солюбілізації вітамінів, масел, барбітуратів, аспірину, що дозволяє створити різні форми цих і багатьох інших лікувальних препаратів, які добре засвоюються організмом. У міцелах таких ПАР різні солюбілізати, в міру своєї гідрофобності, займають місце або виключно в гідрофобному вуглеводневому ядрі, або в гідрофільній оксиетиленовій частині, або в проміжній області.

Ліпосоми - "транспортні засоби" для доставки лікувальних агентів у живу тканину. Ліпосоми виконують роль сховища, з якого препарат вивільняється поступово, в потрібних дозах. Ліпосоми складаються з природних ліпідів, тому нетоксичні та біодеградовані.

Термін “ліпід” означає приналежність до жирів або жиророзчинність. Звичайно під ліпідами маються на увазі ПАР підвищеної гідрофобності, з яких, зокрема, побудовані природні клітинні границі – мембрани.

Типовим прикладом є похідні гліцерину – фосфоліпіди типу фосфатидилхолінів (лецитинів), наприклад, дистеарилфосфатидилхолін.



Діалкілфосфатидилхоліни є цвітергентними ПАР з двома вуглеводневими хвостами. Відома безліч природних фосфоліпідів, виділених з біомембран. У воді фосфоліпіди самочинно асоціюють, причому через наявність двох вуглеводневих ланцюгів значення ККМ досить низькі (іноді порядку 10^{-9} моль/л). Як відмічалося вище, поверхнево-активним речовинам з двома вуглеводневими радикалами властиво утворювати головним чином пластинчасті міцели, бішари і везикули. До ПАР цього типу належать фосфоліпіди.

Самочинне утворення бішарів можна здійснити набуханням ліпідів у воді. У цьому випадку, як показують рентгенівські і електронно-мікроскопічні дослідження, виникають замкнені частинки розміром у декілька мікрон, які складаються з ряду концентричних ліпідних бішарів, поділених тонкими (1,5 – 2 нм) прошарками води.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.М., Глазкова О.М., Єльцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г. Колоїдна хімія. – Харків: Фоліо, 2001. – 304 с.
2. Рубцов В.І. Фізична хімія: задачі та вправи: навчальний посібник / В.І. Рубцов. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2012. – 416 с.
3. Ковальчук Э.П., Решетняк О.В. Фізична хімія: Підручник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с.
4. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник для студентів ВНЗ. Вінниця, Нова книга, 2007.
5. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник для студ. хім. спец. Харків, Гімназія, 2008.
6. Яцимирський В.К. Фізична хімія: Підручник для студ. вищ. Навч. закл. К.; Ірпінь: ВТФ «Перун». 2007. – 512 с.