Міністерство освіти і науки України
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

Серія “Посібники та підручники СНУ імені Лесі Українки”

ВОЛОДИМИР СТАРОСТА, ОЛЕКСАНДР ЯНЧУК

КОЛОЇДНА ХІМІЯ. ПРАКТИКУМ

Навчальний посібник

для студентів вищих навчальних закладів

Луцьк
Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки
2014

УДК 544.77 (072)
ББК 24.6 я 73
С 77

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(лист МОН № 1/11-2671 від 04.04.2011 р.)

Серія «Посібники та підручники СНУ імені Лесі Українки»
Серія заснована у 2010 році

Рецензенти:

Ван-Чин-Сян Юрій Якович − завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії, професор, доктор хімічних наук (Національний університет "Львівська політехніка");

Солтис Михайло Миколайович − професор кафедри фізичної та колоїдної хімії, професор, доктор хімічних наук (Львівський національний університет імені Івана Франка);

Яремко Зіновій Михайлович − завідувач кафедри безпеки життєдіяльності, професор, доктор хімічних наук (Львівський національний університет імені Івана Франка)

Староста В. І., Янчук О. М.

С 77 **Колоїдна хімія.** Практикум : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / Володимир Іванович Староста, Олександр Миколайович Янчук. – Луцьк : Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2014. – 360 с.
ISBN 978-966-600-5 (серія)
ISBN 978-966-600-643-4

Посібник містить теоретичні відомості для підготовки і проведення лабораторних робіт із семи основних розділів курсу колодної хімії (хід виконання та оформлення робіт; контрольні питання; тестові завдання; приклади розв'язування задач; задачі для самостійного розв'язування).

Для студентів вищих навчальних закладів.

УДК 544.77 (072)
ББК 24.6 я 73

© Староста В. І., Янчук О. М., 2014
© Гончарова В. О. (обкладинка), 2014
© Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, 2014

ISBN 978-966-600-5 (серія)
ISBN 978-966-600-643-4

ЗМІСТ

Передмова 9

РОЗДІЛ І. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА Й АДСОРБЦІЯ

Витяг із робочої програми курсу колоїдної хімії 13
Теоретичні відомості 14
Лабораторні роботи 18
1.1. Визначення повної поверхневої енергії рідин 18
Метод капілярного підняття *19*
Метод максимального тиску в бульбашці *19*
Метод відліку крапель (сталагмометричний метод) *21*
1.2. Дослідження впливу поверхнево-активних речовин на змочування та адгезію 24
Опис приладу для вимірювання кутів змочування (крайових кутів) *26*
1.2.1. *Вивчення впливу природи твердої поверхні та рідини на змочування й адгезію* *29*
1.2.2. *Дослідження впливу адсорбції ПАР на змочування твердих поверхонь – гідрофілізація та гідрофобізація поверхні металічних (алюмінієвих) платівок* *30*
1.2.3. *Гідрофілізація парафінових платівок* *32*
1.3. Дослідження адсорбції поверхнево-активних речовин на межі розділу розчин–газ та визначення параметрів адсорбційного шару 33
Побудова ізотерми адсорбції графічним методом та визначення параметрів адсорбційного шару за допомогою рівнянь Ґіббса та Ленгмюра *34*
Побудова ізотерми адсорбції аналітичним методом та визначення параметрів адсорбційного шару за допомогою рівняння Шишковського *40*
Побудова ізотерми стану мономолекулярного адсорбційного шару *41*
1.3.1. *Порядок розрахунку в процесі побудови ізотерми адсорбції графічним методом і визначення параметрів адсорбційного шару з використанням рівнянь Ґіббса та Ленгмюра* *42*
1.3.2. *Порядок розрахунку в процесі побудови ізотерми адсорбції аналітичним методом і визначення параметрів адсорбційного шару з використанням рівняння Шишковського* *43*
1.3.3. *Порядок розрахунку в процесі побудови ізотерми стану мономолекулярного адсорбційного шару* *44*
1.4. Дослідження поверхневої активності речовин одного гомологічного ряду 44
1.5. Дослідження міцелоутворення в розчинах поверхнево-активних речовин 48
1.5.1. *Визначення ККМ у розчині ПАР кондуктометричним методом* *50*

1.5.2. *Визначення ККМ за зміною поверхневого натягу розчинів ПАР* ... *52*
1.5.3. *Визначення ККМ у розчині ПАР інтерферометричним методом* ... *53*
1.6. Очистка води методом йонообмінної сорбції ... 54
1.6.1. *Очищення води за допомогою синтетичних йонообмінників* ... *55*
1.6.2. *Очищення води за допомогою природних йонообмінників* ... *56*
Контрольні запитання ... 57
Тестові завдання ... 60
Поверхневий натяг. Одиниці вимірювання ... 60
Класифікація поверхневих явищ ... 61
Термодинамічне визначення поверхневого натягу ... 61
Повна поверхнева енергія. Рівняння Ґіббса–Гельмгольца для поверхневого шару. Температурна залежність параметрів поверхневого шару. Методи визначення поверхневого натягу ... 61
Когезія. Адгезія. Рівняння Дюпре. Явище змочування. Рівняння Юнга. Зв'язок роботи адгезії з крайовим кутом. Рівняння Дюпре–Юнга. Теплота та вибірковість змочування ... 63
Капілярні явища ... 64
Адсорбція та її зв'язок із параметрами системи ... 66
Основні рівняння ізотерм адсорбції. Фундаментальне адсорбційне рівняння Ґіббса. Рівняння Ленгмюра, БЕТ, Шишковського, Генрі ... 68
Поверхнева активність. Поверхнево-активні та інактивні речовини ... 70
Класифікація ПАР та їх застосування ... 73
Колоїдні властивості розчинів ПАР. ККМ та її визначення ... 74
Класифікація пор за розмірами. Капілярна конденсація в мезопорах ... 75
Правило Панета–Фаянса. Первинна адсорбція протийонів ... 76
Йонний обмін, вторинна адсорбція протийонів ... 77
Задачі до розділу І ... 79
Приклади розв'язування задач ... *79*
Задачі та вправи для самостійного розв'язування ... 87
Комплексні задачі ... 99

РОЗДІЛ ІІ. ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Витяг із робочої програми курсу колоїдної хімії ... 103
Теоретичні відомості ... 103
Лабораторні роботи ... 109
2.1. Електрофоретичне визначення електрокінетичного потенціалу ... 109
2.1.1. *Визначення електрокінетичного потенціалу золю* ... *112*
2.1.2. *Визначення електрокінетичного потенціалу полістирольного латексу* ... *113*
2.2. Визначення ізоелектричного стану ... 114
2.2.1. *Визначення ІЕТ золю ферум (ІІІ) гідроксиду методом електрофорезу* ... *116*

2.2.2. *Визначення ІЕТ золю ферум (ІІІ) гідроксиду турбідиметричним методом* ... *117*
2.2.3. *Визначення ІЕТ амфотерного поліелектроліту турбідиметричним методом* ... *118*
2.2.4. *Визначення ІЕТ амфотерного поліелектроліту візуальним методом* ... *118*
Контрольні запитання ... 120
Тестові завдання ... 121
Механізми утворення ПЕШ у ДС. Теорії будови ПЕШ ... 121
Будова міцели ліофобного золю ... 124
Електроосмос. Поверхнева провідність. Електрофорез. Потенціали течії та седиментації. Електрокінетичний потенціал ... 125
Вплив різних чинників (електроліти, pH середовища, температура та розведення розчину) на ПЕШ та дзета-потенціал ... 127
Задачі до розділу ІІ ... 130
Приклади розв'язування задач ... *130*
Задачі для самостійного розв'язування ... 132

РОЗДІЛ ІІІ. СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ
Витяг із робочої програми курсу колоїдної хімії ... 140
Теоретичні відомості ... 140
Лабораторні роботи ... 144
3.1. Дослідження коагуляції колоїдних розчинів ... 144
3.1.1. *Визначення порога коагуляції турбідиметричним методом* ... *147*
3.1.2. *Визначення порога коагуляції візуальним методом і визначення знака заряду частинок золю* ... *148*
3.1.3. *Вивчення явища неправильних рядів* ... *149*
3.2. Колоїдний захист ... 150
3.2.1. *Визначення захисного числа ВМР турбідиметричним методом* ... *152*
3.2.2. *Визначення захисного числа ВМР візуальним методом* ... *154*
Контрольні запитання ... 155
Тестові завдання ... 156
Агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсних систем ... 156
Коагуляція золів електролітами. Поріг коагуляції. Правило Шульце–Гарді ... 157
Коагуляція золів сумішами електролітів ... 158
Фізична теорія стійкості та коагуляції дисперсних систем ДЛФО. Розклинюючий тиск та його складники ... 159
Концентраційна коагуляція. Особливості дії полізарядних йонів. Нейтралізаційна коагуляція ... 160
Коагуляція під дією інших факторів ... 162
Кінетика коагуляції. Зони коагуляції ... 163
Задачі до розділу ІІІ ... 164
Приклади розв'язування задач ... *164*
Задачі для самостійного розв'язування ... 167

РОЗДІЛ IV. УТВОРЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Витяг із робочої програми курсу колоїдної хімії 174
Теоретичні відомості 174
Лабораторні роботи 179
4. Одержання дисперсних систем 179
4.1. Отримання золів 179
4.1.1. *Метод хімічної конденсації: реакції відновлення* *180*
4.1.2. *Метод хімічної конденсації: реакції обміну* *180*
4.1.3. *Метод хімічної конденсації: реакції гідролізу* *181*
4.1.4. *Метод фізичної конденсації: заміна розчинника* *181*
4.1.5. *Метод фізико-хімічного диспергування: адсорбційна пептизація* *182*
4.1.6. *Метод фізико-хімічного диспергування: пептизація шляхом промивання осаду* *184*
4.1.7. *Метод фізико-хімічного диспергування: дисолюційна пептизація* *184*
4.1.8. *Визначення заряду колоїдних частинок капілярним методом* *185*
4.2. Одержання піни та визначення її кратності 185
4.3. Одержання емульсій та визначення їх типу 188
Контрольні запитання 190
Тестові завдання 190
Предмет колоїдної хімії. Класифікація дисперсних систем 190
Історичний огляд розвитку колоїдної хімії 193
Термодинаміка та кінетика утворення нової ДФ методом конденсації 193
Методи одержання ДС: методи конденсації та диспергування. Фізико-хімічне диспергування, або пептизація 195
Методи очищення колоїдних розчинів 201
Аерозолі. Суспензії. Емульсіє. Піни 202
Задачі до розділу IV 207
Приклад розв'язування задач *207*
Задачі для самостійного розв'язування 207

РОЗДІЛ V. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Витяг із робочої програми курсу колоїдної хімії 211
Теоретичні відомості 211
Лабораторні роботи 227
5.1. Визначення розмірів частинок дисперсних систем турбідиметричним методом 227
5.1.1. *Визначення розмірів частинок ДФ, що описуються рівнянням Релея* *228*
5.1.2. *Визначення розмірів частинок ДФ, що не описуються рівнянням Релея* *230*
Контрольні запитання 232

Тестові завдання 232
Розсіювання світла дисперсними системами. Теорія Релея 232
Індекатриси розсіювання світла – діаграми Мі 235
Дисперсійний аналіз за допомогою оптичних методів дослідження 236
Задачі до розділу V 238
Приклади розв'язування задач *238*
Задачі для самостійного розв'язування 239

РОЗДІЛ VI. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ
Витяг із робочої програми курсу колоїдної хімії 243
Теоретичні відомості 243
Лабораторні роботи 252
6.1. Седиментаційний аналіз суспензій 252
Побудова кривих розподілу методом дотичних *254*
Побудова кривих розподілу аналітичним методом *255*
6.1.1. *Обробка результатів седиментаційного аналізу методом дотичних* *259*
6.1.2. *Обробка результатів седиментаційного аналізу за методом М. М. Цюрупи* *259*
6.2. Характеристика агрегативної стійкості суспензій за кінетикою їх седиментації 264
Контрольні запитання 266
Тестові завдання 266
Броунівський рух у колоїдних розчинах. Рівняння дифузії: Фіка, Ейнштейна, Ейнштейна–Смолуховського. Осмотичний тиск колоїдних розчинів 266
Седиментаційний і дифузійний потоки. Седиментаційна стійкість ДС. Седиментаційно-дифузійна рівновага. Седиментаційний аналіз 269
Задачі до розділу VI 275
Приклади розв'язування задач *275*
Задачі для самостійного розв'язування 278

РОЗДІЛ VII. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ. МОЛЕКУЛЯРНІ КОЛОЇДИ
Витяг із робочої програми курсу колоїдної хімії 287
Теоретичні відомості 287
Деякі реологічні моделі 291
Лабораторні роботи 293
7.1. Дослідження в'язкості структурованої рідини методом капілярної віскозиметрії 293
7.1.1. *Дослідження реологічних властивостей структурованих рідин* *297*

7.1.2. *Визначення температурного коефіцієнта в'язкості розчинів желатини* ... *299*
7.1.3. *Визначення зміни в'язкості розчинів желатини із часом (старіння)* ... *301*
7.2. Визначення молекулярної маси полімерів віскозиметричним методом ... 301
7.3. Дослідження розчинів амфотерних поліелектролітів ... 305
7.3.1. *Визначення ізоелектричної точки розчину желатини дослідженням залежності в'язкості від pH середовища* ... *307*
7.3.2. *Визначення ізоелектричної точки розчину желатини за залежністю мутності від pH середовища* ... *309*
7.3.3. *Визначення ізоелектричної точки розчину желатини за залежністю ступеня набухання від pH середовища* ... *310*
7.4. Кінетика набухання (набрякання) високомолекулярних речовин ... 311
7.4.1. *Дослідження кінетики набухання ваговим методом* ... *312*
7.4.2. *Дослідження кінетики набухання об'ємним методом* ... *313*
Контрольні запитання ... 317
Тестові завдання ... 317
В'язкість золів і розбавлених розчинів полімерів ... 317
Ньютонівські та неньютонівські рідини ... 320
Реологічні моделі (Гука, Ньютона, Максвелла, Кельвіна) ... 323
Набухання і розчинення ВМС. Ступінь і кінетика набухання ... 325
Гелі та студні (коагуляційні та конденсаційно-кристалізаційні структури) ... 327
Високомолекулярні електроліти. Мембранна рівновага Доннана ... 328
Задачі до розділу VII ... 331
Приклади розв'язування задач ... *331*
Задачі для самостійного розв'язування ... 334

Список використаної та рекомендованої літератури ... 338
Додаток 1. Основні фізико-хімічні величини, які використовуються в курсі колоїдної хімії ... 339
Додаток 2. Порядок оформлення лабораторних робіт ... 340
Правила складання таблиць та побудови графіків ... 341
Деякі розрахунки, які проводять за допомогою графіків ... *343*
Предметний покажчик ... 345

ПЕРЕДМОВА

Згідно з національною доктриною розвитку освіти, яка є стратегічним документом, що визначає основні напрями розвитку освіти в XXI столітті, вступ України до Болонського процесу для створення загальноєвропейського простору вищої освіти вимагає від викладачів вищої школи оновлення змісту освіти та форм організації навчально-виховного процесу. Одним із актуальних завдань на сучасному етапі в процесі переходу на кредитно-модульну систему навчання є розроблення та впровадження рейтингової системи. Структура пропонованого посібника, на нашу думку, максимально сприяє реалізації поставлених завдань на прикладі проведення практикуму з курсу колоїдної хімії, оскільки містить:

- теоретичні питання навчальної програми;
- основні розрахункові формули та поняття курсу з відповідним коментарем; лабораторні роботи, що передбачають максимальну індивідуалізацію експериментальних завдань;
- запитання для активізації пізнавальної діяльності студентів;
- тестові завдання для контролю знань та вмінь студентів у формі колоквіуму на лабораторних заняттях чи контрольної роботи на лекції;
- приклади розв'язування розрахункових задач та задачі для самостійного розв'язування.

Дисципліна ***"Колоїдна хімія"*** відповідно до чинної освітньо-професійної програми – нормативна і викладається студентам хімічних факультетів упродовж одного семестру, будучи логічним продовження курсу фізичної хімії на прикладі високодисперсних систем. Засвоєння курсу можливе за умови ефективного використання базових знань та вмінь студентів із предметів, які вивчались раніше, насамперед вищої математики, неорганічної та органічної хімії, квантової хімії, будови речовини тощо.

Робочу програму пропонованого посібника складено на основі програми курсу колоїдної хімії, розробленої в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка (Нормативні курси хімічних дисциплін для студентів і викладачів хімічного факультету / упоряд. М. Ю. Корнілов, С. А. Неділько, В. В. Сухан та ін. – К. : ВПЦ "Київський університет", 1995). Програму з колоїдної хімії (КХ) для

вищих навчальних закладів України III–IV рівнів акредитації складено відповідно до освітньо-кваліфікаційних характеристик (ОКХ) і освітньо-професійних програм (ОПП) підготовки фахівців, затверджених МОН України (16.04. 2003 р., № 239).

Мета курсу "Колоїдна хімія" – дати студентам хімічних факультетів університетів основні теоретичні відомості сучасного вчення про дисперсний стан тіл та особливі властивості поверхневих шарів. Це дасть можливість інтегрувати попередньо набуті знання та вміння з хімічних дисциплін щодо речовин у високодисперсному стані.

Студент повинен знати:

– основні ідеї курсу колоїдної хімії, проблеми та значення хімії дисперсних систем і поверхневих явищ у сучасному житті;

– основні теоретичні та експериментальні методи колоїдної хімії;

– зміст курсу в обсязі представленої програми;

– пов'язувати інформацію курсу з різноманітними явищами і процесами в природі, промисловості, сільському господарстві, геології, ґрунтознавстві, біології, медицині та інших галузях, у яких існують дисперсні системи.

Студент повинен уміти:

– демонструвати необхідні експериментальні вміння у процесі проведення лабораторного практикуму з курсу колоїдної хімії, використовувати набуті теоретичні знання для пояснення результатів експерименту;

– використовувати різні форми самостійної роботи під час виконання лабораторних робіт, розв'язування задач для свідомого та творчого застосування теоретичних знань.

Матеріали, що ввійшли до пропонованого посібника, автори використовують упродовж останніх семи років. Це складова частина розробленої нами системи, що використовується не лише для рейтингового, кредитно-модульного контролю, а й заохочення ступенів і на етапі навчання (лекційна активність), і наступного контролю знань та вмінь, а саме:

- самостійна робота;
- доповнення колеги під час колоквіуму;
- взаємні консультації;
- розв'язування заохочувальних задач;
- оригінальне пояснення результатів лабораторної роботи;

- дискусійна форма запитань;
- авторські завдання з курсу колоїдної хімії чи політематичного змісту тощо.

Розв'язування задач у більшості наявних видань зводиться до використання формул згідно з певними алгоритмами. Отже, ***переважає виконавська діяльність студента***, що реалізується в межах загального інформаційно-пояснювального підходу. Студенти не завжди розуміють причину такої діяльності. На нашу думку, потрібно навчати студентів розв'язувати та складати завдання у процесі навчання, що ми прагнули реалізувати під час підготовки цього видання.

Деякі види діяльності студентів та викладачів при зазначеному підході:

- розв'язування звичайної "готової" задачі;
- складання оберненої та аналогічної задач до вихідної з конкретними чисельними даними;
- складання оберненої та аналогічної задач до вихідної в загальному вигляді;
- складання задачі за деякими елементами, спільними з вихідною задачею;
- розв'язування чи складання задачі, узагальненої за деякими параметрами до вихідної задачі (часткове узагальнення);
- формулювання питань до задачі чи проблемної ситуації, тексту підручника, таблиць тощо;
- пропуски в умові задачі студент заповнює своїми чисельними даними;
- складання задач за певною формулою чи рівнянням, схемою, таблицею, рисунком тощо;
- складання задач із використанням різних інформаційних джерел (підручник, довідкова література, матеріал дослідів і спостережень, Інтернет тощо);
- складання задач із недостатніми чи надлишковими даними та ін.

Кожному студентові пропонується провести самооцінку власної відповіді, що сприяє підвищенню вимогливості до себе, розвитку критичного мислення. Система навчання, яку ми розробили, максимально прозора для студентів, ураховує прагнення підвищити осо-

бисті результати. При цьому максимально заохочується не лише репродукція навчального матеріалу, а й усвідомлення значення колоїдної хімії для розв'язування різноманітних практичних задач, використання міжпредметних зв'язків (фізика, фізична хімія, органічна хімія, екологія тощо). Найбільш здібні студенти залучаються до складання задач, частина з яких увійшла до цього посібника.

Оскільки значна частина випускників факультету працює в системі шкільної освіти, то оцінюється також уміння застосовувати деякі вивчені питання чи розроблені завдання у шкільному курсі хімії.

Автори сподіваються, що посібник буде корисним передусім студентам хімічних факультетів університетів, а також усім студентам, котрі освоюють курс колоїдної хімії, аспірантам та викладачам, які проводять практичні та лабораторні заняття.

Автори висловлюють вдячність рецензентам – професорам Львівського національного університету імені Івана Франка М. М. Солтису і З. М. Яремку та професорові Національного університету "Львівська політехніка" Ю. Я. Ван-Чин-Сяну за висловлені цінні зауваження.

Будемо вдячні за пропозиції щодо покращення посібника, які просимо надсилати на електронні адреси:

starvl@ukr.net

yanchuk@ univer.lutsk.ua

РОЗДІЛ І

ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА Й АДСОРБЦІЯ

ВИТЯГ З РОБОЧОЇ ПРОГРАМИ КУРСУ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Поверхневий натяг. Одиниці вимірювання. Класифікація поверхневих явищ.

Термодинамічне визначення поверхневого натягу. Повна поверхнева енергія. Рівняння Ґіббса–Гельмгольца для поверхневого шару. Температурна залежність параметрів поверхневого шару. Методи визначення поверхневого натягу.

Когезія. Адгезія. Рівняння Дюпре. Явище змочування. Рівняння Юнга. Зв'язок роботи адгезії з крайовим кутом. Рівняння Дюпре–Юнга. Теплота та вибірковість змочування.

Вплив дисперності на внутрішній тиск тіл. Рівняння Лапласа. Капілярні явища. Зв'язок радіуса кривизни з радіусом капіляра. Рівняння Жюрена. Залежність термодинамічної реакційної здатності від дисперності. Рівняння капілярної конденсації Кельвіна.

Адсорбція та її зв'язок із параметрами системи. Фундаментальне адсорбційне рівняння Ґіббса. Застосування рівняння Ґіббса для розрахунку ізотерм адсорбції. Теорія адсорбції Ленгмюра. Рівняння Ленгмюра та його розв'язок. Рівняння Генрі. Рівняння Шишковського. Перехід від рівняння Шишковського та Ґіббса до рівняння Ленгмюра. Поверхнева активність. Поверхнево-активні та інактивні речовини (ПАР і ПІР відповідно). Рівняння стану поверхневих плівок. Класифікація ПАР та їх застосування. Колоїдні властивості розчинів ПАР. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) та її визначення.

Класифікація пор за розмірами. Теорія БЕТ (основні положення). Рівняння БЕТ, графічний розв'язок. Капілярна конденсація в мезопорах.

Правило Панета–Фаянса. Первинна адсорбція протийонів. Йонний обмін або вторинна адсорбція протийонів. Рівняння Ніколь-ського. Селективність йоніту. Ряди Гофмейстера.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Поверхневими називаються фізико-хімічні явища, зумовлені особливими, порівняно з об'ємними, властивостями поверхневих шарів рідин і твердих тіл. Найзагальніша і найважливіша властивість цих шарів – надлишкова вільна енергія. Самочинні поверхневі явища відбуваються внаслідок зменшення поверхневої енергії системи.

Поверхневі явища зручно класифікувати відповідно до фундаментального рівняння Ґіббса:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq, \qquad (1.1)$$

де G – вільна енергія Ґіббса; S – ентропія; V – об'єм; p – тиск; σ − поверхневий натяг; s – площа поверхні; μ_i – хімічний потенціал i-го компонента; n_i – кількість речовини i-го компонента; φ – електричний потенціал; q – кількість електрики.

Це рівняння виражає приріст енергії Ґіббса через алгебраїчну суму приростів інших видів енергії. Приріст поверхневої енергії в один з наведених видів енергії відповідає певним поверхневим явищам.

Фундаментальне рівняння Ґіббса вказує на п'ять можливих перетворень поверхневої енергії ($\sigma\, ds$): 1) в енергію Ґіббса; 2) в теплоту; 3) в механічну енергію; 4) в хімічну енергію; 5) в електричну енергію. Ці прирости супроводжують такі явища, як зміна реакційної здатності зі зміною дисперсності, адгезія і змочування, капілярність, адсорбція, електроповерхневі явища.

Термін "адсорбція" походить з латинської (*ad* – на і *sorbeo* – поглинаю). Адсорбцією називають зміну (переважно підвищення) концентрації речовини поблизу поверхні розділу фаз ("поглинання на поверхні"). Причиною адсорбції є нескомпенсованість міжмолекулярних сил поблизу міжфазної поверхні, тобто наявність адсорбційного силового поля. Тіло, що створює таке поле, називається адсорбентом. Речовина, молекули якої можуть поглинатися поверхнею адсорбента, називається адсорбатом. Зворотний до адсорбції процес називається десорбцією.

Поверхнева енергія Ґіббса (за сталих температури й тиску) визначається добутком поверхневого натягу σ на площу поверхні s:

$$G = \sigma \cdot s \text{ (Дж)}. \qquad (1.2)$$

Питома поверхня є відношенням площі поверхні до об'єму:

$$s_{\text{пит}} = \frac{s}{V} \left(\text{м}^{-1}\right) \qquad (1.3)$$

де V – об'єм дисперсної фази (ДФ); s – площа поверхні ДФ.

Для сферичних частинок питома поверхня дорівнюватиме:

$$s_{\text{пит}} = \frac{4\pi r^2}{4/3\,\pi r^3} = \frac{3}{r} \quad \left(\text{м}^{-1}\right), \tag{1.4}$$

де r − радіус частинки ДФ.

Рівняння Ґіббса–Гельмгольца характеризує зв'язок внутрішньої (повної) енергії поверхневого шару U_s (у розрахунку на одиницю площі) із поверхневим натягом:

$$U_s = \sigma - T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_p \left(\text{Дж}/\text{м}^2\right) \tag{1.5}$$

або $$U_s = \sigma + q_s, \tag{1.6}$$

де q_s – теплота утворення одиниці поверхні; T – температура.

Рівняння Лапласа дає зв'язок капілярного тиску з кривизною поверхні:

$$\Delta p = \sigma\,(ds / dV) \quad (\text{Па}), \tag{1.7}$$

де Δp – капілярний (надлишковий) тиск, який дорівнює різниці тисків, наприклад, усередині рідкого тіла з кривизною поверхні і без неї; ds / dV – кривизна поверхні.

Рівняння капілярної конденсації Кельвіна пов'язує кривизну поверхні й тиск пари над речовиною:

$$\ln\frac{p}{p_s} = \frac{\sigma V_m}{RT}\cdot\frac{d\,s}{dV} = \frac{2\,\sigma V_m}{r\,R\,T}, \tag{1.8}$$

де p і p_s – тиск насиченої пари над поверхнею, що має кривизну, і над плоскою (рівною) поверхнею відповідно; V_m – мольний об'єм речовини в конденсованому стані; R – універсальна газова стала, 8,314 Дж / (К·моль); T – абсолютна температура.

Рівняння Дюпре визначає роботу адгезії W_a, яка характеризує взаємодію фаз (W_a віднесена до одиниці площі поверхні):

$$W_a = \sigma_{\text{рг}} + \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тр}}, \quad (\text{Дж}/\text{м}^2) \tag{1.9}$$

де $\sigma_{\text{рг}}$, $\sigma_{\text{тг}}$, $\sigma_{\text{тр}}$ – поверхневий натяг на межі рідина – газ, тверде тіло – газ та тверде тіло – рідина відповідно.

Рівняння Дюпре–Юнга дає розрахунок роботи адгезії W_a за експериментально визначеним крайовим кутом змочування θ:

$$W_a = \sigma_{\text{рг}}\,(1 + \cos\theta). \tag{1.10}$$

Коефіцієнт гідрофільності поверхні твердого тіла β є відношенням теплоти змочування водою Q_1 до теплоти змочування неполярною рідиною Q_2:

$$\beta = Q_1 / Q_2. \qquad (1.11)$$

Рівняння Жюрена дає змогу обчислити висоту підняття (опускання) рідини в капілярі (для циліндричного капіляра):

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{r\,g\left(\rho_1 - \rho_2\right)}\,(\text{м}), \qquad (1.12)$$

де ρ_1 і ρ_2 – густина рідини і її насиченого пару відповідно; g – прискорення вільного падіння; r – радіус капіляра; θ – крайовий кут або кут змочування.

Абсолютна величина адсорбції визначається за формулою:

$$A = C_s\, V_s / s = C_s\, h \ (\text{моль/м}^2), \qquad (1.13)$$

де C_s – концентрація компонента в поверхневому шарі, що має об'єм V_s і товщину h; s – площа поверхневого шару.

Величина надлишкової адсорбції Ґіббса відрізняється від абсолютної адсорбції і визначається за формулою:

$$\Gamma = \frac{V_s\left(C_s - C_V\right)}{s}\ (\text{моль/м}^2), \qquad (1.14)$$

де C_V – концентрація компонента в об'ємі фази V. Звідки $\Gamma = A - C_V\ h$ або $\Gamma \approx A$, коли $C_s >> C_V$.

Для визначення адсорбції використовують і такі рівняння:

1. Адсорбційне рівняння Ґіббса (для розведених розчинів):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{dC}\ (\text{моль/м}^2), \qquad (1.15)$$

де C – концентрація розчину; R – універсальна газова стала; T – температура; – $d\sigma/dC$ – величина, яка слугує мірою здатності речовини змінювати поверхневий натяг на міжфазовій границі.

2. Рівняння Генрі – адсорбція із гранично розбавлених розчинів або суміші газів:

$$A = K_\Gamma \cdot C \quad \text{або} \quad A = K'_\Gamma \cdot p\ (\text{моль/м}^2 \text{ або моль/г}), \qquad (1.16)$$

де K_Γ і K'_Γ – константа Генрі; C – рівноважна концентрація адсорбату в об'ємній фазі; p – рівноважний тиск пари адсорбату.

3. Рівняння ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра:

$$A = A_{\text{м}} \frac{K C}{1 + K C} \quad \text{або} \quad A = A_{\text{м}} \frac{K p}{1 + K p} \text{ (моль/м}^2 \text{ або моль/г)}, \qquad (1.17)$$

де $A_{\text{м}}$ – максимальна кількість адсорбованої речовини; K – константа адсорбційної рівноваги, яка характеризує поверхневу активність речовини; C (або p) – рівноважна концентрація (або рівноважний тиск адсорбату).

4. Рівняння Фройндліха (адсорбція в зоні середніх концентрацій):

$$A = K C^{1/n} \text{ або } A = K p^{1/n} \text{ (моль/м}^2 \text{ або моль/г)}, \qquad (1.18)$$

де C – рівноважна концентрація адсорбату в об'ємній фазі; p – рівноважний тиск пари адсорбату; K, n − константи.

5. Рівняння БЕТ (Брунауера–Еммета–Теллера) ізотерми полімолекулярної адсорбції:

$$A = \frac{A_{\text{м}} C\, p/p_s}{(1 - p/p_s)\left[1 + (C-1)\, p/p_s\right]} \text{ (моль/м}^2 \text{ або моль/г)}, \qquad (1.19)$$

де $A_{\text{м}}$ – гранична мономолекулярна адсорбція (ємність моношару) на твердому сорбенті; p – рівноважний тиск пари адсорбату за конкретних умов; p_s – тиск насиченої пари адсорбату за певної температури; C – константа, яка характеризує енергію взаємодії сконденсованого адсорбату з поверхнею адсорбента.

Рівняння Шишковського характеризує взаємозв'язок зміни поверхневого натягу розчину $\Delta\sigma$ з концентрацією ПАР в об'ємі розчину

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = A_{\text{м}} RT \ln(1 + K C) = a \ln(1 + bC) \text{ (Дж/м}^2), \qquad (1.20)$$

де σ_0 – поверхневий натяг розчинника; σ – поверхневий натяг розчину; $A_{\text{м}}$ і K − константи рівняння Ленгмюра; a і b – емпіричні константи рівняння Шишковського, причому a мало змінюється для різних речовин, а b (чисельно дорівнює константі K з рівняння Ленгмюра) – залежить від поверхневої активності речовини; C – концентрація розчину *ПАР*.

Рівняння Нікольского дає характеристику йонообмінної сорбції:

$$K = \frac{\bar{C}_2^{1/z_2} \cdot C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2} \cdot \bar{C}_1^{1/z_1}}, \qquad (1.21)$$

де K – константа йонного обміну; $\bar{C}$ і C – концентрації йонів, що обмінюються, відповідно, у йоніті (моль/кг) і в розчині (моль/л); z_1 і z_2 – заряди йонів 1 та 2.

Диференціальну теплоту адсорбції визначають за рівнянням:

$$Q_a = \frac{RT_1T_2 \ln p_2 / p_1}{T_2 - T_1} \quad \text{(кДж/моль)}, \tag{1.22}$$

де p_1 і p_2 – рівноважні тиски газу за температур T_1 і T_2, що відповідають однаковим значенням величини адсорбції $A_1 = A_2$.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

1.1. ВИЗНАЧЕННЯ ПОВНОЇ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ РІДИН

Завдання: здійснити виміри поверхневого натягу досліджуваних рідин; визначити залежність поверхневого натягу чистих рідин від температури; провести розрахунок повної поверхневої енергії та її складників.

Поверхневий натяг можна представити і як енергію переносу молекул із об'єму тіла на поверхню, і як роботу утворення одиниці поверхні. Поверхневий натяг є частинною похідною від енергії Ґіббса за величиною міжфазної поверхні за постійних температури, тиску, кількостей речовин та кількості електрики. Якщо електричні процеси відсутні, то з (1.1):

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{p,T,n_i}. \tag{1.23}$$

Внутрішня (повна) енергія поверхневого шару U_s (в розрахунку на одиницю площі) пов'язана з поверхневим натягом рівнянням Ґіббса–Гельмгольца (див. рівняння 1.5 та 1.6)

Поверхневий натяг можна вимірювати безпосередньо лише в умовах оборотної зміни поверхні розділу фаз, тобто якщо ця поверхня достатньо рухлива (наприклад, на межах рідина–газ або рідина–рідина за не дуже високої в'язкості рідин). Для твердих тіл σ визначається з великими труднощами і, зазвичай, непрямими методами.

Методи визначення поверхневого натягу поділяють на статичні чи напівстатичні (нерухома поверхня розділу чи така, яка повільно утворюється) та динамічні (рухома поверхня розділу). Динамічні методи складні й не застосовуються для вимірювання поверхневого на-

тягу розчинів адсорбційно активних речовин (ПАР), оскільки час утворення адсорбційних шарів деколи досить значний. Найчастіше застосовують статичні чи напівстатичні методи, які дають змогу вимірювати рівноважні значення поверхневого натягу. Напівстатичними є методи капілярного підняття, відриву кільця, сталагмометричний (відрив краплини) та метод максимального тиску в краплі (бульбашці).

Метод капілярного підняття

В основі методу лежить залежність висоти підняття рідини h у вузькому капілярі від її повехневого натягу. Ця залежність підпорядковується рівнянню Жюрена (1.12):

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{(\rho - \rho_0)\, g\, r},$$

де ρ і ρ_0 − густини рідини і її насиченої пари; r – радіус капіляра; g − прискорення вільного падіння; θ – кут змочування. Оскільки для води і багатьох органічних рідин $\theta \approx 0$, тому необхідність у визначенні кута змочування відпадає ($\cos\theta = 1$). Поверхневий натяг розраховують за рівнянням:

$$\sigma = \frac{\sigma_{ст}\, h \rho}{h_{ст}\, \rho_{ст}}, \qquad (1.24)$$

де $\sigma_{ст}$, $h_{ст}$, $\rho_{ст}$ – відповідно, поверхневий натяг, висота підняття і густина стандартної рідини (вода). Для такого визначення потрібні: капіляр діаметром 0,2–0,3 мм, катетометр для вимірювання висоти підняття рідини, що забезпечує точність ±1 мкм, прилад для підсвічування меніска.

Метод максимального тиску в бульбашці

Цей метод ґрунтується на вимірюванні тиску, за якого проходить відрив бульбашки газу (повітря), що видувається в досліджувану рідину через капіляр із радіусом r.

Бульбашка повітря відривається в той момент, коли тиск повітря в капілярі (p) стане рівним сумі гідростатичного тиску стовпа рідини, рівного глибині занурення капіляра h, і капілярного тиску (Δp), що

діє на ввігнуту поверхню рідини. Отже, у момент відриву бульбашки

$$p = h\,(\rho - \rho_0)\,g + 2\,\sigma / r, \qquad (1.25)$$

де r – радіус капіляра, рівний у момент відриву бульбашки радіусу її кривизни.

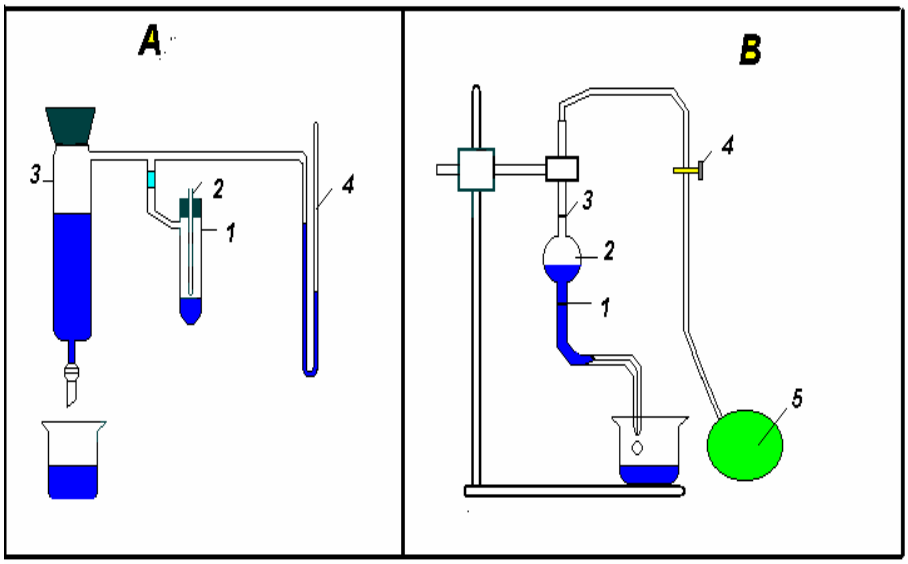


Рис. 1.1. *Прилади для визначення поверхневого натягу: А – методом максимального тиску в бульбашці; В – методом відліку краплин*

Прилад для вимірювання поверхневого натягу (рис. 1.1А, прилад Ребіндера) складається з пробірки (або колби) 1 з пробкою, у якій встановлена піпетка 2 з капілярним звуженням (діаметр капіляра 0,2–0,3 мм), водяного аспіратора 3 для створення розрідження в пробірці 1 і манометра 4, заповненого водою або толуеном.

Піпетку 2 закріплюють у пробірці 1 в такому положенні, щоб її капілярний кінець доторкався лише до поверхні досліджуваної рідини, в іншому разі потрібно вимірювати глибину занурення капіляра. Можна також капіляром відібрати надлишок рідини, якщо регулювання по висоті затруднене.

Перед початком вимірювань перевіряють герметичність установки. Для цього із закритим верхнім краном відкривають нижній кран аспіратора і з нього тонкою струминкою виливають воду доти, поки в пробірці 1 не почнуть виділятися бульбашки повітря. Потім кран аспіратора закривають. Після припинення виділення бульбашок потрібно впевнитись, що створене розрідження зберігається сталим упродовж 2–3 хв. Під час вимірювання максимального тиску, необхідного для відриву бульбашки, для отримання правильних результатів потрібно аспіратором відрегулювати незначну швидкість утворення бульбашок (час утворення однієї бульбашки повинен бути не менше

30 с). Коли $h = 0$, $p = \Delta p = 2\,\sigma / r$. Тому, визначаючи тиск з однаковим капіляром для двох різних рідин із поверхневим натягом σ (досліджувана рідина) та $\sigma_{ст}$ (стандартна рідина – дистильована вода), отримаємо: для стандартної рідини – $\sigma_{ст} = r{\cdot}\Delta p_{ст} / 2$; для досліджуваної – $\sigma_х = r{\cdot}\Delta p_х / 2$ або $\dfrac{\sigma_{ст}}{\sigma_х} = \dfrac{\Delta p_{ст}}{\Delta p_х} = \dfrac{h_{ст}}{h_х}$, звідки

$$\sigma_х = \sigma_{ст}\frac{h_х}{h_{ст}}, \qquad (1.26)$$

де $h_{ст}$ і $h_х$ – різниці висот рідини в колінах манометра у випадку стандартної та досліджуваної рідин.

Метод відліку крапель (сталагмометричний метод)

Метод експериментально ґрунтується на *повільному* (1–3 краплини за 1 хв) відриві краплини від вертикального капіляра. У його основі лежить припущення, що відрив краплини проходить у той момент, коли її вага P_1 (рівна силі земного тяжіння) стає рівна силам поверхневого натягу P_2, що діють вертикально по колу капілярної трубки, тобто в момент відриву

$$P_1 = V\rho g / n = P_2 = 2\pi r\sigma, \qquad (1.27)$$

де r – радіус трубки; V – об’єм рідини в сталагмометрі; g – прискорення вільного падіння (9,81 м/с^2); ρ – густина рідини; σ – поверхневий натяг рідини; n – число краплин рідини.

Для води $V\rho_{ст}\,g / n_{ст} = 2\pi r\sigma_{ст}$, аналогічно для досліджуваної рідини $V\rho_х\,g / n_х = 2\pi r\sigma_х$. Звідки

$$\sigma_х = \sigma_{ст}\frac{n_{ст}\rho_х}{n_х\rho_{ст}}, \qquad (1.28)$$

або коли $\rho_х = \rho_{ст}$ $\quad \sigma_х \cong \sigma_{ст}\dfrac{n_{ст}}{n_х}$. (1.29)

Прилад для вимірювання поверхневого натягу сталагмометричним методом представлено на рис. 1.1В. Сталагмометр являє собою скляну трубку з розширенням 2 у середній частині, що закінчується товстостінним капіляром. Позначки 1 і 3 зазначають об’єм рідини, що витікає. До верхнього кінця трубки приєднують гумовий шланг із

грушею 5 і затискачем 4. Сталагмометр закріпляють на штативі так, щоб нижня частина капіляра розміщувалась чітко вертикально.

Досліджувану рідину заливають у стакан, який піднімають так, щоб кінець капіляра занурився в рідину. За допомогою груші набирають рідину вище мітки 3, уникаючи утворення бульбашок повітря. Закривають затискач. Стакан опускають на стіл, відкривають обережно затискач 4, і рідина починає капати з капіляра. Коли рівень рідини збіжиться з верхньою позначкою 3, розпочинають відлік краплин. При збіганні рівня рідини з нижньою позначкою 1 відлік краплин припиняють.

Обладнання та реактиви: прилад для визначення поверхневого натягу (прилад Ребіндера), піпетки (1 мл, 10 мл), хромова суміш ($K_2Cr_2O_7$ + конц. H_2SO_4), термостат, термометр, стакан (50–100 мл), 1–2 пробірки, штатив для пробірок, досліджувана (ацетон, етанол, пропанол, бутанол, оцтова кислота та ін.) і стандартна (дистильована вода) рідини.

Виконання роботи

1. Застосовують метод максимального тиску в бульбашці. За допомогою мірної піпетки в пробірку 1 (рис. 1.1А) заливають до 1 мл води (стандартна рідина) чи досліджуваної рідини і закривають пробкою, в яку вставлена піпетка 2 з капілярним звуженням. Для забезпечення герметичності пробку потрібно злегка змочити дистильованою водою. Потім піпетку повільним обертанням у пробці переміщують так, щоб її капіляр торкався поверхні рідини; занурення недопустиме. Після цього пробірку 1 приєднують до системи і перевіряють герметичність установки. Відкривають нижній кран аспіратора 3 і з нього краплинами випускають воду. Розрідження, яке виникає в системі, викликає утворення бульбашки повітря і її відрив. Швидкість витікання води повинна бути такою, щоб час утворення бульбашки був не менше 30 с. У момент відриву бульбашки висота h в одному з колін манометра 4 досягає максимального значення і потім зменшується. Вимірюють максимальне значення різниці висот у колінах манометра. Аналогічно проводять вимірювання з досліджуваною рідиною.

2. Вимірюють поверхневий натяг води та досліджуваної рідини за різних значень температури в інтервалі 20–60 °С (досліджувану рідину, конкретні температури вказує викладач). Перед вимірюванням проводять термостатування рідин для кожного конкретного значення температури.

3. Після завершення роботи для видалення забруднень у трубку з капілярним звуженням та пробірку кілька раз заливають хромову суміш, а потім ретельно промивають дистильованою водою.

Обробка експериментальних результатів

1. За результатами вимірювань розраховують поверхневий натяг рідини за формулою (1.26), будують графік залежності $\sigma = f(T)$ і за тангенсом кута нахилу отриманої прямої знаходять значення температурного коефіцієнта $d\sigma / dT$. Якщо ж графік не є прямою лінією, то температурний коефіцієнт поверхневого натягу визначають для кожної температури методом побудови дотичних.

2. Для кожної температури за рівняннями (1.4) і (1.5) розраховують, відповідно, U_s і q_s. Роблять висновок про вплив температури на термодинамічні параметри поверхневого шару рідини. Пояснюють отримані результати.

3. Результати експерименту та розрахунків записують у табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Експериментальні й розрахункові результати для визначення повної поверхневої енергії рідини (……..назва рідини)

t, °C	T, К	Δp (h), мм	$\sigma_{рг}$, Дж/м^2	$d\sigma / dT$, Дж/(К·м^2)	q_s, Дж/м^2	U_s, Дж/м^2
20	293					
25	298					
30	303					
35	308					
40	313					
45	318					
50	323					
55	328					
60	333					

Приклад: за результатами експерименту отримали такі значення поверхневого натягу бензену на межі рідина–повітря:

$\sigma_{рг}$, мДж/м^2	23,81	21,21	17,31
T, К	293	313	343

Визначте повну поверхневу енергію та питому теплоту утворення поверхні.

Розв’язання:

За експериментальними результатами будують графік залежності $\sigma = f(T)$ і за тангенсом кута нахилу отриманої прямої знаходять зна-

чення температурного коефіцієнта $d\sigma / dT$, який згідно з представленими на графіку даними рівний 0,13 мДж/(м^2·К). Подальші обчислення: для кожної температури за рівняннями (1.5) і (1.6) розраховують, відповідно, U_s і q_s.

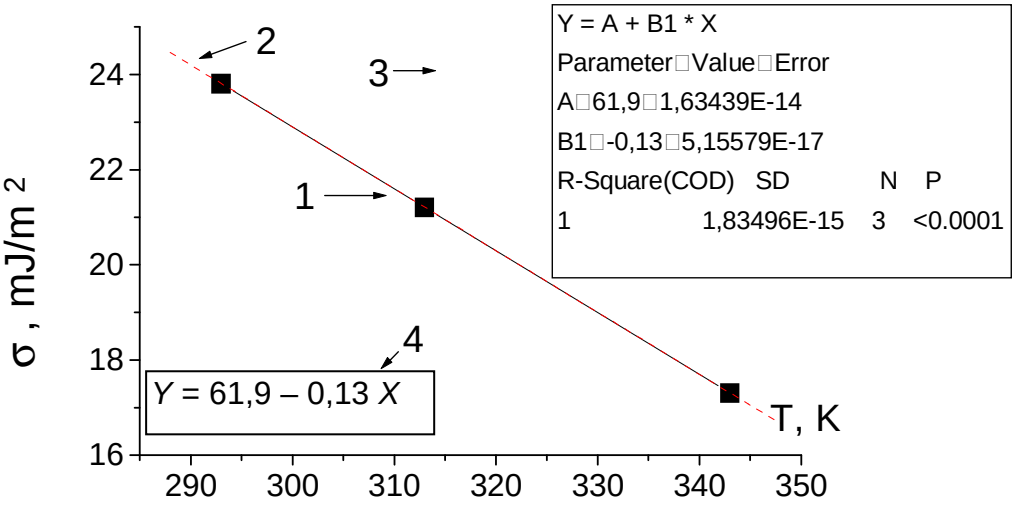


Рис. 1.2. *Графік залежності σ = f (T) та його математична обробка в ORIGIN: 1 – графічна залежність згідно з експериментальними результатами; 2 – лінійне наближення вихідної функції; 3 – параметри лінійного наближення; 4 – аналітичний вираз лінійного наближення*

1.2. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ЗМОЧУВАННЯ ТА АДГЕЗІЮ

Завдання: вивчити вплив адсорбції ПАР на змочування твердих поверхонь методом вимірювання крайових кутів, розрахувати роботу адгезії під час змочування та коефіцієнт розтікання.

Якщо на тверду поверхню 3 (рис. 1.3) нанесена крапля води 1 і дві поверхні граничать із газом 2, то крапля утворює з твердою поверхнею крайовий кут змочування θ. Косинус крайового кута змочування пов'язаний із поверхневими натягами на межі різних фаз співвідношенням, яке називається рівнянням Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тр}}}{\sigma_{\text{рг}}}, \qquad (1.30)$$

де індекси при σ вказують межі поділу фаз.

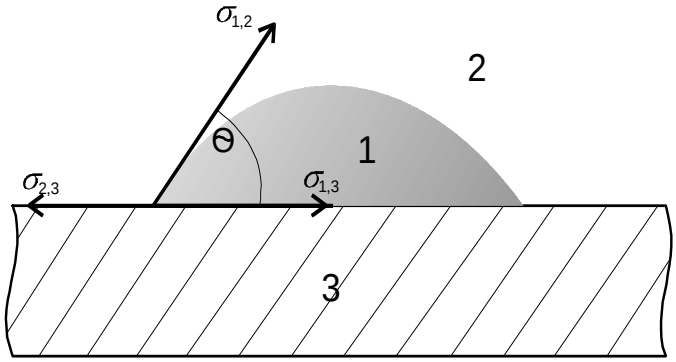


Рис. 1.3. *Змочування на межі трьох фаз: 1 – вода; 2 – газ; 3 – тверда поверхня*

Залежно від значень рівноважного крайового кута розрізняють три випадки змочування:

1) незмочування – крайовий кут тупий: $180^\circ > \theta > 0°$. Приклад: вода на парафіні;

2) обмежене змочування – крайовий кут гострий: $90° > \theta > 0°$. Приклад: вода на металі, покритому оксидною плівкою;

3) повне змочування ($\theta = 0°$). Рівноважний крайовий кут не встановлюється, крапля розтікається в тонку плівку. Приклад: ртуть на поверхні свинцю, очищеній від оксидної плівки.

Повне незмочування ($\theta = 180°$) практично не спостерігається, оскільки між рідиною і твердим тілом завжди діють сили притягання.

Нанісши краплину рідини на поверхню твердого тіла, можемо спостерігати в часі збільшення чи зменшення площі контакту краплини з поверхнею. Ця площа, обмежена лінією дотику трьох фаз (т + р + г), називається периметром змочування. Якщо площа контакту, а отже, й периметр змочування, збільшуються, то говорять про розтікання рідини на поверхні.

Явище змочування зумовлене міжмолекулярною взаємодією контактуючих речовин і визначається співвідношеннями сил адгезії та когезії.

Кількісно адгезія оцінюється роботою адгезії W_a, яка відповідає роботі, що витрачена на розрив міжфазного сполучення (міжфазної взаємодії) і припадає на одиницю площі поверхні. Її можна розраховувати за рівнянням Дюпре−Юнга (1.10)

$$W_a = \sigma_{\text{рг}} (1 + \cos \theta).$$

Поведінку рідини на поверхні твердого тіла можна прогнозувати, якщо визначити знак коефіцієнта розтікання:

$$f = W_a - W_c = \sigma_{\text{рг}} (1 + \cos \theta) - 2 \sigma_{\text{рг}}, \qquad (1.31)$$

де $W_c = 2 \sigma_{\text{рг}}$ – робота когезії (робота проти сил зчеплення молекул у фазі).

Умовою розтікання є $f > 0$.

Поверхні, для яких кут змочування змінюється в діапазоні $90° < \theta < 180°$, називають *ліофобними,* а коли $0° < \theta < 90°$ – *ліофільними;* якщо наносять рідину – воду, то, відповідно, – гідрофобними та гідрофільними. До матеріалів із гідрофільною поверхнею належать, зокрема, кварц, скло, оксиди металів; із гідрофобною – метали, у яких поверхня не окиснена, більшість полімерів, а також усі органічні сполуки з низькою діелектричною проникністю. Якщо $\theta = 0°$, коефіцієнт розтікання $f = 0$, а робота адгезії рівна роботі когезії $W_a = W_c$ – проходить повне змочування поверхні.

Якщо відсутня хімічна взаємодія, то на гідрофільній поверхні молекули ПАР утворюють адсорбційний шар із вертикально зорієнтованих молекул, обернених вуглеводневими (неполярними) ланцюгами назовні, а полярними групами – до поверхні. У цьому випадку гідрофільна поверхня стає більш гідрофобною (гідрофобізація поверхні). Якщо поверхня гідрофобна, то орієнтація молекул ПАР буде зворотна, а поверхня стане більш гідрофільною (гідрофілізація поверхні). Наприклад, під час змочування алюмінієвих платівок розчином сапоніну проходить їх гідрофілізація. Гідрофілізуюча роль сапоніну пояснюється здатністю утворювати в результаті у процесі сорбції на поверхні гелеподібні сітчасті структури. Утворення таких структур затруднює повну орієнтацію всіх чисельних полярних груп сапоніну до полярної поверхні алюмінію (вкритої оксидною плівкою), внаслідок чого поверхня виявляється достатньо гідрофілізованою за рахунок залишкових неорієнтованих до поверхні алюмінію гідроксильних груп. У процесі адсорбції на неполярній (гідрофобній) поверхні молекули сапоніну адсорбуються своїми вуглеводневими частинами.

Опис приладу для вимірювання кутів змочування (крайових кутів)

Кути змочування визначають методом проектування краплі на екран за допомогою спеціального приладу (рис. 1.4), який складається з таких основних частин: основи 1, ліхтаря 2, об’єктотримача 3, конденсора 4, вимірювального екрана 5.

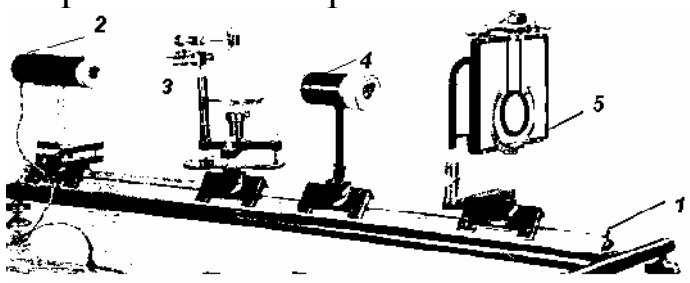


Рис. 1.4. *Загальний вид приладу для вимірювання кутів змочування*

Встановлення приладу

Збирають прилад так, як це показано на рис. 1.4. Підйомними гвинтами горизонтально встановлюють основу приладу. Вузол об'єктотримача наближають максимально до ліхтаря, за ним закріпляється конденсор, переміщенням по шині ближче до об'єктотримача.

У другому кінці (протилежному до ліхтаря) встановлюють екран вимірювання. За допомогою переміщення діафрагми ліхтаря вздовж оптичної осі отримують паралельний пучок променів. Малий столик об'єктотримача встановлюють горизонтально і на його поверхні розміщують шліф із нанесеною на ньому краплиною так, щоб краплина повністю освітлювалась. Цього досягають переміщенням столика у вертикальному напрямку.

Конденсор переміщують уздовж оптичної осі до отримання чіткого зображення на матовому склі екрана вимірювання. Вимірюючи змочування рідиною твердих поверхонь, відлік проводять за верхньою шкалою транспортира; під час вимірювання повітряну бульбашку в рідині – за нижньою шкалою, додаючи чи віднімаючи кут похибки α_0.

Послідовність вимірювань

Скляна паличка, на яку встановлюються платівки, закріплюється в тримачі за допомогою бічного гвинта. Вмикається лампа ліхтаря, об'єктив приладу присувається щільно до круглого столика тримача й обертанням кільця оправи об'єктива отримують різке зображення контурів ложечки на екрані (матовому склі). Підготовлену алюмінієву платівку ставлять на скляну ложечку і за допомогою налагоджувальних гвинтів – круглого і тримача, що змінює кут нахилу ложечки, знаходять таке положення платівки, щоб її зображення на екрані мало вигляд різко окресленої горизонтальної лінії, розміщеної приблизно в середині екрана. Потім за допомогою піпетки обережно наносять краплину води на поверхню платівки, біля самого її краю, повернутого до екрана. Остаточно регулюють об'єктив для отримання найбільш різкого зображення контурів краплини і платівки. Вивільнивши верхні (аретирні) гвинти тримача транспортира на екрані (*обережно, щоб не пошкодити матове скло!)*, переміщують транспортир від руки так, щоб центр його (точка перетину перпендикулярних ліній) збігався з вершиною крайового кута на зображенні краплини. Остаточна установка проводиться за допомогою гвинтів – з лівого боку екрана (переміщення транспортира в горизонтальному напрямку) і нижнього, на стойці екрана (переміщення всього екрана у вертикальному напрямку).

Горизонтальна лінія транспортира (рис. 1.5) суміщається із зображенням поверхні платівки і по його конусу проводиться перший відлік α_0 ($\angle$AOB − кут похибки, додають або віднімають). Відліки проводять тричі й визначають середнє значення. Потім транспортир повертають у таке положення, щоб його вертикальна лінія стала дотичною до зображення поверхні краплини і по конусу транспортира проводять другий відлік α ($\angle AOC$; вимірювання знову проводять тричі). Оскільки $\angle AOC - \angle AOB + \angle COD(\theta) = 90°$, то значення $\alpha \pm \alpha_0 + 90 = \theta$ (1.30) дає величину крайового кута θ ($\angle$COD). Так само визначають кут змочування на другому боці зображення краплини і з двох значень, які повинні бути близькими, береться середнє. Відліки за шкалою транспортира достатньо брати з точністю до 1°. Після вимірювання лампа відразу ж вимикається, аби уникнути її перегрівання.

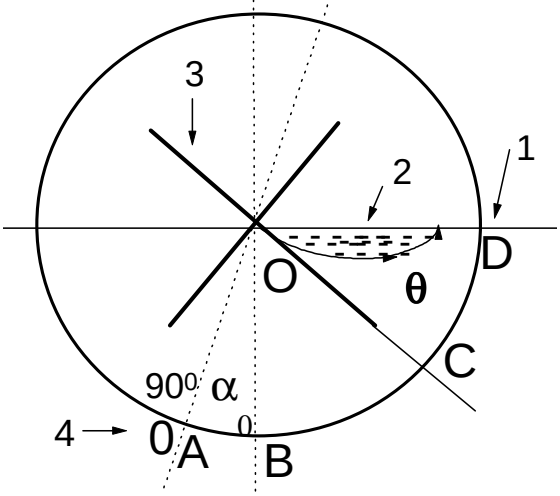


Рис. 1.5. *Вимірювання кута змочування (1 – поверхня шліфа; 2 – збільшене зображення краплини; 3 – перехрестя ліній транспортира; 4 – нуль-штрих транспортира)*

Під час вимірювань крайового кута особливо велике значення має чистота платівок і посуду, оскільки випадкові забруднення сильно змінюють його величину. Тому в усіх дослідах платівки потрібно брати тільки пінцетом за їхнє ребро чи кут. Піпетки під час заміни розчину необхідно кожен раз ретельно промивати.

Якщо досліджують змочування поверхні водою, вимірювання крайових кутів можна починати відразу через кілька хвилин після нанесення краплини води. Під час дослідження змочування розчинами ПАР, краплину рідини на платівці потрібно витримати попередньо 15–20 хв (це пов’язано з досить повільним формуванням адсорбційних шарів ПАР на міжфазних поверхнях). Для отримання відтворюваних результатів краплини рідини повинні мати приблизно однакові розміри і діаметр їхньої основи не повинен перевищувати 2–3 мм.

Для дослідження використовують дистильовану воду і розчини ПАР кількох концентрацій. Речовину (ПАР) та необхідні концентрації її розчинів визначає викладач. Значення поверхневого натягу води наведені в табл. 1.2, а значення інших розчинів ПАР визначають експериментально.

Таблиця 1.2

Густина, поверхневий натяг та динамічна в'язкість води за різних температур

t, °C	ρ, кг/м^3	σ, мН/м	$\eta\cdot10^3$, Па·с	t, °C	ρ, кг/м^3	σ, мН/м	$\eta\cdot10^3$, Па·с
0	999,84	75,62	1,7921	21	997,99	72,60	0,9810
5	999,96	74,90	1,5188	22	997,77	72,44	0,9579
10	999,70	74,20	1,3077	23	997,53	72,28	0,9358
15	999,10	73,48	1,1404	24	997,29	72,12	0,9142
16	998,94	73,34	1,1111	25	997,04	71,96	0,8937
17	998,77	73,19	1,0828	30	995,64	71,15	0,8007
18	998,59	73,05	1,0559	35	994,03	70,35	0,7225
19	998,40	72,89	1,0299	40	992,21	69,55	0,6560
20	998,20	72,75	1,0050	50	988,04	67,90	0,5494

1.2.1. *Вивчення впливу природи твердої поверхні та рідини на змочування й адгезію*

Обладнання та реактиви: прилад для визначення кутів змочування, прилад для вимірювання поверхневого натягу рідини (сталагмометр чи прилад Ребіндера), вата, алюмінієві та фторопластові (чи з іншого полімера) платівки, піпетка, пінцет, електроплитка, 5−6 стаканів чи колб, мірна піпетка (1–5 мл), мірний циліндр або мірні пробірки (10 мл), бензен, дистильована вода, досліджувана рідина (натрій олеат, 1%-ний розчин мила, прального порошку чи пропілового спирту та ін.), парафін.

Виконання роботи

1. Готують прилад для вимірювання крайових кутів згідно з наведеним описом.

2. Алюмінієві платівки ретельно обезжирюють бензеном (протирання ватою, змоченою бензеном, під тягою!).

3. Використовують для дослідження дистильовану воду, розчини ПАР кількох концентрацій (зазвичай 5–6 водних розчинів). Речовину (ПАР) та необхідні концентрації її розчинів визначає викладач.

4. Визначають кути змочування θ на межі розділу платівка (полімер; метал-Al; металічна, вкрита шаром парафіну) – розчин ПАР – повітря; платівка (полімер; метал-Al; металічна, вкрита шаром парафіну) – вода – повітря.

5. Значення поверхневого натягу води беруть із довідника, а значення поверхневого натягу виготовлених розчинів ПАР визначають експериментально методом максимального тиску в бульбашці або сталагмометричним методом (методику визначення $\sigma_{рг}$ див. у роботі 1.1).

Обробка результатів експерименту

1. Проводять розрахунки поверхневого натягу (1.26; 1.29), величини роботи адгезії (1.10) та коефіцієнта розтікання (1.31) у кожному випадку.

2. Пояснюють результати експерименту (залежність величини кута змочування, роботи адгезії та коефіцієнта розтікання від природи речовини, концентрації ПАР).

3. Результати вимірювань та розрахунків записують у табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Експериментальні та розрахункові результати дослідження деяких параметрів змочування

Досліджувана система тверде тіло – рідина – повітря		Вимірювання кута змочування							cos θ	W_c, Дж/м^2	W_a, Дж/м^2	f, Дж/м^2
		зліва			справа			$\theta_{сер.}$				
тверде тіло	рідина	α_0	α	θ	α_0	α	θ					

1.2.2. *Дослідження впливу адсорбції ПАР на змочування твердих поверхонь – гідрофілізація та гідрофобізація поверхні металічних (алюмінієвих) платівок*

Обладнання та реактиви: прилад для визначення кутів змочування, прилад для вимірювання поверхневого натягу рідини (сталагмометр чи прилад Ребіндера), алюмінієві платівки, піпетка, 5–6 ста-

канів чи колб, пінцет, ватка, бензен, розчин стеаринової кислоти в бензені (0,01; 0,1; 0,5; 1 %), дистильована вода, водні розчини ПАР, водні розчини сапоніну (0,01; 0,1; 0,5; 1 %).

Виконання роботи

1. Готують прилад для вимірювання крайових кутів згідно з наведеним описом.

2. Алюмінієві платівки ретельно обезжирюють бензеном (протирання ватою, змоченою бензеном *під тягою!*). Для роботи відбирають кілька платівок, які дають крайові кути, що відрізняються не більше чим на 4−5°.

3. Проводять гідрофілізацію поверхні платівок. Для цього готують кілька водних розчинів сапоніну таких концентрацій: 0,01; 0,1; 0,5; 1 %. Алюмінієві платівки занурюють на 10–15 хв у розчини сапоніну і тим самим гідрофілізують поверхню металу.

4. Проводять гідрофобізацію поверхні платівок шляхом їх занурення в розчини стеаринової кислоти в бензені аналогічних концентрацій: 0,01; 0,1; 0,5; 1 %. Алюмінієві платівки занурюють на 10–15 хв у приготовлені розчини. У попередньому та цьому випадку зазначений час потрібен для встановлення стану адсорбційної рівноваги.

5. Виймають платівки пінцетом (обережно, щоб не пошкодити поверхню, тримати за край платівки!) спочатку з розчину сапоніну і ставлять для просушування в похилому положенні на скляну паличку, під якою є фільтрувальний папір. Після цього виймають платівки з розчину стеаринової кислоти і так само просушують (бензен випаровується швидко, не забуваємо працювати *під тягою!).*

6. Сухі платівки почергово досліджуємо на установці вимірювання кутів змочування, – наносячи в кожному випадку краплину води (діаметр краплі не повинен перевищувати 2–3 мм).

Обробка результатів експерименту

1. За отриманими результатами будують графік залежності $\cos\theta = f\,(C_{ПАР})$. Обидві ізотерми змочування повинні починатися з однієї точки, що відповідає θ для чистої платівки, тобто коли концентрація гідрофілізуючого чи гідрофобізуючого розчину рівна нулю.

2. Проводять розрахунки роботи адгезії (1.10) та коефіцієнта розтікання (1.31) в кожному випадку і роблять необхідні висновки.

3. Результати вимірювань та розрахунків записують в табл. 1.4.

Таблиця 1.4

Експериментальні та розрахункові результати дослідження впливу адсорбції ПАР на гідрофілізацію та гідрофобізацію поверхні

Досліджувана система тверде тіло – рідина – повітря		Вимірювання кута змочування							cos θ	W_c, Дж/м^2	W_a, Дж/м^2	f, Дж/м^2
		зліва			справа							
тверде тіло	рідина	α_0	α	θ	α_0	α	θ	$\theta_{\text{сер.}}$				

1.2.3. *Гідрофілізація парафінових платівок*

Обладнання та реактиви: прилад для визначення кутів змочування, алюмінієві платівки, піпетка, пінцет, дистильована вода, водні розчини ПАР, водні розчини сапоніну (0,01; 0,1; 0,5; 1 %), парафін, вата, бензин.

Виконання роботи

1. Готують прилад для вимірювання крайових кутів згідно з наведеним описом.

2. Алюмінієві платівки ретельно обезжирюють (протирання ватою, змоченою бензином, під тягою!). Для роботи відбирають кілька платівок, які дають крайові кути, що відрізняються не більше ніж на 4–5°.

3. Проводять гідрофілізацію поверхні парафіну. Для цього алюмінієву платівку в пінцеті на кілька секунд опускають у розплавлений парафін (обережно, щоб не отримати опіки) і відразу виймають.

4. На платівку з парафіновим шаром наносять краплину води і вимірюють кут змочування. Потім воду замінюють розчинами сапоніну зазначених концентрацій. Для кожної концентрації вимірюють крайовий кут. Перед початком вимірювання необхідно витримати платівку 10–15 хв із краплиною сапоніну для встановлення адсорбційної рівноваги.

Обробка результатів експерименту

1. За одержаними результатами будують ізотерму змочування – графік залежності cos $\theta = f(C_{\text{ПАР}})$. Визначають, за якої концентрації

поверхнево-активної речовини (сапоніну) парафін гідрофілізується, тобто стає “мокрим”, і таким чином знаходять точку інверсії.

2. Результати вимірювань та розрахунків записують у табл. 1.5.

Таблиця 1.5

Експериментальні та розрахункові результати дослідження впливу адсорбції ПАР на гідрофілізацію парафінових платівок

Досліджувана система тверде тіло − рідина − повітря		**Вимірювання кута змочування**						
		зліва			**справа**			$\theta_{\text{сер.}}$
тверде тіло	**рідина**	α_0	α	θ	α_0	α	θ	

1.3. ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА МЕЖІ РОЗДІЛУ РОЗЧИН–ГАЗ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ АДСОРБЦІЙНОГО ШАРУ

Завдання: провести вимірювання поверхневого натягу 6–8 розчинів ПАР, побудувати ізотерми поверхневого натягу та адсорбції, визначити константи рівняння Ленгмюра, Шишковського та деякі параметри адсорбційного шару; побудувати ізотерму стану мономолекулярного шару.

Розчинення ПАР у воді призводить до їх накопичення у поверхневому шарі (позитивна адсорбція). Надлишок ПАР у поверхневому шарі, віднесений до одиниці поверхні, називають питомою адсорбцією Γ. Найбільш поширені одиниці вимірювання – моль/см^2 або кмоль/м^2. Під граничною (максимальною) адсорбцією Γ_∞ або Γ_M розуміють найбільше значення питомої адсорбції, яке досягається під час утворення насиченого адсорбційного шару (“частокіл Ленгмюра”).

Простих та загальнодоступних методів прямого визначення надлишку розчиненої речовини в адсорбційному шарі поки немає. Проте адсорбція в розчинах завжди супроводжується зміною поверхневого натягу, який зручно експериментально визначати. Питому адсорбцію досліджуваної ПАР розраховують за рівнянням Ґіббса (1.15):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC},$$

де C – рівноважна концентрація розчину ПАР, моль/л; R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К) = $8{,}314 \cdot 10^7$ ерг/(моль·К); T − абсолютна температура, К; $-d\sigma/dC$ – величина, яка характеризує здатність речовини в процесі адсорбції на границі розділу фаз зменшувати поверхневий натяг. Цю похідну називають поверхневою активністю. Російський вчений П. Ребіндер поверхневою активністю назвав концентраційний коефіцієнт поверхневого натягу безмежно розбавленого розчину:

$$g = \lim_{C \to 0} \left(-d\sigma / dC \right) \qquad (1.32)$$

Вона має розмірність Дж·м·моль$^{-1}$ або Н·м^2 ·моль$^{-1}$.

Визначивши експериментально залежність поверхневого натягу від концентрації і користуючись рівнянням Ґіббса та значенням похідної $d\sigma / dC$, можна знайти значення адсорбції за різних концентрацій і визначити деякі параметри адсорбційного шару: максимальне значення адсорбції $\Gamma_м$, площу, яку займає молекула ПАР у насиченому шарі, s_0, товщину адсорбційного шару δ.

Побудова ізотерми адсорбції графічним методом та визначення параметрів адсорбційного шару за допомогою рівнянь Ґіббса та Ленгмюра

Значення $-d\sigma / dC$ у рівнянні Ґіббса (1.15) визначають за допомогою ізотерми поверхневого натягу графічним чи аналітичним методом.

У першому випадку (графічний метод) можливі такі два способи:

1-й спосіб. При наближених розрахунках значення $d\sigma / dC$ замінюють величиною $\Delta\sigma/\Delta C$. Тоді

$$\Gamma = -\frac{C_{сер}}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = -\frac{C_{сер}}{RT} \cdot \frac{(\sigma_{2-}\sigma_1)}{(C_2 - C_1)}. \qquad (1.33)$$

Знаходять значення $\Delta\sigma/\Delta C$ для розчинів 6–8 різних концентрацій. Для цього на початковій ділянці ізотерми поверхневого натягу, яка є

найбільш крутою, через рівні інтервали концентрацій беруть значення C_1, C_2, C_3 … і знаходять відповідні значення σ_1, σ_2, σ_3 … Розраховують: різниці $\Delta\sigma_1 = \sigma_2 - \sigma_1$; $\Delta C_1 = C_2 - C_1$; $C_{сер}$ = ½ (C_1 + C_2) і т. д.; підставляють їх у рівняння (1.33) і знаходять питому адсорбцію Γ.

Приклад. Для розчинів масляної кислоти за C_1 = 0,0103 моль/л, значення σ_1 = 65,45 ерг/см^2, а за C_2 = 0,0206 моль/л, відповідно, σ_2 = 59,78 ерг/см^2. Температура вимірювання становила 290 К.

Спочатку визначаємо зміну поверхневого натягу: Δσ = 59,78 – 65,45 = = –5,67 ерг/см^2, а потім зміну концентрації ΔC = 0,0206 – 0,0103 = = 0,0103 моль/л або 1,03·10^{-5} моль/см^3. Далі обчислюється Δσ /ΔC і підставляється у рівняння (1.33).

$$\Delta\sigma/\Delta C = \frac{-5,67}{0,0000103} = -5,50\cdot10^5\ \left(\text{ерг}\cdot\text{см}\cdot\text{моль}^{-1}\right)$$

$$\Gamma = -\frac{0,0154\cdot10^{-3}\cdot\left(-550\cdot10^3\right)}{8,314\cdot10^7\cdot290} = 0,35\cdot10^{-9}\left(\text{моль/см}^2\right)$$

Обчисливши значення Γ для всіх взятих ділянок кривої, будують ізотерму адсорбції в координатах Γ – $C_{ПАР}$; після цього наступний графік $C_{ПАР}/\Gamma = f(C_{ПАР})$, за яким визначають параметри адсорбційного шару.

2-й спосіб. Метод дотичних полягає в тому, що: до кривої $\sigma = f(C_{ПАР})$ у 6–7 точках (не обов'язково експериментальних) будують дотичні (рис. 1.6).

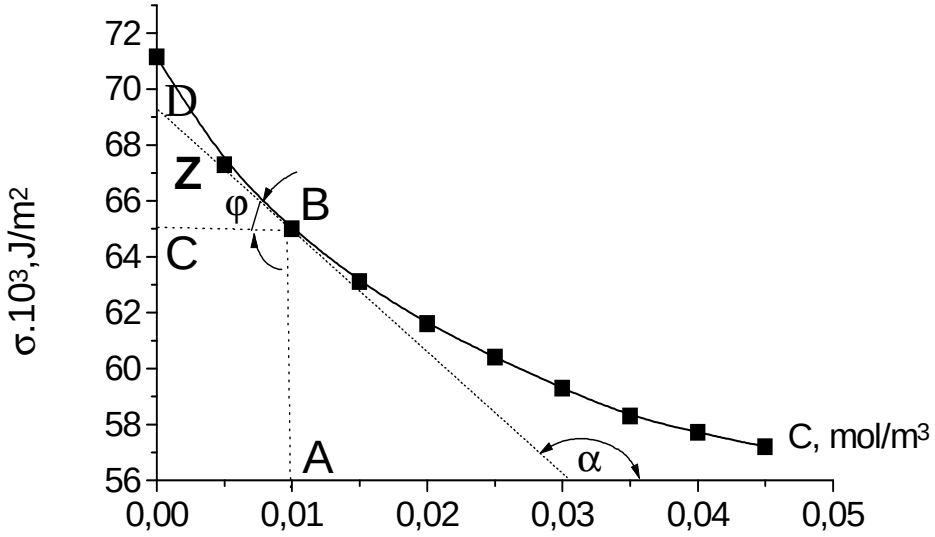


Рис. 1.6. *Ізотерма поверхневого натягу 1,4-бутандіолу на межі поділу фаз рідина (водний розчин) – повітря*

Для їх побудови можна використати такий простий метод: поблизу можливої точки дотику будують на графіку дві паралельні хорди і через їх середини проводять пряму до перетину з кривою $\sigma = f(C_{ПАР})$.

Через отриману таким чином точку паралельно хордам проводять дотичну до перетину з віссю ординат. Можливий прийом "дзеркальної" побудови дотичної. З кожної точки, через яку проведена дотична, проводять також горизонтальні лінії до перетину з віссю ординат. Тангенс кута нахилу tgα дотичної до осі абсцис рівний першій похідній у цій точці, тобто з рис. 1.6:

$d\sigma/dC = \mathrm{tg}\alpha$, а оскільки tg α = – tg φ; tg $\varphi = Z / C_B$; звідси

$$Z = -C_{\mathrm{B}}\,\mathrm{tg}\alpha = -C_{\mathrm{B}}\,d\sigma/dC, \qquad (1.34)$$

де Z – відрізок, що відтинається на осі ординат (CD) горизонтальною прямою (BC), проведеною через задану точку дотику, наприклад B, і дотичною до кривої $\sigma = f(C_{ПАР})$ у цій точці. Величину Z вимірюють в одиницях поверхневого натягу; C_{B} – концентрація ПАР, що відповідає точці B. Підставивши значення Z у рівняння Ґіббса, отримуємо ґіббсівську адсорбцію

$$\Gamma = Z / (R\,T), \qquad (1.35)$$

яку далі використовують у лінійній формі рівняння Ленгмюра для знаходження констант рівняння Ленгмюра:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K\,\Gamma_\infty} + \frac{C}{\Gamma_\infty} \text{ або } \frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K\,\Gamma_{\mathrm{м}}} + \frac{C}{\Gamma_{\mathrm{м}}}. \qquad (1.36)$$

Очевидно, що ctg $\alpha = \Gamma_\infty$ (кутовий коефіцієнт цієї прямої tg $\alpha = \Gamma^{-1}{}_\infty$), де α – кут нахилу прямої $C_{ПАР} / \Gamma = f(C_{ПАР})$ до осі абсцис, а $1/(K\,\Gamma_\infty)$ – відрізок, що відтинається прямою на осі ординат. Знаючи Γ_∞, знаходять константу адсорбційної рівноваги K. Зазначені параметри можна визначати графічно (відношення відповідних катетів) або за допомогою лінійного наближення в ORIGIN (рис. 1.9 – пунктирна лінія; маленьке вікно – результати наближення до лінійної функції).

За результатами залежності $\sigma = f(C_{ПАР})$ здійснюємо диференціювання з використанням пакета програм ORIGIN. Як результат отримуємо графік, зображений на рис. 1.7 (чисельні результати, наведені в табл. 1.6, позначено зірочкою).

Таблиця 1.6

Результати розрахунків із використанням графічного та числового (*) диференціювання

$C \cdot 10^2$, моль/м^3	σ, мДж/м^2	$-d\sigma / dC$, Дж·м/моль	$-d\sigma / dC$(*), Дж·м/моль	Z, Дж/м^2	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м^2	$(C / \Gamma) \cdot 10^{-4}$, м$^{-1}$
0	71,15	–	0,77	–	–	–
0,5	67,3	0,496	0,615	0,248	0,985	0,50761
1	65,0	0,420	0,42	0,420	1,667	0,59988
1,5	63,1	0,322	0,34	0,483	1,997	0,75113
2	61,6	0,282	0,27	0,564	2,239	0,89326
2,5	60,4	0,238	0,23	0,595	2,362	1,05843
3	59,3	0,198	0,21	0,594	2,358	1,27226
3,5	58,3	0,160	0,16	0,560	2,223	1,57445
4	57,7	0,113	0,11	0,452	1,794	2,22965
4,5	57,2	0,061	0,10	0,2745	1,090	4,12844

Визначивши для ряду точок на ізотермі поверхневого натягу відрізки Z, можна за отриманим рівнянням побудувати ізотерму адсорбції в координатах $\Gamma - C_{\text{ПАР}}$ (рис. 1.8).

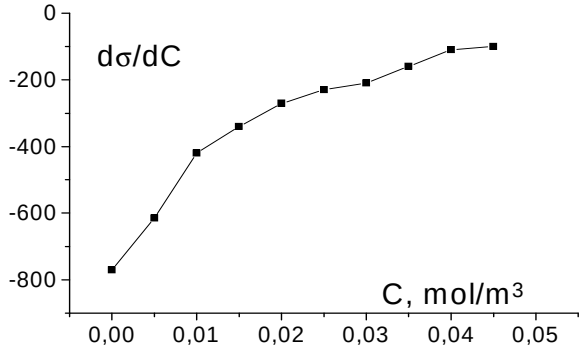


Рис. 1.7. *Результат диференціювання вихідної кривої $\sigma = f(C_{ПАР})$ в ORIGIN*

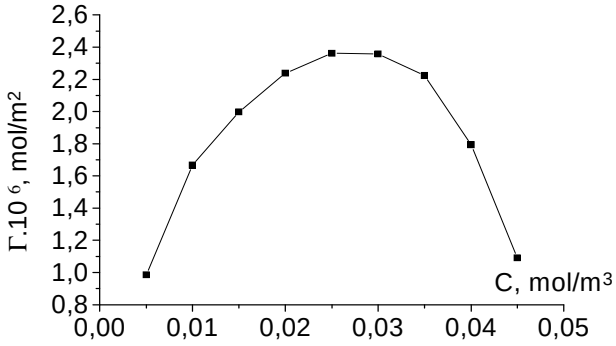


Рис. 1.8. *Ізотерма адсорбції 1,4-бутандіолу*

Наступний графік $C_{ПАР} / \Gamma = f(C_{\text{ПАР}})$ (рис. 1.9) використовується для визначення параметрів адсорбційного шару. За відомим значенням Γ_∞ визначають такі параметри адсорбційного шару: площу молекули s_0, яку вона займає в насиченому адсорбційному шарі й товщину адсорбційного шару δ. Оскільки Γ_∞ виражає кількість речовини, адсорбованої в моношарі на площі 1 см^2 (за умови одиниць вимірювання [Γ] = моль/ см^2), то добуток $\Gamma_\infty N_A$ вказує на число молекул на зазначеній площі.

Тоді площа однієї молекули ПАР рівна

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}, \qquad (1.37)$$

де N_A – число Авогадро $6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$. Щоб розрахувати товщину адсорбційного шару δ, визначають масу речовини, адсорбованої на поверхні площею 1 см^2. З одного боку, цю масу можна виразити як добуток значення Γ_∞ на молярну масу речовини M, з іншого – як добуток об'єму адсорбційного шару (площею 1 см^2 і висотою δ) на густину адсорбованої речовини ρ. Тоді можемо записати рівність $\delta\rho = \Gamma_\infty M$. Звідки

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho} \qquad (1.38)$$

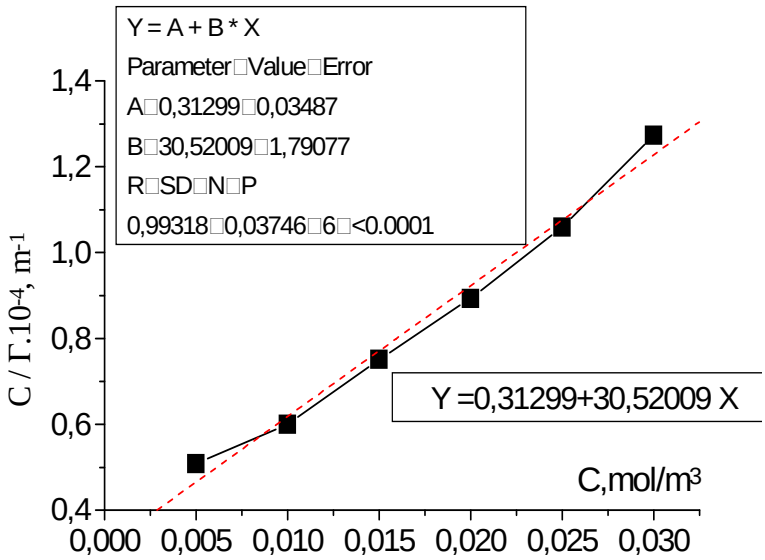


Рис. 1.9. *Ізотерма адсорбції 1,4-бутандіолу в координатах лінійної форми рівняння Ленгмюра*

Зіставляючи розраховані значення товщини шару з довжиною молекули, що відома з її будови, можна зробити висновок про орієнтацію молекул ПАР в адсорбційному шарі. Здебільшого характерна вертикальна орієнтація молекул ПАР на межі розділу фаз, і тоді товщина адсорбційного шару δ збігається з довжиною адсорбованої молекули.

Деколи на графіку $C_{ПАР} / \Gamma = f(C_{ПАР})$ спостерігають незначний розкид точок, що затруднює оцінку отриманої залежності. У таких випадках важко вибрати правильний нахил прямої і точно визначити вільний член (b_0) та кутовий коефіцієнт (b_1) прямої лінії: $y = b_0 + b_1 x$. Для перевірки лінійності функції $y = f(x)$ і визначення констант b_0 та b_1, найбільш близьких до істинного значення, рекомендується користуватися методом найменших квадратів. Цей метод можна використо-

вувати і під час обробки дослідних результатів в інших роботах, а тому розрахункові формули наводяться в загальному вигляді. У роботі 1.3 $y = C / \Gamma$, $x = C$, $b_0 = 1 /(K \Gamma_\infty)$, $b_1 = 1 / \Gamma_\infty$.

Висновок про лінійний характер залежності $y = f(x)$ в методі найменших квадратів ґрунтується на визначенні вибіркового коефіцієнта кореляції

$$Q = b_1 \sqrt{\frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}{n\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2}}, \qquad (1.39)$$

який тим ближче до одиниці, чим ближче залежність $y = f(x)$ до лінійної.

Коефіцієнти b_0 та b_1 розраховують за формулами:

$$b_1 = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}; \qquad (1.40)$$

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i - b_1 \sum_{i=1}^{n} x_i}{n}. \qquad (1.41)$$

Тут x_i та y_i – значення абсциси й ординати експериментальної точки; n – об'єм вибірки (число точок).

Вихідні відомості і результати розрахунків методом найменших квадратів записують у табл. 1.7 (якщо застосують ORIGIN, зазначені коефіцієнти автоматично розраховуються в допоміжному вікні).

Таблиця 1.7

Відомості для знаходження вибіркового коефіцієнта кореляції і коефіцієнтів прямої лінії

№ досліду	X	y	x^2	y^2	xy
1					
...					
N	$\sum_{i=1}^{n} x_i$	$\sum_{i=1}^{n} y_i$	$\sum_{i=1}^{n} x^2{}_i$	$\sum_{i=1}^{n} y^2{}_i$	$\sum_{i=1}^{n} x_i y_i$

Побудова ізотерми адсорбції аналітичним методом та визначення параметрів адсорбційного шару за допомогою рівняння Шишковського

Розрахунок Γ можна провести також за рівнянням Шишковського (1.20):

$$\Delta\sigma \equiv \sigma_0 - \sigma = a \ln\left(1 + bC\right).$$

Для цього потрібно впевнитись, що до експериментальних результатів застосовуване рівняння (1.20), і визначити константи a і b. Перевірку застосовуваності цього рівняння (1.20) зручно провести спочатку в зоні порівняно високих концентрацій, для яких за значної поверхневої активності речовини можна знехтувати одиницею в рівнянні порівняно з $b\,C$, тобто $b\,C >> 1$ тоді

$$\Delta\sigma = a \ln b + a \ln C.$$

Якщо графік залежності $\Delta\sigma = f(\ln C)$ є прямою лінією, то рівняння Шишковського справедливе в області значних концентрацій (або концентрацій, де спостерігається лінійна залежність). Константи a і b визначають за *лінійною ділянкою* залежності $\Delta\sigma = f(\ln C)$: константа a рівна тангенсу кута нахилу цієї прямої до осі абсцис (α), а константа $b = 1 / C_0$, де C_0 – концентрація, за якої $\Delta\sigma = 0$.

Потім потрібно впевнитися, що рівняння Шишковського справедливе і в зоні малих концентрацій. Для цього за відомими значеннями констант b і a розраховують $\Delta\sigma$ за різних значень C за рівнянням Шишковського. Останнє можна вважати застосовуваним в області малих концентрацій, якщо експериментальні значення $\Delta\sigma$ і розрахункові відрізняються в межах похибки вимірювань.

Наступний етап – розрахунок адсорбції Ґіббса Γ за різних концентрацій розчину. В цьому випадку рівняння Ленгмюра набуває вигляду

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \cdot \frac{KC}{1 + KC} = \Gamma_\infty \frac{KC}{1 + KC}.. \qquad (1.42)$$

Аналіз цього рівняння може привести до висновку, що за високих концентрацій розчину, коли $K\,C >> 1$, питома адсорбція прагне до граничного значення $\Gamma_\infty = a \cdot (R\,T)^{-1}$. Отже, у цьому випадку також можна побудувати ізотерму адсорбції, а за формулою $\Gamma_\infty = a \cdot (R\,T)^{-1}$ знайти граничне значення величини адсорбції, розрахувати площу молекули ПАР s_0 за (1.37) та товщину адсорбційного шару δ за (1.38).

Побудова ізотерми стану мономолекулярного адсорбційного шару

За ізотермою поверхневого натягу $\sigma = f(C_{ПАР})$ можна побудувати ізотерму стану мономолекулярного шару, тобто залежність поверхневого тиску від площі, що припадає на один моль ПАР в моношарі $\pi = f(s_m)$. Тиск двовимірного газу π чисельно рівний зменшенню поверхневого натягу

$$\pi = \sigma_0 - \sigma, \tag{1.43}$$

що має місце у процесі утворення адсорбційного шару, оскільки цей тиск протидіє поверхневому натягу. Величина π вимірюється в тих самих одиницях, що й поверхневий натяг. Адсорбція Γ однозначно пов'язана з площею s_m, яка відповідає 1 молю речовини (ПАР) в моношарі, залежністю $\Gamma = 1 / s_m$. Тому, отримавши ізотерму поверхневого натягу та адсорбції, можна знайти значення двомірного поверхневого тиску $\pi = \sigma_0 - \sigma$ та площі s_m, що дає змогу побудувати ізотерму мономолекулярного шару. Під час утворення щільного адсорбційного шару – "частоколу Ленгмюра" – значення поверхневого тиску різко зростає; цьому значенню відповідає площа $s_{m,0}$. За значенням площі можна розрахувати граничну адсорбцію

$$s_{m,0} = 1 / \Gamma_\infty. \tag{1.44}$$

За величиною Γ_∞ можна розрахувати площу молекули в моношарі та товщину адсорбційного шару (див. вище). Такі ж розрахунки можна провести і за значенням $s_{m,0}$. Цей метод застосовують для визначення параметрів моношарів ПАР, розчинних у воді, тобто у тому випадку, коли неможливо виміряти поверхневий тиск за допомогою терезів Ленгмюра. Для дослідження поверхневих моношарів нерозчинних та малорозчинних ПАР безпосередньо вимірюють поверхневий тиск на терезах Ленгмюра, оскільки точність вимірювання в цьому випадку на порядок вища, чим під час визначення поверхневого натягу.

Обладнання та реактиви: прилад для визначення поверхневого натягу (прилад Ребіндера або сталагмометр); мірний циліндр (25–50 мл); 8–10 колб або великих пробірок із пробками; фільтрувальний папір; мірні піпетки (1 мл, 10 мл); водні розчини ПАР: пропанол (1,0 М), 1-бутанол (0,5 М), 1-пентанол (0,2 М), оцтова кислота (1,0 М), пропіонова кислота (1,0 М); дистильована вода.

Виконання роботи

1. Готують розчини ПАР (природу речовини та інтервал концентрацій визначає викладач).

2. Вимірюють поверхневий натяг 6–8 розчинів ПАР згідно з методикою, описаною в роботі 1.1. Якщо використовують прилад Ребіндера чи сталагмометр, починають вимірювання з дистильованої води, а потім з найменш концентрованого розчину. Перед вимірюванням наступного розчину промивають капіляр новим розчином. Для цього кілька разів набирають у піпетку розчин (на висоту 3–5 мм) за допомогою гумового шланга з грушею і видавлюють з піпетки чи сталагмометра. Перед вимірюванням максимального тиску в бульбашці необхідно кожен раз регулювати положення капіляра і перевіряти герметичність приладу. Для кожного розчину провести не менше п’яти вимірювань (висота рідини в манометричній трубці h чи число краплин n).

Обробка експериментальних результатів

1.3.1. *Порядок розрахунку в процесі побудови ізотерми адсорбції графічним методом і визначення параметрів адсорбційного шару з використанням рівнянь Ґіббса та Ленгмюра*

1. Отримані експериментальні результати та результати розрахунків записують у табл. 1.8.

Таблиця 1.8

Відомості для визначення параметрів адсорбційного шару з використанням рівнянь Ґіббса та Ленгмюра

$C_{ПАР}$, моль/м^3	h, мм або n, число краплин	σ, Дж/м^2	Відомості для рівняння Ленгмюра		
			Z, Дж/м^2	Γ, моль/м^2	C / Γ, м$^{-1}$

2. Будують на міліметровому папері ізотерму поверхневого натягу $\sigma = f(C_{ПАР})$.

3. Розраховують адсорбцію досліджуваної речовини ПАР з використанням рівняння Ленгмюра (послідовність визначення див. вище). Визначають константи рівняння Ленгмюра. Будують на міліметро-

вому папері ізотерму адсорбції $\Gamma = f(C_{ПАР})$, графік лінійної форми рівняння Ленгмюра $C_{ПАР} / \Gamma = f(C_{ПАР})$. Визначають константи рівняння Ленгмюра: Γ_∞ та K.

4. Розраховують значення площі молекули ПАР s_0 згідно з (1.37) та товщину адсорбційного шару δ згідно з (1.38).

5. Розраховують константи рівняння Ленгмюра, використовуючи метод найменших квадратів ($b_0 = 1 / (K \Gamma_\infty)$, $b_1 = 1 / \Gamma_\infty$) або пакет програм ORIGIN. Порівнюють отримані результати з розрахованими за п. 3; роблять висновок про лінійний характер залежності $C_{ПАР} / \Gamma = f(C_{ПАР})$ на підставі розрахованого коефіцієнта кореляції Q.

1.3.2. *Порядок розрахунку в процесі побудови ізотерми адсорбції аналітичним методом і визначення параметрів адсорбційного шару з використанням рівняння Шишковського*

1. Отримані експериментальні результати та результати розрахунків уносять у табл. 1.9.

Таблиця 1.9

Експериментальні та розрахункові результати для визначення параметрів адсорбційного шару за рівнянням Шишковського

$C_{ПАР}$, моль/м^3	h, мм або n, число краплин	σ, Дж/м^2	Відомості для рівняння Шишковського			
			$\Delta\sigma$ (експ.), Дж/м^2	ln$C$	Γ, моль/м^2	$\Delta\sigma$ (розр.), Дж/м^2

2. Будують на міліметровому папері ізотерму поверхневого натягу $\sigma = f(C_{ПАР})$.
3. Визначають константи рівняння Шишковського b і a (послідовність визначення див. вище). Розраховують адсорбцію досліджуваної речовини ПАР з використанням констант рівняння Шишковського ($\Gamma_\infty = a\,(RT)^{-1}$, $K = b$) у рівнянні Ленгмюра. Будують на міліметровому папері ізотерму адсорбції $\Gamma = f(C_{ПАР})$.
4. Розраховують значення площі молекули ПАР s_0 за (1.37) та товщину адсорбційного шару δ за (1.38).

1.3.3. *Порядок розрахунку в процесі побудови ізотерми стану мономолекулярного адсорбційного шару*

1. Для ряду точок на ізотермі поверхневого натягу, користуючись одним із зазначених методів (графічний або аналітичний), знаходять значення величини адсорбції *Г*. Отримані експериментальні результати та результати розрахунків уносять у табл. 1.10.

Таблиця 1.10

Експериментальні та розрахункові результати для побудови ізотерми стану мономолекулярного адсорбційного шару

$C_{ПАР}$, моль/м^3	*h*, мм або *n*, число крапель	σ, Дж/м^2	Відомості для ізотерми стану мономолекулярного шару		
			$\pi = \sigma_0 - \sigma$, Дж/м^2	*Г*, моль/м^2	*s*, м^2

2. Розраховують поверхню 1 моль ПАР за відповідними значеннями величини адсорбції.

3. Для цих же точок розраховують значення повехневого тиску π.

4. Будують на міліметровому папері ізотерму стану мономолекулярного шару. Визначають значення $s_{m,0}$, за якого утворюється “частокіл Ленгмюра”.

5. Розраховують значення: Γ_∞, площі молекули ПАР s_0 за (1.37) та товщину адсорбційного шару δ за (1.38).

1.4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ АКТИВНОСТІ РЕЧОВИН ОДНОГО ГОМОЛОГІЧНОГО РЯДУ

Завдання: провести експериментальну перевірку правила Дюкло–Траубе на прикладі трьох сусідніх членів одного гомологічного ряду (водні розчини аліфатичних спиртів).

Поверхнево-активні властивості ПАР залежать від числа метиленових груп у вуглеводневому ланцюгу, природи і вмісту полярних

груп. Адсорбційна здатність молекул ПАР характеризується поверхневою активністю G або g (в честь Дж. Ґіббса). Кількісно найбільш точною вважають поверхневу активність за Ребіндером. Її виражають похідною

$$G = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C\to 0}, \qquad (1.45)$$

яка чисельно рівна зменшенню поверхневого натягу розчину під час зміни концентрації ПАР на одиницю. Символ "$C \to 0$" означає, що поверхнева активність за Ребіндером визначається для зони безмежно розведених розчинів. За цієї умови величина G максимальна. Поверхневу активність можна знайти графічно за експериментальною ізотермою поверхневого натягу $\sigma = f(C_{\text{ПАР}})$.

На рис. 1.9 представлено ізотерми поверхневого натягу для сусідніх членів гомологічного ряду ПАР. Наведені криві вказують, що з подовженням вуглеводневого радикала гомолога поверхнева активність G зростає. Дюкло і Траубе встановили експериментальне правило, згідно з яким поверхнева активність жирних кислот, спиртів, амінів та інших речовин у гомологічних рядах на межі розчин–повітря зростає в 3,2 раза під час збільшення вуглеводневого ланцюга на кожну CH_2-групу:

$$G_{n+1} \Big/ G_n = const \cong 3,2, \qquad (1.46)$$

де n – число метиленових груп у вуглеводневому радикалі.

Це правило виконується лише для водних розчинів ПАР; у неполярних розчинниках поверхнева активність під час збільшення довжини вуглеводневого радикала, навпаки, зменшується (обернення правила Дюкло–Траубе).

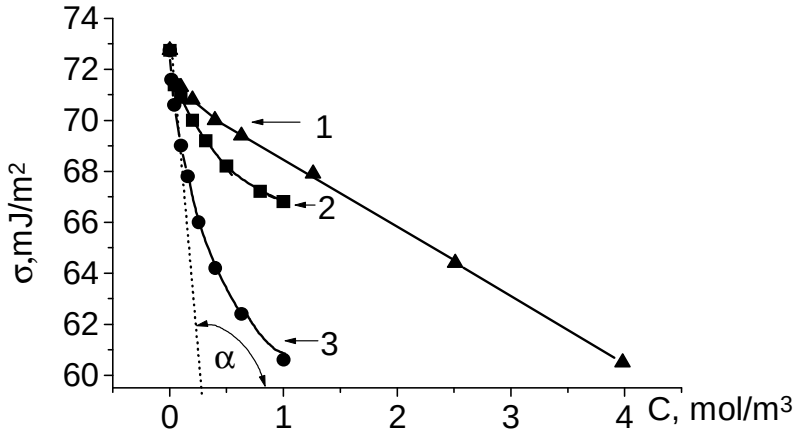


Рис. 1.10. *Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів ПАР: 1 –гексанол (n = 6); 2 – гептанол (n = 7); 3 – октанол (n=8) за 293 К*

Перевірку правила Дюкло−Траубе можна провести двома методами:

1. За кутовим коефіцієнтом дотичних, проведених у точці $C = 0$, де $\sigma = \sigma_0$, визначають поверхневу активність $G = -\left(d\sigma/dC\right)_{C\to 0}$ трьох ПАР (G_n, G_{n+1}, G_{n+2}). Згідно з цим правилом: $G_{n+2}/ G_{n+1} = G_{n+1}/ G_n$.

2. Перевіряють застосовуваність рівняння Шишковського до експериментальних залежностей $\sigma = f(C_{\text{ПАР}})$. Для систем, до яких застосовуване це рівняння

$$\frac{d\sigma}{dC} = -\frac{ab}{1+bC}, \qquad \text{якщо } C = 0 \qquad \frac{d\sigma}{dC} = -ab.$$

Тому

$$\frac{\left(d\sigma/dC\right)_{n+1}}{\left(d\sigma/dC\right)_{n}} = \frac{G_{n+1}}{G_n} = \frac{b_{n+1}}{b_n}, \tag{1.47}$$

оскільки в одному гомологічному ряду a стала: $a_{n+1} = a_n$.

Таким чином, правило Дюкло−Траубе виконується, якщо

$$b_{n+2}/ b_{n+1} = b_{n+1}/ b_n. \tag{1.48}$$

Обладнання та реактиви: прилад для визначення поверхневого натягу (прилад Ребіндера або сталагмометр); мірний циліндр або мірна колба (25−50 мл); 6−7 колб або великих пробірок з пробками; фільтрувальний папір; мірні піпетки (1 мл, 10 мл); водні розчини ПАР: пропанол (0,2 М), бутанол (0,2 М), пентанол (0,2 М); дистильована вода.

Виконання роботи

1. Готують із вихідних розчинів по 5−6 розведень різних концентрацій для кожної ПАР шляхом послідовного розведення вдвічі (інтервал концентрацій погодити з викладачем).

2. Визначають поверхневий натяг отриманих розчинів (методику вимірювання див. у роботі 1.1) методом максимального тиску в бульбашці чи сталагмометричним за вказівкою викладача. Вимірювання поверхневого натягу потрібно проводити якомога швидше, оскільки може проходити випаровування спирту з поверхні розділу фаз.

Обробка експериментальних результатів

1. Результати експерименту та проведених розрахунків записують в табл. 1.11.

Таблиця 1.11

Експериментальні та розрахункові результати дослідження адсорбції аліфатичних спиртів

1-пропанол	$C_{ПАР}$, моль/м^3						
	h, мм або n, число крапель						
	σ, мДж/м^2						
	G, Дж·м·моль$^{-1}$						
1-бутанол	$C_{ПАР}$, моль/м^3						
	h, мм або n, число крапель						
	σ, мДж/м^2						
	G, Дж·м·моль$^{-1}$						
1-пентанол	$C_{ПАР}$, моль/м^3						
	h, мм або n, число крапель						
	σ, мДж/м^2						
	G, Дж·м·моль$^{-1}$						

2. За отриманими експериментальними результатами для кожного спирту будують на міліметровому папері ізотерми поверхневого натягу $\sigma = f(C_{ПАР})$ і за вказівкою викладача проводять визначення коефіцієнта Траубе одним із зазначених методів.

2.1. Графічний метод. Для побудови ізотерм поверхневого натягу використовують такий масштаб, щоб кути нахилу початкових ділянок ізотерм до горизонтальної осі складали від 30° до 60°. На початку осі потрібно відкласти найменше значення σ із отриманих в експерименті для цього ПАР. Вісь концентрацій починають від $C = 0$ (дистильована вода). Визначають поверхневу активність ПАР за значенням кутового коефіцієнта дотичних, проведених у точці $C = 0$, визначають $G = -\text{tg}\alpha$ і проводять перевірку правила Дюкло–Траубе (1.47):

$$G_{n+2} / G_{n+1} = G_{n+1} / G_n$$

2.2. За допомогою рівняння Шишковського будують графік $\Delta\sigma = f(\ln C)$ (див. роботу 1.3). Якщо графік залежності $\Delta\sigma = f(\ln C)$ є прямою лінією, то рівняння Шишковського справедливе за значних концентрацій (або концентрацій, де спостерігається лінійна залежність). Константи b і a визначають за *лінійною ділянкою* залежності $\Delta\sigma = f(\ln C)$: константа a рівна тангенсу кута нахилу цієї прямої до осі абсцис ($\text{tg}\,\alpha$), а константа $b = 1 / C_0$, де C_0 – концентрація, за якої $\Delta\sigma = 0$.

Проводять перевірку правила Дюкло–Траубе (1.48):

$$b_{n+2} / b_{n+1} = b_{n+1} / b_n.$$

3. У звіті наводять висновок-пояснення про характер залежності поверхневої активності ПАР від довжини їх карбонового скелета.

1.5. ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Завдання: визначити критичну концентрацію міцелоутворення ПАР.

Милоподібні ПАР здатні утворювати істинні розчини лише за дуже малих концентрацій. Максимально можлива концентрація, коли ПАР ще перебувають у розчині в молекулярній (або йонній) формі, для більшості колоїдних ПАР лежить у межах 10^{-5}–10^{-3} моль/л. Більш концентровані розчини отримують колоїдну структуру внаслідок утворення в об'ємі розчину колоїдних агрегатів – міцел. Це явище є важливою особливістю колоїдних ПАР, з якою пов'язані численні практично значимі властивості їх розчинів.

У загальних рисах міцелоутворення полягає в такому: вище деякої певної для кожної ПАР концентрації – ККМ (критична концентрація міцелоутворення) – самовільно агрегуються окремі молекули (йони) ПАР. Вуглеводневі радикали, злипаючись за рахунок ван-дер-ваальсових сил, утворюють внутрішню частину (ядро) міцел, що виникають, а полярні групи повертаються у водну фазу. Отже, кожна міцела – це ніби ультрамікрокраплинка вуглеводню, поміщена в оболонку з гідратованих полярних груп хімічними силами зв'язаних з вуглеводневими радикалами ядра. У неполярних розчинниках утворюються обернені міцели, тобто всередині міцели розміщуються полярні групи. Міцелоутворення в розчинах колоїдних ПАР є термодинамічно вигідним процесом порівняно з процесами утворення істинного розчину чи розділення фаз. І процес гідратації полярних груп ПАР і виштовхування неполярних частин молекул ПАР з водної фази є процесами екзотермічними, що призводить до зменшення енергії Ґіббса системи.

За здатністю дисоціювати ПАР поділяють на йоногенні та нейоногенні. Йоногенні ПАР дисоціюють у водних розчинах, і, у свою чергу, поділяються на аніонні (вуглеводневий радикал у складі аніона), катіонні (з органічним катіоном) і амфолітні (амфотерні). Відповідну будову мають ПЕШ міцел, утворені різними ПАР. Наприклад, аніонні ПАР у воді утворюють міцели з негативно зарядженим ядром і позитивно зарядженими протийонами. Здатність ПАР до утворення міцел значною мірою залежить від довжини вуглеводневого радикала. ПАР із невеликими вуглеводневими радикалами, наприклад нижчі спирти, кислоти і їхні солі, перебувають у розчині в молекулярно-дисперсному стані за будь-яких концентрацій. Такі ПАР називають істинно розчинними. Їх застосовують як змочувачі, диспергатори, спінювачі.

ПАР, що здатні до міцелоутворення в рідких середовищах, називають колоїдними. Вони мають великі вуглеводневі радикали, від їхніх розмірів залежить значення концентрації міцелоутворення. Чим менше розмір вуглеводневого радикала у ПАР, тим менше розчинність ПАР у воді і тим нижче ККМ.

Між міцелами і молекулярно-розчиненими молекулами ПАР існує динамічна рівновага:

Істинний розчин $\Leftrightarrow$ золь (міцелярний розчин).

За концентрацій, що незначно перевищують ККМ, міцели мають сферичну форму і містять від 20 до 100 молекул. Якщо концентрація ПАР збільшується, відбувається перехід міцели з однієї форми в іншу (циліндричну, дископодібну та ін.) за відповідних $ККМ_2$, $ККМ_3$ і т. д. Значення ККМ зменшуються зі зменшенням гідратації (гідрофільності) протийонів. Уведення індиферентних електролітів понижує ККМ у йоногенних ПАР і слабо впливає на ККМ нейоногенних ПАР. Уведення неелектролітів (органічних розчинників) за наявності солюбілізації призводить до підвищення стійкості міцел, тобто до зменшення ККМ у водних розчинах ПАР. За відсутності солюбілізації, як правило, ККМ збільшується за рахунок посилення розчинювальної здатності середовища.

У процесі міцелоутворення різко змінюються властивості розчинів ПАР: густина, електропровідність, коефіцієнт заломлення, осмотичний тиск, мутність та ін. На ізотермах “властивість – концентрація ПАР” спостерігається зміна нахилу в дуже вузькій зоні концентрацій, практично в точці, що відповідає ККМ.

Кондуктометричне визначення ККМ ґрунтується на вимірюванні концентраційної залежності електропровідності розчинів йоногенних ПАР. За менших концентрацій від ККМ залежності питомої κ та еквівалентної λ електропровідності від концентрації ПАР відповідають аналогічним залежностям для середніх за силою електролітів. За концентрації, що відповідає ККМ, на графіках залежностей спостерігається злам, зумовлений утворенням сферичних міцел. Рухливість йонних міцел менше рухливості йонів, і, крім цього, значна частина протийонів перебуває в щільному шарі Гельмгольца, що суттєво зменшує електропровідність розчину ПАР. Тому якщо концентрація ПАР стає більшою за ККМ, еквівалентна електропровідність різко зменшується, а зростання питомої електропровідності значно послаблюється. За зміною питомої електропровідності κ можна також визначити $ККМ_2$.

Поверхневий натяг водних розчинів ПАР зменшується з ростом концентрації аж до ККМ. Ізотерма $\sigma = (\ln C_{ПАР})$ за низьких концентрацій ПАР має криволінійну ділянку, на якій згідно з рівнянням Ґіббса адсорбція Γ на міжфазній межі зростає зі збільшенням концентрації. За певної концентрації криволінійний графік ізотерми переходить у пряму лінію з постійним значенням $d\sigma / d\ln C$ [$\sigma = f (\ln C)$], тобто адсорбція досягає постійного і максимального значення. У цій зоні на межі двох фаз формується насичений мономолекулярний адсорбційний шар. Під час подальшого зростання концентрації ПАР ($C_{ПАР}$ > ККМ) в об'ємі розчину утворюються міцели і поверхневий натяг практично не змінюється. ККМ визначають за зламом ізотерми на виході її на ділянку, паралельну осі $\ln C$. Вимірювання поверхневого натягу дає змогу визначати ККМ і йоногенних, і нейоногенних ПАР. Досліджувані ПАР потрібно ретельно очищати від домішок, оскільки їх наявність може призвести до появи мінімуму на ізотермі за концентрацій, близьких до ККМ. Показник заломлення ПАР у міцелах відрізняється від показника заломлення розчину, в якому вони виникають. Оскільки розміри міцел менші за довжину хвилі світла (діаметр сферичних міцел – 50–70 нм), то у процесі проходження променя через розчин показник заломлення усереднюється. Тому рефракція міцелярного розчину ПАР відрізняється від рефракції гіпотетичного розчину ПАР, який за цієї ж концентрації містив би тільки неагреговані молекули. Тому інтерферометичне визначення ККМ базується на вивченні концентраційної залежності Δn – різниці між величиною показників заломлення для досліджуваних розчинів та стандартної рідини. Для цього використовують інтерферометр – прилад, який дає можливість дуже точно вимірювати малу різницю показників заломлення (10^{-6}–10^{-7}). Цим методом по точці зламу на графіку $\Delta n = f (C_{ПАР})$ знаходять ККМ. Середня квадратична похибка цього методу не перевищує 1 %.

1.5.1. *Визначення ККМ в розчині ПАР кондуктометричним методом*

Обладнання та реактиви: прилад для визначення електропровідності водних розчинів (наприклад, міст змінного струму Р–577 або кондуктомір-іономір ОК-117; кондуктометрична комірка з платиновими електродами), мірні колби (2–3 на 50–100 мл); стакани або вели-

кі пробірки (10 шт. на 100–150 мл); мірні піпетки або мірний циліндр (25–50 мл); гумова груша; розчин йоногенної ПАР (наприклад, натрій олеату, пальмітинату (0,02 моль/л), похідні сульфокислот тощо); розчин KCl (0,02 моль/л; розчин готують із двічі перекристалізованої солі).

Виконання роботи

1. Попередньо визначають константу кондуктометричної комірки. У комірку наливають такий об'єм розчину калій хлориду точно відомої концентрації, щоб електроди були повністю занурені в нього. Комірку ставлять у термостат (за наявності такого), термостатують 4−5 хв, підключають електроди до клем кондуктометра і вимірюють опір R_0 розчину KCl між електродами. Константу K розраховують за формулою

$$K = \kappa_0 R_0, \qquad (1.49)$$

де κ_0 – питома електропровідність розчину KCl за температури досліду.

Таблиця 1.12

Значення питомої електропровідності 0,01 М розчину KCl за різних температур

***t*, °C**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**
κ, См·м$^{-1}$	0,1173	0,1199	0,1225	0,1251	0,1278
***t*, °C**	**21**	**22**	**23**	**24**	**25**
κ, См·м$^{-1}$	0,1305	0,1332	0,1359	0,1386	0,1413

Після вимірювання електропровідності розчину KCl комірку багаторазово промивають дистильованою водою.

2. Розчиняють наважку ПАР на водяній бані в незначній кількості води, а потім розбавляють до 100 мл. З вихідного розчину ПАР шляхом послідовного розбавлення вдвічі готують 10 розчинів. Для цього в мірну колбу вносять 50 мл вихідного розчину ПАР відомої концентрації і доводять його об'єм до 100 мл дистильованою водою. Потім цю операцію повторюють для приготування наступних розчинів ПАР. Розчини готують безпосередньо перед вимірюванням електропровідності (для уникнення гідролізу ПАР).

3. Вимірюють опір кожного розчину за методикою, наведеною вище для розчину калій хлориду. Питому та еквівалентну електропровідність розчинів розраховують за формулами

$$\kappa = K/R, \qquad (1.50)$$

$$\lambda = \kappa/C, \qquad (1.51)$$

де K – константа кондуктометричної комірки; C – концентрація розчину ПАР.

Обробка експериментальних результатів

1. Результати вимірювань та розрахунків записують у табл. 1.13.

Таблиця 1.13

Результати кондуктометричних вимірювань для розчинів ПАР

$C_{ПАР}$, моль-екв/л або w, %	$\sqrt{C_{ПАР}}$	R, Ом	κ, См·м$^{-1}$	λ, См·м^2/моль-екв

2. Будують графіки залежностей $\lambda = f(\sqrt{C_{ПАР}})$, $\kappa = f(C_{ПАР})$ або $\ln \kappa = f(\ln C)$ і визначають ККМ досліджуваної ПАР.

1.5.2. *Визначення ККМ за зміною поверхневого натягу розчинів ПАР*

Обладнання та реактиви: прилад для визначення поверхневого натягу (прилад Ребіндера або сталагмометр); мірні колби (2–3, 50−100 мл); стакани або великі пробірки (10 шт., 100–150 мл); мірні піпетки або мірний циліндр (25–50 мл); гумова груша; розчин йоногенної чи нейоногенної ПАР (наприклад, натрій олеату, пальмітинату (0,02 моль/л), похідні сульфокислот тощо).

Виконання роботи

1. Готують розчини ПАР послідовним розведенням вихідного розчину відомої концентрації, як описано у пункті 1.5.1. Для попередження гідролізу розчини готують безпосередньо перед вимірюванням повер-хневого натягу. Рекомендується використовувати розчини з *pH* 10–11.

2. Поверхневий натяг визначають одним із методів, описаних у роботі 1.1.

Обробка експериментальних результатів

1. Результати вимірювань та розрахунків записують в табл. 1.14.

Таблиця 1.14

Результати вимірювань поверхневого натягу для розчинів ПАР

$C_{ПАР}$, моль/л або *w*, %	ln $C_{ПАР}$	*h*, мм або *n*, число краплин	σ, мДж/м^2

2. За отриманими результатами будують графік залежності $\sigma = f(\ln C_{ПАР})$ і за зламом кривої знаходять ККМ.

1.5.3. *Визначення ККМ у розчині ПАР інтерферометричним методом*

Обладнання та реактиви: інтерферометр; мірні колби(2–3 на 50–100 мл); стакани або великі пробірки (10 шт. на 100–150 мл); мірні піпетки або мірний циліндр (25–50 мл); гумова груша; розчин йоногенної чи неійоногенної ПАР (наприклад, натрій олеату, пальмітинату (0,02 моль/л), похідні сульфокислот тощо).

Виконання роботи

1. Готують розчини ПАР послідовним розведенням вихідного розчину відомої концентрації, як описано у пункті 1.5.1. Для попередження гідролізу розчини готують безпосередньо перед вимірюванням поверхневого натягу. Рекомендується використовувати розчини з *pH* 10–11.

2. Термокамеру інтерферометра заповнюють дистильованою водою. Вставляють кювету завдовжки 20 мм. За допомогою тонкої піпетки з гумовою грушею обидві камери заповнюють дистильованою водою. Визначають нуль кювети: відлік за барабаном, за якого інтерференційні картини збігаються, m_0. Надалі у всі відліки необхідно вносити поправку на цю величину. Наприклад, якщо нуль кювети відповідає $m_0 = 18$ поділок, то за відліку $m = 39$ величина зміщення $\Delta m = m - m_0$ (39–18 = 21)

3. Спорожнюють ліву камеру кювети, сполоскують 2–3 рази декількома мілілітрами досліджуваного розчину і заповнюють цим

розчином на ¾ висоти (в іншій камері кювети залишається стандартна рідина – вода). Всі операції проводять, не виймаючи кювети із термокамери, за допомогою піпетки з грушею. Через неминучий градієнт температур інтерференційні смуги спотворюються. 3–5 хв перемішують воду в термокамері для вирівнювання температури. Коли температура вирівняється (підтвердження – чіткість інтерференційних картин), поворотом барабана суміщають верхню та нижню системи інтерференційних смуг, що змістилися завдяки різниці оптичного ходу променів під час проходження їх через дві рідини з різними показниками заломлення. Суміщають по нульовій смузі (за допомогою обертання мікрометричного гвинта), яку визначають за відсутністю кольорових країв. Записують відлік за барабаном *m*. Цю операцію проводять 3–5 разів і вираховують середнє значення. Аналогічно проводять вимірювання з усіма розчинами, переходячи від меншої концентрації до більшої.

Обробка експериментальних результатів

1. Результати вимірювань та розрахунків записують у табл. 1.15.

Таблиця 1.15

Результати інтерферометричних вимірювань для розчинів ПАР

	Розчин ПАР									
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
$C_{ПАР}$**, моль/л або** w**, %**										
m										
$\Delta m = m - m_0$										

2. Знаходять для кожного розчину $\Delta m = m - m_0$ $(\Delta m \approx \Delta n)$. Ця різниця пропорційна різниці показників заломлення розчину ПАР та чистої води.

3. Будують графік залежності $\Delta m = f(C_{ПАР})$ або $\Delta m = f(\ln C_{ПАР})$. За зламом на графіку знаходять ККМ.

1.6. ОЧИСТКА ВОДИ МЕТОДОМ ЙОНООБМІННОЇ СОРБЦІЇ

Завдання: очистити воду від солей за допомогою синтетичних або природних йонообмінників.

Йонообмінна сорбція ґрунтується на застосуванні сорбентів, здатних обмінювати власні йони, що утворюються в процесі дисоціації у

водних розчинах, на йони з оточуючого розчину. Для опису рівноваг йонного обміну застосовують рівняння Нікольського (1.21). Йонообмінники поділяють на катіоніти та аніоніти. Застосування їх дає можливість проводити знесолювання та пом'якшення води. Для очищення води використовують дві сорбційні колонки, одна з яких заповнена катіонітом, здатним обмінювати H^+-йони

$$2\ R^- - H^+ + CaCl_2 \Leftrightarrow R_2 - Ca + 2\ HCl,$$

друга – аніонітом, що обмінює OH^- йони на відповідні аніони з розчину

$$R^+ - OH^- + HCl \Leftrightarrow R^+ - Cl^- + H_2O.$$

Вода, що містить солі, послідовно пропущена через колонки з катіонітом та аніонітом, очищається та знесолюється. Чим менше солі в кінцевій воді, тим менша в неї електропровідність. Тому застосування методу вимірювання електропровідності дає змогу контролювати процес очищення води.

Якщо використовувати як йонообмінник природний сорбент – катіоніт (наприклад, цеоліти), – то пройде пом'якшення води через сорбцію йонів Кальцію та Магнію. У такому випадку контроль можна проводити методом комплексонометричного титрування.

Обладнання та реактиви: Прилад для вимірювання електропровідності; хроматографічні колонки або бюретки (25 або 50 мл, 3 шт.); конічна колба (2 шт., 500 мл), мірні піпетки (5 мл, 10 мл); скляна паличка (2 шт.); лійка; фільтрувальний папір; мірний циліндр (100 мл); водопровідна та дистильована вода; індикатори – еріохром чорний Т, мурексид; шпатель; розчини: трилон Б (0,1 М), NH_4Cl (20 %); NH_3 (25 %); $CaCl_2$ або $MgCl_2$ (1 М, 0,1 М, 0,5 М), H_2SO_4 (5 %), Na_2CO_3 або NaOH (5 %).

1.6.1. *Очищення води за допомогою синтетичних йонообмінників*

Виконання роботи

1. Попередньо оброблюють сорбенти: катіоніт заливають розчином H_2SO_4 на одну годину, потім багаторазово промивають водою до повного видалення кислоти (контроль – кондуктометричний); аніоніт оброблюють розчином соди і також багаторазово промивають водою. Вимірюють опір дистильованої води і розраховують електропровідність $1/R$.

2. Проводять процес обезсолювання. Для цього наливають у колбу 100 мл водопровідної води і додають піпеткою 2–10 мл (залежно від завдання викладача) розчину кальцій чи магній хлориду; заповнюють нею кондуктометричну комірку до позначки і вимірюють опір. Виливають воду назад у колбу, а комірку ретельно промивають дистильованою водою. Пропускають воду через колонки, збирають її в чисту колбу, вимірюють опір *R*. Знесолена вода повинна мати близький опір до дистильованої води.

Обробка експериментальних результатів

1. У звіті описують проведені реакції йонного обміну, одержані експериментальні та розрахункові результати.

1.6.2. *Очищення води за допомогою природних йонообмінників*

Виконання роботи

1. Використовують природний сорбент (катіоніт) для поглинання йонів Ca^{2+} та Mg^{2+}. Для визначення твердості води до проби досліджуваної води (див. роботу 1.6.1) 100 мл додають 5 мл амоніачного буферного розчину. Потім на кінці шпателя додають індикатор – еріохром чорний *T* до утворення винно-червоного кольору. Далі титрують робочим розчином Трилону Б до зміни забарвлення на синє із зеленкуватим відтінком.

$$Ca^{2+} + HInd^{2-} \rightarrow CaInd^{-} + H^{+}; \qquad Mg^{2+} + HInd^{2-} \rightarrow MgInd^{-} + H^{+}$$

синій винно-червоний синій винно-червоний

Константа нестійкості $K_{\text{нест}[CaInd]^{-}} = 3{,}9\cdot10^{-6}$ і $K_{\text{нест}[CaTr]^{2-}} = 2{,}7\cdot10^{-11}$; $K_{\text{нест}[MgInd]^{-}} = 1\cdot10^{-7}$ і $K_{\text{нест}[MgTr]^{2-}} = 2\cdot10^{-9}$. Враховуючи, що константи нестійкості комплексів Ca^{2+} та Mg^{2+} з трилоном Б набагато менші, ніж відповідні комплекси з індикаторами, останні руйнуються:

$$CaInd^{-} + Na_2[H_2Tr] \rightarrow Na_2[CaTr] + HInd^{2-} + H^{+};$$
$$MgInd^{-} + Na_2[H_2Tr] \rightarrow Na_2[MgTr] + HInd^{2-} + H^{+};$$

Поява синього забарвлення вказує на кінець реакції. Загальну твердість води (в ммоль-екв/л) знаходять за формулою

$$T = \frac{N\,V\,1000}{V_x}, \qquad (1.52)$$

де *V* – об’єм робочого розчину трилону Б, який витратили на титрування (мл); *N* – концентрація розчину трилону Б (моль-екв/л); V_x − об’єм узятої для визначення води (мл).

Приклад: на титрування 100 мл проби пішло в середньому 6,5 мл 0,0982 н розчину трилону Б:

$$T_{заг} = 0{,}0982 \cdot 6{,}5 \cdot 1000/100 = 6{,}3830 \text{ (ммоль-екв/л)}.$$

2. Через шар катіоніту пропускають 150 мл заданого розчину. Розчин, що витікає, збирають у мірну колбу на 250 мл. Промивають шар катіоніту 50 мл дистильованої води і збирають в ту ж колбу. Доводять об'єм у мірній колбі до позначки.

3. Для встановлення твердості після проходження через катіонітний фільтр відбирають піпеткою 100 мл отриманого розчину, переносять у конічну колбу на 250 мл і додають 5 мл амоніачного буферу та кілька кристаликів індикатора. Відтитровують 0,01 н розчином Трилону Б, інтенсивно перемішуючи до зміни забарвлення від червоного до синього.

Обробка експериментальних результатів

1. Експериментальні та розрахункові результати записують в табл. 1.16.

Таблиця 1.16

Результати очищення води методом йонообмінної сорбції

№ проби	До сорбції			Після сорбції		
	V_x	$V_{тр}$	$T_{заг}$	V_x	$V_{тр}$	$T_{заг}$

2. Записують відповідні реакції йонного обміну, пояснюють отримані результати.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1.1–1.13. Багатоваріантне завдання:

Загальна умова: у табл. 1.17 наведено поверхневий натяг для деяких речовин на межі з повітрям. Поясніть причину різних значень поверхневого натягу для кожної пари речовин.

Таблиця 1.17

Поверхневий натяг для деяких речовин на межі з повітрям

Завдання	**Речовина**	***T*, К**	***σ*, мДж/м^2**
1.1	Вода	298	71,95
	Лід	270	120,0
1.2	Вода	298	71,95
	Бензен	298	28,2
1.3	Вода	298	71,95
	Амоніак (рідкий)	283	24,25
1.4	Вода	298	71,95
	Етиловий спирт	298	22,1
1.5	Мурашина кислота	298	36,6
	Етиловий спирт	298	22,1
1.6	Al_2O_3 (розплав)	2353	700
	Al_2O_3 (тв)	2123	905
1.7	Ag (розплав)	1273	920
	Ag (тв)	1023	1140
1.8	Cu (розплав)	1393	1270
	Cu (тв)	1373	1430
1.9	Al (тв)	298	1909
	Fe (тв)	298	3559
1.10	W (тв)	298	6814
	Fe (тв)	298	3559
1.11	Вода	298	71,95
	Ртуть	298	473,5
1.12	Анілін	298	43,2
	Бензен	298	28,2
1.13	Гелій (рідкий)	3	0,22
	Азот (рідкий)	80	8,27

1.14. Як залежить поверхневий натяг від природи речовини, що утворює поверхню?

1.15. Як і чому залежить поверхневий натяг речовин від температури?

1.16. Яка різниця між явищами адгезії та змочування?

1.17. Які умови повного змочування та незмочування?

1.18. Як впливає природа твердого тіла та рідини (міжмолекулярна взаємодія в них) на явище змочування та адгезію?

1.19. Як можна вплинути на змочування поверхні?

1.20. Поясніть, чому під час змочування річного піску він піддається формуванню (не розсипається). Що буде, якщо попередньо провести гідрофобізацію поверхні?

1.21. Поясніть, чому під час просушування порошків утворюються щільні грудочки. Що буде, якщо попередньо провести гідрофобізацію поверхні?

1.22. Чим зумовлено покращення змочування водою гідрофобних поверхонь, якщо ввести до неї ПАР?

1.23. Як впливає кривизна поверхні й природа рідини на її внутрішній тиск?

1.24. Які причини підняття та опускання рідини в капілярах?

1.25. Чим зумовлена сферична форма краплин рідини в умовах невагомості?

1.26. Чому краплина ртуті має сферичну форму за звичайних умов, а краплина води – тільки в умовах невагомості?

1.27. Чому в капілярах пари рідини конденсуються при значно менших тисках, чим на плоскій поверхні?

1.28. Як впливає дисперсність речовини на її реакційну здатність, тиск парів, розчинність, константу рівноваги хімічних реакцій?

1.29. Чому з підвищенням дисперсності температура плавлення речовин понижується?

1.30. Чому ПАР понижують поверхневий натяг розчину?

1.31. Яка кількісна характеристика адсорбції?

1.32. Що таке ізотерма, ізобара, ізостера адсорбції?

1.33. Як графічним способом провести перехід від ізотерми до ізобари, від ізотерми до ізостери адсорбції?

1.34. Що таке хемосорбція? Що таке оксиди Шилова?

1.35. Які відмінності між фізичною та хімічною адсорбцією?

1.36. Яке співвідношення між надлишковою Γ та абсолютною адсорбцією A?

1.37. Правило Дюкло–Траубе, відповідні приклади для його ілюстрації.

1.38. За яких умов у випадку адсорбції реалізується закон Генрі?

1.39. Який зв’язок між поверхневою активністю та адсорбцією?

1.40. Як графічно визначити поверхневу активність?

1.41. Яка залежність між поверхневою активністю та адсорбцією для ПАР?

1.42. Який фізичний зміст константи Генрі?

1.43. Як визначають константи рівняння Ленгмюра?

1.44. Які параметри можна розрахувати за константами з рівняння Ленгмюра?

1.45. Чим відрізняються колоїдні ПАР від істинно розчинних ПАР?

1.46. Чому за концентрацій ПАР, які перевищують ККМ, поверхневий натяг розчинів практично не змінюється?

1.47. Яке явище називається солюбілізацією? Де воно застосовується?

1.48. У чому полягає механізм мийної дії розчинів ПАР (мил)?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Поверхневий натяг. Одиниці вимірювання

1Т1. Поверхневий натяг можна розглядати як роботу переносу молекул з об'єму тіла на поверхню. Оскільки поверхневий натяг пов'язаний з роботою, що витрачається на розрив міжмолекулярних сил, то він ними і зумовлений. Звідси висновок, що на межі рідина–газ поверхневий натяг:

А) у неполярних рідин більший, ніж у полярних;

Б) у неполярних рідин менший, ніж у полярних;

В) у неполярних і полярних рідин однаковий;

Г) усі варіанти правильні.

1Т2. Одиниці вимірювання (СІ) поверхневого натягу:

А) Дж/м^2; Б) Дж/моль; В) дин/см^2; Г) Дж.

1Т3. Одиниці вимірювання (СГС) поверхневого натягу:

А) Дж/(К·моль); Б) Дж/моль; В) дин/см; Г) Дж.

1Т4. Одиниці вимірювання (СІ) поверхневого натягу:

А) Дж/(К·моль); Б) Дж/моль; В) Н/м; Г) Дж.

1Т5. Одиниці вимірювання (СГС) поверхневого натягу:

А) Дж/(К·моль); Б) Дж/моль; В) дин/см^2; Г) ерг/см^2.

1Т6. Поверхневий натяг рідини під час підвищення температури:

А) не змінюється; Б) збільшується;

В) зменшується; Г) збільшується, а потім не змінюється.

1Т7. Поверхнева енергія Ґіббса (за сталих температури і тиску) визначається рівнянням:

А) $G = \sigma + s$; Б) $G = \sigma - s$; В) $G = \sigma\, s$; *Г)* $G = \sigma / s$.

Класифікація поверхневих явищ

Поверхневі явища зручно класифікувати відповідно до об'єднаного рівняння першого та другого начал термодинаміки:

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sigma\,ds + \Sigma\mu_i\,dn_i + \varphi\,dq.$$

Для завдань 1Т8–1Т11 використайте такі відповіді:

А) теплоту; Б) електричну енергію; В) механічну енергію; Г) хімічну енергію.

1Т8. Перехід $\sigma ds \rightarrow Vdp$ вказує на перетворення поверхневої енергії в:

1Т9. Перехід $\sigma ds \rightarrow SdT$ вказує на перетворення поверхневої енергії в:

1Т10. Перехід $\sigma ds \rightarrow \Sigma\mu_i dn_i$ вказує на перетворення поверхневої енергії в:

1Т11. Перехід $\sigma ds \rightarrow \varphi dq$ вказує на перетворення поверхневої енергії в:

1Т12. Поверхневі явища відбуваються:

А) в гомогенній системі; В) тільки на межі рідина–газ;

Б) на межі поділу фаз; Г) тільки в об'ємі розчину.

Термодинамічне визначення поверхневого натягу

Для завдань 1Т13–1Т16 використайте такі відповіді:

А) S, V, n_i, q; Б) S, p, n_i, q; В) p, T, n_i, q; Г) V, T, n_i, q.

1Т13. Поверхневий натяг є часткова похідна внутрішньої енергії по площі $(\partial U/\partial s)$ за умови сталих величин:

1Т14. Поверхневий натяг є часткова похідна ентальпії по площі $(\partial H/\partial s)$ за умови сталих величин:

1Т15. Поверхневий натяг є часткова похідна енергії Ґіббса по площі $(\partial G/\partial s)$ за умови сталих величин:

1Т16. Поверхневий натяг є часткова похідна енергії Гельмгольца по площі $(\partial F/\partial s)$ за умови сталих величин:

Повна поверхнева енергія. Рівняння Ґіббса–Гельмгольца для поверхневого шару. Температурна залежність параметрів поверхневого шару. Методи визначення поверхневого натягу

1Т17. Рівняння Ґіббса–Гельмгольца – зв'язок внутрішньої (повної) енергії поверхневого шару U_s (у розрахунку на одиницю площі) з поверхневим натягом:

А) $U_s = \sigma + T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_P$ або $U_s = \sigma + q_s$; Б) $U_s = \sigma - T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_P$ або $U_s = \sigma - q_s$;

В) $U_s = \sigma + T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_P$ або $U_s = \sigma - q_s$; Г) $U_s = \sigma - T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_P$ або $U_s = \sigma + q_s$,

де q_s – теплота утворення одиниці поверхні; T – температура.

Для завдань 1Т18–1Т21 використайте такі відповіді:

А) збільшується; Б) зменшується; В) не змінюється; Г) усі варіанти правильні.

1Т18. Повна поверхнева енергія зі збільшенням температури:

1Т19. Повна поверхнева енергія зі зменшенням температури:

1Т20. Теплота утворення одиниці поверхні зі зменшенням температури:

1Т21. Теплота утворення одиниці поверхні зі збільшенням температури:

1Т22. Похідна повної поверхневої енергії за температурою:

А) більше нуля; Б) менше нуля; В) рівна нулю; Г) усі варіанти правильні.

1Т23. Для вимірювання поверхневого натягу на межі рідина–повітря застосовують метод:

А) сталагмометричний; Б) пікнометричний;

В) титриметричний; Г) електрометричний.

1Т24. Для вимірювання поверхневого натягу на межі рідина – повітря застосовують метод:

А) підняття рідини в капілярі; Б) потенціометричний;

В) титриметричний; Г) кондуктометричний.

1Т25. Для вимірювання поверхневого натягу на межі рідина – повітря застосовують метод:

А) максимального тиску бульбашок; Б) потенціометричний;

В) електрометричний; Г) кондуктометричний.

Для завдань 1Т26–1Т28 використайте такі відповіді:

А) $\sigma_х = \sigma_{ст}\, h_х / h_{ст}$; Б) $P_1 = V \rho\, g / n = P_2 = 2\, \pi\, r\, \sigma$; В) $\sigma_х = \sigma_{ст}\, n_{ст} \rho_х / n_х \rho_{ст}$.

1Т26. Формула розрахунку поверхневого натягу за умови його визначення методом відліку крапель:

1Т27. В основі сталагмометричного методу лежить припущення, що відрив краплини проходить у той момент, коли її вага P_1 (рівна силі земного тяжіння) стає рівна силам поверхневого натягу P_2, які діють вертикально по колу капілярної трубки, тобто в момент відриву:

1Т28. Формула розрахунку поверхневого натягу за умови його визначенням методом максимального тиску бульбашок:

Когезія. Адгезія. Рівняння Дюпре. Явище змочування. Рівняння Юнга. Зв'язок роботи адгезії з крайовим кутом. Рівняння Дюпре–Юнга. Теплота та вибірковість змочування

1Т29. Рівняння Дюпре – визначення роботи адгезії W_a, яка характеризує взаємодію фаз (W_a віднесена до одиниці площі поверхні):

А) $W_a = \sigma_{рг} - \sigma_{тг} - \sigma_{тр}$; Б) $W_a = \sigma_{рг} + \sigma_{тг} + \sigma_{тр}$;

В) $W_a = \sigma_{рг} - \sigma_{тг} + \sigma_{тр}$; Г) $W_a = \sigma_{рг} + \sigma_{тг} - \sigma_{тр}$;

де $\sigma_{рг}$, $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тр}$ – поверхневий натяг на межі рідина – газ, тверде тіло – газ та тверде тіло – рідина відповідно.

Для завдань 1Т30–1Т32 використайте такі відповіді:
А) адгезія; Б) когезія; В) змочування; Г) розтікання.

1Т30. Явище притягання атомів і молекул усередині окремої фази:

1Т31. Явище міжфазної взаємодії чи взаємодії між приведеними в контакт поверхнями конденсованих тіл різної природи:

1Т32. Поверхневе явище, що полягає у взаємодії рідини з твердим чи іншим рідким тілом за наявності одночасного контакту трьох фаз, які не змішуються, одна з яких є газом (повітрям):

1Т33. Рівняння Дюпре–Юнга – розрахунок роботи адгезії W_a за експериментально визначеним кутом змочування θ:

А) $W_a = \sigma_{рг}(1+\cos\theta)$; Б) $W_a = \sigma_{рг}(1-\cos\theta)$;

В) $W_a = \sigma_{рг}(1+\sin\theta)$; Г) $W_a = \sigma_{рг}(1+\mathrm{tg}\,\theta)$.

1Т34. Якщо між нанесеними на поверхню водою і неполярним вуглеводнем крайовий кут менше 90° зі сторони води, то поверхню називають:

А) гідрофільною; Б) олеофільною; В) гідрофобною; Г) рівною.

1Т35. Якщо між нанесеними на поверхню водою і неполярним вуглеводнем крайовий кут більше 90° зі сторони води, то поверхню називають:

А) олеофобною; Б) олеофільною; В) гідрофільною; Г) рівною.

1Т36. Принципова різниця між поверхневими явищами адгезії та змочування полягає в тому, що змочування має місце за наявності одночасного контакту *N* фаз, які не змішуються. *N* рівне:

А) 1; Б) 2; В) 3; Г) 4.

Для завдань 1Т37–1Т39 використайте такі відповіді:
А) повного змочування (розтікання); Б) повного незмочування;
В) неповного змочування; Г) усі варіанти правильні.

1Т37. Наслідок із рівняння Дюпре–Юнга:
якщо $\theta = 0°$, $\cos\theta = 1$, $W_a = W_c$, то виникає явище:

1Т38. Наслідок із рівняння Дюпре–Юнга:
якщо $\theta = 90°$, $\cos\theta = 0$, $W_a = 1/2W_c$, то виникає явище:

1Т39. Наслідок із рівняння Дюпре–Юнга:
якщо $\theta = 180°$, $\cos\theta = -1$, $W_a = 0$, то виникає явище:

1Т40. Якщо коефіцієнт фільності Ребіндера $\beta > 1$ $\left(\beta = Q_{H_2O} / Q_{\text{орган. рідини}}\right)$, то поверхню називають:

А) гідрофільною; Б) олеофільною; В) гідрофобною; Г) рівною.

1Т41. Якщо коефіцієнт фільності Ребіндера $\beta < 1$ $\left(\beta = Q_{H_2O} / Q_{\text{орган. рідини}}\right)$ то поверхню називають

А) гідрофільною; Б) олеофільною; В) олеофобною; Г) рівною.

1Т42. Для покращення змочування необхідно:

А) збільшити роботу адгезії чи зменшити роботу когезії;

Б) зменшити роботу адгезії чи зменшити роботу когезії;

В) збільшити роботу адгезії чи збільшити роботу когезії;

Г) зменшити роботу адгезії чи збільшити роботу когезії.

Капілярні явища

Для завдань 1Т43–1Т46 використайте такі відповіді:

А) $h = \dfrac{2\sigma\cos\theta}{r\,g\left(\rho_1 - \rho_2\right)}$; Б) $\ln\dfrac{p}{p_s} = \dfrac{\sigma V_m}{RT}\cdot\dfrac{ds}{dV} = \dfrac{2\sigma V_m}{r\,RT}$;

В) $\ln\dfrac{p_s}{p} = \dfrac{\sigma V_m}{RT}\cdot\dfrac{ds}{dV} = \dfrac{2\sigma V_m}{r\,RT}$, Г) $\Delta p = \dfrac{ds}{dV}$.

1Т43. Рівняння капілярної конденсації Кельвіна – зв’язок кривизни поверхні і тиску парів над речовиною (для негативної кривизни):

1Т44. Рівняння капілярної конденсації Кельвіна – зв’язок кривизни поверхні і тиску парів над речовиною (для позитивної кривизни):

1Т45. Рівняння Лапласа – зв’язок капілярного тиску з кривизною поверхні:

1Т46. Рівняння Жюрена – висота підняття (опускання) рідини в капілярі (для циліндричного капіляра):

Для завдань 1Т47–1Т48 використайте такі відповіді:

А) зростає; Б) зменшується; В) не змінюється; Г) усі варіанти правильні.

1Т47. У випадку позитивної кривизни, якщо дисперсність збільшуються, капілярний тиск:

1Т48. У випадку негативної кривизни, якщо дисперсність збільшується, капілярний тиск:

1Т49. Рівняння Кельвіна називають рівнянням:

А) кондесації; Б) капілярного підняття; В) капілярної конденсації; Г) шкали температур.

Для завдань 1Т50–1Т51 використайте такі відповіді:

А) зростає; Б) зменшується;

В) не змінюється; Г) залежить від природи ДФ.

1Т50. Зі збільшенням дисперсності частинок ДФ (кривизна позитивна) їхня розчинність:

1Т51. Зі збільшенням дисперсності частинок ДФ (кривизна негативна) їхня розчинність:

Для завдань 1Т52–1Т53 використайте такі відповіді:

А) не впливає на стан хімічної рівноваги;

Б) рівновага зміщується вправо;

В) рівновага зміщується вліво;

Г) усі варіанти правильні.

1Т52. Проаналізуйте відому вам реакцію $CaCO_3 \rightleftarrows CaO+CO_2$ і зробіть правильний висновок. Підвищення дисперсності кальцій карбонату:

1Т53. Проаналізуйте відому вам реакцію $CaCO_3 \rightleftarrows CaO+CO_2$ і зробіть правильний висновок. Підвищення дисперсності кальцій оксиду:

1Т54. Кристалічна сполука $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ віддає воду за 473 К, а колоїдного ступеня дисперсності вона є за температури:

А) 473 К; Б) вище 473 К; В) нижче 473 К; Г) усі варіанти правильні.

1Т55. Температура плавлення кристалічного алюмінію 660,1 °С, а колоїдного ступеня дисперсності він є за температури:

А) 660,1 °С; Б) вище 660,1 °С; В) нижче 660,1 °С; Г) усі варіанти правильні.

1Т56. Температура плавлення кристалічного золота 1063 °С, а колоїдного ступеня дисперсності воно є за температури:

А) 1063 °С; Б) вище 1063 °С; В) нижче 1063 °С; Г) усі варіанти правильні.

Для завдань 1Т57–1Т62 використайте такі відповіді:

А) Кельвіна; Б) Дюпре–Юнга; В) Дюпре; Г) Жюрена; Ґ) Лапласа; Д) Томсона.

1Т57. Визначення роботи адгезії W_a, яка характеризує взаємодію фаз, – це рівняння:

1Т58. Розрахунок роботи адгезії W_a за експериментально визначеним кутом змочування θ – це рівняння:

1Т59. Рівняння висоти підняття (опускання) рідини в капілярі:

1Т60. Рівняння зв'язку кривизни поверхні й тиску парів над речовиною:

1Т61. Рівняння зв'язку капілярного тиску з кривизною поверхні:

1Т62. Рівняння капілярної конденсації:

Адсорбція та її зв'язок із параметрами системи

1Т70. Сорбція – це явище:

А) поглинання однієї речовини (чи речовин) іншою;

Б) будь-яке збільшення концентрації речовини в розчині;

В) довільна зміна концентрації речовини в розчині;

Г) зменшення концентрації речовини в поверхневому шарі адсорбенту.

1Т71. Адсорбенти – це речовини, які:

А) поглинаються іншими речовинами;

Б) поглинають інші речовини всім об'ємом;

В) поглинають інші речовини в поверхневому шарі;

Г) мають великі значення поверхневого натягу.

1Т72. Укажіть адсорбент:

А) кухонна сіль; Б) силікагель; В) сахароза; Г) масляна кислота.

1Т73. Укажіть адсорбент:

А) луги; Б) активоване вугілля; В) соляна кислота; Г) метанол.

1Т74. Укажіть адсорбент:

А) цеоліти; Б) оцтова кислота; В) бензен; Г) ртуть.

1Т75. Адсорбтив – це речовина, яка:

А) добре розчинна в адсорбенті;

Б) поглинається поверхнею адсорбенту;

В) поглинається усім об'ємом іншої речовини;

Г) здатна до сорбції інших речовин.

1Т76. Адсорбат – це речовина, яка:

А) мало розчиняється в адсорбенті;

Б) перебуває в адсорбованому стані;

В) поглинається усім об'ємом іншої речовини;

Г) здатна до сорбції інших речовин.

1Т77. Абсорбція – це явище:

А) поглинання однієї речовини (чи речовин) іншою в усьому об’ємі;

Б) будь-яке збільшення концентрації речовини в розчині;

В) довільна зміна концентрації речовини в розчині;

Г) зменшення концентрації речовини в поверхневому шарі адсорбенту.

1Т78. Десорбція – це явище:

А) збільшення концентрації речовини в поверхневому шарі адсорбенту;

Б) поглинання однієї речовини (чи речовин) іншою в усьому об’ємі;

В) довільна зміна концентрації речовини в розчині;

Г) видалення адсорбованої речовини (чи речовин) з поверхні адсорбенту.

1Т79. Адсорбент, який застосовують у протигазі:

А) активоване вугілля; Б) силікагель; В) цеоліти; Г) вермикуліт.

1Т80. Адсорбент може бути:

А) тільки твердим; Б) тільки рідким; В) тільки газуватим; Г) твердим і рідким.

1Т81. Процес переходу адсорбованої речовини з поверхневого шару в об’ємну фазу:

А) випаровування; Б) десорбція; В) адсорбція; Г) дисоціація.

1Т82. Фізична адсорбція під час зменшення температури:

А) зменшується; Б) не змінюється; В) збільшується; Г) усі варіанти правильні.

1Т83. Явище, що супроводжується хімічною взаємодією в поверхневому шарі адсорбента з адсорбатом називається:

А) десорбція; Б) хемосорбція; В) дисоціація; Г) абсорбція.

1Т84. Гідрофільним адсорбентом є:

А) активоване вугілля; Б) глина; В) графіт; Г) поліетилен.

1Т85. Гідрофобним адсорбентом є:

А) активоване вугілля; Б) бензен; В) цеоліти; Г) силікагель.

1Т86. Укажіть характерну ознаку хімічної адсорбції:

А) оборотність; Б) необоротність;

В) низька енергія активації; Г) можливі всі зазначені варіанти.

1Т87. З підвищенням температури хемосорбція:

А) посилюється; Б) не змінюється; В) послаблюється; Г) усі варіанти правильні.

1Т88. На адсорбцію речовин із розчинів впливають:

А) об’єм розчину, маса адсорбенту, тиск, температура;

Б) природа адсорбенту і розчинника, природа розчиненої речовини та її концентрація, температура;

В) маса розчину, об’єм розчину, маса адсорбенту, тиск;

Г) усі зазначені фактори.

1Т89. Величина адсорбції абсолютна $A = \frac{C_s V_s}{s}$ або:

А) $A = C_s h^2$; Б) $A = C_s / h$;; В) $A = C_s h$;; Г) $A = 2C_s h$,

де C_s – концентрація компонента в поверхневому шарі, що має об’єм V_s і товщину h; s – площа поверхневого шару.

1Т90. Величина адсорбції ґіббсівська (надлишкова):

А) $\Gamma = \frac{V_s (C_s + C_V)}{s}$; Б) $\Gamma = \frac{s \cdot (C_s - C_V)}{V_s}$;

В) $\Gamma = \frac{V_s (C_s - C_V)}{s}$; Г) $\Gamma = \frac{V_s (C_s - C_V)}{V}$,

де C_V – концентрація компонента в об’ємі фази V.

1Т91. Адсорбція Ґіббса й абсолютна адсорбція пов’язані таким рівнянням $\Gamma = A - C_v h$. Отже, $\Gamma \approx A$ за умови:

А) $C_s >> C_v$; Б) $C_s = C_v$; В) $C_s << C_v$; Г) $C_s < C_v$.

Для завдань 1Т92–1Т94 використайте такі відповіді:

А) $A = f(C) = f^*(p)$ за $T = const$;

Б) $\sigma = f(C)$ за $T = const$;

В) $A = f(T)$ за $p = const$ або $C = const$;

Г) $C = f(T)$ або $p = f^*(T)$ за $A = const$.

1Т92. Ізотермі адсорбції відповідає умова:

1Т93. Ізобарі (чи ізопікні) адсорбції відповідає умова:

1Т94. Ізостері адсорбції відповідає умова:

Основні рівняння ізотерм адсорбції. Фундаментальне адсорбційне рівняння Ґіббса. Рівняння Ленгмюра, БЕТ, Шишковського, Генрі

Для завдань 1Т95–1Т99 використайте такі відповіді:

А) $A = \frac{A_м C\, p/p_s}{(1 - p/p_s)\left[1 + (C-1) \cdot p/p_s\right]}$, де $A_м$ – гранична мономолекулярна адсорбція (ємність моношару) на твердому сорбенті; p – рівноважний тиск пари адсорбату за цих умов; p_s – тиск насиченої пари

адсорбату за цієї температури; C – константа, яка характеризує енергію взаємодії сконденсованого адсорбату з поверхнею адсорбенту.

Б) $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = A_м\ R\,T \ln(1 + K\,C) = a\ \ln(1 + b\,C)$,

де σ_0 – поверхневий натяг розчинника; σ – поверхневий натяг розчину; $A_м$ і K – константи рівняння Ленгмюра; a і b – емпіричні константи, причому a мало змінюється для різних речовин, а b – залежить від поверхневої активності речовини; C – концентрація розчину *ПАР*;

В) $A = K_Г\,C$ *або* $A = K'_Г\,p$, де $K_Г$ і $K'_Г$ – константи; C – рівноважна концентрація адсорбату в об'ємній фазі; p – рівноважний тиск пари адсорбату;

Г) $Г = -\dfrac{C}{RT}\cdot\dfrac{d\sigma}{dC}$, де C – концентрація розчину; R – універсальна газова стала; T – температура; $-d\sigma/dC$ – ступінь поверхневої активності;

Д) $A = A_м\dfrac{K\,C}{1 + K\,C}$, де $A_м$ – гранична кількість адсорбованої речовини; K – константа адсорбційної рівноваги, яка характеризує поверхневу активність речовини; C – рівноважна концентрація речовини.

1Т95. Адсорбційне рівняння Ґіббса (для розведених розчинів):

1Т96. Рівняння Генрі – адсорбція із гранично розбавлених розчинів або суміші газів:

1Т97. Рівняння БЕТ (Брунауер–Еммет–Теллер; ізотерма полімолекулярної адсорбції):

1Т98. Рівняння Шишковського – взаємозв'язок зміни поверхневого натягу розчину з концентрацією ПАР в об'ємі розчину:

1Т99. Рівняння Ленгмюра (ізотерма мономолекулярної адсорбції):

1Т100. У рівнянні Ґіббса встановлюється зв'язок між такими величинами:

А) адсорбцією і концентрацією розчину та поверхневою активністю;

Б) поверхневим натягом і концентрацією розчину;

В) вільною поверхневою енергією і площею поверхні;

Г) між адсорбцією і концентрацією розчину.

1Т101. Коефіцієнт K у рівнянні Ленгмюра – це:

А) константа швидкості адсорбції; Б) величина граничної адсорбції;

В) константа адсорбційної рівноваги; Г) величина поверхневої активності.

1Т102. За низьких значень тиску рівняння адсорбції Ленгмюра набуває вигляду рівняння:

А) Генрі; Б) Шишковського; В) рівняння БЕТ; Г) Фройндліха.

На рис. 1.11 наведено графічні залежності поверхневого натягу для трьох речовин: 1-гексанолу, 1-гептанолу та 1-октанолу за 293 К.

Для завдань 1Т103–1Т105 використайте рис. 1.11 і такі відповіді:

А) 1; Б) 2; В) 3.

1Т103. 1-гексанолу на рис. 1.11 відповідає графік:

1Т104. 1-гептанолу на рис. 1.11 відповідає графік:

1Т105. 1-октанолу на рис. 1.11 відповідає графік:

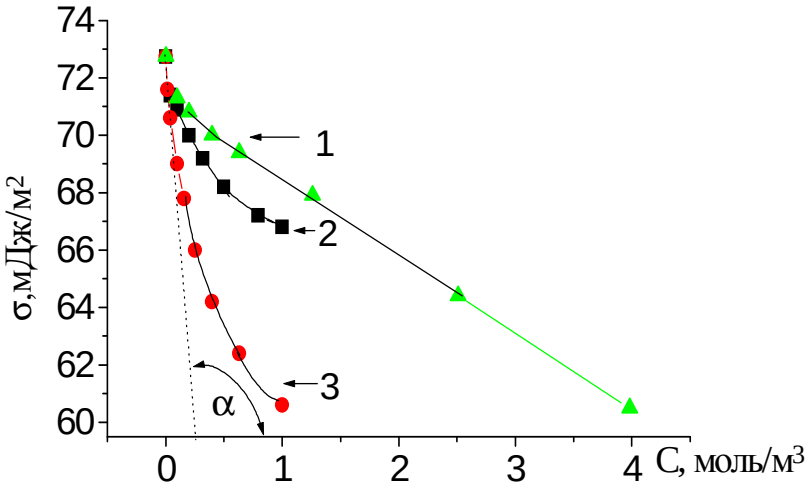


Рис. 1.11. *Залежність поверхневого натягу водних розчинів деяких ПАР від концентрації*

Поверхнева активність. Поверхнево-активні та інактивні речовини

1Т106. Величину $g = -(\partial\sigma/\partial C)_{C\to X} = RT\,(\Gamma/C)_{C\to X}$ Ребіндер назвав поверхневою активністю. У цьому рівнянні:

А) $C \to 0$; Б) $C \to \infty$; В) $C \to 1$; Г) $C \to C_{\text{макс}}$.

1Т107. Для поверхнево-активних речовин справедливі такі параметри:

А) $g > 0;\ \partial\sigma / \partial C < 0;\ \Gamma > 0;$ Б) $g < 0;\ \partial\sigma / \partial C > 0;\ \Gamma < 0;$

В) $g < 0;\ \partial\sigma / \partial C < 0;\ \Gamma < 0;$ Г) $g > 0;\ \partial\sigma / \partial C > 0;\ \Gamma > 0.$

1Т108. Для поверхнево-інактивних речовин справедливі такі параметри:

А) $g > 0;\ \partial\sigma / \partial C < 0;\ \Gamma > 0;$ Б) $g < 0;\ \partial\sigma / \partial C > 0;\ \Gamma < 0;$

В) $g < 0;\ \partial\sigma / \partial C < 0;\ \Gamma < 0;$ Г) $g > 0;\ \partial\sigma / \partial C > 0;\ \Gamma > 0.$

1Т109. Поверхнева активність аліфатичних спиртів зі збільшенням кількості атомів Карбону в молекулі:

А) не змінюється; Б) збільшується; В) зменшується;

Г) зменшується до певного значення, а потім не змінюється.

1Т110. Поверхнева активність жирних кислот зі збільшенням кількості атомів Карбону в молекулі:

А) не змінюється; Б) збільшується; В) зменшується;

Г) зменшується до певного значення, а потім не змінюється.

1Т111. Зі зменшенням довжини вуглеводневого радикала в молекулах спиртів (ПАР):

А) збільшується розчинність у воді;

Б) зменшується власний поверхневий натяг;

В) послаблюються гідрофільні властивості;

Г) зростає поверхнева активність.

1Т112. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в молекулах спиртів (ПАР):

А) збільшується розчинність у воді;

Б) зменшується власний поверхневий натяг;

В) посилюються гідрофільні властивості;

Г) зменшується поверхнева активність.

1Т113. Якщо зменшується довжина вуглеводневого радикала в молекулах спиртів (ПАР)

А) зменшується розчинність у воді;

Б) зменшується власний поверхневий натяг;

В) посилюються гідрофільні властивості;

Г) зростає поверхнева активність.

1Т114. Якщо збільшується довжина вуглеводневого радикала в молекулах спиртів (ПАР):

А) збільшується розчинність у воді;

Б) збільшується власний поверхневий натяг;

В) посилюються гідрофобні властивості;

Г) зменшується поверхнева активність.

1Т115. Позитивна адсорбція речовини призводить до:

А) збільшення її концентрації в поверхневому шарі;

Б) збільшення її концентрації в усьому об’ємі;

В) зменшення її концентрації в поверхневому шарі;

Г) однакової її концентрації в усьому об’ємі.

1Т116. Речовини, які підвищують поверхневий натяг розчину порівняно з розчинником:

А) поверхнево-інактивні; Б) оптично активні;

В) поверхнево-активні; Г) реакційно інактивні.

1Т117. Речовини, які понижують поверхневий натяг розчину, порівняно з розчинником:

А) поверхнево-інактивні; Б) оптично активні;

В) поверхнево-активні; Г) реакційно активні.

1Т118. Якщо до води додати поверхнево-активні речовини, поверхневий натяг на межі рідина–повітря:

А) не змінюється; Б) збільшується;

В) зменшується; Г) збільшується до певного значення, а потім не змінюється.

1Т119. Укажіть характерну особливість молекул усіх ПАР:

А) полярність; Б) дифільність; В) неполярність; Г) нейоногенність.

1Т120. Укажіть поверхнево-активні речовини:

А) спирти; Б) мінеральні кислоти; В) луги; Г) неорганічні солі.

1Т121. Укажіть поверхнево-інактивні речовини:

А) мила; Б) мінеральні кислоти; В) карбонові кислоти; Г) мила.

Для завдань 1Т122–1Т124 використайте такі відповіді:

А) не змінюється; Б) збільшується; В) зменшується;

Г) зменшується до певного значення, а потім не змінюється.

1Т122. Поверхневий натяг амілового спирту у процесі розведення його водою:

1Т123. Поверхневий натяг пропіонової кислоти у процесі розведення її водою:

1Т124. Поверхневий натяг пропілового спирту у процесі розведення його водою:

1Т125. Згідно з правилом Дюкло–Траубе, якщо збільшується довжина вуглеводневого радикала на групу CH_2, поверхневий натяг зростає у:

А) 3–3, 5 раза; Б) 2–2,5 раза; В) 1–1,5 раза; Г) 4–4,5 раза.

1Т126. Найбільшою поверхневою активністю володіє:

А) CH_3COOH; Б) C_4H_9COOH; В) C_3H_7COOH; Г) $HCOOH$.

1Т127. Найменшою поверхневою активністю володіє:

А) $C_5H_{11}COOH$; Б) C_4H_9COOH; В) C_3H_7COOH; Г) C_2H_5COOH.

1Т128. Найбільшою поверхневою активністю володіє:

А) C_4H_9OH; Б) $C_5H_{11}OH$; В) C_3H_7OH; Г) CH_3OH.

1Т129. Найменшою поверхневою активністю володіє:

А) C_4H_9OH; Б) C_2H_5OH; В) CH_3OH; Г) C_3H_7OH.

1Т130. Найбільший поверхневий натяг має:

А) C_4H_9OH; Б) $C_5H_{11}OH$; В) C_3H_7OH; Г) CH_3OH.

1Т131. Найменший поверхневий натяг має:

А) CH_3COOH; Б) $C_6H_{13}COOH$; В) HCOOH; Г) C_3H_7COOH.

1Т132. Площа молекули ПАР у мономолекулярному шарі Ленгмюра:

А) $s_0 = 1/a_m N_A$; Б) $s_0 = a_m / N_A$; В) $s_0 = N_A / a_m$; Г) $s_0 = 1 + a_m N_A$.

1Т133. Товщина мономолекулярного шару Ленгмюра:

А) $h = M/(\rho \Gamma_\infty)$; Б) $h = \rho \Gamma_\infty / M$; В) $h = \rho M / \Gamma_\infty$; Г) $h = M \Gamma_\infty / \rho$.

1Т134. Перетворенням рівняння Шишковського з використанням рівняння Ленгмюра можна отримати вираз, що показує взаємозв'язок двомірного тиску й адсорбції:

А) $\pi = \sigma_0 - \sigma = RT\Gamma_{\max} \ln(1 + K/C)$;

Б) $\pi = \sigma_0 - \sigma = RT\Gamma_{\max} \ln(1 + KC)$;

В) $\pi = \sigma_0 - \sigma = RT\Gamma_{\max} / \ln(1 - KC)$;

Г) $\pi = \sigma_0 - \sigma = RT\Gamma_{\max} \ln(1 - KC)$.

Класифікація ПАР та їх застосування

Для завдань 1Т135–1Т141 використайте такі відповіді:
А) аніонними; Б) катіонними; В) амфолітними; Г) нейоногенними.

1Т135. Карбонові кислоти та солі (мила) із загальною формулою $RCOO^-Me^+$ (R – C_8–C_{20}; Me^+ – Na^+, K^+) є поверхнево-активними речовинами (ПАР):

1Т136. Алкілсульфати – солі естерів сульфатної кислоти із загальною формулою $ROSO_3^-Me^+$ (R – C_{10}–C_{18}) є поверхнево-активними речовинами (ПАР):

1Т137. Алкілсульфонати – $RSO_3^-Me^+$ (R – C_{10}–C_{20}) володіють добрими мийними властивостями і легко біологічно розкладаються; отримують сульфохлоруванням чи сульфоокисненням вищих парафінів із наступною нейтралізацією. Ці сполуки є поверхнево-активними речовинами (ПАР):

1Т138. Солі первинних, вторинних і третинних аліфатичних та ароматичних амінів (наприклад, $RNH_3^+Cl^-$) є поверхнево-активними речовинами (ПАР):

1Т139. Солі алкілзаміщених амонієвих основ $[RN(R^*)_3]^+X^-$ (R – C_{12}–C_{18}; R^* – CH_3, C_2H_5; X – Cl^-, Br^-) отримують, наприклад, у процесі взаємодії вищих амінів аліфатичного ряду з алкілгалогенідами. Ці сполуки є поверхнево-активними речовинами (ПАР):

1Т140. Алкіламінокислоти $RNH(CH_2)_nCOOH$ є поверхнево-активними речовинами (ПАР):

1Т141. Продукти взаємодії етиленоксиду зі спиртами, карбоновими кислотами, амінами, алкілфенолами та іншими сполуками (наприклад, $RO(OCH_2CH_2)_nH$) є поверхнево-активними речовинами (ПАР):

Колоїдні властивості розчинів ПАР. ККМ та її визначення

1Т142. Усі дифільні ПАР щодо води поділяють на дві великі групи: істинно розчинні й:

А) нерозчинні; Б) малорозчинні) В) колоїдні; Г) тверді.

1Т143. Сферичні міцели чи міцели Гартлі містять молекули ПАР у кількості:

А) 1–10; Б) 20–100; В) 200–1000; Г) безмежній.

1Т144. Солюбілізація – це:

А) підвищення розчинності ДФ зі зростанням її дисперсності;

Б) явище розчинення в міцелярних системах речовин, нерозчинних у чистих рідинах (розчинниках);

В) метод диспергування рідини в іншій рідині;

Г) всі варіанти правильні.

1Т145. Солюбілізатор – це:

А) розчинник (дисперсійне середовище);

Б) розчинювана (диспергована) речовина;

В) ПАР, здатна утворювати міцели;

Г) речовини, що зумовлюють коагуляцію ДФ у ДС.

1Т146. Колоїдні ПАР – речовини, які здатні:

А) зменшувати розчинність інших речовин;

Б) зменшувати поверхневий натяг розчину;

В) утворювати міцелярні системи;

Г) усі варіанти правильні.

1Т147. Укажіть колоїдно-активну ПАР:

А) натрій хлорид; Б) валеріанова кислота;

В) етиловий спирт; Г) формальдегід.

1Т148. Процес міцелоутворення в розчинах ПАР за ККМ:

А) необоротний; Б) оборотний;

В) самовільний і оборотний; Г) усі варіанти правильні.

1Т149. Здатність до міцелоутворення у водному розчині має:

А) $C_{17}H_{35}COOK$; Б) C_3H_7OH; В) HCOOH; Г) H_2SO_4.

1Т150. Колоїдні ПАР у полярному розчиннику за ККМ утворюють міцели:

А) прямі; Б) кубічні; В) оборотні; Г) циліндричні.

1Т151. Колоїдні ПАР у неполярному розчиннику за ККМ утворюють міцели:

А) прямі; Б) кубічні; В) оборотні; Г) циліндричні.

1Т152. До амфолітних колоїдних ПАР належить:

А) R–OH; Б) $[R–NH_3]^+Cl^-$; В) $H_2N–R–COOH$; Г) R–COOK.

1Т153. Число агрегації міцели означає кількість:

А) вихідних молекул ПАР до ККМ; Б) міцел у розчині за ККМ;

В) молекул ПАР у міцелі; Г) молекул ПАР у розчині за ККМ.

Для завдань 1Т154–1Т156 використайте такі відповіді:

А) не змінюється; Б) збільшується; В) зменшується; Г) усі варіанти правильні.

1Т154. Зі збільшенням вуглеводневого радикалу молекули колоїдної ПАР ККМ:

1Т155. Зі зниженням температури розчину колоїдних ПАР ККМ:

1Т156. З підвищенням температури розчину колоїдних ПАР ККМ:

Класифікація пор за розмірами. Капілярна конденсація в мезопорах

Для завдань 1Т157–1Т159 використайте такі відповіді:

А) $r > 100–200$ нм; $S_{пит} = 0{,}5–2$ м^2/г;

Б) $2 < r < 100–200$ нм; $10 < S_{пит} < 500$м^2/г;

В) $0{,}5 < r < 1{,}5–2{,}0$ нм; $500 < S_{пит} < 1000$ м^2/г;

Г) усі варіанти правильні.

1Т157. Макропористі тіла мають пори та питому поверхню в межах:

1Т158. Мікропористі тіла мають пори та питому поверхню в межах:

1Т159. Перехіднопористі тіла мають пори та питому поверхню в межах:

Для завдань 1Т160–1Т62 використайте такі відповіді:

А) 1; Б) 2; В) 3; Г) 4.

1Т160. Графік залежності $a = f(p/p_s)$ у випадку капілярної конденсації в нескрізних конічних мезопорах (рис. 1.12):

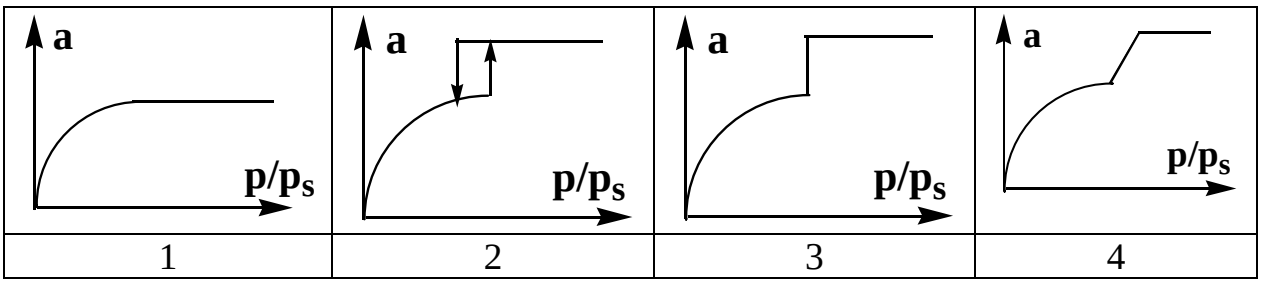


Рис. 1.12. *Графіки залежності величини сорбції* $a = f(p / p_s)$

1Т161. Графік залежності $a = f(p / p_s)$ у випадку капілярної конденсації в нескрізних циліндричних мезопорах (рис. 1.12):

1Т162. Графік залежності $a = f(p / p_s)$ у випадку капілярної конденсації в скрізних циліндричних мезопорах (рис. 1.12):

Правило Панета–Фаянса. Первинна адсорбція протийонів

1Т163. Згідно з правилом Панета–Фаянса на поверхні агрегату (твердого тіла) адсорбуються ті йони, які входять до складу його кристалічної ґратки або ізоморфні до цих йонів, а в розчині перебувають у надлишку. Такі йони називать:

А) катіонами; Б) потенціалвизначальними; В) протийонами; Г) аніонами.

1Т164. Під позначенням 1 (рис. 1.13) розміщені:

А) потенціалвизначальні йони; Б) протийони адсорбційного шару;

В) протийони дифузійного шару; Г) йони індиферентного електроліту.

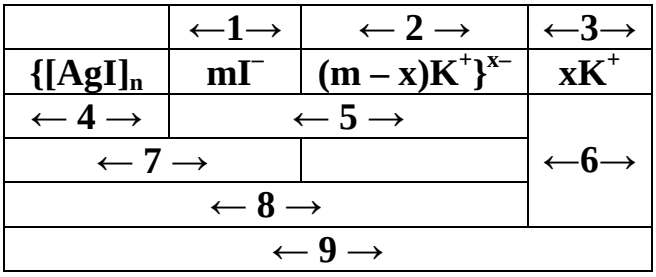


Рис. 1.13. *Схема будови міцели гідрофобного золю аргентум (I) йодиду*

1Т65. Під позначенням 2 і 3 (рис. 1.13) розміщені:

А) потенціалвизначальні йони; Б) протийони адсорбційного і дифузійного шарів; В) протийони адсорбційного шару; Г) йони індиферентного електроліту.

1Т166. Під позначенням 4 (рис. 1.13) розміщені:

А) агрегат; Б) ядро міцели; В) гранула; Г) адсорбційний шар.

1Т167. Під позначенням 5 (рис. 1.13) розміщені:

А) агрегат; Б) дифузійний шар; В) гранула; Г) адсорбційний шар.

1Т168. Під позначенням 6 (рис. 1.13) розміщені:
А) агрегат; Б) дифузійний шар; В) гранула; Г) адсорбційний шар.
1Т169. Під позначенням 7 (рис. 1.13) розміщені:
А) агрегат; Б) міцела; В) гранула; Г) ядро міцели.
1Т171. Під позначенням 8 (рис. 1.13) розміщені:
А) агрегат; Б) ядро міцели; В) гранула; Г) міцела.
1Т172. Під позначенням 9 (рис. 1.13) розміщені:
А) агрегат; Б) ядро міцели; В) гранула; Г) міцела.

Йонний обмін, вторинна адсорбція протийонів

1Т173. Рівняння Нікольського – характеристика йонообмінної сорбції:

$$K = \frac{\overline{C}_2^{1/z_2} \cdot C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2} \cdot \overline{C}_1^{1/z_1}}, \quad \text{де}$$

А) K – константа швидкості йонного обміну; $\overline{C}$ і C – концентрації йонів, що обмінюються, відповідно в розчині і в йоніті;

Б) K – константа рівноваги йонного обміну; $\overline{C}$ і C – концентрації йонів, що обмінюються, відповідно в йоніті і в розчині;

В) K – константа рівноваги йонного обміну; $\overline{C}$ і C – концентрації йонів, що обмінюються, відповідно вихідна і кінцева в розчині;

Г) K – константа рівноваги йонного обміну; $\overline{C}$ і C – концентрації йонів, що обмінюються, відповідно вихідна та кінцева в йоніті.

1Т174. Найкраще адсорбція ПАР на активованому вугіллі проходить із:

А) малополярних розчинників; Б) водних розчинів; В) неполярних розчинників; Г) будь-якого розчинника.

1Т175. На йонний обмін (сорбцію з водних розчинів електролітів) впливають такі фактори:

А) температура; Б) природа йоніту; В) радіус гідратованого йона та величина його заряду, концентрація йона; Г) усі варіанти правильні.

1Т176. У процесі йонообмінної сорбції проходить обмін:

А) катіонів ПЕШ йоніту на аніони з розчину;

Б) аніонів ПЕШ йоніту на катіони з розчину;

В) йонів ПЕШ йоніту на йони такого ж знака із розчину;

Г) йонів ПЕШ йоніту на молекули розчинника.

1Т177. Йоніти – це сорбенти, які:

А) розчинні у воді;

Б) здатні обмінювати власні катіони ПЕШ на аніони з розчину;

В) здатні обмінювати власні йони ПЕШ на йони такого ж знака із розчину;

Г) здатні обмінювати власні аніони ПЕШ на катіони з розчину.

1Т178. Катіоніти – це йонообмінники, які у водному розчині здатні до еквівалентного обміну власних йонів ПЕШ на:

А) катіони; Б) аніони; В) катіони та аніони; Г) молекули води.

1Т179. Аніоніти – це йонообмінники, які у водному розчині здатні до еквівалентного обміну власних йонів ПЕШ на:

А) катіони; Б) аніони; В) катіони та аніони; Г) молекули води.

1Т180. Укажіть активну групу, що може входити до складу катіонітів:

А) $–NH_2$; Б) $–SO_3H$; В) =NH; Г) $C_6H_5–$.

1Т181. Укажіть активну групу, що може входити до складу катіонітів:

А) –COOH; Б) $–NH_2$; В) =NH; Г) $CH_3–$.

1Т182. Укажіть активну групу, що може входити до складу аніонітів:

А) $–NH_2$; Б) $–SO_3H$; В) –COOH; Г) $–CH_2SO_3H$.

1Т183. Укажіть активну групу, що може входити до складу аніонітів:

А) $C_6H_5–$; Б) $–SO_3H$; В) –COOH; Г) =NH.

1Т184. Розміщення катіонів згідно з їх здатністю до йонного обміну на катіонітах (ряд Гофмейстера):

А) $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$; Б) $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$;

В) $Li^+ < Na^+ < Cs^+ < K^+ < Rb^+$; Г) $Li^+ > Na^+ > Cs^+ > K^+ > Rb^+$.

1Т185. Розміщення катіонів згідно з їх здатністю до йонного обміну (ряд Гофмейстера):

А) $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$; Б) $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$;

В) $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+} < Sr^{2+}$; Г) $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+}$.

Для завдань 1Т186–1Т89 використайте такі відповіді:

А) $[Ads]^{n–}[nH^+] + nKt^+ + nAn^– \leftrightarrow [Ads]^{n–}[nKt^+] + nH^+ + nAn^–$;

Б) $[Ads]^{n+}[nOH^–] + nKt^+ + nAn^– \leftrightarrow [Ads]^{n+}[nAn^–] + nKt^+ + nOH^–$;

В) $[Ads]^{n–}[nH^+] + nKt^+ + nAn^– \leftrightarrow [Ads]^{n–}[(n – y)\ H^+; yKt^+] + yH^+ + (n – y)\ Kt^+ + nAn^–$;

Г) $[Ads]^{n+}[nOH^–] + mKt^+ + mAn^– \leftrightarrow [Ads]^{n+}[(n – x)\ OH^–; xAn^–] + mKt^+ + xOH^– + (m – x)\ An^–$.

1Т186. Рівняння, яке ілюструє частковий перебіг йонного обміну на аніоніті:

1Т187. Рівняння, яке ілюструє частковий перебіг йонного обміну на катіоніті:

1Т188. Рівняння, яке ілюструє практично повний (остаточний) перебіг йонного обміну на аніоніті:

1Т189. Рівняння, яке ілюструє практично повний (остаточний) перебіг йонного обміну на катіоніті:

ЗАДАЧІ ДО РОЗДІЛУ І

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначте енергію Гіббса G_s поверхні крапель водяного туману масою $m = 4$ *г* за 293 *К*, якщо поверхневий натяг води $\sigma = 72,7$ мДж/м^2, густина води $\rho = 0,998$ г/см^3, дисперсність частинок $D = 50$ мкм $^{-1}$.

Розв'язок: Енергія Ґіббса поверхні визначається згідно з рівнянням (1.2):

$$G_s = \sigma s$$

Проводимо надалі такі перетворення:

$$G_s = \sigma s = \sigma s_0 n = \sigma s_0 \frac{m}{m_0} = 4\pi r^2 \frac{\sigma m}{4/3 \pi r^3 \rho} = \frac{\sigma m}{\rho} \cdot \frac{3}{r} =$$

$$= \frac{\sigma m}{\rho} \cdot \frac{6}{d} = \frac{\sigma m}{\rho} \cdot 6D = \frac{0,0727 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 50 \cdot 10^6}{998} = 87,41 \text{ (Дж)},$$

де s – площа поверхні краплин; s_0 – площа однієї краплини; n – число краплин; m_0 – маса однієї краплини; r – радіус краплини; d – діаметр краплини.

Приклад 2. Розрахуйте повну поверхневу енергію 5 г емульсії бензену у воді з концентрацією 75 % (мас.) і дисперсністю $D = 2$ мкм$^{-1}$ за температури 313 *К*. Густина бензену за цієї температури $\rho = 0,858$ г/см^3, поверхневий натяг $\sigma = 32,0$ мДж/м^2, температурний коефіцієнт поверхневого натягу бензену $d\sigma / dT = -0,13$ мДж/(м^2·К).

Розв'язок: Повну поверхневу енергію U можна розрахувати за рівнянням Ґіббса–Гельмгольца:

$$U = \left[\sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) \right] s. \qquad (1.53)$$

Площа поверхні s крапель бензену 75 %-ї емульсії масою $m = 5$ г дорівнює:

$$s = 6\,D\,V = 6\,D\frac{m}{\rho} = \frac{6 \cdot 2 \cdot 10^{6} \cdot 5 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3}}{858} = 52,41 \ \ (\text{м}^2).$$

Звідси: $U = (32,0 \cdot 10^{-3} + 0,13 \cdot 10^{-3} \cdot 313) \cdot 52,4 = 3,81$ Дж.

Приклад 3. Обчисліть тиск насиченої парив p над краплинами води з дисперсністю D = 0,1 нм$^{-1}$ за температури 293 К. Тиск водяної пари над плоскою поверхнею за цієї температури p_s = 2338 Па, густина води ρ = 0,998 г/см^3, поверхневий натяг води σ = 72,7 мДж/м^2.

Розв'язок: Вплив кривизни поверхні на тиск насиченої пари згідно з рівнянням Кельвіна (1.8):

$$\ln\frac{p}{p_s} = \frac{2\,\sigma\,V_m}{RT\,r} = \frac{2\,\sigma\,M\,2D}{RT\,\rho} = \frac{2 \cdot 0,0727 \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{8}}{998 \cdot 8,31 \cdot 293} = 0,21,$$

звідки p / p_s = 1,23, а p = 1,23·2338 = 2875 (Па).

Приклад 4. Дві вертикальні паралельні платівки частково занурені в рідину на віддалі d = 1 мм одна від одної. Кут змочування θ платівок рідиною становить 30°. Поверхневий натяг рідини σ = 65 мДж/м^2, різниця густин рідини і повітря $\Delta\,\rho$ = 1 г/см^3. Визначте надлишковий тиск у рідині і силу взаємного притягання платівок, якщо їх розміри становлять 5×5 см.

Розв'язок: Капілярний (надлишковий) тиск у рідині між паралельними платівками розраховують за рівнянням:

$$\Delta\,p = \frac{2\sigma\cos\theta}{d} = \frac{2 \cdot 65 \cdot 10^{-3} \cdot 0,87}{1 \cdot 10^{-3}} = 113,1\,(\text{Па}).$$

У процесі змочування поверхні платівок надлишковий тиск зменшує внутрішній тиск у рідині, що призводить до її підняття у порівняно з рівнем рідини в посудині і появи сили, яка стискує платівки:

$$F = \Delta ps = 113,1 \cdot 0,05 \cdot 0,05 = 0,28 \ (\text{Н}).$$

Таку силу потрібно прикласти до кожної з платівок перпендикулярно до її поверхні, щоб відірвати одну платівку від другої.

Приклад 5. У повітрі, що містить водяну пару, утворюється туман за температури 271 К (коефіцієнт перенасичення γ = 4,21). Обчисліть критичний розмір ядер конденсації і число молекул, що міститься в них. Поверхневий натяг води σ = 74 мДж/м^2, мольний об'єм води дорівнює 18·дм^3/моль.

Розв'язок: Радіус r рівноважного зародку залежно від перенасичення системи визначається за рівнянням Кельвіна (1.8):

$$\ln\frac{p}{p_s}=\ln\gamma=\frac{2V_m\sigma}{RTr}.$$

Звідки $r=\dfrac{2\sigma V_m}{RT\ln\gamma}=\dfrac{2\cdot74\cdot10^{-3}\cdot18\cdot10^{-6}}{8{,}31\cdot270{,}8\cdot\ln4{,}21}=8{,}24\cdot10^{-10}\,(\text{м})=0{,}824(\text{нм}).$

Число молекул в одному зародку становить:

$$n=\frac{V_{\text{ядра}}\,N_{\text{A}}}{V_m}=\frac{4\cdot3{,}14\cdot\left(8{,}24\cdot10^{-10}\right)^3\cdot6{,}02\cdot10^{23}}{3\cdot18\cdot10^{-6}}=78.$$

Приклад 6. Обчисліть роботу адгезії W_a ртуті до скла за 293 К, якщо відомо: кут змочування θ = 130° поверхневий натяг ртуті σ = 475 мДж/м^2. Знайдіть коєфіцієнт розтікання f ртуті на поверхні скла.

Розв'язок: Вираз для роботи адгезії через кут змочування задає рівняння Дюпре–Юнга (1.10):

$W_a=\sigma_{\text{рг}}\,(1+\cos\theta)=475\,(1+\cos130°)=475\,(1-0{,}64)=175$ (мДж/м^2).

Коефіцієнт розтікання: $f = W_a - W_k = 171 - 2\cdot275 = -779$ (мДж/м^2), тобто розтікання не проходить.

Приклад 7. В результаті адсорбції аргону коксовим вугіллям за 194,7 К отримано такі результати:

***p*, кПа**	31,9	130,5	290
***p*, мм рт. ст.**	242	984	2180
***a*, мг/г**	5	15,4	24

Розрахуйте сталі у рівнянні Ленгмюра.

Розв'язок:

Згідно з рівнянням Ленгмюра, $1/a_\infty$ є кутовим коефіцієнтом прямої лінійної залежності між p/a і p, а $1/ba_\infty$ – відрізок, що відтинає ця пряма на осі ординат за p = 0. Розраховуємо величини p/a.

***p*, Па**	$31{,}9\cdot10^3$	$130{,}5\cdot10^3$	$290\cdot10^3$
***p*/*a*, Па·г/мг**	$6{,}4\cdot10^3$	$8{,}7\cdot10^3$	$12{,}1\cdot10^3$

За отриманими результатами будуємо графік, відклавши на осі абсцис p, а осі ординат – p / a. Як видно з графіка:

$$\frac{1}{a_\infty}=\frac{11-7}{240-60}=0{,}0222.$$

Звідси a_∞ = 45 мг/г, $1/ba_\infty = 5{,}7\cdot10^3$ Па·г/мг. Відповідно $b=1/(5700\cdot45)=0{,}00000390.$

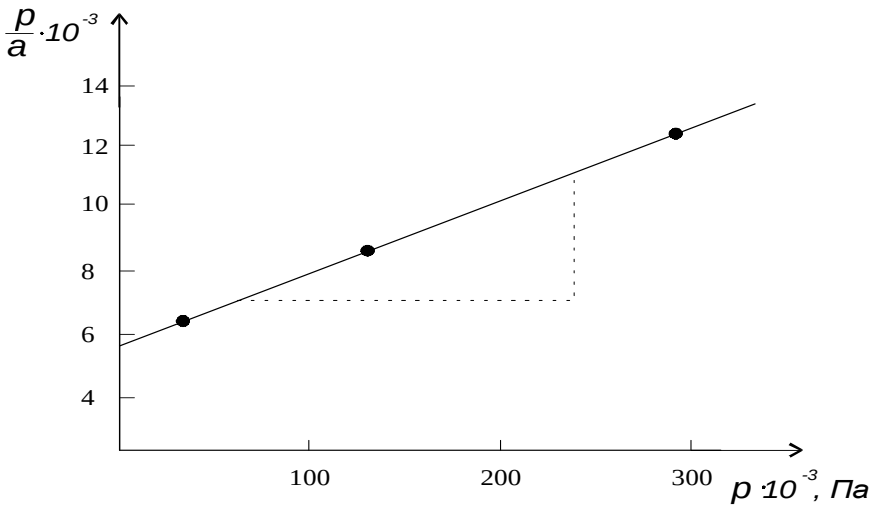


Рис. 1.14. *Залежність p/a від p*

Приклад 8. Об'єм газоподібного азоту V_m за $1{,}04\cdot10^5$ Па (750 мм рт. ст.) і 273 К, необхідний для покриття зразку силікагелю мономолекулярним шаром, 129 мл/г. Визначити площу поверхні 1 г силікагелю, якщо молекула азоту займає площу $16{,}2\cdot10^{-20}$ м^2.

Розв'язок:

$$s=\frac{104\ \text{кПа}\cdot 0{,}129\ \ \text{л}\cdot\text{г}^{-1}\cdot 6{,}02\cdot10^{23}\text{моль}^{-1}\cdot 16{,}2\cdot10^{-20}\ \ \text{м}^2}{8{,}314\ \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}\cdot 273\ \text{К}}=577\ \ \text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}.$$

Приклад 9. За 77,5 К на срібному каталізаторі була знята ізотерма адсорбції криптону, яка характеризується такими результатами:

***p*, мм рт. ст.**	0,0992	0,1800	0,3686	0,5680	0,6843
Об'єм адсорбованого газу каталізатором масою 1 г, см^3/г	0,0127	0,0150	0,0176	0,0190	0,0198

Розрахуйте сталі у рівнянні БЕТ, питому поверхню каталізатора, прийнявши площу однієї молекули криптону $s\,(\text{Kr})=19{,}5\cdot10^{-20}$ м^2, густину криптону $d(0^\circ C)=3{,}739$ г/л, тиск насиченої пари криптону $p_s=2{,}57$ мм рт. ст.

Розв'язок:

Експериментальні результати зведемо у таблицю:

***p*, мм рт. ст.**	***V*, см^3/г**	$\frac{p}{p_s}$	p_s-p	$\frac{p}{V(p_s-p)}$
0,0992	0,0127	0,0385	2,4708	3,161
0,1800	0,0150	0,0700	2,3900	5,021
0,3686	0,0176	0,1430	2,2014	9,514
0,5680	0,0190	0,2200	2,0020	14,930
0,6843	0,0198	0,2660	1,8857	18,330

На основі отриманих результатів будуємо графік у координатах $\frac{p}{V(p_s - p)} - \frac{p}{p_s}$.

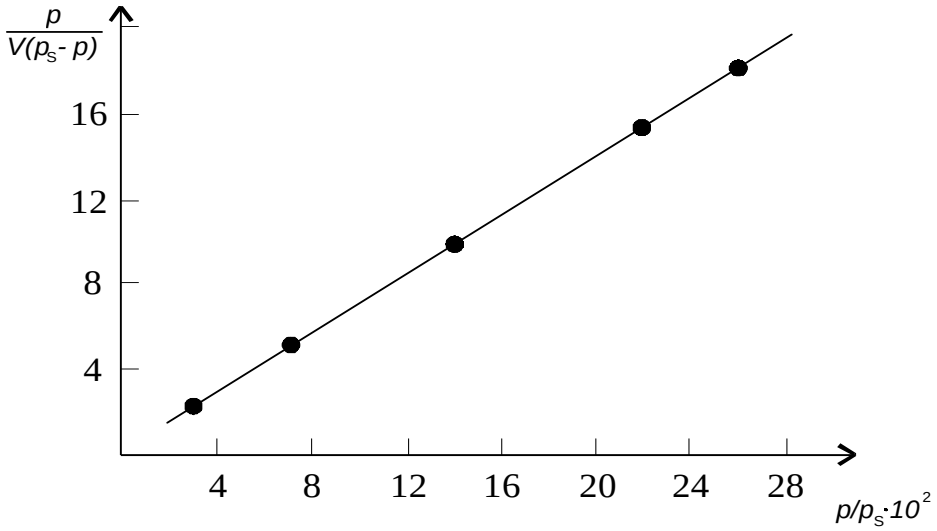


Рис. 1.15. *Залежність* $p / [V(p_s - p)]$ *від* p_s / p

З графіка знаходимо *tg* α:

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{K-1}{V_m - K} = \frac{18{,}33–5{,}021}{0{,}266–0{,}070} = 68. \qquad (a)$$

Відрізок, що відсікається на осі ординат, дорівнює:

$$1/(V_m K) = 0{,}5. \qquad (б)$$

Розв'язуючи одночасно рівняння (*а*) і (*б*), отримуємо K = 136; V_m = 0,0146 см^3/г. Щоб визначити питому поверхню, віднесемо V_m до 1 *моль*:

$$V_m = 0{,}0146 \text{ см}^3/\text{г} = \frac{0{,}0146 \cdot 3{,}739 \cdot 10^{-3}}{83{,}6} = 6{,}5 \cdot 10^{-7} \text{ ммоль/г},$$

тоді питома поверхня буде дорівнювати:

$$s_{\text{пит}} = 6{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 19{,}5 \cdot 10^{16} = 763 \text{ см}^2/\text{г}$$

Приклад 10. Визначте константи рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра для розчинів гексилового та гептилового спиртів. Чи виконується правило Дюкло–Траубе?

Залежність адсорбції для цих сполук від концентрації:

1. $C_6H_{13}OH$

$C \cdot 10^3$, кмоль/м^3	0,935	1,875	3,10	5,55	11,05
$\Gamma \cdot 10^{10}$, кмоль/м^2	8,75	17,35	25,1	37,8	56,5

2. $C_7H_{15}OH$

$C \cdot 10^3$, кмоль/м^3	0,384	0,50	0,655	1,25	27,8
$\Gamma \cdot 10^{10}$, кмоль/м^2	11,1	14,5	18,2	26,0	49,2

Розв'язок: Проводимо графічний розв'язок рівняння Ленгмюра (1.17):

$$A = A_{\text{м}} \cdot \frac{KC}{1+KC}, \text{ або в лінійній формі: } \frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\text{м}}\ K} + \frac{C}{A_{\text{м}}}.$$

Будуємо графік у координатах рівняння Ленгмюра в лінійній формі й визначаємо:

$$C_6H_{13}OH: A_{\text{м}} = 1\cdot10^{-8} \text{ моль/м}^2; K = 1{,}1\cdot10^{-2};$$

$$C_7H_{15}OH\ A_{\text{м}} = 1\cdot10^{-8} \text{ моль/м}^2; K = 3{,}3\cdot10^{-2}.$$

Константа K з переходом $C_6H_{13}OH \rightarrow C_7H_{15}OH$ зростає у тричі. Отже, правило Дюкло–Траубе виконується.

Приклад 11. Однією з важливих характеристик адсорбентів і каталізаторів є величина питомої поверхні, яка визначається відношенням поверхні пор до об'єму чи маси пористого тіла. Визначте питому поверхню активованого вугілля, 100 г якого адсорбують 33 л аміаку (об'єм приведений до н. у.). Діаметр молекули амоніаку дорівнює $3\cdot10^{-8}$ см. Умовно можна прийняти:

- молекули амоніаку повністю закривають поверхню сорбента мономолекулярним шаром;
- молекули амоніаку доторкаються одна до одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розміщені в кутах квадрату.

Розв'язок: Знаходимо число адсорбованих молекул:

$$N(NH_3) = N\ (NH_3) = \frac{V\ N_A}{V_{\text{М}}} = \frac{33\text{л}\cdot6{,}02\cdot10^{23}\text{моль}^{-1}}{22{,}4\ \text{л/моль}} = 8{,}87\cdot10^{23}.$$

Знаходимо площу, яку займає одна молекула аміаку на поверхні активованого вугілля:

$$s_0 = d^2 = (3\cdot10^{-10})^2 = 9\cdot10^{-20}(\text{м}^2).$$

Тоді площа N молекул в поверхневому шарі :

$$s = s_0 \cdot N = 9\cdot10^{-20}\cdot8{,}87\cdot10^{23} = 79{,}8\cdot10^3\ (\text{м}^2).$$

Питома поверхня: $s_{\text{пит}} = \frac{s}{m} = \frac{79{,}8\cdot10^3\text{м}^2}{100\ \text{г}} = 798 \approx 800\ \text{м}^2/\text{г}.$

Приклад 12. Адсорбція розчиненої у воді ПАР на поверхні ртуть – вода описується рівнянням Ленгмюра. За концентрації ПАР 0,2 моль/л ступінь заповнення поверхні Θ = 0,5. Обчисліть поверхневий натяг ртуті на межі з розчином за 298 К і концентрації ПАР в розчині 0,1 моль/л. Граничне значення площі, яку займає молекула ПАР на поверхні, s_0 = 0,20 нм^2, поверхневий натяг ртуть – вода 0,373 Дж/м^2.

Розв'язок: Залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР визначається рівнянням Шишковського (1.19):

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\text{м}} RT \ln\left(1 + KC\right).$$

Константу K визначаємо з рівняння Ленгмюра:

$$\Theta = \frac{K\,C}{1 + K\,C}. \qquad (1.54)$$

Звідки $K = \dfrac{\Theta}{C\left(1-\Theta\right)} = \dfrac{0,5}{0,2 \cdot 0,5} = 5$ л/моль.

Ємність моношару $A_{\text{м}}$

$$A_{\text{м}} = \frac{1}{s_0 \cdot N_A} = \frac{1}{20 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Знаючи K і $A_{\text{м}}$, за рівнянням (1.9) розраховують поверхневий натяг ртуті на межі з розчином:

$$\sigma = 0,373 - 8,3 \cdot 10^{-6} \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \ln\left(1 + 5 \cdot 0,1\right) = 0,365 \text{ Дж/м}^2.$$

Приклад 13. Нижче наведено значення поверхневого тиску π валеріанової кислоти за 293 К та різній площі поверхні, що припадає на 1 моль кислоти:

$\pi \cdot 10^2$, Н/м	0,35	0,53	0,78	1,10	1,49	1,92	2,36	2,85	3,36
$s_{\text{м}} \cdot 10^{-5}$, м^2/моль	6,92	4,66	3,49	2,77	2,44	2,27	2,11	2,03	1,89

Відомо, що поверхневий натяг розчину валеріанової кислоти з концентрацією 4 ммоль/л рівний 0,002 Н/м. Обчисліть константи рівняння Шишковського.

Розв'язок: Будуємо графік залежності $\pi = f\left(s_{\text{м}}\right)$. Знаходимо точки перегину на кривій, що відповідає формуванню щільного шару молекул валеріанової кислоти на поверхні водного розчину. З графіка знаходимо площу поверхні, яка припадає на 1 моль кислоти в щільному моношарі:

$$s_{\text{м,о}} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ м}^2 \text{ / моль}.$$

Обчислюємо ємність моношару:

$$A_{\text{м}} = \frac{1}{s_{\text{м,о}}} = \frac{1}{2,5 \cdot 10^5} = 4 \cdot 10^{-6} \text{моль/м}^2.$$

Беручи до уваги, що $\sigma_0 - \sigma = \pi$, з рівняння Шишковського визначаємо константу *K*:

$$\ln\left(1 + K\,C\right) = \frac{\pi}{A_{\text{м}}\,RT},\ \text{або}\ \ln\left[1 + 0{,}004K\right] = \frac{0{,}002}{4\cdot 10^{-6}\cdot 8{,}31\cdot 293}$$

K = 56,9 л/моль.

Приклад 14. Полістирольний сульфокатіоніт у H^+ – формі масою *m* = 1 г внесли в розчин KCl із вихідною концентрацією C_0 = 100 моль-екв/м^3 об'ємом *V* = 50 мл і суміш витримали до рівноважного стану. Обчисліть рівноважну концентрацію K^+ у йоніті, якщо константа йонообмінної рівноваги K_{K^+/H^+} = 2,5, а повна обмінна ємність катіоніту ПОЄ = 5 моль-екв/кг.

Розв'язок: Для реакції йонного обміну $\bar{H}^+ + K^+ \leftrightarrow \bar{K}^+ + H^+$ константа рівноваги рівна

$$K_{K^+/\bar{H}^+} = \frac{[\bar{K}^+]\cdot[H^+]}{[K^+]\cdot[\bar{H}^+]},$$

де $[\bar{K}^+]$ і $\cdot[\bar{H}^+]$ – концентрації йонів у йоніті; $[K^+]$ і $\cdot[H^+]$ – концентрації йонів у розчині.

Позначимо шукану концентрацію $\left[\bar{K}^+\right]$ через *x*. У смолі йони H^+ обмінюються на еквівалентну кількість йонів K^+, а сумарний вміст йонів рівний ПОЄ. Тому

$$[H^+] = \text{ПОЄ} - [K^+] = 5 - x.$$

Рівноважна концентрація йонів H^+ у розчині, які з'являються в результаті витіснення їх із йоніту, рівна

$$[H^+] = \frac{[K^+]\cdot m}{V} = x\cdot\frac{m}{V} = \frac{x\cdot 10^{-3}}{5\cdot 10^{-5}} = 20\,x.$$

Рівноважна концентрація йонів K^+ у розчині становить:

$$[K^+] = C_0\,[H^+] = 100 - x.$$

З урахуванням отриманих виразів для рівноважних концентрацій йонів рівняння константи йонного обміну можна записати так:

$$2{,}5 = \frac{x\cdot(20x)}{(100-20x)(5-x)}.$$

Після перетворення отримаємо: $3x^2 - 50x + 125 = 0$.

Розв'язки квадратичного рівняння

$$x_1 = \frac{50 + \sqrt{50^2 - 4\cdot 3\cdot 125}}{2\cdot 3} = 13{,}6; \quad x_2 = \frac{50 - \sqrt{50^2 - 4\cdot 3\cdot 125}}{2\cdot 3} = 3{,}06.$$

Значення x_1 значно більше ПОЄ, що неможливо. Отже, $[K^+]$ = 3,06 моль-екв/кг.

ЗАДАЧІ ТА ВПРАВИ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1.1. Обчисліть питому поверхню золю арсен (III) сульфіду, середній діаметр частинок якого рівний 120 нм, а густина 3,43 г/см^3. *Відповідь*: 1,46 м^2/г.

1.2. Визначте питому поверхню суспензії каоліну (густина якого $d = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3), якщо її частинки прийняти кулеподібними і середній діаметр частинок рівний $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ м. Вважайте суспензію монодисперсною. *Відповідь*: 4,8 м^2/г.

1.3. Визначте питому поверхню вугілля, яке застосовується в сучасних котельнях для пилоподібного палива, якщо відомо, що вугільний пил попередньо просіюється через сита з отворами $0{,}075 \cdot 10^{-2}$ м. Густина вугілля d = 1,8 г/см^3. Систему вважайте монодисперсною. *Відповідь*: 44,4 см^2/г.

1.4. Обчисліть питому поверхню 1 кг вугільного пилу з діаметром частинок рівним $0{,}08 \cdot 10^{-3}$ м. Густина вугілля d = 1,8 г/см^3. *Відповідь*: 41,7 м^2/г.

1.5. Визначте питому поверхню і сумарну площу поверхні частинок золю срібла, отриманого подрібненням срібла масою 1,2 г на частинки сферичної будови з діаметром $1{,}0 \cdot 10^{-8}$ м. Густина срібла 10,5 г/см^3. *Відповідь*: 57,1 м^2/г; 68,5 м^2/г.

1.6. Обчисліть сумарну площу поверхні кулеподібних частинок золю ртуті з діаметром $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ м. Золь отримали подрібненням ртуті масою 5,2 г. Густина ртуті d = 13546 кг/м^3. *Відповідь*: 92,1 м^2/г.

1.7. Питома поверхня силікагелю, визначена методом низькотемпературної адсорбції азоту, становить $4{,}1 \cdot 10^{-5}$ м^2/кг. Густина силікагелю 2,2 г/см^3. Визначте середній діаметр частинок силікагелю. *Відповідь*: 6,66 нм.

1.8. Визначте енергію Ґіббса поверхні водяного туману масою m = 5 г, якщо поверхневий натяг води σ = 71,96 мДж/м^2, густина води ρ = 0,997 г/см^3, дисперсність частинок D = 60 мкм$^{-1}$. *Відповідь*: 129,9 Дж.

1.9. Аерозоль ртуті сконденсувався у вигляді великої краплі об'ємом 3,5 см^3. Визначте, на скільки зменшилася поверхнева енергія ртуті, якщо дисперсність аерозолю становить 10 мкм$^{-1}$. Поверхневий натяг ртуті σ = 0,475 Дж/м^2. *Відповідь*: 99,7 Дж.

1.10. Визначте поверхневий натяг бензену за 293, 313 і 343 К. Вважати, що повна поверхнева енергія не залежить від температури і для бензену дорівнює 61,9 мДж/м^2. Температурний коефіцієнт $d\sigma / dT$ = – 0,13 мДж/(м^2·К). *Відповідь*: 23,81; 21,21 та 17,31 мДж/м^2.

1.11. Розрахуйте повну поверхневу енергію 5 г емульсії бензену у воді із концентрацією 55 % (мас.) і дисперсністю 2 мкм$^{-1}$ за температури 313 К. Густина бензену за цієї температури ρ = 0,858 г/см^3, поверхневий натяг 26,13 Дж/м^2, температурний коефіцієнт поверхневого натягу бензену $d\sigma / dT$ = – 0,13 мДж/(м^2·К). *Відповідь*: 3,85 Дж.

1.12. У скільки разів збільшиться вільна енергія (поверхнева) системи в результаті пептизації гелю $Fe(OH)_3$, якщо радіус частинок зменшиться від $1\cdot10^{-6}$ м до $1\cdot10^{-9}$ м? *Відповідь*: у тисячу разів.

1.13. У скільки разів зміниться запас вільної поверхневої енергії водяного туману, якщо радіус його краплин збільшиться від $1\cdot10^{-6}$ до $1{,}2\cdot10^{-6}$ м за 288 К?

1.14. Обчисліть надлишковий внутрішній тиск краплин бензену, рівноважних з її парою, якщо питома поверхня системи становить $6\cdot10^8$ м$^{-1}$, а поверхневий натяг бензену 28,87 мДж/м^2 за 293 К.

1.15. Обчисліть надлишковий тиск у краплині води (за рахунок кривизни) з питомою поверхнею $3\cdot10^6$ м$^{-1}$ за температури 313 К, якщо поверхневий натяг води за 298 К дорівнює 71,96 мДж/м^2, а температурний коефіцієнт поверхневого натягу води $d\sigma / dT$ = – 0,16 мДж/(м^2·К). *Відповідь*: $1{,}39\cdot10^5$ Па.

1.16. Обчисліть капілярний тиск у краплині ртуті з дисперсністю 1 мкм$^{-1}$, якщо поверхневий натяг ртуті становить 0,475 Дж/м^2.

1.17. Між двома паралельними пластинками міститься шар води завтовшки 0,5 мкм. Обчисліть тиск, що стягує пластини, якщо кут змочування θ = 0°, а поверхневий натяг води рівний 71,96 мДж /м^2. Визначте силу, яку необхідно прикласти для відриву однієї пластини від іншої, якщо розміри кожної 10×10 см. *Відповідь*: $2{,}88\cdot10^5$ Па; $2{,}88\cdot10^3$ Н.

1.18. Краплина води масою 0,1 г введена між двома паралельними скляними пластинками; крайовий кут θ = 0°. Визначте силу притягання між пластинками, якщо вони перебувають одна від іншої на відстані 1 мкм. Поверхневий натяг води 71,96 мДж/м^2, густина води 0,997 г/см^3. *Відповідь*: $1{,}44\cdot10^4$ Н.

1.19. Визначте, на скільки тиск пари над краплинами води діаметром 0,2 мкм більше, чим тиск пари над плоскою поверхнею за температури 298 К. Поверхневий натяг води 71,96 мДж/м^2, мольний об’єм води 18,05 см^3/моль. Як зміниться цей тиск, якщо дисперсність краплин збільшиться в 10 та 100 разів?

1.20. Визначте, за якого перенасичення тиск пари над краплиною бензену діаметром $2\cdot10^{-2}$ мкм за 313 К відповідає рівноважному.

Поверхневий натяг бензену 26,13 мДж/м^2 а густина 0,858 г/см^3. Що буде проходити, якщо перенасичення пари стане більшим чи меншим за розраховану величину.

1.21. Обчисліть рівноважний тиск пари над водою, що міститься в капілярі радіусом 1 мкм за 293 К; кут змочування $\theta = 0^0$. Результат подайте у відсотках від тиску насиченої пари води. За 293 К густина води 0,998 г/см^3, а поверхневий натяг 72,75 мДж/м^2, тиск над мікрофазою 2338 Па.

1.22. Визначте рівноважний тиск над краплинами води і тетрахлорметану з дисперсністю 0,1 нм$^{-1}$ за температури 293 К. Тиск насиченої пари над плоскою поверхнею за цієї температури для води і тетрахлорметану становить відповідно $23{,}38 \cdot 10^2$ і $13 \cdot 10^3$ Па; густина відповідно рівна 0,998 і 1,593 г/см^3, поверхневий натяг – 72,75 і 25,68 мДж/м^2. Зверніть увагу, як упливає природа рідини на тиск насиченої пари в дисперсній системі. *Відповідь*: $2{,}9 \cdot 10^3$ Па; $1{,}95 \cdot 10^4$ Па.

1.23. Визначте рівноважний тиск пари над краплинами води і бензену радіусом 0,05 мкм за температури 313 К. Прийміть, що тиск насиченої пари над плоскою поверхнею за цієї температури для води і бензену рівний, відповідно, $77{,}6 \cdot 10^2$ і $24{,}08 \cdot 10^3$ Па, мольні об'єми – 18,1 і 93,4 см^3/моль, а поверхневий натяг 69,55 і 26,13 мДж/м^2.

1.24. Обчисліть тиск пари води над увігнутим меніском у капілярах радіусом 0,001 і 10 мкм за 293 К. Кут змочування прийміть рівним нулю. Густина води 0,998 г/см^3, а тиск пари над макрофазою 2338 Па, поверхневий натяг води 72,75 мДж/м^2. *Відповідь*: 796 Па; 2338 Па.

1.25. Визначте розмір частинок $SrSO_4$, знаючи, що їх розчинність на 3 % (мас.) більша за розчинність макрокристалів. Міжфазний натяг за 298 К прийміть рівним 85 мДж/м^2, густина $SrSO_4$ 3,96 г/см^3. *Відповідь*: 107,9 нм.

1.26. Яку частку становить тиск пари води в капілярах радіусом 10^{-1} та 10^{-2} мкм від нормального тиску насиченої пари за 298 К? Кут змочування вважайте рівним нулю, а σ (H_2O) = 71,96 мДж/м^2. *Відповідь*: 98,96 %; 90,07 %.

1.27. Обчисліть роботу адгезії для води, гліцерину, бензену, що змочують фторопласт. Поверхневий натяг (на межі з повітрям) води, гліцеролу і бензену відповідно рівний 71,96; 63,2; 28,9 мДж/м^2, а кути змочування становлять 108, 100 і 46°.

1.28. Обчисліть роботу адгезії в системі вода – графіт, знаючи, що кут змочування рівний 90°, а поверхневий натяг води становить 71,96 мДж/м^2. Визначте коефіцієнт розтікання води на графіті.

1.29. Обчисліть роботу адгезії ртуті до скла за 293 К, якщо кут змочування рівний 130°, а поверхневий натяг ртуті 475 мДж/м^2. Визначте коефіцієнт розтікання ртуті на поверхні скла. *Відповідь*: 170 мДж/м^2; –780 мДж/м^2.

1.30. Розгляньте можливість розтікання водного розчину валеріанової кислоти на поверхні ртуті відповідно до значень поверхневих та міжфазних натягів: σ (розчин–повітря) = 25 мДж/м^2, σ (Hg–повітря) = 475 мДж/м^2, σ (Hg–розчин) = 329 мДж/м^2. Якщо розчин буде розтікатися на поверхні ртуті, то як орієнтуватимуться полярні групи валеріанової кислоти: до води чи до ртуті? Поясніть, чому. *Відповідь*: 121 мДж/м^2; розтікання не проходить.

1.31. Визначте коефіцієнт гідрофільності поверхні вугілля, якщо теплота змочування водою рівна 24 685 Дж/кг, а теплота змочування бензеном рівна 66 944 Дж/кг. *Відповідь*: 0,37.

1.32. Визначте коефіцієнт гідрофільності SiO_2, якщо теплота змочування водою рівна 38 074 Дж/кг, а теплота змочування бензеном – 18 410 Дж/кг.

1.33. Визначте поверхневу активність $(-d\sigma/dC)$ наведених нижче кислот, якщо поверхневий натяг їх 0,12 М розчинів має такі значення (мДж/м^2): мурашина – 72,6; оцтова – 70,8; пропіонова – 66,2; масляна – 56,0; ізовалеріанова – 44,7. Поверхневий натяг води дорівнює 73 мДж/м^2.

1.34. Оцініть поверхневу активність лаурилсульфату на межі розділу його водного розчину з повітрям, якщо відомо: за ККМ, рівній 0,015 ммоль/л, поверхневий натяг становить 30 мДж/м^2. Поверхневий натяг води прийміть рівним 71,96 мДж/м^2.

1.35. Визначте поверхневу активність оцтової кислоти (в Н·м^2/моль), якщо її розчини з концентрацією 0,01 і 0,1 ммоль/л за 298 К мають поверхневий натяг відповідно 0,07002 і 0,06688 Н/м.

1.36. Яка поверхнева активність лугу (в Н·м^2/моль) за 293 К, якщо у процесі зміни концентрації розчину з 1,3 до 2,8 ммоль/л поверхневий натяг змінився із $74{,}6\cdot10^{-3}$ до $77{,}3\cdot10^{-3}$ Н/м.

1.37. Визначте поверхневу активність етилацетату, використовуючи наведені нижче значення для поверхневого натягу його водних розчинів за 298 К:

***c*, ммоль/л**	7,8	15,6	31,2	62,5	125	250	500
σ, мДж/м^2	69,6	68,0	65,1	61,5	56,2	49,7	41,5

Побудуйте ізотерму адсорбції Ґіббса. Поверхневий натяг води σ = 71,96 мДж/м^2.

1.38. Визначте сталі в рівнянні Ленгмюра, якщо відомі значення p і a за 273 К:

p, Па	13 500	26 300	39 800	53 000
a, моль/г	0,150	0,275	0,380	0,470
p, Па	66 300	79 400	92 500	106 000
a, моль/г	0,550	0,620	0,685	0,745

Відповідь: $a_\infty = 1{,}706$; $K = 9{,}56 \cdot 10^{-4}$.

1.39. Визначте сталі в рівнянні Ленгмюра й адсорбцію молекул CO_2 на слюді за 7 Па, якщо за 155 К величини p і a мають значення:

p, Па	$4{,}8 \cdot 10^{-1}$	$11{,}9 \cdot 10^{-1}$	$20{,}6 \cdot 10^{-1}$	$41{,}0 \cdot 10^{-1}$	$98{,}8 \cdot 10^{-1}$
$a \cdot 10^{10}$, моль/см^2	1,22	1,95	2,55	3,24	3,62

Відповідь: $a_\infty = 4{,}33 \cdot 10^{-10}$; $b = 0{,}7$; $a = 3 \cdot 10^{-10}$ моль/см^2.

1.40. Карбон монооксид CO адсорбується на слюді за 90 К. Тиск і об'єм адсорбованого газу за нормальних умов мають значення:

p, Па	75	139	600	727	1050	1400
$a \cdot 10^{10}$, моль/см^2	10,82	13,39	17,17	17,60	18,89	19,60

Площа поверхні слюди дорівнює $6{,}24 \cdot 10^3$ см^2. Визначте площу, що припадає на одну молекулу CO. *Відповідь*: s_0 = 12,22 Å^2.

1.41. Об'єм V азоту (віднесений до 273 К і $1{,}01 \cdot 10^5$ Па), адсорбований 1 г активованого вугілля за 273 К і різних тисках, такий:

p, Па	$51{,}8 \cdot 10^2$	$16{,}0 \cdot 10^3$	$33{,}0 \cdot 10^3$	$45{,}3 \cdot 10^3$	$74{,}2 \cdot 10^3$
V, см$^3 \cdot$г$^{-1}$	0,987	3,04	5,08	7,04	10,31

За наведеними результатами побудуйте ізотерму Ленгмюра і визначте константи K та V_∞. *Відповідь*: $K = 7{,}2 \cdot 10^{-4}$ та V_∞ = 36 мл·г$^{-1}$.

1.42. Побудуйте ізотерму ґіббсівської адсорбції, використовуючи значення поверхневих натягів водних розчинів додецилсульфату натрію за 20 °С:

$C_{ПАР}$, ммоль/л	2,16	3,96	6,6	8,3	9,3	9,8	10,2	11,2
$\sigma_{р-г}$, мДж/м^2	62	54	47	43	42	41	41	41

Визначте поверхневу активність цієї ПАР та критичну концентрацію міцелоутворення. Поверхневий натяг води – 72,75 мДж/м^2.

1.43. Нижче наведено результати сорбції парів води макропористим силікагелем за кімнатної температури:

$p \cdot 10^{-2}$, Па	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77
A, моль/кг	4,44	6,28	9,22	11,67	13,22	14,89

За допомогою рівняння Ленгмюра визначте граничну ємність силікагелю. *Відповідь*: 30,3 моль/кг.

1.44. Побудуйте ізотерму поверхневого натягу $\sigma = f(\ln C)$ за результатами вимірювання поверхневого натягу водних розчинів натрій додецилсульфату $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ на межі з повітрям за 293 К:

***C*, ммоль/л**	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м^2	67,3	65,0	61,0	59,4	56,4	54,0	51,8	49,9	48,0
***C*, ммоль/л**	1,8	2,0	3,0	5,0	6,0	7,0	10,0	15,0	–
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м^2	46,7	45,1	40,6	36,8	36,5	36,4	36,3	36,3	–

Поясніть, які процеси, що проходять на поверхні системи та в її об'ємі, зумовлюють появу точок перегину на ізотермі. Визначте площу, яку займає одна молекула ПАР у моношарі та ККМ.

1.45. Величина адсорбції барвників (ПАР) із розчинів може бути використана для оцінки питомої поверхні порошків. У процесі введення 1 г активованого вугілля в 100 мл водного розчину метиленового блакитного концентрація барвника змінюється від початкової $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л до кінцевої рівноважної $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а під час додавання 2 г вугілля до такого ж вихідного розчину рівноважна концентрація становить $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вважаючи, що адсорбція описується рівнянням Ленгмюра, визначте питому поверхню вугілля. Площа, яку займає молекула барвника на поверхні, рівна 0,65 нм^2. *Відповідь*: 4,62 м^2/г.

1.46. Розчинена у воді ПАР адсорбується на поверхні ртуть – вода згідно з рівнянням Ленгмюра. За концентрації ПАР 0,3 моль/л ступінь заповнення поверхні θ становить 0,6. Обчисліть поверхневий натяг на межі розділу ртуть – розчин за 298 К, якщо концентрація ПАР рівна 0,2 моль/л. Граничне значення площі, яку молекула ПАР займає на поверхні, прийміть рівним 0,20 нм^2, поверхневий натяг на межі розділу ртуть – вода 0,373 Дж/м^2. *Відповідь*: 0,359 Дж/м^2.

1.47. Визначте площу, яку займає одна молекула аніліну в насиченому адсорбційному шарі на поверхні його водного розчину з повітрям, якщо гранична адсорбція аніліну становить $6 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2.

1.48. Нижче наведено значення поверхневого тиску 1-гексанолу за 285 К залежно від його концентрації у водному розчині:

$C \cdot 10^4$, моль/л	6,2	8,1	12,5	17,2	25	34,3	49	68,6	98
$\pi \cdot 10^3$, Н/м	2,3	2,5	3,9	5,7	7,9	9,4	13,4	16,3	19

Обчисліть величину адсорбції, площу, яка припадає на 1 моль $s_м$, площу, яку займає одна молекула спирту в щільному моношарі s_0.

1.49. Обчисліть за формулою Ленгмюра величину адсорбції ізоамілового спирту концентрації C = 0,1 кмоль/м^3 на поверхні розді-

лу водний розчин – повітря за 292 К за відомими константами: $\Gamma_\infty = 8{,}7\cdot10^{-9}$ кмоль/м^2, $K = 42$.

1.50. Обчисліть за формулою Ленгмюра величину адсорбції азоту на цеоліті за тиску $p = 2{,}8\cdot10^2$ Па, якщо $\Gamma_\infty = 38{,}9\cdot10^{-3}$ кг/кг, $K = 1{,}56\cdot10^{-3}$.

1.51. Визначте площу, яку займає одна молекула ізомасляної кислоти на поверхні розділу водний розчин – повітря, якщо гранична адсорбція $\Gamma_\infty = 5{,}42\cdot10^{-9}$ кмоль/м^2. *Відповідь*: 0,306 нм^2.

1.52. Використавши наявні експериментальні результати, побудуйте криву адсорбції вуглекислого газу на цеоліті за 293 К і за допомогою графічного методу визначте константи рівняння Ленгмюра:

$p\cdot10^{-2}$, Па	1,0	5,0	10,0	30,0	75,0	100,0	200,0
$\Gamma\cdot10^3$, кг/кг	35,0	86,0	112,0	152,0	174,0	178,0	188,0

1.53. Під час дослідження поверхневих плівок на терезах Ленгмюра на поверхню води наносили бензеновий розчин пальмітинової кислоти $C_{15}H_{31}COOH$ з концентрацією 0,4 % (мас.). Зважуванням визначили, що маса 100 краплин розчину рівна 0,33 г. На поверхню води між двома перетинками нанесли п’ять краплин розчину. Після випаровування бензену на поверхні залишилася нерозчинна плівка кислоти. Під час пересування рухомої перетинки в напрямку до нерухомої виявили різке збільшення поверхневого тиску, коли відстань між перетинками становила 23 см завдовжки і 14 см у ширину. Визначте площу, яку займає одна молекула під час утворення одного моношару на поверхні. Обчисліть довжину, яка припадає на одну групу CH_2. Густина пальмітинової кислоти в рідкому стані й у вигляді плівки дорівнює 0,850 г/см^3. *Відповідь*: 0,16 нм; 0,207 нм^2.

1.54. Визначте адсорбцію (в моль/м^2) масляної кислоти (0,1 М розчин) за 298 К, якщо її поверхнева активність дорівнює $2{,}90\cdot10^{-4}$ Н·м^2/моль.

1.55. Визначте величину адсорбції (в моль/м^2) пропіонової кислоти за 288 К із водного розчину з концентрацією 0,5 моль/л, якщо його поверхневий натяг дорівнює 54,1, а води – 73,0 мН/м.

1.56.Обчисліть константи рівняння Шишковського, якщо поверхневий тиск *н*-валеріанової кислоти за 292 К залежно від площі поверхні, що припадає на один моль цієї речовини, становить:

$\pi\ 10^3$, Н/м	3,5	5,3	7,8	11,0	14,9	19,2	23,6	28,5
$s_м\ 10^{-5}$, м^2/моль	6,92	4,66	3,49	2,77	2,44	2,27	2,11	2,03

Розчин *н*-валеріанової кислоти з концентрацією 3 ммоль/л має поверхневий натяг $64{,}2\cdot10^{-3}$ Н/м.

1.57. Для водного розчину пропілового спирту визначили константи рівняння Шишковського за 293 К: $a = 14{,}4 \cdot 10^{-3}$, $b = 6{,}6$. Обчисліть поверхневий натяг розчинів із концентрацією $C = 1$ кмоль/м^3. Поверхневий натяг води прийміть за 72,75 мН/м.

1.58. Константи рівняння Шишковського для водного розчину валеріанової кислоти за 273 К: $a = 14{,}72 \cdot 10^{-3}$, $b = 10{,}4$. За якої концентрації поверхневий натяг розчину буде рівний $52{,}1 \cdot 10^{-3}$ Н/м? Поверхневий натяг води за 273 К дорівнює $75{,}5 \cdot 10^{-3}$ Н/м. *Відповідь*: 0,375 моль/л.

1.59. Визначте величину адсорбції пропіонової кислоти на поверхні розділу водний розчин – повітря за 273 К і концентрації 0,5 кмоль/м^3 за константами Шишковського: $a = 12{,}5 \cdot 10^{-3}$, $b = 7{,}73$. Поверхневий натяг води за 273 К дорівнює $75{,}5 \cdot 10^{-3}$ Н/м. *Відповідь*: $4{,}37 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2.

1.60. Визначте поверхневу активність валеріанової кислоти на межі її водного розчину з повітрям за 353 К і концентрації 0,01 кмоль/м^3 за константами рівняння Шишковського: $a = 17{,}7 \cdot 10^{-3}$, $b = 19{,}72$. Поверхневий натяг води за 353 К рівний 62,60 мН/м.

1.61. Використайте рівняння Ленгмюра і визначте величину адсорбції пропіонової кислоти на поверхні розділу водний розчин – повітря за 293 К і концентрації С = 0,1 кмоль/м^3, якщо відомі константи рівняння Шишковського: $a = 12{,}8 \cdot 10^{-3}$, $b = 7{,}16$. σ (H_2O) = 72,75 мН/м. *Відповідь*: $2{,}19 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2.

1.62. Для водного розчину ізомасляної кислоти за 293 К визначені константи рівняння Шишковського: $a = 13{,}1 \cdot 10^{-3}$, $b = 2{,}2$. Визначте величину адсорбції за таких концентрацій $C_1 = 0{,}01$; $C_2 = 0{,}1$ і $C_3 = 1$ кмоль/м^3.

1.63. До 200 мл 0,12 М розчину NaOH додали 5 г повітряно-сухого катіоніту в H^+-формі. Після встановлення рівноваги відфільтрували 100 мл розчину, для нейтралізації якого витратили 20 мл 0,12 М розчину HCl. Визначте повну обмінну ємність катіоніту.

Відповідь: 3,84 моль-екв/кг.

1.64. До 150 мл розчину H_2SO_4 з концентрацією 0,110 моль/л ввели 3 г аніоніту в OH^--формі. Після встановлення рівноваги йонного обміну відібрали 50 мл розчину, для нейтралізації якого витратили 22 мл розчину КОН з концентрацією 0,05 моль/л. Визначте повну обмінну ємність аніоніту. *Відповідь*: 9,90 моль-екв/кг.

1.65. Обчисліть масу сульфокатіоніту в H^+-формі та аніоніту в OH^--формі, необхідну для очищення 1000 м^3 природної води, що містить 0,025 г/л NaCl, 0,04 г/л $MgSO_4$, 0,12 г/л $Ca(HCO_3)_2$. Повна обмінна ємність катіоніту 4,2 моль-екв/кг, аніоніту – 3,5 моль-екв/кг. *Відповідь*: 622 кг; 745 кг.

1.66. Полістирольний сульфокатіоніт у H^+-формі масою 3 г ввели до 0,2 л водного розчину цезій хлориду з вихідною концентрацією $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Визначте рівноважні концентрації йонів H^+ та Cs^+ у розчині та йоніті, якщо обмінна ємність йоніту рівна 5,12 моль-екв/кг, а константа йонообмінної рівноваги – $K_{M+/H+} = 2,7$.

1.67. До розчину, що містить 0,028 моль/л RbCl, увели 5 г фенолоформальдегідного сульфокатіоніту в Na^+–формі й витримали суміш до досягнення рівноваги йонного обміну. Визначте, яка частина Rb^+ буде сорбуватись, якщо константа рівноваги $K_{Rb+/Na+} = 4,3$, повна обмінна ємність 3,5 моль-екв/кг (Na^+-форма йоніту), об'єм розчину – 0,21 л. *Відповідь*: 90,6 %.

1.68. Активна площа поверхні активованого деревного вугілля досягає 1000 $м^2$ на 1 г вугілля. Обчисліть масу фосгену, яка може поглинутися 0,1 $м^2$ площі поверхні вугілля, якщо 1 г вугілля адсорбує 0,44 л фосгену (н. у.). *Відповідь*: 0,194 мг.

1.69. Один грам силікагелю має активну площу поверхні, рівну 465 $м^2$. Скільки молекул брому поглинає 1 $м^2$ поверхні адсорбенту, якщо 10 г силікагелю можуть адсорбувати $5 \cdot 10^{-6}$ кг брому?

1.70. Площа поверхні 10^{-6} $м^3$ активованого вугілля рівна 1600 $м^2$. Який об'єм аміаку можуть адсорбувати $25 \cdot 10^{-6}$ $м^3$ активованого вугілля, якщо під час сорбції утворюється мономолекулярний шар аміаку на поверхні адсорбенту? Умовно можна вважати, що поперечний переріз молекули аміаку являє собою квадрат з довжиною сторони $2\ 10^{-10}$ м, а за цілковитого заповнення поверхні сусідні молекули дотикаються одна до одної. *Відповідь*: 37,2 л.

1.71. Який об'єм повітря може бути очищений від парів бензину до залишкового їх вмісту $1 \cdot 10^{-4}$ кг/$м^3$ достатньо повільним пропусканням його через адсорбер, заповнений 1660 кг активного вугілля, якщо початковий вміст бензину в повітрі 0,02 кг/$м^3$, а адсорбційна активність вугілля по бензину рівна 0,25 кг/кг? Скільки бензину буде повернуто виробництву? *Відповідь*: $2,09 \cdot 10^4$ $м^3$; 415 кг.

1.72. Розчин ацетатної кислоти з концентрацією 0,198 М та об'ємом 25 мл змішали з 3 г вугілля. Після досягнення рівноваги на титрування 5 мл розчину CH_3COOH пішло 11 мл 0,05 М розчину натрій гідроксиду. Визначте величину адсорбції кислоти на вугіллі.

1.73. Питома поверхня активованого вугілля досягає 1000 $м^2$/г. Скільки молекул фосгену поглинеться поверхнею вугілля площею 5 $м^2$, якщо адсорбційна здатність вугілля для фосгену $COCl_2$ досягає 0,44 л газу (н. у.) на 1 г вугілля?

1.74. Очищення генераторного газу від сірководню проводиться адсорбцією на активованому вугіллі. Визначте тривалість роботи адсорбера, заповненого 7350 кг вугілля, якщо його адсорбційна активність за сірководнем рівна 800 г/кг, потік газу на очищення становить 6350 $м^3$/год, а вміст сірководню в газі до очищення – 3 $г/м^3$, після очищення – 10 $мг/м^3$. *Відповідь*: 12,9 діб.

1.75. Водень, який поступає на синтез амоніаку (аміаку), очищають від NO адсорбцією на цеоліті CaA за – 40 ^oC і 2 МПа. Визначте величину адсорбції NO на цеоліті, якщо 1 т його повністю очищає 270 000 $м^3$ водню із вмістом NO 0,67 $г/м^3$. *Відповідь*: 0,18 кг/кг.

1.76. Потужна ТЕЦ викидає в навколишнє середовище до $1{,}5\cdot10^5$ $м^3$/год димових газів. Визначте тривалість стадії поглинання адсорберів періодичної дії, що очищають такі гази від SO_2. Як сорбент застосовують силікагель КОМ, адсорбційна ємність якого по SO_2 становить 16,5 % маси сорбента. Вміст SO_2 в димових газах після очищення зменшується від 0,5 до 0,0001 $г/м^3$. Яку масу SO_2 можна буде використати для виробництва H_2SO_4?

1.77. Визначте, який об'єм газу з початковим вмістом вологи 0,01 $кг/м^3$ можна осушити 0,5 $м^3$ цеоліту NaA до залишкового вмісту вологи $2{,}94\cdot10^{-6}$ $кг/м^3$, якщо адсорбційна активність цеоліту по воді рівна 170 $кг/м^3$. *Відповідь*: 85 900 $м^3$.

1.78. До 200 мл розчину оцтової кислоти певної концентрації за 295 К додали 5 г активованого вугілля. У процесі титрування 25 мл розчину кислоти до і після адсорбції витрачено відповідно 22,45 і 14,4 мл 0,1 н. розчину лугу. Визначте величину адсорбції кислоти (в г) на 1 г адсорбенту.

1.79. Який об'єм амоніаку за 298 К і $1{,}01\cdot10^5$ Па може адсорбуватися на поверхні 45 г активованого вугілля, якщо вся поверхня повністю вкрита NH_3? Поверхня 1 г активованого деревного вугілля – 1000 $м^2$. Діаметр молекули NH_3 дорівнює $3\cdot10^{-8}$ см. Молекули дотикаються одна одної у площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовані в кутах квадрата. *Відповідь*: 18,6 л.

1.80. Питома поверхня активованого вугілля 400 $м^2/г$. Густина метанолу за 288 К 0,7958 $г/см^3$. Визначте максимальну кількість метанолу, яку може адсорбувати 1 г вугілля за 288 К, якщо спирт адсорбується з утворенням мономолекулярного шару. *Відповідь*: 0,129 г.

1.81. Визначте площу поверхні каталізатора, 1 г якого у процесі утворення моношару адсорбує 103 $см^3$ азоту (за $1{,}01\cdot10^5$ Па і 273 К). Адсорбція вимірюється за 78 К, ефективна площа, зайнята однією молекулою азоту на поверхні, дорівнює $16{,}2\cdot10^{-20}$ $м^2$. *Відповідь*: 449 $м^2$.

1.82. Визначте кількість водню (виміряного за стандартних умов), яка адсорбується 100 г адсорбенту, якщо його площа поверхні 850 м^2, причому 95 % поверхні є активними. Діаметр молекули водню 27 нм. Адсорбовані молекули дотикаються одна одної у площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовані в кутах квадрата.

1.83. Гази А і В прагнуть зайняти місця на поверхні адсорбенту. Покажіть, що для поверхні, зайнятої молекулами газу, ступінь заповнення дорівнює:

$$\Theta_A = K_A\, p_A \Big/ (1 + K_A\, p_A + K_B\, p_B)$$

1.84. Розрахуйте питому поверхню каталізатора, якщо адсорбція криптону за 77,5 К характеризується такими результатами:

***p*, мм рт. ст.**	0,447	0,645	0,159	0,450
Об'єм адсорбованого газу 1 г каталізатора, см^3/г	0,4185	0,4619	0,5234	0,6313

Маса каталізатора – 13,03 г. Площа, яку займає одна молекула криптону s_0 = 19,2 Å^2, тиск насиченої пари криптону p_s = 2,57 мм рт. ст.; густина криптону ρ (0 °*C*) = 3,739 г/л. *Відповідь*: $s_{пит}$ = 0,21 м^2/г.

1.85. За температури 298 К на активованому вугіллі було знято ізотерму адсорбції бензену. Отримано такі результати:

p/p_s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$p/[V(p_s-p)]$	0,19	0,23	0,35	0,42	0,5	0,6

Густина бензену ρ (20 °*C*) = 0,878 г/мл, площа, яку займає одна молекула бензену в моношарі s_0 = 30,3 Å^2. Розрахуйте питому поверхню активованого вугілля. *Відповідь*: $s_{пит}$ = 199,5 м^2/г.

1.86. За 77,5 К на платиновому каталізаторі було знято ізотерму адсорбції криптону. Отримано такі результати:

***p*, мм рт. ст.**	0,149	0,200	0,308	0,491
Об'єм адсорбованого газу 1 г каталізатора, см^3/г	0,2763	0,3040	0,3524	0,4098

Розрахуйте константи у рівнянні БЕТ і питому поверхню каталізатора, якщо площа, яку займає одна молекула криптону s_0 = 19,2 Å^2, тиск насиченої пари криптону p_s = 2,57 мм рт. ст.; густина криптону ρ (0 °*C*) = 3,739 г/л.

1.87. Тиск в результаті адсорбції деякої кількості речовини NH_3 одним грамом вугілля становить 14 000 Па за 303 К і 74 400 Па за 353 К. Визначте теплоту адсорбції при такому заповненні.

1.88. За нормальних умов 40 $см^3$ CO_2 адсорбуються 1 г вугілля за 303 К під тиском 22 700 Па. Визначте теплоту адсорбції. *Відповідь*: ΔH = 28,5 кДж/моль.

1.89. Обчисліть теплоту адсорбції карбон (IV) оксиду вугіллям, якщо відомо такі дані: p_1 = 479,88 Па, T_1 = 273 К; p_2 = 1959,51 Па, T_2 = 303 К; $\Gamma = 4{,}02 \cdot 10^{-3}$ $м^3$/кг.

1.90. 10 мл вуглекислого газу (н. у.) адсорбується 100 мг вугілля за 303 К під тиском 79980 Па і за 273 К під тиском 23060,9 Па. Визначте теплоту адсорбції.

1.91.–1.94. БАГАТОВАРІАНТНА ЗАДАЧА. Обчисліть теплоту адсорбції аміаку (амоніаку) на вугіллі, якщо рівні значення питомої адсорбції за температур T_1 і T_2 досягаються за рівноважних тисків p_1 і p_2:

1.91. T_1 = 342 К, T_2 = 364 К, p_1 = 13 300 Па, p_2 = 26 600 Па.

1.92. T_1 = 311 К, T_2 = 336 К, p_1 = 13 300 Па, p_2 = 26 600 Па.

1.93. T_1 = 294 К, T_2 = 314 К, p_1 = 13 300 Па, p_2 = 26 600 Па.

1.94. T_1 = 256 К, T_2 = 271 К, p_1 = 13 300 Па, p_2 = 26 600 Па.

1.95. Ізотерми адсорбції газів А і В на деякому твердому тілі описуються рівнянням Ленгмюра. За температури 77 К ступінь заповнення поверхні чистим газом А дорівнює 0,01 і досягається за p_A = 13 300 Па, а чистим газом В – за p_B = 1330 Па. Розрахуйте різницю теплот адсорбції газів А і В. *Відповідь*: 1,47 кДж/моль.

1.96. Визначте теплоту адсорбції нітроген (II) оксиду на барій фториді за такими результатами:

233 К		**273 К**	
***p*, Па**	***a*, $см^3$**	***p*, Па**	***a*, $см^3$**
$3{,}53 \cdot 10^3$	3,17	$7{,}51 \cdot 10^3$	1,81
$4{,}65 \cdot 10^3$	3,70	$11{,}15 \cdot 10^3$	2,40
$6{,}70 \cdot 10^3$	4,40	$17{,}3 \cdot 10^3$	3,01
$8{,}55 \cdot 10^3$	5,09	$23{,}9 \cdot 10^3$	3,73
$12{,}5 \cdot 10^3$	6,14	$33{,}9 \cdot 10^3$	4,24
$17{,}3 \cdot 10^3$	6,70	$44{,}0 \cdot 10^3$	5,30
$18{,}6 \cdot 10^3$	7,35	$53{,}0 \cdot 10^3$	5,86
$30{,}3 \cdot 10^3$	8,48	$59{,}0 \cdot 10^3$	6,16
$35{,}3 \cdot 10^3$	9,07	$60{,}7 \cdot 10^3$	6,34
$47{,}3 \cdot 10^3$	9,92	$82{,}0 \cdot 10^3$	7,30

Відповідь: ΔH = 22,2 кДж/моль.

1.97. Виміряно адсорбцію азоту на малодисперсному непористому порошку. Визначено, що за 77 і 90 К ступінь заповнення поверхні 0,5 досягається за p/p_s відповідно 0,02 і 0,2. Використовуємо рівняння

БЕТ, розрахуйте ізостеричну теплоту адсорбції, а також диференціальні зміни ентропії та енергії Ґіббса адсорбції за 77 К. Теплота випаровування рідкого азоту за 77 К становить 5,66 кДж/моль. *Відповідь*: ΔH = 18,2 кДж/моль; ΔS = 0,204 кДж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; ΔG = –2,5 кДж/моль.

1.98. Розрахуйте значення ізостеричної теплоти адсорбції і побудуйте графік її залежності від ступеня заповнення поверхні за результатами адсорбції метану на графітовій сажі за різних температур:

***A*, моль/кг**	***p*, Па**			
	111 К	**123 К**	**133 К**	**143 К**
0,0075	37,2	119,7	289,9	684,9
0,015	70,5	211,5	542,6	1243,6
0,03	115,7	356,4	957,6	2307,6
0,05	158,3	532,0	1516,2	3830,4
0,08	283,3	1050,7	3245,2	8551,9
0,10	731,5	2713,2	8645,0	22610,0
0,12	6716,5	16957,5	43225,0	85785,0

Ємність моношару прийняти за 0,12 моль/кг.

1.99. Визначте рівноважну концентрацію аскорбінової кислоти (в ммоль/л) за рівнянням Фройндліха, якщо 1 г активованого вугілля адсорбує 3,76 ммоль цієї речовини, а константи K і n відповідно дорівнюють 2,82 і 2,44.

1.100. Використовуючи константи емпіричного рівняння Фройндліха K = 1,6 10^{-3} та $1/n$ = 0,48, побудуйте ізотерму адсорбції CO_2 активованим вугіллям за 271 К в інтервалі тисків 200 ÷ 3 000 Па.

1.101. Під час дослідження адсорбції оцтової кислоти на деревному вугіллі з водних розчинів об’ємом 200 мл отримали такі результати:

Маса вугілля, г	3,96	3,94	4,00	4,12	4,04	4,00
$C_{вих}$**, ммоль/л**	503,0	252,2	126,0	62,8	31,4	15,7
$C_{рівн}$**, ммоль/л**	434,0	202,0	89,9	34,7	11,3	3,33

Визначте константи рівняння Фройндліха.

КОМПЛЕКСНІ ЗАДАЧІ

Задача 1. Об’єм V речовини [(віднесений до 273 К і 1,01·10^5 Па (1 атм)], адсорбованого 1 г активованого вугілля за 273 К і різних

тисках, наведений у таблиці: 1) побудуйте ізотерму адсорбції $V = f(p)$ і $p / V = f(p)$; 2) опишіть ізотерму адсорбції за допомогою рівняння Ленгмюра; 3) визначте адсорбцію ($м^3/г$) за максимального заповнення адсорбенту; 4) визначте ступінь заповнення адсорбенту за тиску p_1; 5) визначте, за якого тиску газу ступінь заповнення адсорбенту становитиме 0,4.

№ з/п	T, K	Адсорбент	Адсорбат	p_1, кПа	p, кПа	$V \cdot 10^6$, $м^3/г$
1	273	Вугілля	N_2	20	1,62 5,30 17,30 30,70 44,50	0,31 0,99 3,04 5,10 44,50
2	273	Вугілля	CO_2	20	4,20 8,10 11,70 16,50 24,00	12,73 21,20 26,40 32,20 38,60
3	273	Вугілля	CO	50	9,80 24,20 41,30 60,00 72,50	2,53 5,57 8,43 11,20 12,85
4	273	Вугілля	NH_3	50	10,50 21,60 42,70 65,60 85,20	60,40 90,30 115,70 127,00 132,40
5	273	BaF_2	CO	50	11,30 24,40 44,50 61,00 82,50	2,04 3,72 5,30 6,34 7,30
6	273	Вугілля	H_2	20	27,60 43,30 57,40 72,20 86,10	0,447 0,698 0,915 1,142 1,352

№ з/п	T, K	Адсорбент	Адсорбат	p_1, кПа	p, кПа	$V \cdot 10^6$, м^3/г
7	195	Вугілля	N_2	27	1,67 8,83 20,00 36,30 52,00	3,47 13,83 23,00 27,94 33,43
8	195	Вугілля	CH_4	50	25,6 36,7 47,8 60,5 77,0	15,2 19,1 22,3 25,3 28,4
9	195	Вугілля	CO	5	4,00 5,34 9,65 16,65 19,80	15,8 19,05 27,7 34,1 39,95
10	195	Вугілля	Ar	30	3,22 7,25 13,15 17,25 39,50	5,09 10,02 15,56 18,81 29,14
11	273	Вугілля	C_2H_4	50	9,35 12,45 22,5 42,6 82,5	39,5 42,8 49,9 56,5 64,5
12	293	Вугілля	C_2H_4	20	2,0 4,27 10,57 29,5 91,5	10,4 20,8 30,5 42,4 55,2

Задача 2. (багатоваріантна; автори – студенти Я. Й. Смолінський, А. М. Молнар, О. С. Глух) − провели диспергування речовини масою m і отримали N частинок сферичної (або кубічної) форми. Визначте невідомі параметри, згідно з наведеними в таблиці відомими величинами. Позначення: ρ – густина речовини; r – радіус (сфера) чи довжина ребра (куб) частинки; N – число частинок, $s_{\text{пит}}$ – питома поверхня; s – загальна площа частинок.

№ з/п	Речо-вина	m, г	ρ, г/см^3	Форма	$r\cdot10^8$, м	$N\cdot10^{-16}$	$s_{пит}$, м^2/г	s, м^2
1	SiO_2	?	2,65	куб	3,5	?	?	67
2	P	?	2,0	сфера	4,1	6,2	?	?
3	Al	?	2.7	сфера	?	?	56	?
4	$CaCO_3$	2,2	2,93	куб	1,8	?	?	?
5	Ca	?	1,54	сфера	2,3	?	?	?
6	B	?	?	куб	5,5	?	44,6	?
7	Ba	1,7	3,76	куб	3,8	?	?	?
8	$CaCO_3$	1,9	2,93	куб	?	?	?	8,73
9	Si	?	?	сфера	3,7	1,9	54,2	?
10	SiO_2	1,04	?	куб	?	?	170 м^2/мл	67
11	Fe	?	?	сфера	5	30 000	500	?
12	Au	?	?	сфера	13	?	23,8	?
13	Au	8	19,32	куб	?	1,53	?	?
14	Cr	1,7	7,19	сфера	?	44 000	?	?
15	S	2	?	куб	2	7800	?	?
16	Sn	3,5	7,29	куб	7	?	?	?
17	Sn	?	?	сфера	32	100	25,7	?
18	Fe	?	?	куб	1,9	?	400	?
19	S	5,2	2,07	куб	24	?	?	?
20	Cr	19	?	сфера	19	73,8	?	?

РОЗДІЛ ІІ

ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

ВИТЯГ ІЗ РОБОЧОЇ ПРОГРАМИ КУРСУ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Механізми утворення подвійного електричного шару (ПЕШ) в дисперсних системах. Теорії будови ПЕШ. Будова міцели ліофобного золю. Електроосмос. Поверхнева провідність. Електрофорез. Потенціали течії та седиментації. Вплив індиферентних електролітів на ПЕШ та дзета-потенціал. Вплив неіндиферентних електролітів на ПЕШ та дзета-потенціал. Вплив pH середовища на ПЕШ та дзета-потенціал. Вплив температури й розведення розчину на ПЕШ та дзета-потенціал.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Електроповерхневими в широкому розумінні називаються фізико-хімічні явища, зумовлені просторовим розділенням зарядів різного знака на межі розділу фаз, і такі, що приводять до утворення подвійного електричного шару (ПЕШ) і міжфазового стрибка потенціалу. До електроповерхневих належать електрокапілярні, електромембранні та електрокінетичні явища.

Електрокапілярні явища пов’язані із впливом електричного потенціалу та складу розчину електроліту на роботу утворення поверхні розділу фаз. Електрокапілярними називають капілярні явища в електричному полі на межі розділу фаз, тобто в ПЕШ. Зміна електричного потенціалу приводить до зміни поверхневого натягу. Отримані екс-

периментально залежності поверхневого натягу від електричного потенціалу мають назву електрокапілярних кривих. Аналіз електрокапілярних кривих дає змогу визначати зміну параметрів ПЕШ та адсорбційні характеристики поверхнево-активних речовин, зокрема їхню поверхневу активність.

Електромембранні явища зумовлені наявністю стрибка потенціалу в поверхневих шарах біологічних або штучних мембран. Вони проявляються в переході електрично заряджених частинок – електронів або йонів – через або вздовж мембрани.

Електрокінетичними називають явища, які спостерігаються в дисперсних системах, мембранах і капілярах. До них належать явища електрофорезу, електроосмосу, потенціалу течії та потенціалу осідання. Електроосмос – рух рідини в капілярах і пористих тілах, зумовлений зовнішнім електричним полем. Зворотне до електроосмосу явище – потенціал течії – поява електричної різниці потенціалів на кінцях капіляра або мембрани при протіканні рідини. Електрофорез – рух твердих частинок або завислих в електроліті крапель під час накладання електричного поля. Зворотне до електрофорезу електрокінетичне явище – поява електричної різниці потенціалів на межах хмари осідаючих частинок дисперсної фази, розподіленої в електроліті, має кілька назв-синонімів: потенціал осідання, потенціал седиментації, ефект Дорна.

Особливістю електроповерхневих явищ порівняно з іншими типами поверхневих явищ є наявність дальнього порядку електростатичних взаємодій йонів одного знака з виникаючим поблизу межі розділу фаз дифузійним розподілом йонів протилежного знака (за наявності ПЕШ). При цьому спостерігається істотна залежність електроповерхневих явищ не тільки від стрибка потенціалу, а й від концентрації компонента і складу фаз.

Електроповерхневі явища відіграють важливу роль у природних процесах, діяльності біологічних істот, у технологічних процесах. Електроповерхневі явища спостерігаються у процесі утворення мінералів і руйнування гірських порід, атмосферних явищ, перенесення енергії до клітин організмів, передачі нервових імпульсів, функціонуванні зору. Наприклад, виникнення значних потенціалів осідання під час перемішування крапель туману і дощу призводить до грозових розрядів. У техніці електроповерхневі явища використовуються при обробці металів і сплавів, при проведенні сорбційних і йонообмінних процесів, у каталізі, електрокаталізі тощо.

Електрокапілярні та електромембранні явища є предметом вивчення електрохімії, тоді як у колоїдній хімії з усіх електроповерхневих явищ найбільш докладно вивчають електрокінетичні явища.

Основну роль у виникненні електрокінетичних явищ відіграє ПЕШ, що формується біля поверхні розділу фаз. Зовнішнє електричне поле, спрямоване вздовж межі розділу фаз викликає зміщення одного з йонних шарів щодо іншого, що приводить до відносного переміщення фаз, тобто до електроосмосу або електрофорезу. Аналогічно під час відносного руху фаз, викликаного механічними силами, відбувається переміщення йонних шарів ПЕШ, що призводить до просторового розділення зарядів (тобто поляризації) в напрямку руху і до перепаду електричного потенціалу (виникнення потенціалу течії або потенціалу осідання).

ПЕШ – це тонкий поверхневий шар із просторово розділених електричних зарядів протилежного знака, який утворюється на межі розділу двох фаз. Оскільки просторове розділення зарядів завжди супроводжується виникненням електричної різниці потенціалів, то ПЕШ можна розглядати як своєрідний мікроконденсатор, відстань між обкладинками якого визначається молекулярними розмірами.

Утворення ПЕШ суттєво впливає на швидкість електродних процесів, адсорбцію йонів і нейтральних молекул, стійкість дисперсних систем, змочуваність та інші властивості міжфазових меж. У біологічних системах процеси утворення і руйнування ПЕШ на клітинних мембранах супроводжують поширення електричних імпульсів уздовж нервових і м'язових волокон.

ПЕШ складається із зарядженої поверхні з потенціалом φ_0 і протилежно зарядженої частини шару, в якій містяться протийони (рис. 2.1). Одна частина протийонів підходить безпосередньо до поверхні, утворюючи щільний (адсорбційний) шар – шар Гельмгольца (або адсорбційний шар Штерна). Друга частина протийонів під дією теплового руху поширюється вглиб ПЕШ й утворює так званий дифузійний шар, або шар Гуї. Потенціалвизначальні йони закріплені нерухомо в площині межі поділу твердої і рідкої фаз і утво-

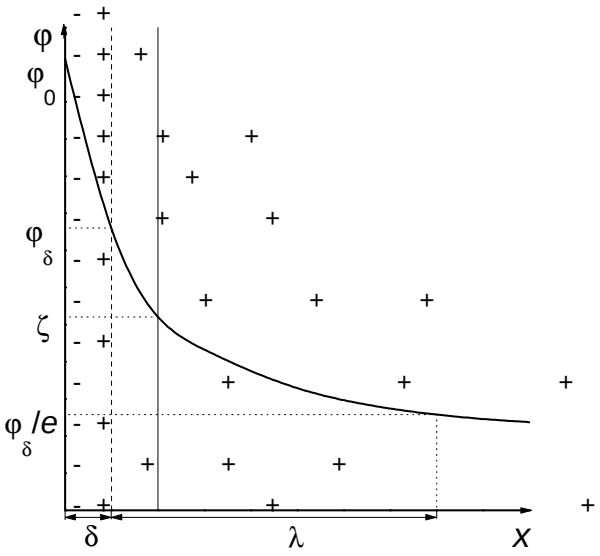


Рис. 2.1. *Схема будови подвійного електричного шару за Штерном*

рюють внутрішню, а протийони – зовнішню обкладки ПЕШ. Товщина щільного шару Гельмгольца (Штерна) δ приймається рівною діаметру гідратованого протийона.

Основною характеристикою ПЕШ є потенціал електричного поля φ – робота перенесення одиниці заряду з певної точки всередині ПЕШ вглиб рідини, де концентрація позитивних і негативних зарядів однакова. Потенціал на поверхні поділу фаз називається поверхневим, або φ_0 (або φ_s)-потенціалом, на межі шару Штерна і дифузійного шару – адсорбційним, штернівським, або φ_δ-потенціалом. Величина поверхневого потенціалу зумовлюється густиною поверхневого заряду. Електричний потенціал у ПЕШ зменшується від свого максимального значення на поверхні φ_0 до нуля за межами цього шару (в об'ємі рідини). Адсорбційний шар Штерна (який об'єднує в собі потенціалвизначальні йони та адсорбційну частину зовнішньої обкладки) можна розглядати як плоский конденсатор, потенціал якого із збільшенням відстані від поверхні зменшується лінійно. За теорією Гуї−Чепмена протийони в дифузійній частині ПЕШ розміщуються в полі поверхневого потенціалу відповідно до закону Больцмана.

Важливими характеристиками ПЕШ є параметри дифузійного шару, зокрема об'ємна концентрація йонів, об'ємна і поверхнева густина заряду та товщина.

Об'ємна концентрація йонів C_{xi} в дифузійному шарі на віддалі x від межі розділу фаз визначається розподілом Больцмана:

$$C_{xi} = C_{0i} \cdot exp\left(-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}\right) \text{ (моль/м}^3\text{)}, \qquad (2.1)$$

де C_{0i} – концентрація i-го йона в об'ємі розчину; z_i – заряд i-го йона; R – універсальна газова стала; T – температура, F – стала Фарадея (~96500 Кл/моль); φ_x – потенціал на віддалі x від межі розділу фаз.

Об'ємна густина заряду в дифузійному шарі також ураховує розподіл Больцмана:

$$\rho_x = F \sum z_i C_{xi} = F \sum z_i C_{0i} exp\left(-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}\right), \qquad (2.2)$$

де ρ_x – об'ємна густина заряду в дифузійному шарі на віддалі x від межі розділу фаз.

Поверхнева густина заряду, зумовлена дифузійним шаром, визначається рівнянням:

$$q = -\varepsilon \varepsilon_0 \varphi_\delta / \lambda = -\varepsilon \varepsilon_0 \varphi_\delta \chi \text{ (Кл/м}^2\text{)}, \qquad (2.3)$$

де ε – відносна діелектрична проникність середовища; $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – абсолютна діелектрична проникність вакууму (діелектрична стала); φ_δ – адсорбційний (штернівський) потенціал; λ –товщина дифузійного шару, яка визначається відстанню, на якій штернівський потенціал зменшується в е разів; $\lambda = \chi^{-1}$, χ – величина, обернена товщині дифузійного шару.

Рівняння Гуї–Чепмена характеризує зміну потенціалу в дифузійній частині ПЕШ на віддалі *x* від межі розділу фаз:

$$\varphi_x = \varphi_\delta exp\,[-\chi(x-\delta)] \approx \varphi_\delta e^{-\chi x} \text{ (В)}, \qquad (2.4)$$

де δ – товщина адсорбційного шару.

Товщина ПЕШ *r*:

$$r = \delta + \lambda. \text{ (м)}. \qquad (2.5)$$

Товщина дифузійного шару λ згідно з теорією сильних електролітів Дебая–Гюккеля обчислюється за формулою:

$$\lambda = 1/\chi = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 I}} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{F^2 \sum C_{0i} z_i^2}} \text{ (м)}, \qquad (2.6)$$

де *I* – йонна сила розчину; C_{0i} – концентрація *i*-го йона в розчині (за межами дифузійного шару); z_i – заряд *i*-го йона електроліту.

Досліджуючи електрокінетичні явища, обчислюють так званий електрокінетичний потенціал, або ζ (дзета)-потенціал, та потенціали течії і седиментації.

При відносному переміщенні фаз незалежно від причин, що його викликали, відбувається розривання ПЕШ по площині ковзання. Розривання ПЕШ може відбутися навіть внаслідок молекулярно-кінетичного руху в системі, наприклад броунівського руху частинок ДФ. Площина ковзання звичайно міститься в дифузійному шарі, і частина йонів цього шару залишається в Дс. У результаті Дс і ДФ виявляються протилежно зарядженими. Потенціал, що виникає на площині ковзання при відриві частини дифузійного шару, називається електрокінетичним потенціалом або ζ (дзета)-потенціалом. Площина ковзання може роміщуватися на різній відстані від міжфазової поверхні. Ця відстань залежить від швидкості руху фаз, в'язкості середовища, природи фаз тощо. Від усіх цих факторів залежить і електрокінетичний потенціал. Він завжди менший від штернівського потенціалу і ця відмінність тим більша, чим менша протяжність дифузійної частини ПЕШ λ. Електрокінетичний потенціал зменшується зі зменшенням товщини дифузійного шару та діелектричної сталої.

Рівняння Гельмгольца–Смолуховського використовується для розрахунку електрокінетичного потенціалу ζ, що виникає у процесі:

- електроосмосу без урахування поверхневої провідності, коли радіус капілярів діафрагми значно більший від товщини дифузійного шару:

$$\zeta = \frac{\eta \kappa_V V}{\varepsilon \varepsilon_0 I} \text{ (В)}, \tag{2.7}$$

де η – в'язкість середовища; κ_V – питома електропровідність в об'ємі розчину (за межами ПЕШ); V – об'ємна швидкість дисперсійного середовища; I – сила струму;

- електроосмосу з урахуванням поверхневої провідності, коли радіус капілярів діафрагми відповідає товщині дифузійного шару:

$$\zeta = \frac{\eta V (\kappa_V + \kappa_s)}{\varepsilon \varepsilon_0 I} \text{ (В)}, \tag{2.8}$$

де κ_s – поверхнева провідність (збільшення провідності розчину в капілярі внаслідок підвищення концентрації йонів у ПЕШ);

- електрофорезу (якщо товщина ПЕШ значно менша порівняно з розмірами частинки):

$$\zeta = \frac{\eta u}{\varepsilon \varepsilon_0 E} \text{ (В)}, \tag{2.9}$$

де u – лінійна швидкість руху дисперсної фази ($u = s / \tau$); E – напруженість електричного поля ($E = U / l$); U – прикладена різниця потенціалів (напруга) або

$$\zeta = \frac{\eta S/\tau}{\varepsilon \varepsilon_0 U/l} = \frac{\eta S l}{\varepsilon \varepsilon_0 \tau U} = \frac{\eta u_{\text{еф}}}{\varepsilon \varepsilon_0} \text{ (В)}, \tag{2.10}$$

де S – зміщення межі розділу золь – контактна рідина за час τ; l – відстань між електродами; $u_{\text{еф}}$ – електрофоретична рухливість.

Маса електрофоретичного осаду при осадженні визначається для двох окремих випадків:

- в однорідному електричному полі, яке утворене системою паралельно розміщених плоских електродів:

$$m = u_{\text{еф}} C \tau s E, \tag{2.11}$$

де C – концентрація суспензії; τ – час осадження; s – площа поверхні електрода;

- у неоднорідному електричному полі (циліндричні електроди):

$$m = \frac{2\pi l C_0 C_m \tau \varepsilon \varepsilon_0 \zeta U}{\eta \left(C_m - C_0\right) \ln\left(r_1 / r_2\right)}, \qquad (2.12)$$

де U – різниця потенціалів; η – в'язкість середовища; l – довжина закритої частини електрода; C_0 – концентрація суспензії; C_m – концентрація суспензії в приелектродній зоні; r_1 і r_2 – радіуси циліндричних електродів.

Потенціал течії $U_{\text{теч}}$ визначається за формулою

$$U_{\text{теч}} = \frac{\zeta \varepsilon \varepsilon_0 p}{\eta \left(\kappa_V + \kappa_s\right)}, \qquad (2.13)$$

де p – тиск, що викликає течію рідини.

Потенціал седиментації $U_{\text{сед}}$ обчислюється за формулою

$$U_{\text{сед}} = \frac{\zeta \varepsilon \varepsilon_0 \varphi (\rho - \rho_0) g}{\eta \kappa_V}, \qquad (2.14)$$

де φ – об'ємна частка дисперсної фази, яка для сферичних частинок радіусом r дорівнює $\varphi = 4/3 \pi r^3 n$ (n – число частинок в одиниці об'єму); ρ і ρ_0 – густина відповідно дисперсної фази і середовища; g – прискорення вільного падіння.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

2.1. ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ

Завдання: визначити електрокінетичний потенціал дисперсних систем електрофоретичним методом; дослідити вплив складу дисперсійного середовища на ζ-потенціал.

Переміщення частинок ДФ в електричному полі до одного з електродів називають електрофорезом. Причиною електрофорезу, як і інших електрокінетичних явищ, є наявність ПЕШ на поверхні розділу фаз. Розрізняють три механізми утворення ПЕШ:

1. Поверхнева дисоціація функціональних груп.
2. Адсорбція йонів електролітів.
3. Орієнтування полярних молекул на міжфазній поверхні.

ПЕШ, як зазначалося раніше, складається зі щільної та дифузійної частин. Потенціал у дифузійній частині шару понижується з від-

станню за експонентою. За незначних потенціалів ця залежність виражається рівнянням (2.4) або

$$\varphi_x = \varphi_\delta \cdot e^{-x/\lambda} \qquad (2.15)$$

З рівняння (2.15) випливає, що за товщину дифузійної частини шару λ приймають відстань, на якій потенціал дифузійного шару φ_δ зменшується в e разів. Товщина ПЕШ, як і товщина йонної атмосфери в теорії сильних електролітів Дебая–Гюккеля, обернено пропорційна йонній силі розчину I (див. рівняння 2.6). З рівняння (2.6) випливає також, що λ зменшується з підвищенням концентрації електроліту, заряду його йонів і з пониженням температури.

Під час взаємного переміщення рідини і ДФ шар рідини, що прилягає до поверхні й міцно пов'язаний із нею силами міжмолекулярної взаємодії, складає з частинкою ДФ єдине ціле. Межа, щодо якої ДФ і Дс зміщуються одне щодо одного і яка міститься в дифузійному шарі протийонів, називається *площиною ковзання.* Тому електрокінетичні явища зумовлюються не загальним поверхневим зарядом σ_0 і потенціалом φ_s, а зарядом і потенціалом у площині ковзання. Потенціал площини ковзання називається *електрокінетичним,* або *дзета-потенціалом* (ζ-потенціал). Фізичний зміст ζ-потенціалу визначається як робота, необхідна для переміщення одиничного заряду з точки в об'ємі розчину з нульовим потенціалом у площину ковзання з потенціалом, який дорівнює ζ. Електрокінетичний потенціал залежить від тих самих факторів, що і товщина дифузійної частини ПЕШ.

Для вивчення електрофорезу зручно використати гідрозоль ферум (III) гідроксиду або синтетичні латекси. Частинки золю ферум (III) гідроксиду можуть переміщуватися до катода чи анода. При синтезі золю методом гідролізу $FeCl_3$ у киплячій воді на поверхні частинок вибірково адсорбуються йони Fe^{3+}, $Fe(OH)^{2+}$ чи FeO^+ (потенціал-визначальні йони), які містяться в отриманому слабкокислому розчині в значному надлишку порівняно із вмістом йонів OH^-. У результаті утворюється золь, частинки якого заряджені позитивно. Якщо в розчині є надлишок лугу, наприклад КОН, поверхня частинок ДФ заряджається негативно.

Синтетичні латекси являють собою її частинок полімеру у воді, отримувані полімеризацією мономеру, наприклад стиролу, за наявності ПАР. Молекули ПАР адсорбуються на поверхні частинок, що утворюються з полімерних молекул. Якщо молекули ПАР здатні дисоціювати на йони, як, наприклад, натрій олеат $C_{17}H_{33}COONa$, то

частинки латексу отримують заряд і володіють електрофоретичною рухливістю.

Електрофоретична рухливість частинок ДФ визначається величиною ζ-потенціалу. Відповідно до рівняння (2.6) товщина дифузійного шару, а звідси і ζ-потенціал зменшуються з підвищенням концентрації електроліту (за сталих значень концентрації потенціалвизначальних йонів, температури і діелектричної проникності).

Для визначення ζ-потенціалу експериментально знаходять швидкість переміщення заряджених частинок ДФ в електричному полі. Під час мікроелектрофорезу вимірюють швидкість переміщення індивідуальної частинки ДФ під мікроскопом. Під час макроелектрофорезу (або просто електрофорезу, який уперше спостерігав 1807 р. професор Московського університету Ф. Ф. Рейс) вимірюють швидкість переміщення межі розділу золь – контактна рідина, якою може бути або Дс золю, або розчин електроліту, електропровідність якого рівна електропровідності золю. Електрокінетичний потенціал під час електрофорезу розраховують за формулою Гельмгольца–Смолуховського (якщо товщина ПЕШ значно менша порівняно з розмірами частинки):

$$\zeta = \frac{\eta u}{\varepsilon \varepsilon_0 E} \text{ (В)}, \qquad (2.9)$$

$$\text{або } \zeta = \frac{\eta S/\tau}{\varepsilon \varepsilon_0 U/l} = \frac{\eta S l}{\varepsilon \varepsilon_0 \tau U} = \frac{\eta u_{\text{еф}}}{\varepsilon \varepsilon_0} \text{ (В)}, \qquad (2.10)$$

де u – лінійна швидкість руху дисперсної фази ($u = S/\tau$); E – напруженість електричного поля ($E = U / l$); S – зміщення межі розділу золь – контактна рідина за час τ; l – віддаль між електродами; U – прикладена різниця потенціалів (напруга); $u_{\text{еф}}$ – електрофоретична рухливість.

Вимірювання швидкості електрофорезу в цій роботі проводять методом рухомої межі в приладі, що містить *U*-подібну електрофоретичну трубку. В прилад заливають підготовлений золь та контактну рідину, а потім уставляють електроди (попередньо добре промиті водою) і закріпляють так, щоб їх нижній кінець був на віддалі приблизно 1/3 довжини градуйованої трубки від її верху. Під час заливання рідин в *U*-подібну електрофоретичну трубку потрібно стежити, щоб утворилася чітка межа між золем і контактною рідиною. Підключають електроди до джерела постійного струму і проводять експеримент, спостерігаючи за переміщенням межі поділу двох рідин.

2.1.1. *Визначення електрокінетичного потенціалу золю*

Обладнання та реактиви: Прилад для проведення електрофорезу; джерело постійного струму; вольтметр (до 150 В); конічні колби (100 мл, 4 шт.); бюретка (25–50 мл); піпетка (50 мл) або мірний циліндр (50–100 мл); електроплитка; скляна паличка; розчин KCl (0,1 М); розчини для приготування золів: насичений на холоді (47 %) розчин $FeCl_3$ або 2%-й розчин $FeCl_3$, 20%-й розчин $K_4[Fe(CN)_6]$; дистильована вода; колонка (бюретка), заповнена слабкоосновною смолою в OH^--формі.

Виконання роботи

1. Готують колоїдний розчин (згідно з визначеним викладачем завданням):

А) золь берлінської блакиті: 0,1 мл насиченого на холоді (47 %) розчину $FeCl_3$ розбавляють до 100 мл і в отриманий розчин, перемішуючи, додають одну краплю 20%-го розчину $K_4[Fe(CN)_6]$;

Б) золь берлінської блакиті: 0,5 мл 20%-го розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ розбавляють водою до 100 мл і до нього додають, перемішуючи, одну краплю насиченого на холоді (47 %) розчину $FeCl_3$;

В) золь ферум (III) гідроксиду: до 200 мл киплячої води додають 5–6 крапель насиченого на холоді (47 %) розчину $FeCl_3$, охолоджують до кімнатної температури; для видалення утвореної соляної кислоти золь пропускають через колонку, заповнену слабкоосновною смолою в OH^-формі;

Г) золь ферум (III) гідроксиду: до 170 мл майже киплячої води повільно додають 30 мл 2%-го розчину $FeCl_3$, суміш доводять до кипіння і охолоджують до кімнатної температури; для видалення утвореної соляної кислоти золь пропускають через колонку, заповнену слабкоосновною смолою в OH^-формі.

2. Наливають у кілька колб (№ 1–4) по 25–50 мл золю. В три колби (№ 2–4) додають безпосередньо перед вимірюванням 1–5 мл розчину електроліту (природа електроліту, концентрація та об’єм розчину визначається викладачем). Колба № 1 із золем є контрольною.

3. Готують контактні рідини: додають ідентичні об’єми розчину електроліту до 25–50 мл води замість золю.

4. Готують прилад до роботи (*Обережно! Робота з електричним струмом*). Вимірюють електрофоретичну швидкість методом рухомої межі. Швидкість переміщення бажана незначна, щоб не проходило сильного розмиття межі розділу. Деколи межа розділу в одному з колін приладу (зазвичай, там, де знак заряду протилежний заряду колоїдних частинок) сильно розмивається; тоді відлік потрібно вести

за зміщенням межі в другому коліні. Використовують напруги в інтервалі 80÷100 В.

Обробка експериментальних результатів

1. Кінцеву концентрацію електроліту в золі розраховують за формулою

$$C = \frac{C_0 V_{ел}}{V_з + V_{ел}}, \qquad (2.16)$$

де C_0 – вихідна концентрація розчину електроліту, моль/л; $V_{ел}$ і $V_з$ – об'єм розчину електроліту та золю відповідно, л (або мл).

2. За формулами (2.9), (2.10) визначають електрофоретичну рухливість та електрокінетичний потенціал. Довідкові значення деяких величин:

$$\varepsilon\,(H_2O) = 81; \quad \varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}\ Ф/м; \quad \eta_{292\ K}(H_2O) = 1 \cdot 10^{-3}\ Па \cdot с.$$

3. Експериментальні та розрахункові результати записують у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Експериментальні та розрахункові результати електрофоретичних вимірювань

Номер проби	1	2	3	4
$C_{ел}$, ммоль/л				
Віддаль між електродами l, м				
Напруга U, В				
Напруженість ел. поля E, В/м				
Час τ, с				
Зміщення межі розділу S, м				
Лінійна швидкість u, м/с				
Електрофоретична рухливість $u_{еф}$, $м^2/(с \cdot В)$				
ζ-потенціал, мВ				

4. Будують на міліметровому папері залежність $\zeta = f\,(C_{ел})$ або $\zeta = f\,(V)$ (залежно від отриманого завдання). Визначають знак заряду частинок ДФ і записують у звіті. Пояснюють отримані результати.

2.1.2. *Визначення електрокінетичного потенціалу полістирольного латексу*

Обладнання та реактиви: Прилад для проведення електрофорезу; джерело постійного струму; вольтметр (до 150 В); конічні колби (100 мл, 4 шт.); бюретка (25–50 мл); піпетка (5 мл); мірний циліндр

(50–100 мл); скляна паличка; полістирольний латекс; розчин NaCl (0,5 М); контактна рідина (розбавлений розчин натрій хлориду, електропровідність якого рівна електропровідності вихідного латексу); дистильована вода.

Виконання роботи

1. Наливають у кілька колб (№ 1–4) по 40 мл латексу ($\omega \approx 1{,}5{-}2$ мас. %) і додають електроліт: у колбу № 2 – 1 мл 0,5 М розчину натрій хлориду, № 3 –2 мл, № 4 – 4 мл і доводять загальний об'єм розчину водою у всіх колбах до 50 мл. У колбу № 1 електроліт не вводять (визначають початкове значення ζ-потенціалу латексу).
2. Контактні рідини готують аналогічно варіанту 1.
3. Заповнюють прилад для проведення електрофорезу і проводять необхідні вимірювання.

Обробка експериментальних результатів проводиться так само, як і у варіанті 2.1.1.

2.2. ВИЗНАЧЕННЯ ІЗОЕЛЕКТРИЧНОГО СТАНУ

Завдання: визначити ізоелектричну точку золю (варіант 2.2.1, 2.2.2) або високомолекулярної речовини (варіанти 2.2.3, 2.2.4).

Частинки ДФ, які є в рідкому дисперсійному середовищі, залежно від складу розчину можуть мати на своїй поверхні позитивний або негативний електричний заряд. Зі зміною концентрації потенціалвизначальних йонів змінюється величина заряду поверхні й значення електрокінетичного потенціалу. За певного складу розчину може бути досягнутий ізоелектричний стан (ІЕС), за якого відсутній заряд на поверхні та значення електрокінетичного потенціалу рівне нулю.

У ДС, де потенціалвизначальними йонами є H^+ і OH^-, ІЕС відповідає певне значення *pH* середовища, яке називається *ізоелектричною точкою*. ІЕТ ($pH_{\text{ІЕТ}}$) залежить від кислотно-основних властивостей речовини ДФ. Для більшості гідрозолів гідроксидів (силіцію, титану, феруму, алюмінію та ін.) $pH_{\text{ІЕТ}}$ залежить від співвідношення констант рівноваги реакцій відщеплення і приєднання протону H^+:

$$\text{MOH} \overset{K_1}{\Leftrightarrow} \text{MO}^- + \text{H}^+ \quad \text{та} \quad \text{MOH} + \text{H}^+ \overset{K_2}{\Leftrightarrow} \text{MOH}_2^+$$

$$K_1 = \frac{\left[MO^-\right]\left[H^+\right]}{\left[MOH\right]} \qquad (2.17)$$ та відповідно $$K_2 = \frac{\left[MOH_2^+\right]}{\left[MOH\right]\left[H^+\right]}, \qquad (2.18)$$

де MOH – група поверхневого шару гідроксиду, наприклад ≡SiOH.

Поверхня ДФ електронейтральна, якщо $[MO^-] = [MOH_2^+]$. З наведених рівнянь (2.17), (2.18), якщо виразити $[MO^-]$ і $[MOH_2^+]$ та прирівнявши ці величини, отримаємо

$$\frac{[MOH]\cdot K_1}{[H^+]_{IET}} = \frac{[MOH]\cdot[H^+]_{IET}}{K_2},$$

де $[H^+]_{IET}$ – концентрація йонів гідрогену в ІЕТ ($\zeta = 0$). Звідки отримаємо

$$[H^+]_{IET} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

або $$pH_{IET} = -\lg[H^+]_{IET} = (pK_1 + pK_2)/2 \qquad (2.19)$$

Отже, чим менш кислими властивостями володіє речовина і, відповідно, поверхневий шар у якому-небудь розчиннику, тим більше значення його ІЕТ. Для гідрозолю силіцій (IV) оксиду $pH_{IET} \approx 2$, а для золю алюміній гідроксиду – 9,4.

Частинки гідрозолю силіцій (IV) оксиду, що мають позитивний заряд за $pH < 2$, переміщуються в процесі електрофорезу до катода, а за $pH > 2$ – до анода. Отже, ІЕТ може бути знайдена за експериментальною залежністю електрофоретичної швидкості від *pH* середовища. ІЕТ відповідає таке значення *pH*, за якого електрофоретична швидкість і ζ-потенціал рівні нулю.

Можна аналогічно довести, що ІЕТ органічних амфотерних речовин (амфолітів) у чистому розчині визначаються константами дисоціації кислотної та основної груп амфоліту. Якщо в рівняннях (2.17), (2.18) [MOH], $[MO^-]$, $[MOH_2^+]$ замінити, відповідно, на [R], $[R^-]$, $[RH^+]$, де [R] – концентрація амфоліту в розчині, $[R^-]$ – і $[RH^+]$ – концентрації відповідно аніона та катіона амфоліту, – отримаємо рівняння, ідентичне (2.19). Проте у випадку амфолітів це рівняння досить наближене, оскільки, наприклад, для таких складних систем, як білки потрібно мати справу із цілим набором констант дисоціації, саме визначення яких є складним експериментальним завданням. Тому для визначення ІЕТ білків часто використовують ряд властивостей, які опосередковано пов’язані із зарядом частинок – в’язкість, набухання, осмотичний тиск, світлорозсіювання. Для залежностей цих властивостей від *pH* характерний мінімум в ІЕТ.

ІЕТ золю може бути змінена в результаті адсорбції на поверхні частинок поліамфолітів (ПАР чи ВМС). Оскільки за значень *pH* середовища, близьких до ІЕТ, золі, зазвичай, стають нестійкими, адсорбційне модифікування поверхні частинок часто застосовують для їх захисту від коагуляції. За такої стабілізації поверхня частинок отримує властивості адсорбату. При цьому заряд частинок і ІЕТ залежать не лише від природи стабілізатора, а й від концентрації електролітів.

Використовуючи як модифікатори поверхні білків частинки золю в кислому середовищі внаслідок дисоціації основних груп білка (дисоціація кислих груп пригнічена), отримують позитивний заряд. У лужному середовищі, коли дисоціюють переважно карбоксильні групи білка, частинки золю заряджені негативно. За значень *pH*, що відповідають ІЕТ білка, електрофоретична рухливість золю рівна нулю.

2.2.1. *Визначення ІЕТ золю ферум (ІІІ) гідроксиду методом електрофорезу*

Обладнання та реактиви: Прилад для проведення електрофорезу; джерело постійного струму; вольтметр (до 150 В); *pH*-метр; конічні колби (100 мл, 8 шт.); бюретка (25–50 мл); піпетка (50 мл) або мірний циліндр (50–100 мл); електроплитка; скляна паличка; розчин KCl (0,1 М); розчини для приготування золів: насичений на холоді (47 %) розчин $FeCl_3$ або 2%-й розчин $FeCl_3$, дистильована вода; розчини для дослідження впливу на ζ-потенціал: 0,02 та 0,2 М розчин NaOH, 0,02 М розчин HCl; 0,05%-й розчин желатини, колонка, заповнена слабкоосновною смолою в OH^--формі.

Виконання роботи

1. Готують золь ферум (ІІІ) гідроксиду (див. роботу 2.1), для вилучення утвореної соляної кислоти золь пропускають через колонку, заповнену слабкоосновною смолою в OH^--формі або використовують готовий золь.

2. У колби (№ 1–4) додають такі реактиви (об’єми, концентрація та природа електролітів орієнтовні, можливі зміни визначає викладач):

Колба 1: 50 мл золю;

Колба 2: 50 мл золю + 0,4 мл 0,02 М розчину NaOH;

Колба 3: 50 мл золю + 3,5 мл 0,02 М розчину NaOH;

Колба 4: 50 мл золю + 1 мл 0,2 М розчину NaOH.

3. За допомогою pH-метра визначають pH приготовлених розчинів. В інших чотирьох колбах готують контактні рідини, додаючи зазначені кількості лугу до 50 мл води.

4. Заповнюють прилад для електрофорезу і проводять необхідні вимірювання. Для уникнення коагуляції кожну пробу готують безпосередньо перед проведенням електрофорезу.

5. Аналогічно проводять дослідження за наявності желатини. Для приготування розчинів до 50 мл золю додають розчин желатини, суміш перемішують і витримують 10–15 хв, а потім додають розчин електроліту:

Колба 5: 50 мл золю + 3 мл розчину желатини (0,05 %) + 5 мл 0,02 М HCl;

Колба 6: 50 мл золю + 3 мл розчину желатини (0,05 %) +1 мл 0,02 М HCl;

Колба 7: 50 мл золю + 3 мл розчину желатини (0,05 %);

Колба 8: 50 мл золю + 3 мл розчину желатини (0,05 %) +1 мл 0,2 М розчину NaOH.

Обробка експериментальних результатів

1. Експериментальні та розрахункові результати записують у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Експериментальні та розрахункові результати електрофоретичних вимірювань для визначення ІЕТ

Номер проби	1	2	3	4	5	6	7	8
pH								
Віддаль між електродами *l*, м								
Напруга *U*, В								
Напруженість електричного поля *E*, В/м								
Час τ, с								
Зміщення межі розділу *S*, м								
Лінійна швидкість *u*, м/с								
Електрофоретична рухливість $u_{еф}$, $м^2/(с \cdot В)$								
ζ-потенціал, мВ								

2. Будують на *міліметровому папері* графік залежності $\zeta = f(pH)$ і визначають $pH_{ІЕТ}$. Пояснюють отримані результати.

2.2.2. *Визначення ІЕТ золю ферум (ІІІ) гідроксиду турбідиметричним методом*

Обладнання та реактиви: фотоелектроколориметр типу ФЕК-56М; *pH*-метр; конічні колби (100 мл, 8 шт.); бюретка (25–50 мл); піпетка

(50 мл) або мірний циліндр (50–100 мл); електроплитка; скляна паличка; розчин KCl (0,1 М); розчини для приготування золів: насичений на холоді (47 %) розчин $FeCl_3$ або 2%-й розчин $FeCl_3$, дистильована вода; розчини для дослідження впливу на ζ-потенціал: 0,02 та 0,2 М розчин NaOH, 0,02 М розчин HCl; 0,05%-й розчин желатини.

Виконання роботи

1. Див. п. 1 роботи 2.1.
2. Див. п. 2 роботи 2.1.
3. Див. п. 3 роботи 2.1.
4. Проводять вимірювання оптичної густини на приладі ФЕК або СФ (λ = 625 нм); число проб бажано збільшити вдвічі.

Обробка експериментальних результатів

1. Експериментальні результати записують у табл. 2.3.
2. Будують на *міліметровому папері* графік залежності $D = f(pH)$ і визначають $pH_{ІЕТ}$. Пояснюють отримані результати.

Таблиця 2.3

Експериментальні результати визначення ІЕТ золю ферум (III) гідроксиду турбідиметричним методом

Номер проби	1	2	3	4	5	6	7	8
pH								
Оптична густина *D*								

2.2.3. *Визначення ІЕТ амфотерного поліелектроліту турбідиметричним методом*

Див. роботу 2.1.2.

2.2.4. *Визначення ІЕТ амфотерного поліелектроліту візуальним методом*

Обладнання та реактиви: *pH*-метр; ваги; фільтрувальний папір; пінцет; електроплитка, водяна баня; колба (50–100 мл); піпетка (1 мл, 5 мл, 10 мл); мірна колба (50 мл); груша для відбору проб; штатив для

пробірок, 18 пронумерованих пробірок; скляна паличка, крапельниця з розчином метилоранжу; сухий казеїн, розчини CH_3COOH (0,01 М; 0,1 М; 1 М), CH_3COONa (0,1 М) або буферні суміші.

Виконання роботи

1. Готують розчин білка-казеїну: 0,2 г казеїну розчиняють, нагріваючи на водяній бані (температура 40–50 °С) у 5 мл 1 М розчину натрій ацетату. Якщо розчинення не відбувається, то добавляють трохи води. Отриманий розчин виливають у мірну колбу об'ємом 50 мл і розбавляють водою до позначки, – отримують розчин казеїну в 0,1 М розчині CH_3COONa.

2. По 1 мл отриманого розчину наливають у пронумеровані пробірки від 1 до 9 (перший ряд пробірок) до попередньо розлитих компонентів буферної суміші, в другий ряд – аналогічні компоненти буферної суміші + 1 мл 0,1 М розчину CH_3COONa + 2–3 краплі розчину індикатору метилоранжу:

Проба №	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Дистильована вода, мл	8,38	7,75	8,75	8,5	8	7	5	1	7,4
0,01 М CH_3COOH, мл	0,62	1,25	–	–	–	–	–	–	–
0,1 М CH_3COOH, мл	–	–	0,25	0,5	1	2	4	8	–
1 М CH_3COOH, мл	–	–	–	–	–	–	–	–	1,6
Розчин казеїну, мл	1	1	1	1	1	1	1	1	1
pH	5,2	5,6	5,3	5,0	4,7	4,4	4,1	3,8	3,5

За наявності *pH*-метра визначають точне значення *pH* кожної буферної системи; за відсутності – використовують другий ряд пробірок – контрольний. Перехід забарвлення індикатора метилоранжу в межах *pH* = 3,1–4,4 лежить приблизно в межах ІЕТ казеїну.

3. Через 30–40 хв відмічають, у яких пробірках пройшло помутніння чи випав осад.

Обробка експериментальних результатів

1. Помутніння позначають "+", а утворення пластівців осаду – "х", відсутність помутніння – "–". Чим сильніше помутніння, тим більше ставлять плюсів. Відзначають пробірку, де виявили найбільше помутніння чи найбільшу кількість утвореного осаду.

2. У другому ряді пробірок спостерігають і помічають забарвлення індикатору: червоне – "ч", перехід забарвлення "п", оранжеве –"о".

3. Результати експерименту та спостережень записують у табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Результати визначення ІЕТ амфотерного поліелектроліту візуальним методом

Проба №	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПЕРШИЙ РЯД ПРОБІРОК									
Дистильована вода, мл									
0,01 М CH_3COOH, мл									
0,1 М CH_3COOH, мл									
1 М CH_3COOH, мл									
Розчин казеїну, мл									
pH									
Спостереження (−, +, х)									
ДРУГИЙ РЯД ПРОБІРОК									
Дистильована вода, мл									
0,01 М CH_3COOH, мл									
0,1 М CH_3COOH, мл									
1 М CH_3COOH, мл									
Метилоранж									
Спостереження (ч, п, о)									

4. Встановлюють $pH_{ІЕТ}$, пояснюють одержані результати.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

2.1. Які йони називаються потенціалвизначальними та протийонами?

2.2. Що таке щільний (адсорбційний) шар? Яка його товщина?

2.3. Що таке дифузійний шар? Яка його товщина?

2.4. Яка будова міцели ліофобного золю алюміній (цинк, берилій) гідроксиду в слабокислому та слаболужному середовищах?

2.5. Який стан ДС називають ізоелектричним?

2.6. Що таке поверхнева провідність? Коли нею можна знехтувати?

2.7. Яке практичне значення мають електрокінетичні явища?

2.8. Як змінюється і чому електрокінетичний потенціал негативно заряджених частинок під час уведення в золь нітратів K^+, Ba^{2+}, Al^{3+}?

2.9. Під час дії яких електролітів проходить “перезарядка” частинок ДФ?

2.10. Під час дії яких електролітів проходить збільшення поверхневого та інших потенціалів?

2.11. Під час дії яких електролітів проходить зміна знаку поверхневого потенціалу?

2.12. Яке з електрокінетичних явищ можна розглядати як перспективне екологічно чисте джерело енергії?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Механізми утворення ПЕШ у ДС. Теорії будови ПЕШ

2Т1. У дисперсних системах ПЕШ виникає:
А) на поверхні дисперсної системи; Б) на поверхні частинки ДФ;
В) в об'ємі частинки ДФ; Г) в об'ємі дисперсійного середовища.

2Т2. Потенціалвизначальні йони створюють потенціал:
А) адсорбційний (дифузійного шару); Б) електрокінетичний;
В) седиментаційний; Г) поверхневий.

2Т3. Поверхневий потенціал створюють:
А) потенціалвизначальні йони; Б) протийони;
В) катіони; Г) нейтральні молекули розчинника.

Для завдань 2Т4–2Т6 використайте рис. 2.1 і такі відповіді:
А) φ_δ; Б) φ_0; В) δ; Г) ζ; Д) λ.

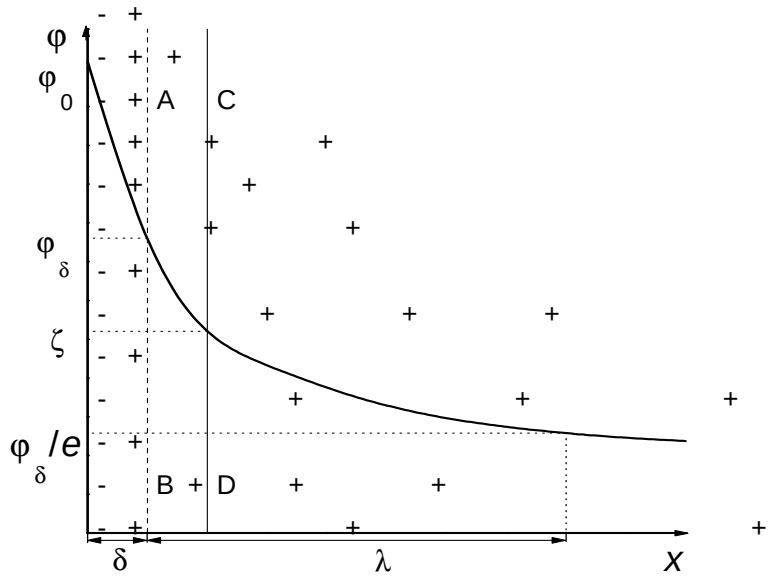


Рис. 2.1. *Схема будови ПЕШ за Штерном*

2Т4. На рис. 2.1 поверхневий потенціал позначено:

2Т5. На рис. 2.1 потенціал дифузійного шару позначено:

2Т6. На рис. 2.1 електрокінетичний потенціал позначено:

Для завдань 2Т7–2Т9 використайте рис. 2.1 і такі відповіді:
А) λ; Б) CD; В) AB; Г) ζ; Д) δ.

2Т7. На рис. 2.1 площину ковзання позначено:

2Т8. На рис. 2.1 товщину адсорбційного шару позначено:

2Т9. На рис. 2.1 товщину дифузійного шару позначено:

2Т10. Зовнішня обкладка ПЕШ містить йони:

А) тільки в дифузійному шарі; Б) тільки в адсорбційному шарі;
В) в адсорбційному та дифузійному шарах; Г) тільки в рідкій фазі.

2Т11. Йони, які розміщені нерухомо на межі поділу твердої і рідкої фаз і утворюють внутрішню обкладку ПЕШ, називаються:

А) протийонами; Б) потенціалвизначальними; В) поверхневими; Г) катіонами.

2Т12. Йони, що утворюють зовнішню обкладку ПЕШ, – це:

А) протийони; Б) потенціалвизначальні; В) поверхневі; Г) аніони.

2Т13. Товщина щільного шару Гельмгольца δ приймається рівною:

А) діаметру гідратованого протийона;

Б) діаметру гідратованого потенціалвизначального йона;

В) діаметру дегідратованого протийона;

Г) діаметру дегідратованого потенціалзвизначального йона.

2Т14. За товщину дифузійного шару λ приймають відстань, на якій φ_δ –потенціал дифузійного шару:

А) збільшується в e разів (2,718); Б) набуває мінімально можливого значення;

В) зменшується в e разів (2,718); Г) набуває максимально можливого значення.

Для завдань 2Т15–2Т17 використайте рис. 2.1 і такі відповіді:
А) поверхневий, або φ_0 (або φ_s)-потенціал;
Б) адсорбційний, або штернівський, або φ_δ-потенціал;
В) електрокінетичний, або ζ-потенціал;
Г) йонізаційний.

2Т15. Потенціал на поверхні агрегату (поділу фаз):

2Т16. Потенціал на межі шару Штерна і дифузійного шару:

2Т17. Потенціал на межі ковзання (в зоні дифузійної частини ПЕШ):

2Т18. Відстань, на якій потенціал дифузійного шару φ_δ зменшується в e разів, приймають за товщину:

А) дифузійної частини ПЕШ λ; Б) щільного шару Гельмгольца δ;
В) усього ПЕШ; Г) міцели.

2Т19. Рівняння Гуї–Чепмена характеризує значення φ-потенціалу в дифузійній частині ПЕШ на відстані x від межі розділу фаз:

А) $\varphi_x = \varphi_\delta \cdot \exp[-\chi(x-\delta)] \approx \varphi_\delta \cdot e^{-\chi x} = \varphi_\delta \cdot e^{x/\lambda}$;

Б) $\varphi_x = \varphi_\delta \cdot \exp[-\chi(x-\delta)] \approx \varphi_\delta \cdot e^{\chi x} = \varphi_\delta \cdot e^{x/\lambda}$;

В) $\varphi_x = \varphi_\delta \cdot \exp[\chi(x-\delta)] \approx \varphi_\delta \cdot e^{-\chi x} = \varphi_\delta \cdot e^{-x/\lambda}$;

Г) $\varphi_x = \varphi_\delta \cdot \exp[-\chi(x-\delta)] \approx \varphi_\delta \cdot e^{-\chi x} = \varphi_\delta \cdot e^{-x/\lambda}$,

де δ – товщина адсорбційного шару, λ – товщина дифузійного шару; $\lambda = \chi^{-1}$, χ – величина, обернена товщині дифузійного шару.

2Т20. Товщина ПЕШ рівна:

А) $r = 2\delta + 2\lambda$; Б) $r = \delta - \lambda$; В) $r = \delta + \lambda$; Г) діаметру частинки ДФ.

Для завдань 2Т21–2Т23 використайте такі відповіді:

А) у дифузійному шарі; Б) в адсорбційному шарі; В) у розчині;

Г) одна частина в адсорбційному шарі, а інша – в дифузійному шарі.

2Т21. Згідно з уявленнями про будову ПЕШ Гельмгольца–Перрена протийони містяться:

2Т22. Згідно з уявленнями про будову ПЕШ Гуї–Чепмена протийони містяться:

2Т23. Згідно з уявленнями про будову ПЕШ Штерна протийони містяться:

Для завдань 2Т24–2Т25 використайте такі відповіді:

А) лінійно зменшується; Б) лінійно зростає;

В) зменшується за експонентою; Г) зростає за експонентою.

2Т24. Потенціал у шарі Гельмгольца, згідно з уявленнями про будову ПЕШ Штерна, зі збільшенням відстані від шару потенціал-визначальних йонів до дифузійного шару:

2Т25. Потенціал у дифузійному шарі, згідно з уявленнями про будову ПЕШ Штерна, зі збільшенням відстані від поверхні розділу фаз:

2Т26. Основною характеристикою ПЕШ є потенціал електричного поля φ – величина, яка характеризує роботу перенесення одиниці заряду з певної точки всередині ПЕШ в об’єм розчину, де концентрація позитивних і негативних зарядів:

А) однакова; Б) рівна нулю; В) зменшується в e разів; Г) збільшується в e разів.

2Т27. Уперше ввів поняття про адсорбційний потенціал φ_δ:

А) Гельмгольц; Б) Гуї–Чепмен; В) Штерн; Г) Смолуховський.

Будова міцели ліофобного золю

Для завдань 2Т28–2Т32 використайте рис. 2.2 і такі відповіді:
А) агрегат; Б) ядро; В) гранула; Г) міцела.

2Т28. Частинка ДФ у мікрогетерогенній системі разом із ПЕШ – це:

2Т29. Агрегат разом із потенціалвизначальними йонами – це:

2Т30. Ядро з протийонами щільної частини ПЕШ – це:

2Т31. Внутрішня частина міцели, що містить малорозчинну речовину, – це:

2Т32. Частинка, яка оточнена протийонами дифузійного шару, – це:

2Т33. Міцела, на відміну від гранули – це:
А) заряджена позитивно; Б) заряджена негативно;
В) електронейтральна; Г) заряд залежить від природи ДФ.

Для завдань 2Т34–2Т37 використайте рис. 2.2 і такі відповіді:
А) потенціалвизначальні йони; Б) протийони адсорбційного шару;
В) протийони дифузійного шару; Г) йони індиферентного електроліту.

<table>
<tr><td></td><td>←1→</td><td>← 2 →</td><td>← 3 →</td></tr>
<tr><td>$\{[AgI]_n$</td><td>mI^-</td><td>$(m - x)K^+\}^{x+}$</td><td>xK^+</td></tr>
<tr><td>← 4 →</td><td colspan="2">← 5 →</td><td rowspan="3">← 6 →</td></tr>
<tr><td colspan="2">← 7 →</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="3">← 8 →</td></tr>
<tr><td colspan="4">← 9 →</td></tr>
</table>

Рис. 2.2. *Формула міцели йоностабілізованого золю аргентум йодиду*

2Т34. Гранулу оточують:

2Т35. Під позначенням 1 (рис. 2.2):

2Т36. Під позначенням 2 (рис. 2.2):

2Т37. Під позначенням 3 (рис. 2.2):

2Т38. Під позначенням 4 (рис. 2.2):
А) агрегат; Б) ядро міцели; В) гранула; Г) адсорбційний шар.

2Т39. Під позначенням 5 (рис. 2.2):
А) агрегат; Б) дифузійний шар; В) гранула; Г) адсорбційний шар.

2Т40. Під позначенням 6 (рис. 2.2):
А) агрегат; Б) дифузійний шар; В) гранула; Г) адсорбційний шар.

2Т41. Під позначенням 7 (рис. 2.2):
А) агрегат; Б) міцела; В) гранула; Г) ядро міцели.

2Т42. Під позначенням 8 (рис. 2.2):
А) агрегат; Б) ядро міцели; В) гранула; Г) міцела.

2Т43. Під позначенням 9 (рис. 2.2):
А) агрегат; Б) ядро міцели; В) гранула; Г) міцела.

Електроосмос. Поверхнева провідність. Електрофорез. Потенціали течії та седиментації. Електрокінетичний потенціал

Для завдань 2Т44–2Т51 використайте такі відповіді:

А) електрофорез; Б) електроосмос; В) потенціал течії; Г) потенціал седиментації.

2Т44. У 1808 р. професор Московського університету Ф. Ф. Рейсс під час дослідження в U-подібній трубці кварцевого піску (нерухома ДФ за наявності діафрагми) в середовищі води під дією електричного поля вперше виявив рух рідини до негативно зарядженого електрода. Він відкрив явище:

2Т45. Професор Московського університету Ф. Ф. Рейсс під час дослідження глини, в яку він занурив дві скляні трубки, заповнив їх водою і під час дії електричного поля спостерігав переміщення частинок ДФ. Це явище назвали:

2Т46. У 1859 р. Квінке відкрив явище, обернене електроосмосу:

2Т47. У 1878 р. Дорн відкрив явище, обернене електрофорезу:

2Т48. Явище переміщення частинок ДФ в електричному полі:

2Т49. Явище переміщення рідини в пористих тілах під впливом електричного поля:

2Т50. Явище виникнення різниці потенціалів під час осадження ДФ:

2Т51. Явище виникнення різниці потенціалів під час протікання рідини через пористе тіло внаслідок перепаду тисків:

2Т52. До електрокінетичних явищ належить:

А) солюбілізація; Б) коагуляція; В) електроосмос; Г) міцелоутворення.

2Т53. До електрокінетичних явищ належить:

А) седиментація; Б) коагуляція; В) синерезис; Г) електрофорез.

2Т54. До електрокінетичних явищ належить:

А) тиксотропія; Б) пептизація; В) сублімація; Г) ефект Квінке.

2Т55. До електрокінетичних явищ належить:

А) ефект Дорна; Б) дистиляція; В) адсорбція; Г) капілярна конденсація.

2Т56. Поверхневою провідністю можна знехтувати, якщо розміри капілярів порівняно з товщиною ПЕШ:

А) менші; Б) більші; В) однакові; Г) значно менші.

2Т57. Електрокінетичний потенціал обчислюють за рівнянням:

А) Ленгмюра; Б) Гуї–Чепмена;

В) Гельмгольца–Смолуховського; Г) Гельмгольца–Перрена.

2Т58. Дисперговані частинки глини у воді :

А) заряджені позитивно; Б) електронейтральні;

В) заряджені негативно; Г) заряджені залежно від ступеня дисперсності.

2Т59. Електроосмос – явище переміщення під впливом електричного поля:

А) протийонів; Б) потенціалвизначальних йонів;

В) частинок ДФ; Г) дисперсійного середовища відносно нерухомої ДФ.

2Т60. До ефекту Дорна (потенціал седиментації) оберненим явищем є:

А) електроосмос; Б) електрофорез; В) ефект Дорна; Г) седиментація.

2Т61. До електроосмосу оберненим явищем є:

А) коагуляція; Б) електрофорез; В) ефект Квінке; Г) ефект Дорна.

2Т61. До електрофорезу оберненим явищем є:

А) пептизація; Б) електроосмос; В) ефект Квінке; Г) ефект Дорна.

2Т62. Електрофорез – явище переміщення під впливом електричного поля:

А) протийонів; Б) потенціалвизначальних йонів;

В) частинок ДФ; Г) дисперсійного середовища щодо нерухомої ДФ.

Для завдань 2Т63–2Т65 використайте такі відповіді:

А) $\zeta = \dfrac{\eta V\left(\kappa_V + \kappa_S\right)}{\varepsilon\varepsilon_0 I}$; Б) $\zeta = \dfrac{\eta u}{\varepsilon\varepsilon_0 E}$; В) $\zeta = \dfrac{\eta \kappa_V V}{\varepsilon\varepsilon_0 I}$,

де κ_S – поверхнева провідність; u – лінійна швидкість руху дисперсної фази ($u = S/\tau$); η – в'язкість середовища; κ_V – питома електропровідність в об'ємі розчину (за межами ПЕШ); V – об'ємна швидкість дисперсійного середовища; I – сила струму.

2Т63. Рівняння розрахунку електрокінетичного потенціалу під час електроосмосу (без урахування поверхневої провідності; радіус капілярів діафрагми значно більший за товщину дифузійного шару):

2Т64. Рівняння розрахунку електрокінетичного потенціалу під час електроосмосу (з урахуванням поверхневої провідності; радіус капілярів діафрагми відповідає товщині дифузійного шару):

2Т65. Рівняння розрахунку електрокінетичного потенціалу під час електрофорезу (якщо товщина ПЕШ значно менша від розмірів частинки ДФ):

Вплив різних чинників (електроліти, pH середовища, температура та розведення розчину) на ПЕШ та дзета-потенціал

Для завдань 2Т67–2Т70 використайте такі відповіді:
А) не змінюється; Б) збільшується; В) зменшується.

2Т67. У процесі дії індиферентних електролітів товщина дифузійного шару ПЕШ:

2Т68. Якщо величина заряду йонів індиферентних електролітів збільшується, товщина дифузійного шару ПЕШ:

2Т69. Якщо величина заряду йонів індиферентних електролітів зменшується, товщина дифузійного шару ПЕШ:

2Т70. Якщо величина діелектричної сталої середовища (розчинника) зменшується, товщина дифузійного шару ПЕШ:

Для завдань 2Т71–2Т72 використайте такі відповіді:
А) неіндиферентними; Б) індиферентними; В) сильними; Г) слабкими.

2Т71. Електроліти, що не змінюють φ_0-потенціал, але впливають на ζ-потенціал, не містять йонів, які входять до складу ґратки твердої фази агрегату чи їм ізоморфні, називаються:

2Т72. Електроліти, що здатні змінювати величину електричного потенціалу поверхні (φ_0-потенціалу), як правило, містять йони, які входять до складу ґратки твердої фази агрегату, називаються:

2Т73. Розмістіть представлені результати в такій послідовності, яка спостерігається під час дії індиферентних електролітів із малою адсорбційною здатністю (наприклад, уведення йонів, ідентичних протийонам ПЕШ) на ПЕШ:

1) зменшення електрокінетичного потенціалу;
2) стиснення ПЕШ;
3) ζ-потенціал набуває критичного значення (коагуляція);
4) зменшення потенціалу дифузійного шару φ_δ.

Відповідь: А) 1, 2, 3, 4; Б) 4, 3, 2, 1; В) 2, 1, 4, 3; Г) 2, 4, 1, 3.

2Т74. Розмістіть представлені результати в такій послідовності, яка спостерігається під час дії індиферентних електролітів із значною адсорбційною здатністю (наприклад, уведення багатозарядних йонів), на ПЕШ:

1) зменшення потенціалу дифузійного шару φ_δ;
2) стиснення ПЕШ;
3) “перезарядка” поверхні й збільшення φ_δ- і ζ-потенціалів;
4) зменшення ζ- потенціалу до нульового значення ІЕТ.

Відповідь: А) 1, 2, 3, 4; Б) 4, 3, 2, 1; В) 2, 1, 4, 3; Г) 2, 4, 1, 3.

2Т75. Розмістіть представлені результати в такій послідовності, яка спостерігається під час дії неіндиферентних електролітів (наприклад, уведення йона того ж знака, що й потенціалвизначальні йони), на ПЕШ:

1) зменшення ζ-потенціалу;

2) зменшення потенціалу дифузійного шару φ_δ;

3) стиснення ПЕШ;

4) збільшення φ_0-, φ_δ- і ζ-потенціалів;

Відповідь: А) 1, 2, 3, 4; Б) 4, 3, 2, 1; В) 2, 1, 4, 3; Г) 2, 4, 1, 3.

2Т76. Розмістіть представлені результати в такій послідовності, яка спостерігається під час дії неіндиферентних електролітів (наприклад, уведення йона протилежного знака до потенціалвизначальних йонів), на ПЕШ:

1) стиснення ПЕШ;

2) зменшення φ_δ- і ζ-потенціалів;

3) "перезарядка" поверхні і збільшення φ_0-, φ_δ- і ζ-потенціалів;

4) зменшення φ_0-, φ_δ- і ζ-потенціалів;

Відповідь: А) 1, 2, 3, 4; Б) 4, 3, 2, 1; В) 2, 1, 4, 3; Г) 4, 3, 1, 2.

2Т77. За певного складу розчину можна досягнути ізоелектричного стану (ІЕС), за якого:

А) відсутній заряд на поверхні і значення ζ-потенціалу рівне нулю;

Б) заряд на поверхні незначний і значення ζ-потенціалу рівне нулю;

В) заряд на поверхні і значення ζ-потенціалу більше нуля;

Г) заряд на поверхні і значення ζ-потенціалу менше нуля;

2Т78. За певного значення pH розчину можна досягнути ізойонного стану (ІЙС), за якого:

А) число йонізованих кислотних і основних груп макромолекули (або частинки амфортерного гідроксиду) на поверхні різне і значення ζ-потенціалу більше нуля;

Б) число йонізованих кислотних і основних груп макромолекули (або частинки амфортерного гідроксиду) на поверхні різне і значення ζ-потенціалу менше нуля;

В) заряд на поверхні і значення ζ-потенціалу більше нуля;

Г) число йонізованих кислотних і основних груп макромолекули (або частинки амфортерного гідроксиду) на поверхні однакове і значення ζ-потенціалу рівне нулю.

2Т79. Для дисперсійного середовища, що не містить добавок електроліту, значення ІЙТ і ІЕТ:

А) завжди збігаються;

Б) завжди не збігаються;

В) збігаються залежно від природи ДФ;

Г) збігаються залежно від природи дисперсійного середовища.

Для завдань 2Т80–2Т83 використайте рис. 2.3 і такі відповіді:
А) 2; Б) 3; В) 4; Г) 5.

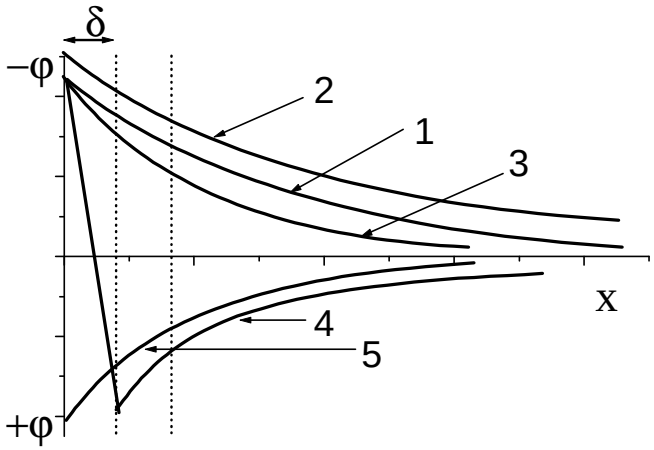


Рис. 2.3. *Схема зміни розподілу потенціалу в ПЕШ φ = f (x) під час дії електролітів (1 – початковий стан)*

2Т80. На рис. 2.3 дії індиферентного електроліту з малозарядним протийоном відповідає графік:

2Т81. На рис. 2.3 дії індиферентного електроліту з багатозарядним протийоном відповідає графік:

2Т82. На рис. 2.3 дії неіндиферентного електроліту з потенціалвизначальними йонами одного знака з йонами, наявними на поверхні, відповідає графік:

2Т83. На рис. 2.3 дії неіндиферентного електроліту з потенціалвизначальними йонами, знак яких протилежний знаку йонів, що містяться на поверхні, відповідає графік:

2Т84. У результаті реакції $AgNO_3$ + KBr = AgBr + KNO_3 утворився колоїдний розчин із позитивно зарядженими частинками ДФ. Укажіть електроліт-стабілізатор:

А) KBr; Б) $AgNO_3$; В) KNO_3; Г) AgBr.

2Т85. У результаті реакції $AgNO_3$ + KBr = AgBr + KNO_3 утворився колоїдний розчин із негативно зарядженими частинками ДФ. Укажіть електроліт-стабілізатор:

А) KBr; Б) $AgNO_3$; В) KNO_3; Г) AgBr.

2Т86. Під час зливання однакових об’ємів вихідних розчинів згідно з рівнянням реакції $AgNO_3$ + KBr = AgBr + KNO_3 утворився колоїдний розчин із негативно зарядженими частинками ДФ. Укажіть використані молярні концентрації:

А) [$AgNO_3$] = [KBr]; Б) [$AgNO_3$] >> [KBr];

В) [$AgNO_3$] > [KBr]; Г) [$AgNO_3$] < [KBr].

2Т87. У результаті реакції $BaCI_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KCl$ утворився колоїдний розчин із позитивно зарядженими частинками ДФ. Укажіть електроліт-стабілізатор:

А) K_2SO_4; Б) $BaCl_2$; В) KCl; Г) $BaSO_4$.

2Т88. У результаті реакції $BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KCl$ утворився колоїдний розчин із негативно зарядженими частинками ДФ. Укажіть електроліт-стабілізатор:

А) K_2SO_4; Б) $BaCl_2$; В) KCl; Г) $BaSO_4$.

2Т89. Під час зливання однакових об'ємів вихідних розчинів згідно з рівнянням реакції $BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KCl$ утворився колоїдний розчин із негативно зарядженими частинками ДФ. Укажіть використані молярні концентрації:

А) $[BaCl_2] = [K_2SO_4]$; Б) $[BaCl_2] >> [K_2SO_4]$;

В) $[BaCl_2] > [K_2SO_4]$; Г) $[BaCl_2] < [K_2SO_4]$.

ЗАДАЧІ ДО РОЗДІЛУ ІІ

Приклади розв'язування задач

2.1. Обчисліть товщину дифузійного йонного шару λ на поверхні частинок сульфату барію, які містяться в розчині натрій хлориду концентрацією 25 мг/л. Відносна діелектрична проникність розчину за 288 К рівна $\varepsilon = 82{,}2$.

Розв'язок. Товщину дифузійного шару знаходимо за формулою (2.6):

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 I}} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{F^2 \sum C_{0i} z_i^2}},$$

де $\varepsilon_0 = 8{,}85\cdot10^{-12}$ Ф/м; $F \approx 96500$ Кл/моль – стала Фарадея; I – йонна сила розчину ($I = 0{,}5\sum C_{0i} z_i^2$; C_{0i} – концентрація i-го йона в розчині за межами дифузійного шару, моль/м^3). Йонна сила розчину NaCl: $I = 0{,}5\ (C\cdot1^2 + C\cdot1^2) = C$. Визначимо молярну концентрацію розчину:

$$C = m / (M\ V) = 0{,}025/(58{,}5\cdot0{,}001) = 0{,}427 \text{ (моль/м}^3\text{)}.$$

Отже, $I = 0{,}427$. Визначаємо товщину λ:

$$\lambda = \sqrt{\frac{82{,}2\cdot8{,}85\cdot10^{-12}\cdot8{,}31\cdot288}{2\cdot96500^2\cdot0{,}427}} = 1{,}477\cdot10^{-8} \text{ (м)} = 14{,}77 \text{ (нм)}.$$

2.2. Обчисліть електрокінетичний потенціал на межі водний розчин – пориста скляна мембрана за результатами електроосмосу: сила струму $I = 3\cdot10^{-3}$ А, за час 60 с переноситься 0,63 мл розчину, в'язкість дисперсійного середовища η = 0,001 Па·с, відносна діелектрична проникність середовища ε = 80,1. Електричний опір мембрани з дисперсійним середовищем R_1 = 4500 Ом, опір мембрани, заповненої 0,1 М розчином KCI, становить R = 2 Ом. Питома електропровідність 0,1 розчину KCI рівна κ(KCI)=1,167 Ом·м$^{-1}$.

Розв'язок. Електрокінетичний потенціал розраховують за формулою (2.8). Об'ємна швидкість середовища V за електроосмосу становить:

$$V = \frac{6{,}3\cdot10^{-7}}{60} = 1{,}05\cdot10^{-8}\ (\text{м}^3/\text{с}).$$

Питома електропровідність розчину в порах мембрани складається з об'ємної κ_V та поверхневої κ_s провідності, тобто $\kappa = \kappa_V + \kappa_s$. Електричний опір мембрани з дисперсійним середовищем становить:

$$R_1 = \frac{k}{\kappa_V + \kappa_s} = \frac{k}{\kappa},$$

де k – стала мембрани. Якщо пориста мембрана заповнена 0,1 М розчином KCl, то поверхневою провідністю можна знехтувати і опір мембрани буде рівний:

$$R_2 = \frac{k}{\kappa_V} = \frac{k}{\kappa(KCl)}.$$

Отже, $R_1\kappa = k = R_2\kappa(KCl)$.

Звідки $\kappa = \kappa(KCl)\cdot\frac{R_2}{R_1} = 1{,}167\frac{52}{4500} = 1{,}35\cdot10^{-2}$ (См·м$^{-1}$).

Значення електрокінетичного потенціалу:

$$\zeta = \frac{1{,}05\cdot10^{-8}\cdot10^{-3}\cdot1{,}35\cdot10^{-2}}{3\cdot10^{-3}\cdot80{,}1\cdot8{,}85\cdot10^{-12}} = 0{,}066\,(\text{В}).$$

2.3. Обчисліть ζ-потенціал і побудуйте графік залежності ζ від діаметру пор діафрагми з частинок глини в розчині натрій хлориду без урахування та з урахуванням поверхневої провідності згідно з такими результатами:

κ_V = 0,025 Ом$^{-1}$м$^{-1}$; $I = 1{,}2\cdot10^{-2}$ А; ε = 81; $\eta = 1\cdot10^{-3}$ Па с.

$d\cdot10^6$,м	2	6	15	30	75	100
$V\cdot10^8$, м^3/с	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,0
$\kappa_s\cdot10^2$, См/м	1,65	1,07	0,67	0,27	0,12	0

Розв'язок. За формулою (2.7) визначають ζ-потенціал без урахування поверхневої провідності, а за формулою (2.8) – з її урахуванням. Отримані результати:

$d\cdot10^6$, м	2	6	15	30	75	100
$\zeta\cdot10^3$, В (без урахування κ_s)	34,8	40,6	46,4	52,2	55,1	58,0
$\zeta\cdot10^3$, В (з урахуванням κ_s)	57,8	58,1	58,9	58,0	58,0	58,0

Будують графік залежності ζ від діаметру пор без і з урахуванням поверхневої провідності.

2.4. Обчисліть потенціал седиментації частинок барій карбонату у водному розчині натрій хлориду, якщо відомо:

$$\varphi = 0{,}2;\ \varepsilon = 81;\ \zeta = 40\cdot10^{-3}\ \text{В};\ \rho - \rho_0 = 2\cdot100\ \text{кг/м}^3;$$
$$\eta = 1\cdot10^{-3}\ \text{Па·с};\ \kappa_V = 1\cdot10^{-2}\ \text{См/м}.$$

Розв'язок. Потенціал седиментації знаходять за формулою (2.14):

$$U_{\text{сед}} = \frac{\zeta\varepsilon\varepsilon_0\varphi(\rho-\rho_0)g}{\eta\kappa_V} = \frac{40\cdot10^{-3}\cdot81\cdot8{,}85\cdot10^{-12}\cdot2{,}1\cdot10^3\cdot9{,}8}{1\cdot10^{-3}\cdot1\cdot10^{-2}} = 59\cdot10^{-3}\,(\text{В}).$$

2.5. Обчисліть масу осаду, отриману на циліндричному електроді під час електрофорезу водної суспензії стронцій карбонату. Довжина електроду $l = 2\cdot10^{-2}$ м; радіус внутрішнього електроду $r_2 = 1\cdot10^{-3}$ м; радіус зовнішнього електроду $r_1 = 24\cdot10^{-3}$ м; $\zeta = 0{,}035$ В; $U = 15$ В; $C_0 = 700$ кг/м^3; $C_\text{m} = 1\cdot10^3$ кг/м^3; $\eta = 1\cdot10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $t = 20$ с.

Розв'язок. Згідно з рівнянням (2.12):

$$m = \frac{2\cdot3{,}14\cdot2\cdot10^{-2}\cdot700\cdot1\cdot10^3\cdot20\cdot81\cdot8{,}85\cdot10^{-12}\cdot0{,}035\cdot15}{1\cdot10^{-3}(1000-700)\cdot\ln\left(24\cdot10^{-3}\cdot1\cdot10^{-3}\right)} = 7\cdot10^{-4}\,(\text{кг}).$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

2.6. Обчисліть товщину дифузійного йонного шару λ на поверхні твердої платівки у водному розчині з вмістом індиферентного електроліту KCl: а) $1\cdot10^{-5}$; б) $1\cdot10^{-3}$; в) $1\cdot10^{-1}$ моль/л. Відносна діелектрична проникність розчинів за 298 К $\varepsilon = 78{,}5$. Побудуйте графік залежності φ/φ_δ від відстані, яка змінюється від λ до 5λ. *Відповідь*: 96; 9 та 0,96 нм.

2.7. Обчисліть товщину дифузійного йонного шару λ на поверхні платівки за 300 К у водному розчині, 1 л якого містить 0,05 г NaCl і

0,01 г $Ba(NO_3)_2$ (індиферентні електроліти). Відносна діелектрична проникність розчину рівна ε = 76,5. У скільки разів зміниться λ, якщо розчин розбавити чистою водою у 4 рази? *Відповідь*: 9,49 нм; збільшиться вдвоє.

2.8. Обчисліть товщину дифузійного йонного шару λ частинок дисперсної фази за 293 К у водних розчинах, що містить $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л одного з таких електролітів: NaCl, $CaCl_2$, $MgSO_4$. Вважайте, що відносна діелектрична проникність розчинів лінійно змінюється від 87,8 до 69,7 з підвищенням температури від 273 до 323 К, і побудуйте залежність λ від С для розчинів NaCl.

2.9. Використовуючи теорію Гуї–Чепмена для слабозаряджених поверхонь, визначте значення потенціалу φ та об'ємної густини заряду ρ на відстані x = 15 нм від поверхні. Потенціал поверхні $\varphi_0 \approx \varphi_\delta$ = 0,02 В. Середовище: водний розчин NaCl із концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, температура Т = 293 К, відносна діелектрична проникність ε = 80,1. Визначте, у скільки разів зміняться φ та ρ, якщо відстань (x) збільшити втричі. *Відповідь*: 6,6 мВ; $2{,}49 \cdot 10^4$ Кл/м^3, φ та ρ зменшаться в 9,04 раза.

2.10. Обчисліть об'ємну густину заряду на межі дифузійного шару ρ_δ дисперсної фази згідно з такими результатами: φ_δ = 0,03 В, середовище – водний розчин КСІ з концентрацією $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ε = 80,1; Т = 293 К. Чому рівна густина поверхневого заряду, обумовленого дифузійним шаром? *Відповідь*: $6{,}88 \cdot 10^4$ Кл/м^3; $1{,}21 \cdot 10^{-3}$ Кл/м^2.

2.11. Визначте електрокінетичний потенціал поверхні кварцу за результатами, отриманими під час дослідження електроосмотичного переносу рідини через кварцеву мембрану: сила струму $I = 2 \cdot 10^{-3}$ А; об'ємна швидкість розчину КСl, що переноситься через мембрану V = 0,02 мл/с; питома електропровідність розчину κ = $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ Ом/м; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; відносна діелектрична проникність ε = 80,1. *Відповідь*: 0,169 В.

2.12. Визначте електрокінетичний потенціал на межі розділу фаз кварц – водний розчин КСІ згідно з такими відомостями щодо електроосмосу: сила струму $I = 2 \cdot 10^{-3}$ А; час перенесення 0,1 мл розчину – 110 с; питома електропровідність розчину $\kappa = 6{,}2 \cdot 10^{-2}$ См/м; в'язкість $\eta = 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність ε = 80,1. *Відповідь*: 39,7 мВ.

2.13. Побудуйте графік залежності електрокінетичного потенціалу поверхні дисперсної фази (α-Al_2O_3) від концентрації електроліту $C_{ел}$ (натрій гексаметафосфат) за експериментальними результатами електроосмосу:

$C_{ел}$, %	0,02	0,05	0,10	0,20
$V \cdot 10^3$, мл/с	1,85	1,25	2,01	1,28
$I \cdot 10^3$, А	1,70	1,70	2,15	3,30
$\kappa_V \cdot 10^2$, См·м$^{-1}$	2,40	3,91	6,10	10,20
$\kappa_s \cdot 10^2$, См·м$^{-1}$	7,76	6,42	0,49	0,20

ε = 80,1; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Визначте знак заряду поверхні мембрани, якщо розчини під дією струму переміщуються до катода.

2.14. Визначте електрофоретичну швидкість переміщення частинок золю арсен (III) сульфіду згідно з такими відомостями: ζ = 42,3 мВ, віддаль між електродами 0,4 м; зовнішня різниця потенціалів 1,49 В; в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність 80,1. *Відповідь*: 10,5 мкм/с.

2.15. Визначте електрокінетичний потенціал корундової мембрани за результатами електроосмосу розчинів KCl:

[KCl], моль/л	0,01	0,02	0,10	0,50
κ_V, См·м$^{-1}$	0,128	0,250	0,167	5,55
R, Ом	565	520	340	71,6
$I \cdot 10^3$, А	10	26	30	50
$V \cdot 10^3$, мл/с	0,780	0,628	0,730	0,185

R – опір мембрани, заповненої відповідним розчином KCl; ε = 80,1; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, T = 293 К. Для всіх розчинів визначте товщину дифузійного йонного шару і зіставте характер зміни дзета-потенціалу і λ зі збільшенням концентрації KCl.

2.16. Визначте електрокінетичний потенціал частинок корунду у водному розчині згідно з такими відомостями: об'ємна швидкість 0,02 мл/с, питома електропровідність розчину $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ См·м$^{-1}$, поверхнева провідність $2 \cdot 10^{-2}$ См·м$^{-1}$, в'язкість розчину $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, сила струму при осмосі $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ А, відносна діелектрична проникність розчину 80,1. *Відповідь*: 0,06 В.

2.17. Визначте величину електрокінетичного потенціалу на межі кварцева мембрана – водний розчин KCl. Процес електроосмосу характеризується такими відомостями: сила струму $I = 4 \cdot 10^{-4}$ А, час перенесення $1 \cdot 10^{-8}$ м^3 розчину τ = 12,4 с, питома електропровідність середовища $\kappa = 1{,}8 \cdot 10^{-2}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$, в'язкість $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, ε = 81, $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

2.18. Обчисліть електрокінетичний потенціал з урахуванням поверхневої провідності на межі розділу кварцева діафрагма – розчин KCI і побудуйте графік $\zeta = f(C_{ел})$ за такими відомостями:

$C \cdot 10^{-3}$, моль/м^3	0,05	0,1	0,5	1,0
$\kappa_V \cdot 10^2$, Ом$^{-1}$·м$^{-1}$	1,0	2,06	2,24	6,0
$U_{теч} \cdot 10^3$, В	10,1	8,5	7,0	3,1
$\alpha = (\kappa_V + \kappa_s)/ \kappa_V$	3,25	1,5	1,3	1,05

$\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $p = 1{,}06 \cdot 10^4$ Па.

2.19. Обчисліть електрокінетичний потенціал і побудуйте графік залежності його значень від діаметра пор кварцевої діафрагми в розчині калій хлориду без урахування поверхневої провідності і з її урахуванням за такими відомостями:

$d \cdot 10^6$, м	3	10	25	50	100	150
$V \cdot 10^8$, м^3/с	1,2	1,5	2,0	2,8	3,5	3,6
$\kappa_s \cdot 10^2$, См·м$^{-1}$	3,22	2,25	1,32	0,52	0,12	0,075

$\kappa_V = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ См·м$^{-1}$; $I = 2 \cdot 10^{-2}$А; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

2.20. Обчисліть електрокінетичний потенціал і побудуйте графік залежності цих значень від діаметра пор кварцевої діафрагми в розчині калій хлориду без урахування поверхневої провідності і з її врахуванням за такими відомостями:

$d \cdot 10^6$, м	3,0	35,0	70,0	150
$V \cdot 10^8$, м^3/с	1,2	2,4	3,4	3,7
$\kappa_s \cdot 10^2$, См·м$^{-1}$	3,1	2,08	1,08	1,01

$\kappa_V = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ См·м$^{-1}$; $I = 3{,}2 \cdot 10^{-2}$ А; $\varepsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

2.21. Визначте електрокінетичний потенціал поверхні частинок бентонітової глини за результатами електрофорезу за таких умов: віддаль між електродами 25 см, напруга 100 В, за 15 хв частинки перемістились на 6 мм до анода, відносна діелектрична проникність середовища 78,2 за 298 К, в'язкість $8{,}94 \cdot 10^{-4}$ Па·с. *Відповідь*: – 21,5 мВ.

2.22. Частинки аеросилу SiO_2 у водному середовищі за $pH = 6{,}2$ мають електрокінетичний потенціал, рівний – 34,7 мВ. На яку відстань і до якого електрода зміститься частинки за 30 хв, якщо напруга в приладі для електрофорезу 110 В, відстань між електродами 25 см, відносна діелектрична проникність середовища 81, в'язкість $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. *Відповідь*: 1,95 см.

2.23. Визначте електрокінетичний потенціал частинок кварцевого скла, а також товщину дифузійного шару, якщо швидкості переміщення цих частинок у водних розчинах NaCl з концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ і $67 \cdot 10^{-3}$ моль/л рівні відповідно 2,2 і 0,4 мкм/с за постійної напруже-

ності електричного поля 100 В/м. В'язкість розчинів $1{,}14\cdot10^{-3}$ Па·с; відносна діелектрична проникність 82; температура 288 К. *Відповідь*: 34,5 та 6,3 мВ; 13,6 та 1,18 нм.

2.24. Визначте електрокінетичний потенціал згідно з отриманими експериментальними результатами електрофорезу золю силіцій гідроксиду в розчинах кадмій нітрату:

$[Cd(NO_3)_2]$, моль/л	**0**	**1**	**3,6**	**15,0**
$u_0\cdot10^9$, м^2/(с·В)	25	19	11	6,5

Відносна діелектрична проникність середовища – 80,1; в'язкість – $1\cdot10^{-3}$ Па·с, дисперсна фаза переміщується до анода. Побудуйте графік залежності електрокінетичного потенціалу від концентрації кадмій нітрату. Поясніть отриману залежність.

2.25. Визначте електрокінетичний потенціал частинок золю $Fe(OH)_3$ за результатами електрофорезу: зовнішня ЕРС = 170 В; відстань між електродами – 0,45 м; зміщення межі золю до катода – 12 мм за 30 хв. За температури досліду 298 К в'язкість дисперсійного (водного) середовища $8{,}94\cdot10^{-4}$ Па·с; відносна діелектрична проникність 78,2. *Відповідь*: 22,8 мВ.

2.26. Визначте електрокінетичний потенціал для суспензії кварцу у воді. Під час електрофорезу частинки переміщуються до анода; величина зміщення межі $5\cdot10^{-3}$ м за 180 с; градієнт напруженості зовнішнього поля E = 1000 В/м; відносна діелектрична проникність ε = 81; діелектрична стала вакууму $\varepsilon_0 = 8{,}85\cdot10^{-12}$ Ф/м; в'язкість середовища $\eta = 1\cdot10^{-3}$ Па·с. *Відповідь*: 38,7 мВ.

2.27. Визначте швидкість електрофорезу колоїдних частинок берлінської лазурі у воді, якщо ζ-потенціал дорівнює 0,058 В, градієнт напруги зовнішнього поля E = 500 В/м, в'язкість середовища $\eta = 1\cdot10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність ε = 81, діелектрична стала вакууму $\varepsilon_0 = 8{,}85\cdot10^{-12}$ Ф/м.

2.28. Визначте електрокінетичний потенціал суспензії кварцу у воді, якщо під час електрофорезу частинки переміщуються до анода, зміщення межі склало 0,054 м за 180 с, напруженість електричного поля становить 960 В/м, діелектрична стала вакууму $\varepsilon_0 = 8{,}85\cdot10^{-12}$ Ф/м; відносна діелектрична проникність ε = 81; в'язкість середовища $\eta = 1\cdot10^{-3}$ Па·с.

2.29. Обчисліть масу осаду, отриманого на циліндричному електроді під час електрофорезу водної суспензії $CaCO_3$. Довжина електрода

$l = 2 \cdot 10^{-2}$м; радіус внутрішнього електрода $r_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ м; радіус зовнішнього електрода $r_1 = 28 \cdot 10^{-3}$ м; $I = 25 \cdot 10^{-3}$ А; $U = 30$ В; $C_0 = 0{,}3 \cdot 10^3$ кг/м^3; $C_m = 1 \cdot 10^3$ кг/м^3; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $t = 20$ с.

2.30. Визначте електрокінетичний потенціал на межі розділу фаз керамічний фільтр – водний розчин KCl, якщо при протіканні розчину під тиском $2 \cdot 10^4$ Па потенціал течії рівний $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ В. Питома електропровідність середовища $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Ом/м; в'язкість 0,001 Па·с; відносна діелектрична проникність середовища 80,1.

2.31. Визначте потенціал течії, що виникає у процесі протискування етанол через мембрану з карбонату барію під тиском $9{,}81 \cdot 10^3$ Па, якщо електрокінетичний потенціал рівний $54 \cdot 10^{-3}$ В, питома електропровідність середовища – $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ См/м; в'язкість – $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ Па·с; відносна діелектрична проникність – 25.

2.32. Водний розчин NaCl під тиском $4{,}9 \cdot 10^4$ Па проходить через кварцеву мембрану. Визначте потенціал течії на межі мембрана – розчин, якщо електрокінетичний потенціал рівний 0,04 В, питома електропровідність середовища – 0,01 См/м; в'язкість – 0,001 Па·с; відносна діелектрична проникність – 80,1.

2.33. Визначте градієнт потенціалу, якщо ζ-потенціал частинок золю ферум (III) гідроксиду дорівнює 0,0525 В, електрофоретична швидкість колоїдних частинок – $3{,}74 \cdot 10^{-6}$ м/с; в'язкість середовища – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність – 81, діелектрична стала вакууму – $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. *Відповідь*: 99,4 В/м.

2.34. Під впливом електричного струму напругою 180 В золь за 1200 с перемістився на 0,036 м. Відстань між електродами дорівнює 0,3 м; в'язкість середовища – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність – 81, діелектрична стала вакууму – $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Визначте електрокінетичний потенціал золю. *Відповідь*: 0,0696 В.

2.35. Визначте електрофоретичну швидкість частинок золю, якщо ζ-потенціал частинок золю дорівнює 0,05 В; прикладена зовнішня напруга становить 240 В; відстань між електродами – 0,4 м; в'язкість середовища – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність – 81, діелектрична стала вакууму – $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. *Відповідь*: $1{,}15 \cdot 10^{-5}$ м/с.

2.36. БАГАТОВАРІАНТНА ЗАДАЧА. Визначте невідомі параметри, які зазначені у таблиці, якщо відносна діелектрична проникність – 81, діелектрична стала вакууму – $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Умовні скорочення: S – зміщення межі розділу золь – контактна рідина під час електрофорезу за час τ; l – відстань між електродами; U – прикладена різниця потенціалів (напруга); ζ – електрокінетичний потенціал.

№ з/п	*S*, м	*l*, м	*τ*, с	*U*, В	*ζ*, мВ
1	0,005	0,3	300	200	?
2	0,01	0,35	360	?	54,3
3	0,012	0,2	?	180	77,5
4	0,01	?	420	210	47,5
5	?	0,2	450	240	38,8
6	0,012	?	300	180	46,5
7	0,008	0,28	?	160	54,3
8	0,018	0,25	600	?	52,3
9	0,02	0,3	900	210	?
10	?	0,3	750	190	26,4

Відповідь:

№ з/п	*S*, м	*l*, м	*τ*, с	*U*, В	*ζ*, мВ
1	0,005	0,3	300	200	34,9
2	0,01	0,35	360	250	54,3
3	0,012	0,2	240	180	77,5
4	0,01	0,3	420	210	47,5
5	0,015	0,2	450	240	38,8
6	0,012	0,15	300	180	46,5
7	0,008	0,28	360	160	54,3
8	0,018	0,25	600	200	52,3
9	0,02	0,3	900	210	44,3
10	0,009	0,3	750	190	26,4

2.37. БАГАТОВАРІАНТНА ЗАДАЧА. До розчину речовини X повільно добавляють розчин речовини Y. При цьому проходить утворення гідрофобного золю речовини *Z*. Напишіть будову відповідної міцели, назвіть усі її складові частини.

Варіант	X	Y	Z
1	NaI	$AgNO_3$	AgI
2	$AgNO_3$	NaI	AgI
3	$MgCl_2$	KOH	$Mg(OH)_2$
4	KOH	$MgCl_2$	$Mg(OH)_2$
5	$MnCl_2$	$(NH_4)_2S$	MnS
6	$(NH_4)_2S$	$MnCl_2$	MnS
7	$Cd(NO_3)_2$	H_2S	CdS

Варіант	X	Y	Z
8	H_2S	$Cd(NO_3)_2$	CdS
9	$Pb(NO_3)_2$	NaI	PbI_2
10	NaI	$Pb(NO_3)_2$	PbI_2
11	K_2SO_4	$Ba(NO_3)_2$	$BaSO_4$
12	$Ba(NO_3)_2$	K_2SO_4	$BaSO_4$
13	$FeCl_3$	KOH	$Fe(OH)_3$
14	KOH	$FeCl_3$	$Fe(OH)_3$
15	$CuSO_4$	H_2S	CuS
16	H_2S	$CuSO_4$	CuS
17	Na_2SiO_3	HCl	H_2SiO_3
18	HCl	Na_2SiO_3	H_2SiO_3
19	NaCl	$AgNO_3$	AgCl
20	$AgNO_3$	NaCl	AgCl
21	$K_4[Fe(CN)_6]$	$AgNO_3$	$Ag_4[Fe(CN)_6]$
22	$AgNO_3$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$Ag_4[Fe(CN)_6]$
23	$K_3[Fe(CN)_6]$	$AgNO_3$	$Ag_3[Fe(CN)_6]$
24	$AgNO_3$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$Ag_3[Fe(CN)_6]$
25	$ZnCl_2$	KOH	$Zn(OH)_2$
26	KOH	$ZnCl_2$	$Zn(OH)_2$
27	K_2CrO_4	$Ba(NO_3)$	$BaCrO_4$
28	$Ba(NO_3)$	K_2CrO_4	$BaCrO_4$
29	$Pb(NO_3)_2$	KBr	$PbBr_2$
30	KBr	$Pb(NO_3)_2$	$PbBr_2$
31	$CrCl_3$	KOH	$Cr(OH)_3$
32	KOH	$CrCl_3$	$Cr(OH)_3$
33	$FeCl_3$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
34	$K_4[Fe(CN)_6]$	$FeCl_3$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
35	$K_3[Fe(CN)_6]$	$FeSO_4$	$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$
36	$FeSO_4$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$
37	$Hg(NO_3)_2$	H_2S	HgS
38	H_2S	$Hg(NO_3)_2$	HgS
39	$CaCl_2$	K_2SO_4	$CaSO_4$
40	Na_2SO_4	$Ca(NO_3)_2$	$CaSO_4$

РОЗДІЛ ІІІ
СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

ВИТЯГ ІЗ РОБОЧОЇ ПРОГРАМИ КУРСУ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсних систем. Коагуляція золів електролітами. Поріг коагуляції. Правило Шульце–Гарді. Коагуляція золів сумішами електролітів. Фізична теорія стійкості та коагуляції дисперсних систем ДЛФО. Розклинюючий тиск та його складники. Концентраційна коагуляція. Особливості дії полізарядних йонів. Явище неправильних рядів. Нейтралізаційна коагуляція. Кінетика коагуляції. Зони коагуляції. Кінетика швидкої коагуляції за Смолуховським. Кінетика повільної коагуляції за Фуксом.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Стійкість ДС характеризується постійністю дисперсності, тобто розподілу частинок за розмірами, та концентрації ДФ, тобто числом частинок в одиниці об’єму. Між двома основними класами ДС – ліофільними та ліофобними колоїдами існує відмінність у стійкості. Ліофільні та ліофобні ДС з рідким Дс відрізняються між собою настільки, наскільки близькими або різними за своїми властивостями є ДФ і Дс.

У ліофільних ДС міжмолекулярні взаємодії по обидва боки поверхні, яка відділяє ДФ і Дс, відрізняються незначно, тому питома вільна поверхнева енергія (для рідини – поверхневий натяг) дуже

мала (звичайно соті частки мДж/м^2). Особливістю є також те, що поверхня на межі розділу фаз (поверхневий шар), може бути розмитою і за товщиною зазвичай збігається з розміром частинок ДФ.

Ліофільні ДС – термодинамічно рівноважні, завжди високодисперсні, утворюються самочинно, і якщо зберігаються умови їх виникнення, можуть існувати безмежно довго. Типовими ліофільними системами є мікроемульсії, деякі полімер-полімерні суміші, міцелярні системи ПАР, ДС із рідкокристалічними ДФ. До ліофільних ДС часто зараховують також мінерали групи монтморилоніту (бентонітові глини), які набухають і самочинно диспергуються у водному середовищі. До ліофільних колоїдів раніше відносили розчини полімерів, тобто принципово гомогенні системи. Зараз термін "колоїд" стосується лише мікрогетерогенних систем, а розчини полімерів називають молекулярними колоїдами.

У ліофобних ДС міжмолекулярна взаємодія в Дс і ДФ істотно відрізняються. Питома вільна поверхнева енергія (поверхневий натяг) значна – від декількох одиниць до сотень та тисяч мДж/м^2. Ліофобні ДС термодинамічно нерівноважні. Великий надлишок поверхневої енергії зумовлює перебіг процесів переходу до станів із меншою енергією. За ізотермічних умов можлива ***коагуляція*** – зближення й об'єднання частинок, які зберігають початкові форму та розміри, в щільні агрегати, а також укрупнення первинних частинок унаслідок ***коалесценції*** – злиття крапель рідини чи газових пухирців, збірної рекристалізації (у випадку кристалічної ДФ) або ізотермічної перегонки (молекулярного перенесення) речовини ДФ від дрібних частинок до крупних (у випадку ДС з рідким Дс цей процес називається переконденсацією). Нестабілізовані, а, отже нестійкі ліофобні ДС неперервно змінюють свій дисперсний стан у бік укрупнення частинок аж до повного розшарування. Однак стабілізовані ліофобні ДС можуть зберігати дисперсність упродовж тривалого часу.

Коли говорять про стійкість ДС, то передусім мають на увазі ліофобні ДС. Розрізняють седиментаційну стійкість та стійкість до коагуляції (агрегативну стійкість). Седиментаційно стійкими є колоїдні системи з газовим і рідким Дс, в яких броунівський рух частинок перешкоджає осіданню; грубодисперсні системи з однаковою густиною фаз-складників; системи, швидкістю седиментації в яких можна знехтувати через високу в'язкість середовища.

В агрегативно стійких ДС безпосередні контакти між частинками не виникають, частинки зберігають свою індивідуальність. З пору-

шенням агрегативної стійкості ДС частинки, зближуючись у процесі броунівського руху, об'єднуються, або швидкість агрегації стає значно більшою від швидкості дезагрегації. Між твердими частинками виникають безпосередні точкові контакти, які потім можуть перетворитися у фазові (когезійні) контакти, а зіткнення крапель і пухирців супроводжується їх коалесценцією і швидким скороченням сумарної площі міжфазної поверхні. Для таких систем утрата агрегативної стійкості означає також і втрату седиментаційної стійкості.

В агрегативно стійких системах дисперсний склад може змінюватися внаслідок ізотермічної перегонки. Цей процес зумовлений залежністю тиску насиченої пари або концентрації насиченого розчину від кривизни поверхні розділу фаз.

Агрегативна стійкість і тривале існування ліофобних систем із збереженням їхніх властивостей забезпечується стабілізацією. Для високодисперсних систем із рідким Дс використовують уведення речовин-стабілізаторів – електролітів, ПАР, полімерів. Згідно з теорією стійкості Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека (теорією ДЛФО) основна роль відводиться йонно-електростатичному фактору стабілізації. Стабілізація забезпечується електростатичним відштовхуванням дифузійних частин ПЕШ, який утворюється за адсорбції йонів електроліту на поверхні частинок.

Під час уведення в Дс як стабілізатора ПАР фактором стабілізації може бути так звана термодинамічна пружність плівок середовища, яке розділяє частинки. Стабілізація забезпечується тим, що під час зближення частинок, наприклад крапель або пухирців газу, відбувається розтягування і потоншення роздільного прошарку, що містить ПАР, і, як наслідок, порушення адсорбційної рівноваги. Відновлення цієї рівноваги і призводить до підвищення стійкості прошарку середовища, яке розділяє частинки.

Гідродинамічний опір витісненню рідкого Дс із прошарку між частинками – один із кінетичних факторів стабілізації ДС. Він особливо ефективний у системах із високов'язким Дс, а за склування Дс робить систему необмежено стійкою до агрегації частинок і коалесценції.

Структурно-механічний фактор стабілізації, стійкості, за П. А. Ребіндером, виникає під час утворення на межі фаз полімолекулярних захисних шарів з міцел ПАР, високомолекулярних сполук, а іноді й тонких суцільних або дискретних фазових плівок. Міжфазний захисний шар повинен володіти здатністю протидіяти деформаціям і руй-

нуванню, мати достатню рухливість для згладжування виникаючих у ньому дефектів і, що особливо важливо, має бути ліофілізованим із зовнішньої сторони, оберненої до Дс.

У процесі введення в ДС (електростатично стабілізований гідрофобний колоїд) коагулянтів, тобто речовин, які викликають або прискорюють коагуляцію, спостерігається агрегація частинок ДФ. Концентрація коагулянту, за якої спостерігається швидка коагуляція, називається порогом коагуляції. Поріг коагуляції може визначатися експериментально або за емпіричними чи теоретичними формулами:

1. Експериментальне визначення :

$$C_{\text{к}} = \frac{C_{\text{ел}} V_{\text{ел}}}{V_{\text{з}} + V_{\text{ел}}},\ \text{моль/л}, \qquad (3.1)$$

де $C_{\text{ел}}$ – концентрація введеного електроліту, моль/л; $V_{\text{ел}}$ – об'єм розчину електроліту, що викликає коагуляцію, л; $V_{\text{з}}$ – об'єм вихідного золю, л.

2. Рівняння Дерягіна–Ландау (сильнозаряджені частинки; концентраційна коагуляція):

$$C_{\text{к}} = \frac{\text{const}}{z^6},\ \text{моль/л}. \qquad (3.2)$$

3. Рівняння Ейлерса–Корфа (незначні поверхневі потенціали φ_0 частинок ДФ; нейтралізаційна коагуляція):

$$C_{\text{к}} = \frac{\text{const}}{z^2},\ \text{моль/л}. \qquad (3.3)$$

4. Рівняння Смолуховського – характеристика швидкої коагуляції:

$$\nu_{\Sigma} = \frac{\nu_0}{1 + k\nu_0\tau} \quad \text{або} \quad \nu_{\Sigma} = \frac{\nu_0}{1 + \tau/\theta}, \qquad (3.4)$$

де ν_{Σ} – сумарне число частинок дисперсної фази до часу τ; ν_0 – початкове число частинок; k – константа швидкості коагуляції; $\theta = 1 / k$; ν_0 – час половинної коагуляції.

Константа швидкості k визначається відношенням

$$k = k_{\text{шв}}\ P\ \text{e}^{-\frac{\Delta E}{k_{\text{в}} T}},\ \text{або}\ \ k = \frac{4k_B T}{3\eta}\ P\ e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}, \qquad (3.5)$$

де $k_{\text{шв}}$ – константа швидкої коагуляції; P – стеричний фактор, що враховує сприятливі просторові розміщення частинок під час зіткнення; ΔE – енергія взаємодії частинок, або потенціальний бар'єр; k_B – константа Больцмана; η – в'язкість дисперсійного середовища.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

3.1. ДОСЛІДЖЕННЯ КОАГУЛЯЦІЇ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

Завдання: приготувати золь ферум (III) гідроксиду конденсаційним методом; визначити поріг коагуляції золю і вивчити залежність $C_к$ від заряду йона-коагулятора.

Гідрозоль ферум (III) гідроксиду синтезують конденсаційним методом шляхом проведення гідролізу $FeCl_3$ за 100 °C (див. роботу 4.1.1).

Агрегативна стійкість золю $Fe(OH)_3$ забезпечується насамперед наявністю на поверхні частинок ДФ ПЕШ. Елементарна частинка такого золю називається міцелою. В основі міцели лежить нерозчинний в цьому Дс агрегат, у цьому випадку складу $[Fe(OH)_3]_n$.

Поверхня агрегату може заряджатися завдяки вибірковій адсорбції йонів із Дс чи дисоціації частинок у поверхневому шарі агрегату. Відповідно до правила Панета–Фаянса адсорбуються переважно ті йони, що входять до складу агрегату, або ті, що специфічно з ним взаємодіють. Йони, які надають агрегату поверхневий заряд, називаються потенціалвизначальними. Заряджений агрегат утворює ядро міцели. За такого методу отримання золю ферум (III) гідроксиду ядро $[Fe(OH)_3]_n \cdot m Fe^{3+}$ має позитивний поверхневий заряд за рахунок адсорбції йонів Fe^{3+} із Дс (m – число адсорбованих йонів). Заряд ядра компенсується еквівалентним зарядом протилежно заряджених йонів – протийонів, розміщених в об'ємі дисперсійного середовища. На протийони, які містяться безпосередньо біля поверхні ядра (на віддалях, близьких до діаметрів йонів), окрім електростатичних сил, діють сили адсорбційного притягання поверхні. Тому вони особливо міцно зв'язані з ядром міцели і мають назву протийонів адсорбційного шару (їх число $m - x$). Інші протийони складають дифузійно побудовану йонну оболонку і називаються протийонами дифузійного шару (їх число відповідає x).

Міцела гідрофобного золю є електронейтральною. Формулу міцели йоностабілізованого золю ферум (III) гідроксиду можна записати так:

	Потенціал-визначальні йони	**Протийони адсорбційного шару**	**Протийони дифузійного шару**
$\{[Fe(OH)_3]_n$	mFe^{3+}	$3(m-x)Cl^-\}^{3x+}$	$3xCl^-$
←Агрегат→	←Адсорбційний шар→		←Дифузійний шар→
←Ядро міцели→			
←Гранула→			
←Міцела→			

Товщина адсорбційного шару δ незначна (< 1 нм) і стала. Товщина дифузійного шару λ значно більша (може бути > 10 нм) і дуже залежить від концентрації електролітів у системі. За значної концентрації електролітів $\lambda \to 0$ і частинка стає незарядженою. У такому випадку протийони адсорбційного шару повністю компенсують поверхневий заряд ядра. У результаті досягається так званий ізоелектричний стан, який часто супроводжується втратою агрегативної стійкості Дс.

Дослідження коагуляції золю ферум (III) гідроксиду зручно проводити турбідиметричним методом, оскільки інтенсивність світлорозсіювання сильно залежить від розмірів частинок ДФ, а в процесі коагуляції проходить їх укрупнення. Оскільки у процесі проходження світлового потоку через забарвлені золі частина світла розсіюється, а частина поглинається, то, вивчаючи коагуляцію в таких системах методом турбідиметрії, потрібно уникнути поглинання світла. Для золю ферум (III) гідроксиду цього можна досягнути, якщо проводити вимірювання з червоним світлофільтром, тобто з довжиною хвилі падаючого світла $\lambda = 620 \div 625$ нм.

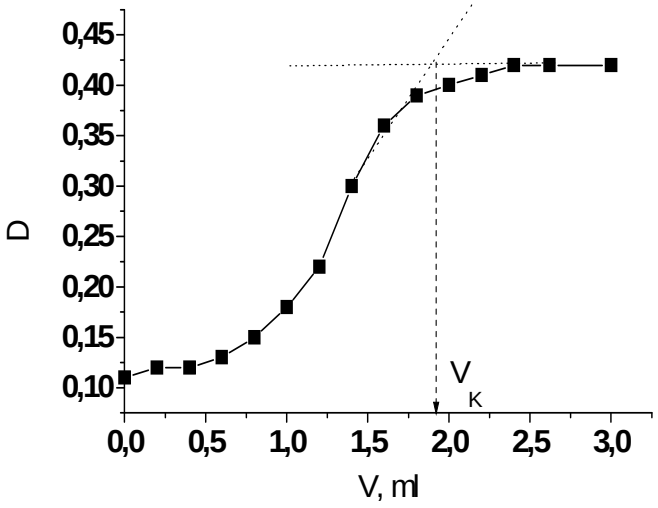


Рис. 3.1. *Залежність оптичної густини D золю від об'єму електроліту (V)*

Поріг швидкої коагуляції знаходять за пороговим об'ємом електроліту $V_к$ (мл), за якого оптична густина золю досягає максимального значення, а за подальшого додаванні електроліту не змінюється (див. рис. 3.1). Значення $C_к$ розраховують за формулою (3.1):

$$C_к = \frac{C_{ел} V_к}{V_з + V_к}, \qquad (3.1)$$

де $C_{ел}$ – концентрація введеного електроліту, моль/л; $V_з$ – об'єм золю, мл.

Багатозарядні йони можуть не тільки зменшити величину електрокінетичного потенціалу, й змінити його знак, тобто провести перезарядку шару Штерна. Це пояснюється їх високою специфічною адсорбційною здатністю, що приводить до надеквівалентної адсорбції. У результаті утворюється новий ПЕШ, у якому поверхневий потенціал φ_0 не змінюється, а адсорбційний φ_δ та електрокінетичний ζ потенціали змінюють свій знак на протилежний.

Збільшення коагулюючої дії йона з підвищенням його валентності пояснюється сильнішим ефектом стиснення ПЕШ багатозарядними йонами. Крім зазначеного впливу, під час коагуляції багатовалентними йонами спостерігається чергування концентраційних зон стійкого та нестійкого станів розчину – неправильні ряди (рис. 3.2). Характер залежності електрокінетичного потенціалу ζ від концентрації електроліту подібний до концентраційної залежності потенціалу Штерна φ_δ.

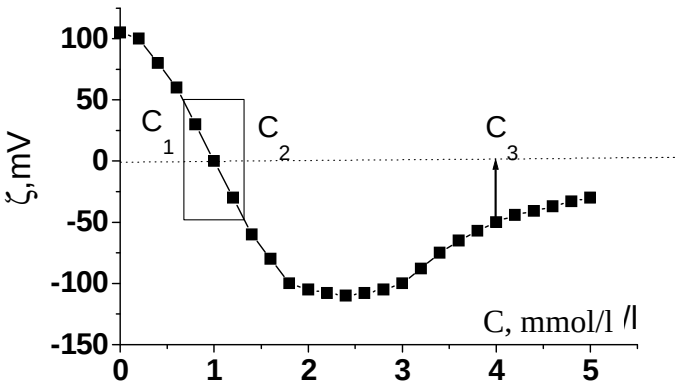


Рис. 3.2. *Неправильні ряди*

На цій залежності (рис. 3.2) можна спостерігати такі зони:

- зона концентрацій $0 \div C_1$ – зона стійкого стану ДС системи. До досягнення критичного значення електрокінетичного потенціалу (або потенціалу Штерна) система залишається агрегативно стійкою.
- зона концентрацій $C_1 \div C_2$ – проходить стиснення ПЕШ багатозарядними йонами, проходить коагуляція; старий ПЕШ і новий ПЕШ, який утворився після перезарядки, не забезпечують переважання сил відштовхування частинок ДФ – ДС коагулює. ζ- та φ_δ-потенціал зі збільшенням концентрації багатозарядного йона коагулянта зменшуються, переходять через нуль та змінюють знак на протилежний. У межах концентрацій від C_1 до C_2 електрокінетичний потенціал змінюється від позитивного до негативного критичного значення.
- зона концентрацій $C_2 \div C_3$ – новий ПЕШ, що утворився після перезарядки, отримав достатні розміри і забезпечує агрегативну стійкість частинок ДФ. Подальше збільшення концентрації багатозарядних йонів призводить до збільшення (за абсолютною величиною) ζ- та φ_δ-потенціал у понад критичне значення, за якого ДС знову стає агрегативно стійкою.
- зона концентрацій $C > C_3$ – система знову стає нестійкою: пройшло стиснення нового ПЕШ унаслідок зростання концентрації йонів у розчині, однойменних із протийонами в новому ПЕШ. Дзета-потенціал стає меншим від критичного значення, а золь повністю і остаточно коагулює під впливом багатозарядних йонів.

Отже, за наявності багатозарядних йонів-коагуляторів спостерігають три пороги коагуляції, що відповідають концентраціям C_1, C_2 і C_3.

Обладнання та реактиви: фотоелектроколориметр типу ФЕК-56М; електрична плитка; конічна колба (2 шт., 500 мл); *пронумеровані* пробірки (20 мл, 20 шт.); бюретки (25 або 50 мл, 3 шт.), мірні піпетки (5 мл, 10 мл); скляна паличка (2 шт.); лійка; фільтрувальний папір; мірний циліндр (100 мл); дистильована вода; $FeCl_3$ (насичений розчин); розчини електролітів-коагуляторів: Na_2SO_4 (0,1 М, 0,01 М, 0,005 М), CH_3COONa (0,5 М), KCl (2,5 М, 0,25 М), K_2SO_4 (0,1 М), K_2CrO_4 (0,05 М), $Al_2(SO_4)_3$ (0,2 М), $K_3[Fe(CN)_6]$ (0,05 М), калій цитрат $K_3(COO)_3C_3H_4OH$ (0,01 М).

3.1.1. *Визначення порога коагуляції турбідиметричним методом*

Виконання роботи

1. Отримують золь ферум (III) гідроксиду: для цього в колбу з киплячою дистильованою водою (250 мл) доливають 10 мл 2%-го розчину $FeCl_3$. Утворений золь охолоджують до кімнатної температури.

2. Досліджують коагуляцію золю турбідиметричним методом шляхом уведення в нього розчинів натрій ацетату, натрій (або калій) сульфату та інших електролітів за завданням викладача. У 10 великих пробірок наливають по 5 мл вихідного золю (розведеного вдвічі), воду й електроліт у таких об'ємах:

№ пробірки	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
V (золю), мл	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
V (води), мл	15	14,6	14,2	13,8	13,4	13,2	13,0	12,8	12,4	12,0
V (розчину Na_2SO_4), мл	0	0,4	0,8	1,2	1,6	1,8	2,0	2,2	2,6	3,0

Використовують 0,00125 М Na_2SO_4, аналогічні об'єми застосовують у випадку CH_3COONa (0,5 М). Якщо для коагуляції застосовують розчин K_2SO_4 (0,005 М), то об'єми такі (вихідний золь розбавлений удвічі):

№ пробірки	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
V (золю), мл	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
V (води), мл	15	14,9	14,8	14,6	14,4	14,2	14,0	13,8	13,6	13,4
V (розчину K_2SO_4), мл	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6

У кожному випадку сумарний об’єм рівний 20 мл. Можливі деякі зміни в компоновці об’ємів золю, води та електроліту, які визначатиме викладач. Перед компоновкою провести зливання до суміші окремо мінімального та максимального об’єму електроліту, візуально визначити концентраційні інтервали. Якщо помутніння не спостерігається під час додавання максимального об’єму, то потрібно збільшити об’єм розчину електроліту чи концентрацію розчину. Якщо від мінімального об’єму наступає коагуляція, то потрібно зменшити об’єм розчину електроліту чи зменшити його концентрацію, щоб утворена суміш не мутніла.

3. Електроліт уводять у кожну пробу золю за 2–4 хв безпосередньо перед вимірюванням її оптичної густини. Цей час повинен бути однаковий для кожної проби (наприклад, 1 хв чи 3 хв і т. д.).

4. Вимірюють оптичну густину золю кожної проби на приладі типу ФЕК-56М з використанням як стандартної рідини дистильованої води або розбавленого водою золю і світлофільтра, за якого досліджуваний розчин має найбільшу оптичну густину (зазвичай це λ = 620–625 нм).

Обробка експериментальних результатів

1. Отримані експериментальні та розрахункові результати вносять у табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Експериментальні та розрахункові результати з дослідження коагуляції

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Об’єм золю, мл										
Об’єм води, мл										
Об’єм електроліту, мл										
Сумарний об’єм, мл										
С (електроліту), ммоль/л										
Оптична густина, D										

2. Будують графік $D = f(V_{ел})$, $D = f(C_{ел})$ для досліджених електролітів-коагуляторів, визначають $V_к$ і $C_к$. Перевіряють виконання правила Шульце–Гарді. Порівнюють одержані результати із розрахованими теоретично за Дерягіним: $C_к(I) : C_к(II) : C_к(III) = 729 : 11 : 1$.

3.1.2. *Визначення порога коагуляції візуальним методом і визначення знака заряду частинок золю*

Виконання роботи

1. Отримують золь ферум (III) гідроксиду: для цього в колбу з киплячою дистильованою водою (250 мл) доливають 10 мл 2%-го

розчину $FeCl_3$. Утворений золь охолоджують до кімнатної температури. У шість пробірок однакового діаметра наливають із бюретки або мірною піпеткою по 5 мл отриманого золю. Пробірки розміщують у штативі.

2. Спочатку проводять коагуляцію золю електролітом з однозарядним йоном-коагулятором. Для цього беруть у руку дві пробірки із золем і додають краплинами з бюреток в одну – електроліт, а в іншу (контрольну пробірку) – воду. Пробірки збовтують кожен раз, порівнюючи золь із контрольною пробіркою. Відзначають візуальні ознаки коагуляції (помутніння або утворення пластівців) і фіксують за бюреткою відповідний об'єм електроліту.

3. Потім аналогічно проводять коагуляцію електролітами, що містять дво- та тризарядні йони-коагулятори. Використовують до п'яти розчинів електролітів, що містять аніони та катіони різної валентності, наприклад KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, K_2SO_4 (0,1М), $K_3[Fe(CN)_6]$, калій цитрат $K_3(COO)_3C_3H_4OH$ тощо.

Обробка експериментальних результатів

1. Отримані експериментальні та розрахункові результати вносять у табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Експериментальні та розрахункові результати з дослідження коагуляції

Електроліт	**$C_{ел}$, ммоль/л**	**Об'єм електроліту $V_к$, мл**				**$C_к$, ммоль/л**
		$V_к$(1), мл	**$V_к$(2), мл**	**$V_к$(3), мл**	**$V_к$(сер), мл**	

2. Визначають $V_к$ і $C_к$, заряд золю. Перевіряють виконання правила Шульце–Гарді. Порівнюють одержані результати з розрахованими теоретично за Дерягіним: $C_к$ (I):$C_к$ (II):$C_к$ (III) = 729:11:1.

3.1.3. *Вивчення явища неправильних рядів*

Виконання роботи

1. Див. п. 1 варіанта 3.1.1.

2. Готують проби, як у п. 2 варіанта 3.1.1, але кількість проб може досягати до 20. Сумарний об'єм проб однаковий. Концентраційні інтервали електроліту, необхідні для отримання неправильних рядів,

визначаються попередньо і задаються. Розраховують концентрації електроліту в золі.

3. Вимірюють послідовно оптичну густину розчинів, як і у варіанті 3.1.1.

Обробка експериментальних результатів

1. Отримані експериментальні та розрахункові результати вносять у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Експериментальні та розрахункові результати з дослідження коагуляції багатозарядними йонами

№ проби	Компоненти суміші				*C* (електроліту), ммоль/л	Оптична густина, *D*
	золь, мл	вода, мл	електроліт, мл	∑ об'єм, мл		

2. Будують графічну залежність оптичної густини *D* від концентрації йона-коагулятора (або lg*C*) і знаходять зони коагуляції та зони стійкості. Пояснюють одержані результати.

3.2. КОЛОЇДНИЙ ЗАХИСТ

Завдання: Приготувати заданий золь; визначити захисне число стабілізатора; порівняти вплив різних ВМС на стійкість золів.

Додавання до гідрофобних золів розчинів ВМС може призвести до підвищення чи пониження порогів коагуляції золю. Явище підвищення порогів коагуляції (підвищення стійкості золю) у процесі додавання ВМС називають колоїдним захистом. Явище зниження порогів коагуляції називають сенсибілізацією.

Захисна дія залежить від ліофільності ВМС і спорідненості її до ДФ. Причиною захисної дії ВМС є їх адсорбція на поверхні колоїдних частинок, утворення гідрофільної оболонки, оскільки адсорбовані макромолекули містять полярні групи. Такий ефект протидіє злипанню частинок, а гідрофобний золь отримує властивості і стійкість гідрофільної речовини. На поверхні частинок ДФ утворюються ад-

сорбційні гелеподібні плівки, які сприяють і зменшенню міжфазного поверхневого натягу, і покращенню структурно-механічних властивостей поверхневого шару. Явище колоїдного захисту, зазвичай, пов'язане із застосуванням ВМС, але воно може проходити і під час додавання до золю інших стабілізуючих агентів, наприклад колоїдних ПАР, розчинних у воді. Приклади деяких речовин – білки, мила, крохмаль, декстрин. Колоїдний захист має важливе практичне значення. Наприклад, чим вища дисперсність і стійкість лікарських препаратів, тим вищий його терапевтичний ефект. Суспензії барій сульфату стабілізують полісахаридами, коларгол – білком тощо.

Кількісно стабілізуюча дія різних ВМС чи ПАР *відносно вибраного золю* характеризують захисним числом *S* – кількістю речовини, яка необхідна для стабілізації одиниці об'єму золю. Захисне число *S*, як і поріг коагуляції $C_к$, визначають методом турбідиметрії. Захисне число *S* (г/л золю) розраховують за рівнянням:

$$S = \frac{C_{ст} \cdot V_{зах}}{V_з + V_{зах} + V_к}, \qquad (3.6)$$

де $C_{ст}$ – концентрація розчину стабілізатора, г/л; $V_{зах}$ – об'єм розчину стабілізатора, необхідний для попередження (уникнення) коагуляції золю, мл; $V_з$ – об'єм золю, мл; $V_к$ – об'єм розчину електроліту, що призводить до коагуляції певного об'єму золю у разі відсутності стабілізатора, мл.

Інколи захисну дію виражають щодо розчину конкретного електроліту: під захисною дією розуміють найменшу масу (мг) сухої ВМС, достатньої для захисту 10 мл певного золю від коагуляції у процесі додавання до нього 1 мл розчину натрій хлориду з концентрацією 10 % (мас.).

Експериментально визначають значення $V_{зах}$, яке відповідає об'єму стабілізатора в золі, що містить пороговий об'єм $V_к$ електроліту, за якого на кривій залежності $D = f(V_{ст})$ або $D = f(C_{ст})$ з'являється горизонтальна ділянка (рис. 3.3, значення $V_{зах}$ позначене стрілкою).

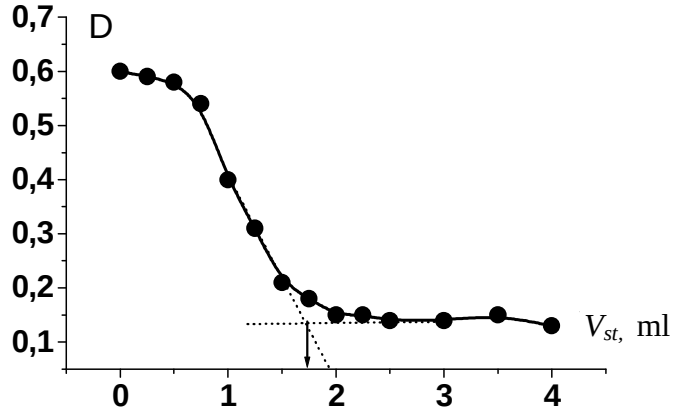


Рис. 3.3. *Залежність оптичної густини D золю від об'єму розчину стабілізатора $V_{ст}$ (V_{st})*

Обладнання та реактиви: фотоелектроколориметр типу ФЕК-56М; ваги; електрична плитка; конічна колба (2 шт., 500 мл); пронумеровані пробірки (20 мл, 20 шт.); бюретки (25 або 50 мл, 3 шт.), мірні піпетки (5 мл, 10 мл); скляна паличка (2 шт.); лійка; фільтрувальний папір; мірний циліндр (100 мл); дистильована вода; $FeCl_3$ (насичений розчин); розчини електролітів-коагуляторів: Na_2SO_4 (0,1М, 0,01М, 0,005М), CH_3COONa (0,5М), KCl (2,5М, 0,25М), K_2SO_4 (0,1М), K_2CrO_4 (0,05М), $Al_2(SO_4)_3$ (0,2М), $K_3[Fe(CN)_6]$ (0,05М), калій цитрат $K_3(COO)_3C_3H_4OH$ (0,01М); захисні речовини в порошкоподібному стані чи у вигляді свіжоприготованих розчинів концентрації 0,1−0,5 мас. %: желатина, крохмаль, ПВС (полівініловий спирт); неіоногенні ПАР (препарати ОС-20, ОП-10).

3.2.1. *Визначення захисного числа ВМС турбідиметричним методом*

Виконання роботи

1. Отримують золь ферум (III) гідроксиду: для цього в колбу з киплячою дистильованою водою (250 мл) доливають 10 мл 2%-го розчину $FeCl_3$. Утворений золь охолоджують до кімнатної температури.

2. Готують розчини захисних речовин (желатини, полівінілового спирту) по 100 мл 0,5%-го (мас.) розчину (концентрація ВМС може бути змінена за вказівкою викладача). Для цього наважку ВМС (0,5 г) зважують на вагах і вносять у колбу з 80 мл води за кімнатної температури. Залишають порошки набухати протягом 20–30 хв. Паралельно відбувається також розчинення і вилучення домішок. Для вилучення останніх розчин над набряклою речовиною зливають у мірний циліндр і заміняють на ідентичний об’єм дистильованої води. Потім колбу нагрівають на водяній бані за 50 °С до повного розчинення ВМС. Для уникнення термолізу желатини воду в бані не треба доводити до кипіння. Процес розчинення желатини можна прискорити, збовтуючи розчин у колбі. Розчин охолоджують, кількісно переносять у мірну колбу об’ємом 100 мл та доводять об’єм до мітки дистильованою водою. Розчин крохмалю готують аналогічно, але, на відміну від описаної методики, суміш набухлого крохмалю з водою енергійно перемішують і доводять до клейстеризації на киплячій водяній бані.

3. Досліджують захисне число полімеру, наприклад желатини, відносно золю $Fe(OH)_3$. Для цього готують 10 проб (користуються

мірними піпетками чи бюретками), наливаючи у великі пробірки золь (удвічі за неопхідності) і розчини в зазначених об'ємах (об'єми подано орієнтовні, можливі зміни в об'ємах розчинів визначає викладач) і послідовності:

Номер пробірки	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Об'єм золю, мл	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Об'єм води, мл	До 20 мл, враховуючи об'єми золю, розчину желатини й електроліту									
Об'єм розчину ВМС (желатини), мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Об'єм розчину електроліту, мл	В об'ємі, що відповідає $V_к$ для цього електроліту									

Увага! ***Об'єми подано орієнтовні, наприклад, потрібно попередньо провести дослід візуальним методом з 1–2 останніми пробами, щоб упевнитись у захисній дії зазначених об'ємів стабілізатора. Якщо захисна дія не проявляється, то потрібно або збільшити об'єм розчину стабілізатора, або збільшити концентрацію ВМС у вихідному розчині. Будь-які можливі зміни в об'ємах розчинів чи їх концентрації визначає викладач.***

4. Електроліт-коагулятор додають через 10–15 хв після введення ВМС (желатини) – щоб було достатньо часу для адсорбції желатини на частинках золю. Для покращення сорбції пробірки з розчинами золь + ВМС у процесі їх стояння періодично злегка збовтують або перемішують скляною паличкою.

5. Визначають оптичну густину золю через 3–5 хв після введення електроліту.

Обробка експериментальних результатів

1. Одержані експериментальні та розрахункові результати вносять у табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Експериментальні та розрахункові результати дослідження захисного числа ВМС (назва ВМС, масова частка ВМС)

Номер пробірки	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Об'єм золю, мл										
Об'єм води, мл										
Об'єм розчину ВМС (назва), мл										
Об'єм електроліту, мл										
Сумарний об'єм, мл										
Оптична густина, *D*										

2. Будують графік $D = f(V_{ст})$. Знаходять об'єм розчину ВМС $V_{зах}$, необхідний для захисту цього золю від коагуляції.

3. Розраховують за формулою (3.6) захисне число S досліджуваної ВМС для цього золю. Пояснюють отримані експериментальні результати.

3.2.2. *Визначення захисного числа ВМС візуальним методом*

Виконання роботи

1. Див. п. 1 варіанта 1.
2. Див. п. 2 варіанта 1.
3. Беруть 10 пронумерованих пробірок однакового діаметра; в дев'ять (№ 2–10) з них наливають із бюретки або мірною піпеткою по 1 мл води і встановлюють їх у штатив. У пробірки № 1–2 вносять по 1 мл вихідного розчину ВМС. Суміш у пробірці № 2 перемішують і 1 мл переносять в пробірку № 3 (і т. д. до пробірки № 9). З пробірки № 9 після перемішування 1 мл розчину відкидають.
4. Потім у всі 10 пробірок наливають по 5 мл золю і збовтують періодично протягом 10–15 хв.
5. Добавляють до всіх десяти пробірок розчин електроліту-коагулятора в об'ємі $V_к$, що відповідає коагуляції певного золю; у пробірку № 10 наливають такий же об'єм води (контроль). Записують час доливання розчину електроліту. Через 5 хв відмічають, у яких пробірках змінилося забарвлення золю чи з'явилося помутніння.

Обробка експериментальних результатів

1. Отримані експериментальні та розрахункові результати вносять у табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Експериментальні та розрахункові дані з дослідження захисного числа ВМС (назва ВМС, масова частка ВМС)

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Об'єм золю, мл										
Об'єм води, мл										
Об'єм розчину ВМС, мл										
Об'єм електроліту, мл										
Сумарний об'єм, мл										
Наявність чи відсутність коагуляції (+ або –)										

2. Відзначають об’єм розчину стабілізатора, за якого настає колоїдний захист. Знаходять середнє значення між цим об’ємом і тим об’ємом розчину, за якого захист ще не відбувається (попередня пробірка), тобто отримане значення буде $V_{зах} = (V_n + V_{n-1})/2$.

3. Розраховують за формулою (3.6) захисне число S досліджуваної ВМС для цього золю. Пояснюють отримані експериментальні результати.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

3.1. Які є можливі приклади потенціальних кривих взаємодії між частинками ДФ для ДС із різним ступенем стійкості?

3.2. Які особливості коагуляції частинок ДФ у першому та другому потенціальному мінімумі згідно з теорією ДЛФО?

3.3. Які умови коагуляції ДФ згідно з теорією ДЛФО?

3.4. Які умови стійкості ДФ згідно з теорією ДЛФО?

3.5. Які умови структуроутворення (гелеутворення) у ДС згідно з теорією ДЛФО?

3.6. Що таке коагулююча здатність для електроліту?

3.7. Як можна захистити гідрофобний золь від електролітної коагуляції?

3.8. Як упливає концентрація електроліту на швидкість повільної та швидкої коагуляції? Чому?

3.9. Яка відмінність між концентраційною та нейтралізаційною коагуляцією?

3.10. Проведіть аналіз потенціальної кривої сумарної енергії взаємодії між частинками гідрофобного золю.

3.11. Як і чому впливає заряд йона-коагулятора на поріг швидкої коагуляції?

3.12. Чому для очищення води (освітлення) від високодисперсних домішок додають такі солі, як наприклад, алюміній сульфат та натрій фосфат?

3.13. Дія яких чинників підвищує агрегативну стійкість ДС?

3.14. Що таке “перезарядка” частинок ДФ і коли вона виникає?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсних систем

Для завдань ЗТ1–ЗТ3 використайте такі відповіді:
А) агрегативна; Б) седиментаційна; В) термічна; Г) хімічна.

ЗТ1. Як називається стійкість дисперсних систем до осадження?

ЗТ2. Як називається стійкість дисперсних систем до агрегації частинок ДФ?

ЗТ3. Як називається вид стійкості, який характеризує здатність ДС зберігати рівномірний розподіл частинок ДФ в об'ємі дисперсійного середовища (стійкість до розділення фаз)?

ЗТ4. Агрегативна стійкість колоїдних систем зростає під час підвищення:

А) електрокінетичного потенціалу колоїдних частинок;

Б) інтенсивності сил взаємодії Ван-дер-Ваальса між частинками ДФ;

В) концентрації ДФ у розчині;

Г) усі відповіді правильні.

ЗТ5. Як називається явище укрупнення (злиття) частинок дисперсної фази?

А) пептизація; Б) седиментація; В) коагуляція; Г) коалесценція.

ЗТ6. Коагуляція колоїдних розчинів – це явище:

А) укрупнення (злиття) колоїдних частинок;

Б) подрібнення частинок дисперсної фази;

В) утворення стійкої вільнодисперсної системи з осаду чи гелю;

Г) осадження частинок ДФ під впливом сили земного тяжіння.

Для завдань ЗТ7–ЗТ9 використайте такі відповіді:
А) флокуляція; Б) седиментація; В) пептизація; Г) коалесценція.

ЗТ7. Як називається явище укрупнення (злипання) частинок рідкої ДФ?

ЗТ8. Як називається явище утворення агрегатів (пластівців) із гетерогенних частинок у результаті збиральної дії високомолекулярних речовин?

ЗТ9. Як називається явище утворення стійкої вільнодисперсної системи з осаду чи геля (структурованої ДС)?

ЗТ10. Агрегативна стійкість колоїдного розчину під час підвищення величини електрокінетичного потенціалу ПЕШ:

А) не змінюється; Б) зменшується; В) збільшується; Г) усі відповіді правильні.

ЗТ11. Стійкість колоїдного розчину зростає у випадку добавлення до нього:

А) іншого колоїдного розчину; Б) високомолекулярних сполук;

В) дисперсної фази; Г) дисперсійного середовища.

ЗТ12. Стійкість гідрозолю золота зростає у випадку додавання до нього:

А) іншого гідрозолю золота; Б) води; В) золота; Г) желатини.

ЗТ13. Зі збільшенням валентності йона-коагулятора поріг коагуляції:

А) збільшується; Б) зменшується; В) не змінюється; Г) усі відповіді правильні.

ЗТ14. Спосіб захисту золів від коагуляції електролітами:

А) утворення на поверхні ДФ адсорбційно-сольватних шарів;

Б) підвищення ступеня дисперсності частинок ДФ;

В) зменшення міжфазного поверхневого натягу;

Г) збільшення концентрації ДФ у розчині.

Коагуляція золів електролітами. Поріг коагуляції. Правило Шульце–Гарді

ЗТ15. Експериментальне визначення порога коагуляції проводять за формулою:

А) $C_к = \frac{C_{ел} V_{ел}}{V_{ел} - V_з}$; Б) $C_к = \frac{C_{ел} V_{ел}}{V_{ел} + V_з}$; В) $C_к = \frac{V_{ел} + V_з}{C_{ел} V_{ел}}$; Г) $C_к = \frac{V_{ел} - V_з}{C_{ел} V_{ел}}$,

де $C_{ел}$ – концентрація введеного електроліту, моль/л; $V_{ел}$ – об’єм розчину електроліту, що викликає коагуляцію, мл; $V_з$ – об’єм вихідного золю, мл.

ЗТ16. Мінімальна концентрація електроліту, за якої починається коагуляція колоїдного розчину, називається:

А) захисне число; Б) коагулююча здатність електроліту;

В) поріг коагуляції; Г) седиментаційна стійкість.

ЗТ17. Коагулююча здатність електроліту – це:

А) величина, обернена до порога коагуляції ($С_к$);

Б) здатність електроліту викликати коагуляцію;

В) здатність електроліту зменшувати електрокінетичний потенціал;

Г) здатність електроліту стискувати ПЕШ.

ЗТ18. Згідно з емпіричним правилом Шульце–Гарді значення порогів коагуляції, зумовлені електролітами із зарядами протийонів 1, 2 і 3, відносяться як:

А) $1 : (1/2)^6 : (1/3)^6$; Б) $1 : (1/2)^2 : (1/3)^3$; В) $1 : (1/6)^2 : (1/6)^3$; Г) $1 : 2^6 : 3^6$.

Коагуляція золів сумішами електролітів

ЗТ19. Як об’єм суміші витрачається на коагуляцію золю у випадку синергізму порівняно із сумарним об’ємом вихідних електролітів за їх окремої дії?

А) такий самий; Б) більший; В) менший; Г) усі відповіді правильні.

ЗТ20. Який об’єм суміші витрачається на коагуляцію золю у випадку антагонізму порівняно із сумарним об’ємом вихідних електролітів за їх окремої дії?

А) такий самий; Б) більший; В) менший; Г) усі відповіді правильні.

Для завдань ЗТ21–ЗТ23 використайте такі відповіді:
А) адитивність; Б) антагонізм; В) синергізм; Г) понададитивність.

ЗТ21. Явище, коли електроліти в суміші не змінюють свою коагулюючу здатність, називають:

ЗТ22. Явище, коли електроліти в суміші суттєво погіршують вихідну коагулюючу здатність, і для досягнення коагуляції золю потрібно більше відповідної частки кожного з них, ніж згідно з правилом адитивності, називають:

ЗТ23. Явище, коли електроліти в суміші підсилюють один одного, і для досягнення коагуляції золю їх потрібно менше, ніж це необхідно за правилом адитивності, називають:

Для завдань ЗТ24–ЗТ27 використайте рис. 3.4 і такі відповіді:
А) 1; Б) 2; В) 3; Г) 4.

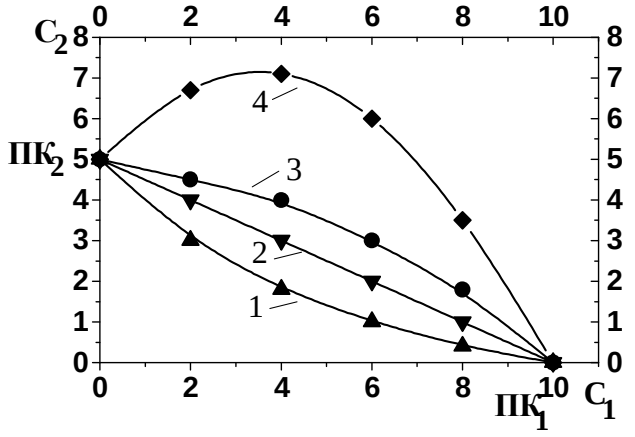


Рис. 3.4. *Можливі випадки коагуляції колоїдних розчинів сумішшю двох електролітів ($ПК_1$ і $ПК_2$ – відповідно значення порогів коагуляції кожного окремого електроліту)*

ЗТ24. Адитивну дію суміші електролітів представлено на графіку:

ЗТ25. Антагоністичну дію суміші електролітів представлено на графіку:

ЗТ26. Синергічну дію суміші електролітів представлено на графіку:

ЗТ27. Понададитивну дію суміші електролітів представлено на графіку:

Фізична теорія стійкості та коагуляції дисперсних систем ДЛФО. Розклинюючий тиск та його складники

ЗТ28. Згідно з теорією ДЛФО добавляння електроліту-коагулятора в ДС призводить до:

А) встановлення постійних розмірів ПЕШ; Б) стиснення ПЕШ;

В) розширення ПЕШ; Г) усі відповіді правильні.

ЗТ29. Згідно із сучасними уявленнями коагуляція починається:

А) лише в ізоелектричній точці;

Б) за деякого критичного ζ-потенціалу, що для більшості золів дорівнює 25–47 мВ;

В) лише за негативних значень ζ-потенціалу;

Г) лише за позитивних значень ζ-потенціалу.

ЗТ30. Основний фактор впливу, що підвищує стійкість ДС (зі збереженням розмірів поверхні):

А) зменшення поверхневого натягу на межі поділу фаз;

Б) збільшення поверхневого натягу на межі поділу фаз;

В) стабільність поверхневого натягу на межі поділу фаз;

Г) усі відповіді правильні.

ЗТ31. Розклинюючий тиск – це параметр, що враховує:

А) лише сили відштовхування; Б) лише сили притягання;

В) і сили відштовхування, і сили притягання; Г) усі відповіді правильні.

Для завдань ЗТ32–ЗТ36 використайте такі відповіді:

А) адсорбційно-сольватна; Б) ентропійна; В) електростатична;

Г) молекулярна; Д) структурно-механічна.

ЗТ32. Як називається складова частина розклинюючого тиску, яка зумовлена дією сил Ван-дер-Ваальса між частинками ДФ?

ЗТ33. Як називається складова частина розклинюючого тиску, яка зумовлена зменшенням міжфазного натягу внаслідок виникнення ПЕШ на поверхні частинок ДФ?

ЗТ34. Як називається складова частина розклинюючого тиску, що сприяє зменшенню міжфазного натягу внаслідок сольватації поверхні частинок ДФ чи сорбції на них стабілізатора?

ЗТ35. Як називається складова частина розклинюючого тиску, яка зумовлена певною пружністю і механічною міцністю дифузійних шарів частинок ДФ?

ЗТ36. Як називається складова частина розклинюючого тиску, яка сприяє стабілізації ДС за рахунок намагання частинок ДФ до рівномірного розподілу в об’ємі ДС під дією теплового руху?

Концентраційна коагуляція. Особливості дії полізарядних йонів. Нейтралізаційна коагуляція

ЗТ37. Рівняння Дерягіна–Ландау (сильнозаряджені частинки; концентраційна коагуляція):

А) $C_к = \frac{const}{z^6}$; Б) $C_к = \frac{z^6}{const}$; В) $C_к = \frac{z^2}{const}$; Г) $C_к = \frac{const}{z^2}$.

ЗТ38. Рівняння Ейлерса–Корфа (незначні поверхневі потенціали φ_0 частинок ДФ; нейтралізаційна коагуляція):

А) $C_к = \frac{const}{z^6}$; Б) $C_к = \frac{z^6}{const}$; В) $C_к = \frac{z^2}{const}$; Г) $C_к = \frac{const}{z^2}$.

ЗТ39. Коагулюючий йон електроліту має заряд:

А) рівний величині заряду протийона; Б) більший від величини заряду протийона; В) менший від величини заряду протийона; Г) заряд, протилежний заряду гранули.

ЗТ40. Коагулююча здатність неорганічних йонів однакового заряду зі зменшенням радіуса гідратованого йона зазвичай:

А) не змінюється; Б) зменшується;

В) збільшується; Г) можливі всі зазначені варіанти.

ЗТ41. Стійкість дисперсної системи в ізоелектричному стані:

А) незмінна; Б) максимальна; В) мінімальна; Г) оптимальна.

Для завдань ЗТ42–ЗТ46 використайте рис. 3.2 і такі відповіді:

А) 1; Б) 2; В) 3; Г) 4.

ЗТ42. Випадок, коли $C_{ел} << C_к$; система агрегативно стійка:

ЗТ43. Випадок, коли $C_{ел} = 0$:

ЗТ44. Випадок, коли $C_{ел} < C_к$, хоч коагуляція не проходить, утворена система порівняно з вихідною має значно меншу стійкість:

ЗТ45. Випадок, коли $C_{ел} = C_к$, проходить коагуляція:

ЗТ46. Випадок, коли $C_{ел} > C_к$, агрегативно нестійка система:

ЗТ47. На рис. 3.5 представлено потенціальні криві взаємодії частинок ДФ під впливом електролітів. Послідовність концентрацій електроліту в напрямку їх збільшення:

А) 1, 2, 3, 4; Б) 2, 3, 4, 1; В) 3, 4, 1, 2; Г) 4, 3, 2, 1.

ЗТ48. Явище зниження порога коагуляції колоїдного розчину під час додавання до нього високомолекулярних речовин:

А) коагуляція; Б) коалесценція; В) колоїдний захист; Г) пептизація.

ЗТ49. Нейтралізаційна коагуляція проходить у результаті:
А) зменшення поверхневого потенціалу;
Б) стиснення дифузійної частини ПЕШ;
В) збільшення поверхневого потенціалу;
Г) розширення дифузійної частини ПЕШ.
ЗТ50. Концентраційна коагуляція проходить у результаті:
А) зменшення поверхневого потенціалу;
Б) стиснення дифузійної частини ПЕШ;
В) збільшення поверхневого потенціалу;
Г) розширення дифузійної частини ПЕШ.

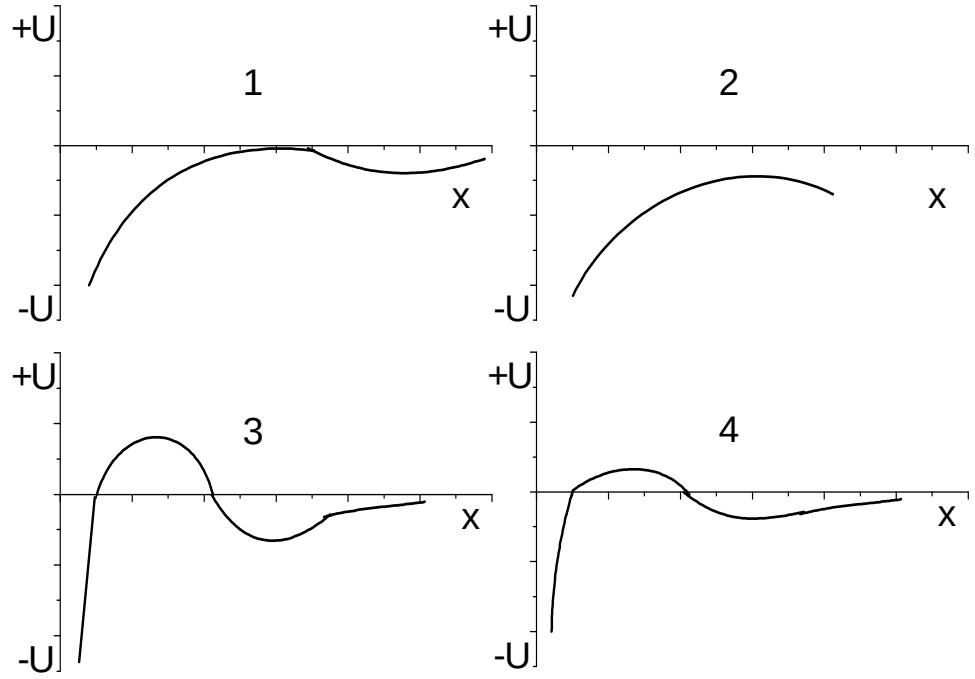


Рис. 3.5. *Потенціальні криві взаємодії частинок ДФ під час дії електролітів*

Для завдань ЗТ51–ЗТ52 використайте рис. 3.6 і такі відповіді:
А) володіють малим електричним потенціалом;
Б) володіють значним електричним потенціалом;
В) перебувають в ізоелектричному стані;
Г) усі відповіді правильні.

ЗТ51. Згідно з теорією ДЛФО нейтралізаційна коагуляція більш характерна для систем із частинками ДФ, які:

ЗТ52. Згідно з теорією ДЛФО концентраційна коагуляція більш характерна для систем із частинками ДФ, які:

Для завдань ЗТ53–ЗТ56 використайте рис. 3.6 і такі відповіді:
А) $0 < C_{ел} < C_1$; Б) $C_1 < C_{ел} < C_2$; В) $C_2 < C_{ел} < C_3$; Г) $C_{ел} > C_3$.

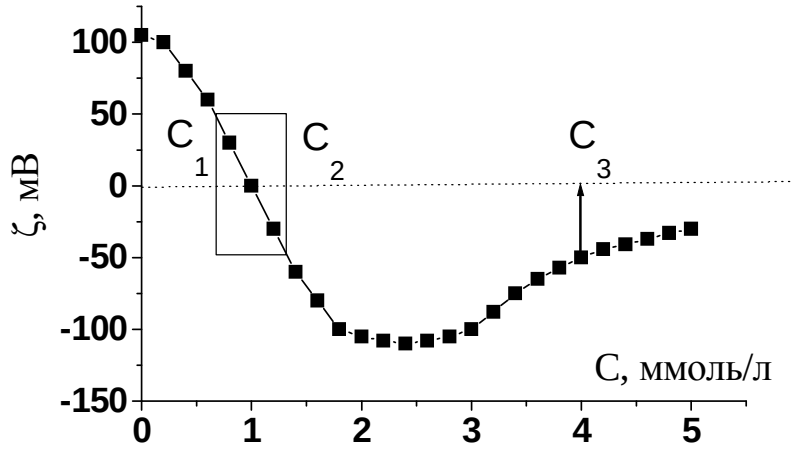


Рис. 3.6. *Залежність електрокінетичного потенціалу від концентрації електроліту (С) у випадку дії багатозарядних йонів-коагуляторів (неправильні ряди; $\zeta_{крит}$ < |50| мВ)*

ЗТ53. На рис. 3.6 можна спостерігати ділянку стійкого стану ДС системи. Відповідна концентрація електроліту:

ЗТ54. На рис. 3.6 можна спостерігати ділянку, де проходить стиснення ПЕШ багатозарядними йонами, проходить коагуляція; старий ПЕШ і новий ПЕШ, який утворився після перезарядки, не забезпечують переваги сил відштовхування частинок ДФ і виникає коагуляція. Відповідна концентрація електроліту:

ЗТ55. На рис. 3.6 можна спостерігати ділянку, на якій новий ПЕШ, що утворився після перезарядки, забезпечує агрегативну стійкість частинок ДФ. Відповідна концентрація електроліту:

ЗТ56. На рис. 3.6 можна спостерігати ділянку, на якій після перезарядки ДС система знову стає нестійкою: пройшло стиснення нового ПЕШ через зростання концентрації йонів у розчині, однойменних з протийонами в новому ПЕШ. Відповідна концентрація електроліту:

ЗТ57. Під час дії багатозарядних йонів-коагуляторів спостерігають кілька порогів коагуляції, а в цьому випадку (рис. 3.6):

А) п’ять; Б) чотири; В) три; Г) два пороги коагуляції.

Коагуляція під дією інших факторів

ЗТ58. Під час зливання золів із протилежно зарядженими гранулами має місце:

А) нейтралізація; Б) взаємна коагуляція; В) колоїдний захист; Г) седиментація.

ЗТ59. Явище взаємної коагуляції золів називається:

А) гетерокоагуляція; Б) коалесценція; В) седиментація; Г) флокуляція.

Кінетика коагуляції. Зони коагуляції

Для завдань ЗТ60–ЗТ62 використайте рис. 3.7 і такі відповіді:
А) 1; Б) 2; В) 3; Г) немає на цьому рисунку.

ЗТ60. На рис. 3.7 ділянці швидкої коагуляції відповідає позначка:

ЗТ61. На рис. 3.7 ділянці повільної коагуляції відповідає позначка:

ЗТ62. На рис. 3.7 ділянці агрегативно-стійкої системи відповідає позначка:

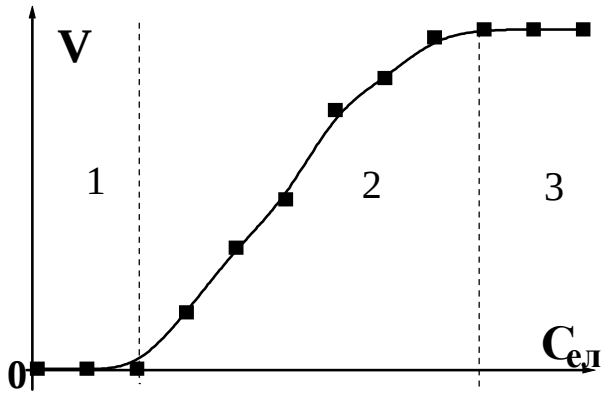


Рис. 3.7. *Залежність швидкості коагуляції від концентрації електроліту* $V = f(C_{ел})$

Для завдань ЗТ63–ЗТ65 використайте такі відповіді:
А) $\varepsilon = 0$, $V = 0$; Б) $0 < \varepsilon < 1$; $V = f(C_{ел})$; В) $\varepsilon = 1$, $V = const$; Г) $\varepsilon = 1$, $V = 1$.
(ε – ефективність зіткнень, що зумовлюють коагуляцію; V – швидкість коагуляції).

ЗТ63. Для швидкої коагуляції під час дії електроліту характерні такі параметри:

ЗТ64. Для повільної коагуляції під час дії електроліту характерні такі параметри:

ЗТ65. Для агрегативно-стійкого стану ДС під час дії електроліту характерні такі параметри:

ЗТ66. Швидкість повільної коагуляції від концентрації електроліту-коагулятора:

А) не залежить; Б) залежить тільки на початковому етапі; В) залежить обернено пропорційно; Г) залежить прямо пропорційно.

ЗТ67. Коагуляція, швидкість якої не залежить від концентрації електроліту-коагулятора:

А) швидка; Б) повільна; В) у водних розчинах; Г) у неводних розчинах.

ЗТ67. Рівняння Смолуховського – характеристика швидкої коагуляції:

А) $\nu_\Sigma = \frac{1 + k\,\nu_0\,\tau}{\nu_0}$ або $\nu_\Sigma = \frac{1 + \tau/\theta}{\nu_0}$; Б) $\nu_\Sigma = \frac{\nu_0}{1 - k\,\nu_0\,\tau}$ або $\nu_\Sigma = \frac{\nu_0}{1 - \tau/\theta}$;

В) $\nu_\Sigma = \frac{\nu_0}{1 + k\,\nu_0\,\tau}$ або $\nu_\Sigma = \frac{\nu_0}{1 - \tau/\theta}$; Г) $\nu_\Sigma = \frac{\nu_0}{1 + k\,\nu_0\,\tau}$ або $\nu_\Sigma = \frac{\nu_0}{1 + \tau/\theta}$,

де ν_Σ – сумарне число частинок ДФ до часу τ; ν_0 – початкове число частинок; k – константа швидкості коагуляції; $\theta = 1 / (k\nu_0)$ – час половинної коагуляції.

ЗАДАЧІ ДО РОЗДІЛУ ІІІ

Приклади розв'язування задач

3.1. У три колби взяли по 20 мл золю $Fe(OH)_3$. Для того щоб викликати коагуляцію золю, потрібно додати: у першу колбу 2,1 мл розчину KCl (C = 1 моль-екв/л); у другу – 12,5 мл розчину Na_2SO_4 (C = 0,01 моль-екв/л); у третю 7,4 мл розчину Na_3PO_4 (C = 0,001 моль-екв/л). Визначте поріг коагуляції кожного електроліту і знак заряду золю.

Розв'язок. Визначаємо, скільки моль-еквівалентів міститься в 2,1 мл 1 моль-екв/л розчину KCl:

$$\nu_{екв}(\text{KCl}) = 2{,}1 \cdot 1/1000 = 0{,}0021 \text{ моль-екв} = 2{,}1 \text{ ммоль-екв}.$$

Визначаємо загальний об'єм розчину (золь + розчин електроліту в колбі 1):

$$V_\Sigma = 20 + 2{,}1 = 22{,}1 \text{ мл} = 22{,}1 \cdot 10^{-3} \text{л}.$$

Обчислюємо поріг коагуляції (у ммоль-екв/л) для KCl:

$$C_к(\text{KCl}) = 2{,}2 \text{ ммоль-екв}/22{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 95{,}0 \text{ ммоль-екв/л}.$$

Аналогічно для Na_2SO_4:

$$\nu_{екв}(Na_2SO_4) = 12{,}5 \cdot 0{,}01/1000 = 0{,}000125 \text{ моль-екв} = 0{,}125 \text{ ммоль-екв}.$$

$$V_\Sigma = 20 + 12{,}5 = 32{,}5 \text{ мл} = 32{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ л}.$$

$$C_к(Na_2SO_4) = 0{,}125 \text{ ммоль-екв}/32{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 3{,}8 \text{ ммоль-екв/л}.$$

Аналогічно для Na_3PO_4:

$$v_{екв}(Na_3PO_4) = 7{,}4 \cdot 0{,}001/10^3 = 0{,}0074 \cdot 10^{-3} \text{моль-екв} = 0{,}0074 \text{ ммоль-екв.}$$

$$V_{\sum} = 20 + 7{,}4 = 27{,}4 \text{ мл} = 27{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ л.}$$

$$C_к(Na_3PO_4) = 0{,}0074 \text{ ммоль-екв}/27{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0{,}27 \text{ ммоль-екв/л.}$$

Електроліти KCl, Na_2SO_4 і Na_3PO_4 містять катіони однакової валентності, а аніони мають різну валентність. Чим більша валентність аніона, тим менший поріг коагуляції. Найменший поріг коагуляції спостерігається у випадку йона PO_4^{3-}. Отже, золь $Fe(OH)_3$ має позитивний заряд.

3.2. Пороги коагуляції електролітів для досліджуваного золю виявилися рівними: $[NaNO_3]$ = 300 ммоль-екв/л; $[MgCl_2]$ = 25 ммоль-екв/л; $[Na_2SO_4]$ = 295 ммоль-екв/л; $[AlCl_3]$ = 0,5ммоль-екв/л. Визначте знак заряду золю.

Розв'язок. Порівнюючи величини порогів коагуляції, бачимо, що аніони – хлорид і нітрат – відрізняються за величиною порога коагуляції, для катіонів Na^+ у випадку $NaNO_3$ і Na_2SO_4 величина порога коагуляції приблизно однакова, а для Mg^{2+} значно менша, а для Al^{3+} ще менша. Отже, золь має негативний заряд і йоном коагулятором є катіони.

3.3. На коагуляцію гідрозолю аргентум (I) йодиду зі стічних вод об'ємом 0,01 м^3 витратили $8{,}0 \cdot 10^{-4}$ м^3 10%-го розчину NaCl (ρ = 1070 кг/м^3). Визначте об'єм 28%-го розчину алюміній сульфату (ρ = 1310 кг/м^3) для виділення аргентум (I) йодиду із 100 м^3 указаних стічних вод, якщо електричний заряд частинок аргентум (I) йодиду у цих водах: а) позитивний; б) негативний.

Розв'язок. Знаходимо кількість речовини натрій хлориду:

$$\nu(\text{NaCl}) = \frac{m}{M} = \frac{8{,}0 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}07 \cdot 10^3 \cdot 0{,}1}{58{,}5 \cdot 10^{-3}} = 1{,}46 \text{ (моль),}$$

де m – маса натрій хлориду; M – молярна маса натрій хлориду.

Знаходимо поріг коагуляції за натрій хлоридом $C_к$(NaCl):

$$C_к = \frac{1{,}46}{0{,}01 + 8{,}0 \cdot 10^{-4}} = 135 \text{ (моль/м}^3\text{),}$$

а) якщо електричний заряд колоїдної частинки позитивний, то йонами-коагулянтами в алюміній сульфаті є йони SO_4^{2-} (z = 2). Знаходимо поріг коагуляції за сульфат-йоном:

$$C_{\text{к}}(2) = \frac{C_{к}(1)}{2^6} = \frac{135}{64} = 2{,}12\,(\text{моль/м}^3).$$

Використовуючи рівняння (3.1), можна записати:

$$C_{\text{к}} = \frac{C_{\text{ел}} \cdot V_{\text{ел}}}{V_{\text{з}} + V_{\text{ел}}},\ \text{або}\ 2{,}12 = \frac{3 \cdot 0{,}28 \cdot 1{,}3 \cdot 10^3 \cdot x}{342 \cdot 10^{-3} \cdot (100 + x)}.$$

У результаті розв'язку x = 0,0664. Отже, об'єм електроліту алюміній сульфату, який необхідний для коагуляції цього золю, рівний $6{,}64 \cdot 10^{-2}$ м^3;

б) якщо електричний заряд частинок золю негативний, то йонами-коагулянтами будуть йони Al^{3+}.

Знаходимо поріг коагуляції за йонами алюмінію $C_{\text{к}}(Al^{3+})$:

$$C_{\text{к}}(3) = \frac{C_{к}(1)}{3^6} = \frac{135}{729} = 0{,}186\ (\text{моль/м}^3).$$

Аналогічно, як і в попередньому випадку:

$$C_{\text{к}} = \frac{C_{\text{ел}} \cdot V_{\text{ел}}}{V_{\text{з}} + V_{\text{ел}}} = \frac{2 \cdot 0{,}28 \cdot 1{,}3 \cdot 10^3 \cdot x}{342 \cdot 10^{-3} \cdot (100 + x)} = 0{,}186.$$

У результаті розв'язку x = 0,0087.

3.4. Експериментально отримали залежність загального числа частинок гідрозолю золота в 1 м^3 ν_Σ від часу коагуляції τ, зумовленої електролітом NaCl:

τ, с	0	125	250	375	425
$\nu_\Sigma \cdot 10^{-14}$, частинок/м^3	20,2	8,08	5,05	3,67	3,31

В'язкість середовища η =1 мПа·с, температура 293 К.

Покажіть, чи можна застосовувати рівняння Смолуховського для опису кінетики коагуляції золю. Обчисліть час половинної коагуляції θ і константу швидкості швидкої коагуляції. Порівняйте значення констант швидкості швидкої коагуляції $k_{\text{шв}}^{\text{теор}}$ і $k_{\text{шв}}^{\text{експ}}$.

Розв'язок. Кінетика зміни загального числа частинок ν_Σ у теорії Смолуховського представлена рівнянням (3.4):

$$\nu_\Sigma = \frac{\nu_0}{1 + \tau / \theta},$$

де час половинної коагуляції $\theta = \dfrac{1}{\nu_0\, k_{\text{шв}}}$, $k_{\text{шв}}^{\text{теор}} = \dfrac{4\, k_B\, T}{3\, \eta}$.

Рівняння Смолуховського можна представити в лінійній формі:

$$\frac{\nu_0}{\nu_\Sigma} = 1 + \frac{\tau}{\theta}.$$

Розраховуємо значення ν_0 / ν_Σ за різного часу коагуляції:

τ, с	0	125	250	375	425
ν_0 / ν_Σ	1	2,5	4,0	5,5	6,1

Будуємо графік залежності ν_0 / ν_Σ від τ, зазначаємо, що експериментальні результати відповідають лінійній залежності, тобто у цьому випадку можна застосовувати рівняння Смолуховського. З графіка знаходимо:

$$\theta = \text{ctg}\ \alpha = 375/(5{,}5 - 1) = 83{,}33 \text{ (с)}.$$

Тоді $k_{\text{шв}}^{\text{експ}} = \dfrac{1}{\nu_0 \theta} = \dfrac{1}{20{,}2 \cdot 10^{14} \cdot 83{,}33} = 5{,}94 \cdot 10^{-18}$ (м^3/с),

$$k_{\text{шв}}^{\text{теор}} = \frac{4 \cdot k_B \cdot T}{3\eta} = \frac{4 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{3 \cdot 10^{-3}} = 5{,}39 \cdot 10^{-18} \text{ (м}^3\text{/с)}.$$

Значення констант $k_{\text{шв}}^{\text{експ}}$ та $k_{\text{шв}}^{\text{теор}}$ близькі, отже, коагуляція золота є швидкою.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

3.5. Золь AgI утворився під час змішування однакових об'ємів KI і $AgNO_3$. Поріг коагуляції AgI (у ммоль/л) для електролітів:

$C_к(NaCl) = 300{,}0$; $C_к[Ca(NO_3)_2] = 315{,}0$; $C_к(Na_2SO_4) = 20{,}0$;

$C_к(AlCl_3) = 330{,}0$; $C_к(MgCl_2) = 320{,}0$; $C_к(Na_3PO_4) = 0{,}6$.

Який з електролітів – KI чи $AgNO_3$ – взятий у більшій концентрації?

3.6. Концентрації коагуляції електролітів (поріг коагуляції) для золю AgI (у ммоль/л):

$C_к(KCl) = 256{,}0$; $C_к[Ba(NO_3)_2] = 6{,}0$; $C_к(KNO_3) = 260{,}0$;

$C_кAl(NO_3)_3] = 0{,}067$.

Який можна зробити висновок про заряд частинок золю?

3.7. У кожну з трьох колб налили по 0,01 л золю аргентум (I) хлориду. Для коагуляції вихідного колоїдного розчину в першу колбу додали 0,002 л 1 моль-екв/л розчину натрій нітрату, у другу – 0,012 л

0,012 моль-екв/л розчину кальцій нітрату, у третю – 0,007 л 0,001 моль-екв/л розчину алюміній нітрату. Визначте пороги коагуляції електролітів, знак заряду частинок золю.

3.8. Пороги коагуляції золю електролітами виявилися рівними: $C_к(NaNO_3)$ = 250,0; $C_к[Mg(NO_3)_2]$ = 20,0; $C_к[Fe(NO_3)_3]$ = 0,5 (ммоль/л). Які йони електролітів призводять до коагуляції? Як заряджені частинки золю?

3.9. Визначте поріг коагуляції розчину натрій сульфату, якщо для коагуляції 0,015 л золю потрібно добавити 0,003 л 0,1 моль-екв/л розчину Na_2SO_4.

3.10. Визначте об'єм $2 \cdot 10^{-4}$ М розчину $Fe(NO_3)_3$, який потрібно добавити для коагуляції 0,025 л колоїдного розчину арсен (III) сульфіду, якщо поріг коагуляції $C_к[Fe(NO_3)_3]$ = 0,067 ммоль/л.

3.11. Золь купрум (II) гідроксиду отримали під час зливання 0,05 моль-екв/л розчину NaOH об'ємом 0,1 л і $1 \cdot 10^{-3}$ моль-екв/л розчину $Cu(NO_3)_2$ об'ємом 0,25 л. Який із перелічених електролітів: калій бромід, барій нітрат, калій хромат, магній сульфат чи алюміній хлорид буде мати найменший поріг коагуляції?

3.12. Золь кадмій сульфіду отримали змішуванням рівних об'ємів розчинів натрій сульфіду та кадмій нітрату. Пороги коагуляції для різних електролітів мають такі значення (ммоль/л): $C_к[Ca(NO_3)_2]$ = 265; $C_к(NaCl)$ = 250; $C_к(MgCl_2)$ = 290; $C_к(Na_3PO_4)$ = 0,4; $C_к(AlCl_3)$ = 300; $C_к(Na_2SO_4)$ = 15. Визначте електроліт – Na_2S чи $Cd(NO_3)_2$, узятий у надлишку для одержання золю.

3.13. Частинки золю аргентум (I) йодиду заряджені негативно. Поріг коагуляції літій нітрату для такого золю рівний 165 ммоль/л. Визначте поріг коагуляції барій нітрату та алюміній нітрату для цього колоїдного розчину.

3.14. Поріг коагуляції алюміній хлориду для золю арсен (III) оксиду рівний 0,093 ммоль/л. Визначте концентрацію розчину алюміній хлориду, якщо для коагуляції 0,125 л золю витратили 0,8 мл розчину електроліту. *Відповідь*: 14,6 ммоль/л.

3.15. Вода містить ультрамікроскопічні часточки, які виявляють радіаційну активність. Для усунення їх із води планують використати алюміній хлорид або натрій фосфат. Попередньо встановлено, що частинки дисперсної фази під час електрофорезу рухаються до катода. Який електроліт більш вигідно використати в цьому випадку?

3.16. Гідрозоль аргентум (I) йодиду отримали шляхом змішування рівних об'ємів 0,008 М розчину калій йодиду та 0,01 М розчину

аргентум (I) нітрату. Який із двох електролітів – $MgSO_4$ чи $K_3[Fe(CN)_6]$ буде мати більший поріг коагуляції для цього гідрозолю?

3.17. Щоб викликати коагуляцію гідрозолю ферум (III) гідроксиду до 10 мл колоїдного розчину добавили в першому випадку 1,05 мл 10^{-3} М розчину калій хлориду, у другому – 6,25 мл $2\cdot10^{-5}$ М розчину натрій сульфату, у третьому – 3,7 мл $3\cdot10^{-6}$ М розчину натрій фосфату. Визначте знак заряду частинок золю і поріг коагуляції для кожного електроліту.

3.18. Для очищення стічних вод об'ємом 100 м^3 від арсен (III) сульфіду методом коагуляції витратили 100 л 25%-го розчину натрій хлориду (ρ = 1190 кг/м^3). Визначте об'єм 30%-го розчину кальцій хлориду (ρ = 1280 кг/м^3), яким можна викликати коагуляцію вказаного золю в такому ж об'ємі стічних вод. *Відповідь*: $2{,}27\cdot10^{-2}$ м^3.

3.19. Перед подачею річної води в цехи заводу її освітлюють: уводять до неї електроліт-коагулятор і утворений мул відстоюють у спеціальних камерах – відстійниках. Визначте витрати алюміній сульфату, ферум (II) сульфату та натрій хлориду (кожного окремо), якщо витрата води на підприємстві становить $1\cdot10^5$ м^3/добу, а поріг коагуляції рівний: а) $C_к$(NaCl) = 52 моль/м^3; б) $C_к(FeSO_4)$ = 0,68 моль/м^3; в) $C_к[Al_2(SO_4)_3]$ = 0,23 моль/м^3. Укажіть знак заряду завислих частинок у річній воді. *Відповідь*: $12{,}7\cdot10^3$ кг/год; 431 кг/год; 328 кг/год; плюс.

3.20. Відпрацьовані розчини виробництва фотоматеріалів містять колоїдне срібло у вигляді галогенідів. Визначте витрату алюміній сульфату на очищення 100 м^3 стічних вод, уважаючи, що знак електричного заряду колоїдних частинок: а) позитивний; б) негативний. Поріг коагуляції (у моль/м^3) для одновалентних йонів рівний 142, двовалентних – 2,43 , тривалентних – 0,068. *Відповідь*: 27,7 кг; 1,16 кг.

3.21. У пробі стічних вод об'ємом $5\cdot10^{-2}$ м^3 після добавляння до неї 0,0023 м^3 26%-го розчину NaCl (ρ = 1300 кг/м^3) випадає осад. Визначте поріг коагуляції цього золю щодо NaCl? Визначте витрату 26%-го розчину алюміній сульфату (ρ = 1300 кг/м^3) на очищення стічних вод від колоїдних частинок, якщо знак електричного заряду: а) позитивний; б) негативний. *Відповідь*: 235 моль/м^3; $1{,}2\cdot10^{-3}$ м^3/м^3; $1{,}6\cdot10^{-4}$ м^3/м^3.

3.22. Під час дослідження коагуляції полістирольного латексу отримали такі значення порогів коагуляції:

Електроліт	NaCl	$CaCl_2$	$AlCl_3$
Поріг коагуляції, моль/л	0,47	$8{,}8\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-4}$

Визначте співвідношення порогів коагуляції і порівняйте його із співвідношенням згідно з правилом Дерягіна–Ландау.

3.23. Поріг коагуляції негативно зарядженого гідрозолю As_2S_3 під дією KCl рівний $4{,}9\cdot10^{-2}$ моль/л. За допомогою правил Щульце–Гарді і Дерягіна–Ландау для цього золю обчисліть пороги коагуляції, яку зумовлюють такі електроліти: K_2SO_4, $MgCl_2$; $MgSO_4$; $AlCl_3$; $Al_2(SO_4)_3$.

3.24. Поріг коагуляції позитивно зарядженого золю $Fe(OH)_3$ під дією електроліту NaCl рівний 9,25 ммоль/л. За допомогою правил Щульце–Гарді і Дерягіна–Ландау для цього золю обчисліть пороги коагуляції, яку зумовлюють такі електроліти: KNO_3, $BaCl_2$, K_2SO_4, $MgSO_4$, $K_2Cr_2O_7$.

3.25. Поріг коагуляції гідрозолю металічного золота, що викликається NaCl, рівний 24 ммоль/л. Використовуючи правила Шульце–Гарді і Дерягіна–Ландау, визначте знак заряду золю й обчисліть поріг коагуляції для таких електролітів: $CaCl_2$, $MgSO_4$, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Th(NO_3)_4$, якщо поріг коагуляції для K_2SO_4 рівний 11,5 ммоль/л.

3.26–3.34. БАГАТОВАРІАНТНА ЗАДАЧА. Визначте час половинної коагуляції θ, константу швидкості швидкої коагуляції, зробіть висновок про можливість застосування теорії Смолуховського для опису кінетики коагуляції нижче наведених золів. В'язкість дисперсійного середовища η = 1·мПа·с; температура T = 293 К.

3.26. Гідрозоль золота; коагулянт – розчин NaCl:

τ, с	0	60	120	180	300	420	600
$\nu_\Sigma\cdot10^{-4}$, м$^{-3}$	20,22	11,0	7,92	6,30	4,82	3,79	2,86

3.27. Гідрозоль золота; коагулянт – розчин NaCl:

τ, с	0	30	60	120	240	480
$\nu_\Sigma\cdot10^{-14}$, м$^{-3}$	20,20	14,70	10,80	8,25	4,89	3,03

3.28. Водна високодисперсна суспензія каоліну:

$\tau\cdot$с	0	105	180	255	335	420
$\nu_\Sigma\cdot10^{-14}$, м$^{-3}$	5,0	3,90	3,18	2,92	2,52	2,00

3.29. Гідрозоль селену; коагулянт – розчин KCl:

τ, с	0	7	15,0	20,2	28,0	57,0	167,0
$\nu_\Sigma\cdot10^{-15}$, м$^{-3}$	32,2	24,1	19,9	16,7	14,2	10,1	4,3

3.30. Гідрозоль селену; коагулянт – розчин KCl:

τ, с	0	32,4	288	595	908	1190
$\nu_\Sigma\cdot10^{-15}$, м$^{-3}$	3,22	2,52	1,33	0,98	0,67	0,53

3.31. Гідрозоль селену; коагулянт – розчин KCl:

τ, с	0	0,66	4,25	19,0	43	73	167
$\nu_\Sigma \cdot 10^{-14}$, м$^{-3}$	29,7	20,90	19,10	14,40	10,70	7,70	6,45

3.32. Гідрозоль золота; коагулянт – розчин NaCl:

τ, год	0	0,5	1	2	3	5	9
$\nu_\Sigma \cdot 10^{-14}$, м$^{-3}$	4,35	4,01	3,74	3,32	3,28	3,33	3,35

3.33. Водна суспензія глини:

τ·с	0	90	210	330	450	570
$\nu_\Sigma \cdot 10^{-14}$, м$^{-3}$	50,0	11,0	5,8	4,2	3,4	2,6

3.34. Водна суспензія глини:

τ, с	0	90	210	330	450	570	1260
$\nu_\Sigma \cdot 10^{-14}$, м$^{-3}$	50,0	10,5	5,7	5,0	4,0	2,9	1,0

3.35. Час половинної коагуляції туману мінерального масла з питомою поверхнею $1{,}5 \cdot 10^7$ м$^{-1}$, концентрацією 25,0 мг/л дорівнює 240 с. Обчисліть і побудуйте криву зміни сумарного числа частинок під час коагуляції для таких інтервалів часу: 60, 120, 240, 480 та 600 с. Густина масла – 0,970 г/см^3.

3.36. Під час дослідження оптичним методом кінетики електролітної коагуляції гідрозолю AgI, стабілізованого ПАР, отримано значення константи швидкості швидкої коагуляції, рівне $3{,}2 \cdot 10^{-18}$ м^3/с за 293 К. В'язкість середовища 1 мПа·с. Порівняйте цю константу з константою згідно з теорією Смолуховського. Поясніть вплив ПАР на характер коагуляції.

3.37. Згідно з експериментальними результатами час половинної коагуляції гідрозолю становить 340 с за вихідної концентрації частинок $2{,}5 \cdot 10^{14}$ м$^{-3}$, в'язкості дисперсійного середовища 1 мПа·с і температури 293 К. Зробіть висновок, швидкою чи повільною є коагуляція. Як зміниться швидкість коагуляції, якщо в'язкість середовища збільшити утричі?

3.38. У скільки разів зменшиться сумарне число частинок диму мартенівських печей через 1, 10 та 100 с після початку коагуляції? Середній радіус частинок – 20 нм, концентрація $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3, густина частинок – 2,2 г/см^3. Константа швидкої коагуляції за Смолуховським рівна $3 \cdot 10^{-16}$ м^3/с. *Відповідь*: У 5 та 409 разів.

3.39. Обчисліть час половинної коагуляції аерозолю з дисперсністю 0,25 $нм^{-1}$ і концентрацією $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ $кг/м^3$, якщо константа швидкої коагуляції за Смолуховським рівна $3 \cdot 10^{-16}$ $м^3/с$. Густину частинок аерозолю прийміть рівною 2,2 $г/см^3$. *Відповідь*: $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ с.

3.40. Використовуючи рівняння Смолуховського, обчисліть і побудуйте криву зміни загального числа частинок під час коагуляції гідрозолю сірки. Дисперсність вихідного золю – 0,05 $нм^{-1}$, концентрація – 6,5 мг/л, густина сірки – 0,9 $г/см^3$. В'язкість дисперсійного середовища за 295 К дорівнює 1 мПа·с. Інтервали часу візьміть рівними 1, 2, 4, 10 і 20 с.

3.41. Визначте зміну загального числа частинок газової сажі у процесі коагуляції під дією ультразвуку в таких інтервалах часу τ, с: 1, 10, 100. До коагуляції в 1 $м^3$ повітря містилося $5 \cdot 10^{15}$ частинок. Константа Смолуховського $k = 3 \cdot 10^{-16}$ $м^3/с$.

3.42. БАГАТОВАРІАНТНА ЗАДАЧА. До розчину речовини X повільно добавляють розчин речовини Y. Утворюється гідрофобний золь речовини Z. Напишіть будову відповідної міцели, назвіть усі її складові частини. Яка з пропонованих речовин (А, Б, В, Г) є найбільш ефективним коагулятором золю?

№ з/п	X	Y	Z	Коагулятор			
				А)	Б)	В)	Г)
1	NaI	$AgNO_3$	AgI	$Al(NO_3)_3$	$NaNO_3$	K_2SO_4	KF
2	$AgNO_3$	NaI	AgI	NaF	Na_2SO_4	$Al(NO_3)_3$	KNO_3
3	$MgCl_2$	KOH	$Mg(OH)_2$	Na_2SO_4	KNO_3	$SrCl_2$	Na_3PO_4
4	KOH	$MgCl_2$	$Mg(OH)_2$	NaI	K_2SO_4	NH_4Cl	$Ba(NO_3)_2$
5	$MnCl_2$	$(NH_4)_2S$	MnS	$(NH_4)_2SO_4$	$BaBr_2$	NaCl	KNO_3
6	$(NH_4)_2S$	$MnCl_2$	MnS	KNO_3	$Ba(NO_3)_2$	Na_2SO_4	$Mg(NO_3)_2$
7	$Cd(NO_3)_2$	H_2S	CdS	$SrCl_2$	$FeCl_3$	$NaNO_3$	K_2SO_4
8	H_2S	$Cd(NO_3)_2$	CdS	K_2SO_4	NaBr	$MgCl_2$	$SrCl_2$
9	$Pb(NO_3)_2$	NaI	PbI_2	$NaNO_3$	K_3PO_4	$Al(NO_3)_3$	$Mg(NO_3)_2$
10	NaI	$Pb(NO_3)_2$	PbI_2	$Zn(NO_3)_2$	$NaNO_3$	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4Cl
11	K_2SO_4	$Ba(NO_3)_2$	$BaSO_4$	K_3PO_4	$NaNO_3$	$CaBr_2$	$AlCl_3$
12	$Ba(NO_3)_2$	K_2SO_4	$BaSO_4$	$Zn(NO_3)_2$	K_3PO_4	$CrCl_3$	$NaNO_3$
13	$FeCl_3$	KOH	$Fe(OH)_3$	$NaNO_3$	K_2SO_4	$SrCl_2$	Na_3PO_4
14	KOH	$FeCl_3$	$Fe(OH)_3$	$BaCl_2$	Na_3PO_4	K_2SO_4	$NaNO_3$
15	$CuSO_4$	H_2S	CuS	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	NH_4Cl	Na_2SO_4
16	H_2S	$CuSO_4$	CuS	K_2SO_4	NH_4Cl	$Mg(NO_3)_2$	NH_4NO_3
17	Na_2SiO_3	HCl	H_2SiO_3	$CaBr_2$	$AlCl_3$	K_3PO_4	$(NH_4)_2SO_4$
18	HCl	Na_2SiO_3	H_2SiO_3	$CrCl_3$	Na_2SO_4	$Mg(NO_3)_2$	K_3PO_4

№ з/п	X	Y	Z	Коагулятор			
				А)	Б)	В)	Г)
19	$NaCl$	$AgNO_3$	$AgCl$	$NaNO_3$	$Mg(NO_3)_2$	K_2SO_4	$Zn(NO_3)_2$
20	$AgNO_3$	$NaCl$	$AgCl$	Na_2SO_4	$Al(NO_3)_3$	KNO_3	$Mg(NO_3)_2$
21	$\mathbf{K_4[Fe(CN)_6]}$	$AgNO_3$	$\mathbf{Ag_4[Fe(CN)_6]}$	$Mg(NO_3)_2$	NH_4NO_3	K_2SO_4	KNO_3
22	$AgNO_3$	$\mathbf{K_4[Fe(CN)_6]}$	$\mathbf{Ag_4[Fe(CN)_6]}$	Na_2SO_4	$Ba(NO_3)_2$	NH_4NO_3	$NaNO_3$
23	$\mathbf{K_3[Fe(CN)_6]}$	$AgNO_3$	$\mathbf{Ag_3[Fe(CN)_6]}$	Na_2SO_4	$NaNO_3$	$Ba(NO_3)_2$	NH_4NO_3
24	$AgNO_3$	$\mathbf{K_3[Fe(CN)_6]}$	$\mathbf{Ag_3[Fe(CN)_6]}$	$Mg(NO_3)_2$	NH_4NO_3	K_2SO_4	KNO_3
25	$ZnCl_2$	KOH	$Zn(OH)_2$	$NaNO_3$	$(NH_4)_2SO_4$	$Ba(NO_3)_2$	NH_4Cl
26	KOH	$ZnCl_2$	$Zn(OH)_2$	$NaNO_3$	$CaCl_2$	K_3PO_4	$SrCl_2$
27	K_2CrO_4	$Ba(NO_3)$	$BaCrO_4$	KNO_3	NH_4Cl	$Zn(NO_3)_2$	K_3PO_4
28	$Ba(NO_3)$	K_2CrO_4	$BaCrO_4$	K_2SO_4	$SrCl_2$	$NaNO_3$	Na_3PO_4
29	$Pb(NO_3)_2$	KBr	$PbBr_2$	$NaNO_3$	K_3PO_4	$Al(NO_3)_3$	$Mg(NO_3)_2$
30	KBr	$Pb(NO_3)_2$	$PbBr_2$	$Zn(NO_3)_2$	$NaNO_3$	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4Cl
31	$CrCl_3$	KOH	$Cr(OH)_3$	$NaNO_3$	K_2SO_4	$SrCl_2$	Na_3PO_4
32	KOH	$CrCl_3$	$Cr(OH)_3$	$BaCl_2$	Na_3PO_4	K_2SO_4	$NaNO_3$
33	$FeCl_3$	$\mathbf{K_4[Fe(CN)_6]}$	$\mathbf{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}$	$NaNO_3$	K_2SO_4	$SrCl_2$	Na_3PO_4
34	$\mathbf{K_4[Fe(CN)_6]}$	$FeCl_3$	$\mathbf{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}$	$Al(NO_3)_3$	Na_3PO_4	K_2SO_4	$NaNO_3$
35	$\mathbf{K_3[Fe(CN)_6]}$	$FeSO_4$	$\mathbf{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}$	$NaNO_3$	$Mg(NO_3)_2$	K_2SO_4	KNO_3
36	$FeSO_4$	$\mathbf{K_3[Fe(CN)_6]}$	$\mathbf{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}$	Na_2SO_4	$Al(NO_3)_3$	KNO_3	$Mg(NO_3)_2$
37	$Hg(NO_3)_2$	H_2S	HgS	$MgCl_2$	$BaCl_2$	Na_2SO_4	KNO_3
38	H_2S	$Hg(NO_3)_2$	HgS	K_2SO_4	$NaNO_3$	$Mg(NO_3)_2$	NH_4Cl
39	$CaCl_2$	K_2SO_4	$CaSO_4$	$Fe(NO_3)_2$	NH_4Cl	KNO_3	K_3PO_4
40	Na_2SO_4	$Ca(NO_3)_2$	$CaSO_4$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	K_3PO_4	$NaNO_3$

РОЗДІЛ IV

УТВОРЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

ВИТЯГ ІЗ РОБОЧОЇ ПРОГРАМИ КУРСУ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Предмет колоїдної хімії. Класифікація дисперсних систем за дисперсністю. Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища. Класифікація дисперсних систем за енергією взаємодії між частинками дисперсної фази. Класифікація дисперсних систем за енергією взаємодії між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем. Класифікація дисперсних систем за фазовою відмінністю. Історичний огляд розвитку колоїдної хімії. Значення сучасної колоїдної хімії.

Отримання дисперсних систем методами конденсації. Методи фізичної конденсації. Методи хімічної конденсації. Методи диспергування. Фізико-хімічне диспергування, або пептизація: адсорбційна, хімічна та промивання розчинником.

Аерозолі: класифікація, отримання, руйнування. Суспензії та їх властивості. Пасти – концентровані суспензії. Емульсії: класифікація, отримання, стабілізація, руйнування, обернення фаз. Піни: отримання, руйнування.

Термодинаміка утворення нової ДФ методом конденсації. Кінетика утворення нової дисперсної фази методом конденсації.

Методи очищення колоїдних розчинів.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Ліофобні золі можна отримати і із неорганічних, і з органічних речовин, якщо ці речовини практично нерозчинні в Дс.

Є дві групи методів одержання дисперсних систем:

– фізична та хімічна конденсація йонів чи молекул в агрегати;
– диспергування речовини до частинок колоїдних розмірів ≈ 1−100 нм.

Фізична конденсація відбувається у процесі охолодження пари або зменшення розчинності речовин шляхом заміни розчинника.

Хімічна конденсація є результатом хімічних реакцій, що супроводжуються утворенням важкорозчинних у Дс сполук. Основними умовами утворення золів хімічною конденсацією є малі концентрації вихідних розчинів і надлишок одного з реагентів над іншим, що забезпечує формування ПЕШ на поверхні кристалічних частинок. ПЕШ поряд із пов'язаною з ним сольватною оболонкою забезпечує агрегативну стійкість золю. Знак заряду колоїдної частинки залежить від співвідношення реагентів у процесі отримання золю.

Із методів диспергування особливе значення має пептизація як фізико-хімічний метод утворення золів із "свіжих" (пухких) осадів. Пептизатори, розчинами яких обробляють осади, сприяють утворенню ПЕШ на поверхні частинок осаду, придаючи золю агрегативну стійкість. Розрізняють такі різновидності пептизації:

– адсорбційну, коли до осаду добавляють ПАР або готовий електроліт-пептизатор, неіндиферентні йони якого вибірково адсорбуються на поверхні частинок потенціаловизначального шару;
– дисолюційну, коли пептизатор утворюється в ході хімічної реакції між молекулами поверхневих шарів частинок осаду та добавленим реагентом;
– промиванням осаду, коли під час промивання осаду розчинником вилучається надлишок електроліту, тоді відновлюється ПЕШ і агрегативна стійкість золю.

Найпростіше відмінність між колоїдним та істинним розчинами можна встановити за їх оптичними властивостями. Золі здатні розсіювати світло, в результаті чого спостерігаються:

– конус Тинделла, відсутній під час проходження світлового променя через посудину з істинним розчином (найкраще спостерігати на прикладі розчину купрум (II) сульфату);
– опалесценція – відмінність забарвлення колоїдного розчину в прохідному та відбитому світлі.

Колоїдну природу отриманих золів підтверджують шляхом спостереження в сильному світловому промені, який проходить через заповнену розчином кювету з плоскопаралельними стінками.

Знак заряду колоїдних частинок можна визначити методом електрофорезу (див. роботу 2.1), а для забарвлених золів – методом капілярного аналізу. В основі останнього визначення лежить залежність розміщення адсорбованого золю від знака заряду поверхні адсорбенту, наприклад фільтрувального паперу. Змочуванням останнього водою під дією сил поверхневого натягу вода піднімається по капілярах паперу. В результаті стінки капілярів заряджаються негативно, а вода – позитивно. Якщо замість води взяти гідрозоль, то його заряджені колоїдні частинки зможуть пересуватися вгору по смужці мокрого паперу тільки в тому випадку, коли вони заряджені негативно (однойменно зі стінками капілярів). Позитивно заряджені частинки будуть притягуватися негативним зарядом стінок капілярів і осідати на них.

Розрізняють два основні типи емульсії: “олія” у воді (О/В) – емульсії І роду, емульсії води в олії – називають оберненими (В/О) – емульсії ІІ роду. Утворення стійких емульсій можливе лише за наявності стабілізаторів (емульгаторів), – це звичайні та високомолекулярні ПАР (солі й амінопохідні жирних кислот, окси- і сульфоспирти, четвертинні амонієві основи з числом атомів Карбону у вуглеводневому радикалі від 12 до 18), а також синтетичні й природні ВМС – полівініловий спирт, поліакриламід, поліоксиетилен, сапонін, білки, особливо казеїн і желатин, крохмаль тощо. Емульгатор адсорбується на межі поділу фаз, зменшуючи в результаті питому вільну поверхневу енергію. Утворення емульсій того чи іншого типу не залежить від співвідношення рідин, які взято для їх добування, і визначається тільки природою емульгатора. Згідно з правилом Банкрофта, в системі з двох рідин, що не змішуються, дисперсійним середовищем є рідина, в якій розчиняється емульгатор.

Якщо молекули стабілізатора здатні до дисоціації, то на межі поділу фаз утворюється ПЕШ, що додатково стабілізує емульсію О/В. Емульсії ІІ роду менш стійкі, для їх добування потрібно використовувати ПАР із великими вуглеводневими радикалами, які сприяють розчинності в олії і нерозчинності у воді. ПАР, які мають незначні числа (2÷6) гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ), краще розчинні в органічних середовищах і стабілізують емульсії В/О, тоді як за ГЛБ = 12÷18 ПАР краще розчиняються у воді і стабілізують емульсії О/В. Лужні солі жирних кислот середньої молярної маси завжди дають емульсію типу О/В, тоді як солі двовалентних металів, наприклад магнію, – емульсії В/О.

Емульсію I роду можна перетворити на емульсію II роду. Таке явище називається оберненням фаз емульсії. Наприклад, якщо емульсія I роду стабілізована натрієвою сіллю карбонової кислоти, то з додаванням до системи кальцій хлориду утвориться кальцієва сіль карбонової кислоти, не розчинна у воді, але розчинна в олії, яка і є стабілізатором емульсії II роду.

Особливим випадком є стабілізація емульсій високодисперсними порошками. Така стабілізація можлива у процесі обмеженого вибіркового змочування порошків (із крайовим кутом $0 < \theta < 180°$). В результаті порошки краще стабілізують ту фазу, яка гірше змочується. Так, гідрофільний вапняк стабілізує олійну фазу й утворює емульсію типу О/В. Отже, крайовий кут, що характеризує вибіркове змочування, є аналогом ГЛБ молекул ПАР.

Розрізняють емульсії: А) розбавлені φ(ДФ) < 1 % (найчастіше 0,1–0,2); Б) концентровані: 1 % < φ < 74 %; В) дуже концентровані φ> 74 %.

Для визначення типу емульсії на практиці застосовують один метод з такого переліку:

- метод розбавлення краплі: краплину емульсії вносять у пробірку з водою. Якщо краплина рівномірно розподіляється у воді, – це О/В. Краплина емульсії В/О диспергуватися у воді не буде;
- метод забарвлення неперервної фази (Дс): кілька кристаликів водорозчинного барвника, наприклад метилового оранжевого чи метиленового синього, забарвлюють емульсію О/В рівномірно по всьому об’єму. Емульсія В/О рівномірно забарвлюється по всьому об’єму жиророзчинним барвником;
- метод електропровідності: високі значення електропровідності свідчать про те, що Дс є полярною рідиною, а емульсія належить до типу О/В. Малі значення електропровідності свідчать про утворення оберненої емульсії типу В/О;
- метод розтікання краплі: якщо під час нанесення краплина емульсії на парафіновану поверхню розтікається, то Дс є олія, якщо ні – вода.

Під час вивчення цього розділу використовується невелике число розрахункових формул. Зокрема, обчислюються робота створення поверхні у процесі утворення зародків ДФ, залежність радіуса зародків ДФ від перенасичення, вільна енергія Ґіббса, співвідношення Ребіндера–Щукіна та оцінюється емульгуюча здатність емульгатора.

Витрата роботи на створення нової поверхні під час утворення зародка ДФ (у випадку ліофобних золів) визначається за формулою:

$$W = \Delta G = \frac{1}{3}\sigma s = \frac{4}{3}\pi r^2 \sigma \text{ (Дж)}, \quad (4.1)$$

де s – поверхня зародка ДФ, r – радіус зародка ДФ.

Залежність радіуса зародків ДФ від перенасичення визначається рівнянням Кельвіна (1.7):

$$\ln\frac{p}{p_s} = \ln\gamma = \frac{\sigma V_m}{RT}\cdot\frac{ds}{dV} = \frac{2\sigma V_m}{r\,RT},$$

де p і p_s – тиск насиченої пари над поверхнею, що має кривизну (тобто над поверхнею зародка), і над рівною поверхнею відповідно; V_m – мольний об'єм речовини в конденсованому стані; R – універсальна газова стала; T – температура; r – радіус зародка ДФ.

Процес утворення ліофільних дисперсних систем, аналогічний процесу розчинення і може бути представлений термодинамічним співвідношенням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.2)$$

Самовільному утворенню ліофільної дисперсної системи відповідає умова:

$$\Delta G < 0 \text{ або } \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (4.3)$$

Співвідношення Ребіндера–Щукіна визначає значення поверхневого натягу, за якого забезпечується термодинамічна стійкість ліофільних дисперсних систем (такі системи можуть бути тільки ультрамікрогетерогенні, а поверхневий натяг на межі частинка–середовище повинен бути дуже малим):

$$\sigma_{\text{макс}} \le \gamma\, k_{\text{B}}\, T / a^2, \quad (4.4)$$

де γ – безрозмірний коефіцієнт; k_{B} – стала Больцмана; a – середній розмір частинок.

Емульгуючу здатність емульгатора оцінюють:

А) за граничним об'ємом $V_{\text{гр}}$ емульгованої дисперсної фази, тобто об'ємом ДФ, що припадає на 1 мл розчину емульгатора

$$V_{\text{гр}} = V_{\text{ДФ}} / V_{\text{ем}}, \quad (4.5)$$

де $V_{\text{ДФ}}$ – об'єм ДФ, мл; $V_{\text{ем}}$ – об'єм емульгатора, мл;

Б) за об'ємною концентрацією ДФ $\varphi_{\text{ДФ}}$

$$\varphi_{\text{ДФ}} = \frac{V_{\text{гр}}}{V_{\text{гр}} + 1}\cdot 100\ \%; \quad (4.6)$$

В) за кратністю емульсії *n*:

$$n = V_{ДФ} / V_{Дс}, \quad (4.7)$$

де $V_{Дс}$ – об'єм Дс, яким у цьому випадку є розчин емульгатора. Якщо Дс складається з розчину емульгатора та іншої рідини, то в розрахунках їх об'єми додаються.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

4. ОДЕРЖАННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Завдання: приготувати 4–5 золів різними методами; визначити знак заряду колоїдних частинок; підтвердити колоїдну природу отриманих розчинів; записати формули міцел; отримати піни і вивчити вплив ПАР та електролітів на їхню стійкість; отримати емульсії та визначити їх тип.

Обладнання та реактиви: прилад для спостереження конуса Тинделла; фільтрувальний папір; штатив із пробірками; штатив із крапельницями для реактивів; колби об'ємом 100 мл; стакани хімічні об'ємом 100 мл; бюретки; набір піпеток; лійки; скляні палички; електрична плитка. Розчини реактивів (мас. %): $AgNO_3$ (1,7 %), танін (1 %), K_2CO_3 (1 %); $KMnO_4$ (1,5 %); концентрований розчин амоніаку; $Na_2S_2O_3$ (2 %); $FeCl_3$ (насичений розчин); $FeCl_3$ (1/5 від насиченого розчину); $K_4[Fe(CN)_6]$ (4 %); каніфоль в етанолі або ацетоні (2 %); сірка в етанолі або ацетоні; холестерин в етиловому спирті (насичений); парафін в етиловому спирті (насичений); $(NH_4)_2CO_3$ (10 %); $AlCl_3$ (20 %); $CrCl_3$ (15 %); CH_3COONa (2 %); Na_2HPO_4 (10 %); $(NH_4)_2MoO_4$ (2 %); $Pb(NO_3)$ (2 %); $H_2C_2O_4$ (2 %); $Cu(NO_3)_2$ (10 %); HCl (0,1 та 0,05 М); KI (1,7 %)

4.1. ОТРИМАННЯ ЗОЛІВ

Виконання роботи

Отримують 4–5 золів різними методами, за вказівкою викладача.

4.1.1. Метод хімічної конденсації: реакції відновлення

1. Золь металічного срібла. Сіль аргентуму (I) відновлюють таніном у лужному середовищі до металу:

$$2\ AgNO_3 + K_2CO_3 = Ag_2O + 2\ KNO_3 + CO_2$$

$$3\ Ag_2O + C_{76}H_{52}O_{46} = 6\ Ag\downarrow + C_{76}H_{52}O_{49}$$

танін флобафен

До 20 мл води додають 0,4 мл розчину $AgNO_3$ (1,7 %), ретельно перемішують, додають, енергійно збовтуючи, 4–5 крапель розчину таніну (0,1 або 1 %), потім 1–2 краплі розчину K_2CO_3 (1 %). Утворюється золь срібла червоно-коричневого кольору. Якщо кількість таніну менша, забарвлення золю оранжево-жовте.

2. Золь манган (IV) оксиду. Сіль мангану (VII) відновлюють амоніаком:

$$2\ KMnO_4 + 2\ NH_4OH = 2\ MnO_2\downarrow + 2\ KOH + N_2 + 4\ H_2O.$$

До 5 мл розчину $KMnO_4$ (1,5 %) додають воду до 100 мл і нагрівають до кипіння. Протягом приблизно 15 хв додають 5 мл концентрованого розчину амоніаку у витяжній шафі порціями по 0,5 мл. Після додавання кожної порції амоніаку суміш перемішують і знову доводять до кипіння. Утворюється золь червоно-коричневого кольору.

3. Золь манган (IV) оксиду. Сіль мангану (VII) відновлюють натрій тіосульфатом:

$$2\ KMnO_4 + 6\ Na_2S_2O_3 + 4\ H_2O = 2\ MnO_2\downarrow + 3\ Na_2S_4O_6 + 2\ KOH + 6\ NaOH.$$

5 мл розчину $KMnO_4$ (1,5 %) розбавляють водою до 50 мл. У розбавлений розчин додають краплинами, збовтуючи, 1,5–2 мл розчину $Na_2S_2O_3$ (1 %). Утворюється золь темно-червоного кольору.

4.1.2. Метод хімічної конденсації: реакції обміну

4. Золь ферум (III) гексаціаноферату (II) (берлінської лазурі):

$$4\ FeCl_3 + 3\ K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12\ KCl.$$

До 100 мл води додають 0,1 мл (3–4 краплі) насиченого на холоді розчину $FeCl_3$, потім, збовтуючи, – 1 краплю розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ (20 %). Утворюється золь синьо-зеленого кольору.

5. Золь ферум (III) гексаціаноферату (II) (берлінської лазурі):

$$4\ FeCl_3 + 3\ K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12\ KCl.$$

0,5 мл розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ (20 %) розбавляють водою до 100 мл; а потім додають, збовтуючи, одну краплину насиченого розчину $FeCl_3$. Утворюється золь синього кольору. Від двох краплин розчину $FeCl_3$ золь синіє сильніше.

6. Золь аргентум (I) йодиду. 10 краплин розчину $AgNO_3$ (1,7 %) розбавляють водою до 100 мл, а потім додають краплинами, збовтуючи, 1 мл розчину KI (1,7 %). Утворюється золь блакитного кольору.

7. Золь аргентум (I) йодиду. Якщо змінюють порядок змішування розчинів (див. золь №6), утворюється золь із частинками другого знака заряду. 10 мл розчину KI (1,7 %) розбавляють водою до 100 мл і додають, збовтуючи розчин, 10 краплин розчину $AgNO_3$ (1,7 %). Утворюється золь блакитного кольору.

4.1.3. Метод хімічної конденсації: реакції гідролізу

8. Золь ферум (III) гідроксиду:

$$FeCl_3 + 3\ H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3\ HCl$$

До 100 мл киплячої води доливають 3–4 краплі насиченого розчину $FeCl_3$. В результаті енергійно протікає гідроліз ферум (III) хлориду й утворюються агрегати ферум (III) гідроксиду, що конденсується в колоїдні частинки. Утворюється золь вишнево-червоного кольору. Під час кип'ятіння цього розчину разом із водяною парою із системи видаляється хлороводень (під витяжною шафою!), що сприяє проходженню процесу. Стабілізатором золю прийнято вважати ферум (III) оксохлорид, що є продуктом неповного гідролізу ферум (III) хлориду:

$$FeCl_3 + H_2O = FeOCl + 2\ HCl; \qquad FeOCl \Leftrightarrow FeO^+ + Cl^-.$$

Формула міцели одержаного золю:

$$\{m[Fe(OH)_3]nFeO^+(n-x)Cl^-\}^{x+}xCl^-.$$

4.1.4. Метод фізичної конденсації: заміна розчинника

9. Золь сірки. До 50 мл води доливають, збовтуючи, краплинами 4–5 мл насиченого (без нагрівання) розчину сірки в етанолі (з крапельниці). Утворюється блакитний золь сірки у воді з негативно зарядженими колоїдними частинками.

10. Золь сірки. До 50 мл води доливають, збовтуючи, краплинами 1 мл насиченого (без нагрівання) розчину сірки в ацетоні (з крапельниці). Утворюється блакитно-білий золь сірки у воді з негативно зарядженими колоїдними частинками.

11. Золь каніфолі. До 50 мл води доливають, збовтуючи, 10–15 краплин 10%-го розчину каніфолі в етанолі (з крапельниці). Утворюється золь каніфолі у воді з негативно зарядженими колоїдними частинками.

12. Золь парафіну. До 50 мл води додають (з крапельниці), збовтуючи, краплинами 1 мл насиченого (без нагрівання) розчину пара-

фіну в етанолі до утворення біло-блакитного золю. Від грубодисперсних частинок звільняються шляхом пропускання золю через фільтр, змочений водою. Утворюється золь парафіну у воді з негативно зарядженими колоїдними частинками.

13. Золь холестерину. До 50 мл води додають (з крапельниці), збовтуючи, краплинами 1 мл насиченого (без нагрівання) розчину холестерину в етанолі. Утворюється золь холестерину у воді з негативно зарядженими колоїдними частинками.

4.1.5. Метод фізико-хімічного диспергування: адсорбційна пептизація

14. Золь ферум (III) гідроксиду:

У конічну колбу (250 мл) наливають 20 мл води і потім добавляють 1 мл насиченого (без нагрівання) розчину $FeCl_3$. Ферум (III) гідроксид осаджують уведенням невеликого надлишку концентрованого розчину амоніаку (*працюють під витяжною шафою*) до утворення пухкого осаду. Потім багаторазовою декантацією осад ретельно відмивають від надлишку амоніаку (до повного зникнення запаху амоніаку). Пептизацію проводять розчином $FeCl_3$ (2 мл насиченого розчину розводять водою до 100 мл). Якщо пептизація не відбувається чи проходить частково, то утворену суміш (осад + розчин пептизатора) нагрівають на водяній бані, періодично збовтуючи, до зникнення осаду. Утворюється вишнево-червоний золь ферум (III) гідроксиду.

15. Золь ферум (III) гідроксиду:

$$FeCl_3 + 3\ (NH_4)_2CO_3 + 3\ H_2O = Fe(OH)_{3\downarrow} + 3\ NH_4HCO_3 + 3\ NH_4Cl.$$

До 10 мл води додають 15 крапель насиченого (без нагрівання) розчину ферум (III) хлориду, вводять краплинами, енергійно перемішуючи, розчин $(NH_4)_2CO_3$ (10 %) доти, доки випадаючий в осад ферум (III) гідроксиду не перестане розчинятися під час збовтування. Для пептизації добавляють декілька краплин насиченого розчину $FeCl_3$ і сильно струшують колбу з розчином до повного розчинення осаду.

16. Золь ферум (III) гідроксиду:

Якщо порядок змішування розчинів змінюють (див. золь № 15), то утвориться золь, що має протилежний заряд. Отримують цей золь шляхом уведення до 10 мл розчину амоній карбонату (10 %) розчину $FeCl_3$ із концентрацією 1/5 від насиченого краплинами, енергійно збовтуючи. Пептизація осаду проходить за рахунок адсорбції йонів OH^-, які утворюються у процесі гідролізу амоній карбонату.

17. Золь алюміній гідроксиду:

$$2\ AlCl_3 + 3\ (NH_4)_2CO_3 + 3\ H_2O = 2\ Al(OH)_3\downarrow + 6\ NH_4Cl + 3\ CO_2\uparrow.$$

До 20 мл води добавляють 15 крапель розчину $AlCl_3$ (20 %), уводять по краплях, енергійно збовтуючи, розчин карбонату амонію (10 %) доти, поки випадаючий осад алюміній гідроксиду стане важко розчинятися. Пептизатором слугує надлишок $AlCl_3$, що не вступив у реакцію.

18. Золь алюміній гідроксиду. Змішуючи розчинів у зворотному порядку (див. золь 17), отримують золь із протилежним зарядом. Розбавляють у 4 рази 5 мл розчину амоній карбонату (10 %), доливають до отриманого розчину, збовтуючи, 2–3 краплини розчину $AlCl_3$ (20 %). Осад $Al(OH)_3$ пептизується NH_4OH, що утворюється в ході реакції.

19. Золь хром (III) гідроксиду:

$$2\ CrCl_3 + 3\ (NH_4)_2CO_3 + 3\ H_2O = 2\ Cr(OH)_3\downarrow + 6\ NH_4Cl + 3\ CO_2\uparrow.$$

До 20 мл води доливають 10–15 крапель розчину $CrCl_3$ (15 %). До розведеного розчину додають, струшуючи, по краплинах розчин амоній карбонату (10 %) доти, поки випадаючий осад почне важко розчинятися. Утворюється золь мутно-зеленуватого кольору. Пептизатором є надлишок $CrCl_3$.

20. Золь ферум (III) фосфату:

$$FeCl_3 + Na_2HPO_4 + CH_3COONa = FePO_4\downarrow + 3\ NaCl + CH_3COOH.$$

До 10 мл води добавляють 20 краплин насиченого розчину $FeCl_3$ та 10 краплин розчину CH_3COONa (2 %). До цього розчину добавляють краплинами, збовтуючи, розчин Na_2HPO_4 (10 %) до появи нерозчинних пластівців ферум (III) фосфату. Утворюється золь зеленувато-білого кольору. Осад пептизується під дією непрореагованого $FeCl_3$.

21. Золь алюміній фосфату:

$$AlCl_3 + Na_2HPO_4 + CH_3COONa \rightarrow AlPO_4\downarrow + 3\ NaCl + CH_3COOH.$$

До 10 мл води добавляють 20 краплин розчину $AlCl_3$ (20 %) та 10 краплин розчину CH_3COONa (2 %). До отриманого розчину добавляють краплинами, збовтуючи, розчин Na_2HPO_4 (10 %) доти, поки утворювані пластівці $AlPO_4$ перестануть розчинятися. Пептизатором слугує надлишок алюміній хлориду.

22. Золь ферум (III) молібдату:

$$2\ FeCl_3 + 3\ (NH_4)_2MoO_4 \rightarrow Fe_2(MoO_4)_3\downarrow + 6\ NH_4Cl.$$

До 20 мл води доливають 20 крапель розчину $(NH_4)_2MoO_4$ і 1−2 краплини насиченого розчину $FeCl_3$. Утворений осад ферум (III)

молібдату пептизується під час збовтування з надлишком $(NH_4)_2MoO_4$, який є в розчині.

23. Золь плюмбум молібдату:

$$Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2MoO_4 \rightarrow PbMoO_4\downarrow + 2\ NH_4NO_3.$$

До 20 мл води добавляють 20 крапель розчину $Pb(NO_3)_2$ (2 %), потім додають краплинами розчин $(NH_4)_2MoO_4$ (2 %) доти, поки осад не перестане розчинятися. Осад плюмбум молібдату пептизується під час збовтування з надлишком наявного в рочині плюмбум нітрату.

24. Золь берлінської лазурі (рівняння реакції – див. золь 4).

1,5 мл розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ (20 %) розбавляють водою до 100 мл і до цього розчину добавляють 0,5 мл насиченого розчину $FeCl_3$. Утворений осад берлінської лазурі переносять на фільтр, промивають водою і заливають розчином щавлевої кислоти (0,05 моль/л). Осад пептизується щавлевою кислотою за рахунок адсорбції оксалат-йонів і через фільтр проходить синій золь берлінської лазурі.

4.1.6. Метод фізико-хімічного диспергування: пептизація шляхом промивання осаду

25. Золь купрум (II) гексаціаноферату (II). У фарфоровій чашці отримують осад $Cu_2[Fe(CN)_6]$, змішуючи 1 мл розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ (20 %), із 5 мл розчину $Cu(NO_3)_2$ (10 %). Осад переносять на паперовий фільтр і промивають водою. Перші порції фільтрату безбарвні, потім з'являється зеленувато-бурий золь. ПЕШ формується із наявного надлишку $Cu(NO_3)_2$.

26. Золь берлінської лазурі. Отримують осад (пасту) берлінської лазурі, доливаючи до п'яти крапель насиченого розчину $FeCl_3$ одну краплину 20%-го розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Пасту злегка розмішують паличкою і розбавляють великою кількістю води. Одержується синій золь берлінської лазурі. У результаті частина осаду залишається нерозчинною.

4.1.7. Метод фізико-хімічного диспергування: дисолюційна пептизація

27. Золь ферум (III) гідроксиду. Отримують осад ферум (III) гідроксиду дією водного розчину амоніаку на сіль феруму (III). Для цього 2 мл насиченого розчину $FeCl_3$ розбавляють водою до 40 мл, потім додають в отриманий розчин краплинами, збовтуючи, концентрований розчин амоніаку до повного осадження йонів Fe^{3+}. Осад декантують кілька разів водою до повного видалення запаху амоніа-

ку. Потім осад розділяють на дві приблизно рівні частини, які переносять в окремі колби:

А) в одну з колб з осадом добавляють 100 мл розчину HCl з концентрацією 0,05 моль/л і збовтують; осад повністю розчиняється з утворенням ферум (III) хлориду (розчин жовтого кольору);

Б) у другу пробірку з осадом $Fe(OH)_3$ вносять 100 мл розчину HCl концентрації 0,02 моль/л (20 мл розчину HCl концентрації 0,1 моль/л розводять водою до 100 мл). Під час збовтування утворюється золь вишнево-червоного кольору. В цьому випадку через нестачу HCl для повного розчинення осаду кислота реагує тільки з частинками, які знаходяться на поверхні зерен осаду $Fe(OH)_3$. Продукти реакції ($FeCl_3$ або FeOCl) дисоціюють й утворюють ПЕШ.

Порівнюють розчини в обох пробірках і підтверджують в одному з них утворення колоїдного розчину за наявністю конуса Тинделла.

4.1.8. Визначення заряду колоїдних частинок капілярним методом

Для проведення капілярного аналізу наливають 5–10 мл забарвлених золів (ферум (III) гідроксиду та інші) в маленькі стакани й опускають у них смужки фільтрувального паперу (10×100 мм). Верхні кінці смужок прикріпляють кнопками до дерев'яної планки, закріпленої в лапці штативу, або, загинаючи на віддалі 1 см від верхнього кінця, підвішують на витягнуту дротину. Важливо не допустити доторкання смужок зі стінками стаканів. Через 5 хв визначають висоту підняття води і забарвлених частинок золю.

Обробка експериментальних результатів

У звіті для всіх отриманих золів указують спосіб отримання і хімізм процесу, записують формулу міцели, відмічають колір золю, доводять його колоїдну природу і визначають заряд частинок (для забарвлених золів).

4.2. ОДЕРЖАННЯ ПІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇЇ КРАТНОСТІ

Обладнання та реактиви: піногон; повітряний генератор чи гумова груша з пульверизатором; чашка Петрі; піпетка; мірний циліндр (1000 мл); ПАР: 2%-й розчин натрій олеату чи ін. ПАР (напр., натрій додецилсульфат $C_{12}H_{25}OSO_3Na$); 1%-й розчин желатини; октиловий або ноніловий спирт; електроліти – концентрована соляна кислота, луги.

Як і всі ДС, піни отримують методами диспергування та конденсації. Методом диспергування піни отримують шляхом перемішування чи барботування газів у рідину. Конденсаційний метод ґрунтується на зміні фізичного стану розчину (підвищенням температури розчину чи зменшенням зовнішнього тиску), що призводить до перенасичення його газом. У концентрованих пінах газоподібна фаза є основною (до 99 %) частиною системи.

Агрегативна стійкість пін характеризується швидкістю укрупнення частинок ДФ за рахунок коалесценції чи ізотермічної перегонки. Стабілізація пін досягається за допомогою ПАР-піноутворювачів, молекули яких, адсорбуючись на поверхні поділу фаз, зменшують поверхневий натяг і роботу утворення нових поверхонь. Особливо міцні піни утворюються за допомогою піноутворювачів, які структуруються в адсорбційних шарах. До таких піноутворювачів належать мила, сапонін, ВМС з полярними групами (білки, полівініловий спирт, карбоксиметилцелюлоза тощо). Із рідин, які здатні тверднути, отримують тверді піни (пемза, пенополістирол). Широко застосовують піни для флотаційного збагачення руд. Подрібнена руда суспендується в розчині піноутворювача під час інтенсивного перемішування, гідрофобні частинки оксидів чи сульфідів металів прилипають до бульбашок піни і спливають, а гідрофільні частинки глини осаджуються і видаляються у вигляді шламу.

Інколи потрібно уникати піноутворення, – для цього проводять гасіння пін із використанням ПАР, які більш поверхнево активні, ніж ті, що наявні в початковій системі піноутворення. Такі ПАР витискують із поверхні структуровані речовини і зменшують стійкість пін, полегшують їх руйнування. Руйнування піни проходить за трьома механізмами: а) витікання рідини з піни (синерезис); б) укрупнення великих комірок плівок без зміни об’єму піни; в) розрив плівок, що призводить до руйнування піни. Перевага того чи іншого механізму залежить від багатьох факторів.

Властивості пін характеризують такими параметрами: 1) кратність – відношення об’єму піни до об’єму розчину, який пішов на її утворення; 2) стабільність – час існування елементу піни (бульбашки, плівки) чи певного об’єму піни; 3) дисперсність – розподіл бульбашок за розмірами чи середнім розміром бульбашок.

Виконання роботи

1. Для отримання піни застосовують піногон (рис. 4.1), який являє собою довгу скляну посудину, в основу якого впаяний скляний

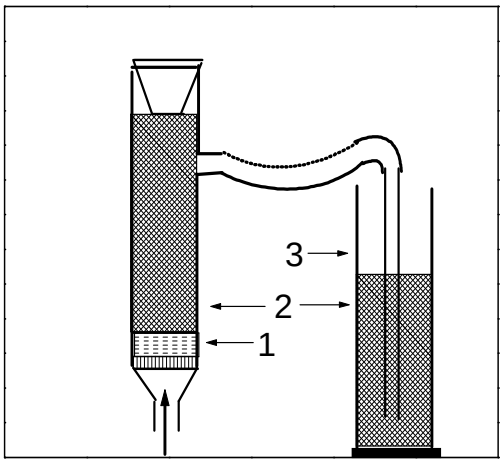


Рис. 4.1. *Прилад для визначення кратності піни: 1 – розчин ПАР; 2 – піна; 3 – мірний циліндр*

фільтр (крупнопористий). Загальна довжина піногона 60–70 см, діаметр 6–7 см. Скляну трубку опускають у мірний циліндр (1000 мл). Можлива інша конструкція піногона, проте принцип отримання піни аналогічний. У піногон наливають 50–100 мл 2%-го розчину натрій олеату (або іншої ПАР). Верхній отвір закривають щільно пробкою, із незначною швидкістю починають пропускати повітря.

2. Подачу повітря припиняють, коли об'єм піни в мірному цилиндрі стане рівний 1000 мл. Якщо піна продовжує виходити, її збирають в інший посуд Таким чином збирають піну в два циліндри.

До утвореної піни в одному циліндрі додають 1–2 краплини концентрованої соляної кислоти (або інші речовини на розгляд викладача) – проходить гасіння піни – (якщо використовують для утворення піни 1%-й розчин желатини, то гасіння піни проводять 1–2 краплинами октилового чи нонілового спирту); в іншому – вимірюють час самовільного руйнування піни. Порівнюють отримані результати.

3. Визначають об'єм рідини, який утворився під час руйнування піни.

4. Проводять дослід для визначення стійкості елементарної піни. Для цього в чашку Петрі наливають майже до країв розчин ПАР (натрій олеат). Потім під поверхнею випускають піпеткою бульбашку повітря. В момент появи бульбашки на поверхні вмикають секундомір – час існування бульбашки характеризує стійкість елементарної піни. Аналогічний дослід проводять з чистою водою, різними концентраціями ПАР.

Обробка експериментальних результатів

1. У звіті наводять результати спостережень за утворенням пін і висновки про вплив різних речовин на стійкість пін, зазначають час існування піни в умовах експерименту.

2. Розраховують кратність отриманої піни.

4.3. ОДЕРЖАННЯ ЕМУЛЬСІЙ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ ТИПУ

Обладнання та реактиви: мірний циліндр (500 мл), спіральна мішалка для одержання емульсії, скляні палички (2 шт.), предметне скельце (2–3 шт.), металічна платівка, вкрита шаром парафіну (2–3 шт.), фільтрувальний папір; бюретки для води й органічної рідини (25–50 мл); пробірки з пробками (10 шт.); розчини ПАР, наприклад 0,1 М натрій олеат чи додецилсульфат (можливі варіанти зі звичайним милом); рідкі вуглеводні (гас, гептан, октан, толуол, бензен та ін.); 0,5 М $MgSO_4$ чи $CaCl_2$ (можлива інша концентрація), порошки-стабілізатори емульсій (вугілля, вапняк, каолін та ін.); барвники (судан III, метиленовий синій або метиленовий оранжевий).

Виконання роботи

1. Отримують емульсії (можливі варіанти):

1.1. У два циліндри (чи пробірки) з притертими пробками наливають по 5 мл дистильованої води і 1 мл гасу (гептану, бензену, толуену), забарвленого барвником судан III в червоний колір. В один з них добавляють також 0,5–1 мл 2%-го розчину ПАР (натрій олеат). Енергійно струшують 20–30 разів обидва циліндри і дають відстоятися 2–3 хв, потім знову так само струшують, після чого ставлять циліндри на стіл. Суміш гасу з водою відразу розшаровується, а інша – стійка. Половину отриманої стабілізованої емульсії відливають у третій циліндр, доливають кілька краплин концентрованої HCl і знову збовтують вміст циліндра. Проходить розшарування, оскільки утворюється олеїнова кислота, яка нездатна стабілізувати емульсії.

1.2. У циліндр (чи пробірку) з притертою пробкою наливають по 4–5 мл гасу (гептану, бензену, толуену), забарвленого барвником судан III у червоний колір і 4–5 мл 2%-го розчину ПАР (натрій олеат). Енергійно збовтують 20–30 разів і дають відстоятись 2–3 хв, потім знову так само збовтують, після чого ставлять циліндр на стіл. Утворюється емульсія прямого типу О/В. Половину емульсії відливають у другий циліндр і до однієї частини емульсії додають 1 мл 30 %-го розчину магній сульфату (можна використати водорозчинну сіль кальцію чи барію). Повторно збовтують циліндр, доки не утвориться обернена емульсія В/О. Визначають тип емульсії.

1.3. У два циліндри (чи пробірки) з притертими пробками наливають: у № 1 10 мл гасу (гептану, бензену, толуену), 5 мл дистильованої води і засипають 1–1,5 г високодисперсного порошку вугілля. Енергійно збовтують 20–30 разів, утворюється емульсія води в гасі,

стабілізована вугіллям, тому що вугілля вибірково змочується гасом; у № 2 4–5 мл гасу (гептану, бензену, толуолу), 4–5 мл дистильованої води і засипають 1–1,5 г високодисперсного порошку гіпсу. Енергійно збовтують 20–30 разів, утворюється емульсія гасу у воді, тому що гіпс вибірково змочується водою. Вмісту двох циліндрів дають відстоятися 2–3 хв, потім знову так само збовтують, після чого ставлять циліндри на стіл. Встановлюють тип емульсії в кожному випадку.

1.4. У циліндр (100 мл) наливають 0,3–1 мл водного розчину стабілізатора, наприклад лужного мила. Отримують емульсію за методом Кремнєва: на дно циліндра опускають плоску спіраль-мішалку, виготовлену з дротини для перемішування ДС. Довжина дротини повинна бути на 6–10 см більшою за висоту циліндра; центр дротини повинен бути в центрі циліндра. Спочатку мильний розчин спінюють протягом 3–5 хв за допомогою спіралі до утворення стійкої піни. Потім із бюретки повільно краплинами доливають гас, одночасно перемішуючи за допомогою спіралі-мішалки коловими рухами по дну циліндра до утворення однорідної емульсії. У міру збільшення об'єму емульсії переходять від кругових рухів мішалки до зворотно-поступальних уздовж осі циліндра. Потрібно стежити, щоб спіраль не виходила за межі емульсії і не розмазувала її по стінках циліндра. Гас додають доти, поки не більше 0,5–1 мл перестануть емульгуватися і пройде розшарування надлишку гасу. Тоді емульгування припиняють і за позначками бюретки вимірюють об'єм емульгованої рідини у взятому об'ємі розчині стабілізатора. Потім розраховують граничний об'єм рідини, емульгованої 1 мл розчину стабілізатора, й об'ємну концентрацію емульсії. Установлють одним із методів тип отриманої емульсії.

2. Визначають тип емульсії:

А) Краплину емульсії і краплину води з розмірами приблизно 8−10 мм ставлять на предметне скло на віддалі 4–5 см одна від одної й скло нахиляють так, щоб краплини доторкнулися (або можна зіткнути їх скляною паличкою); якщо краплини зіллються, то емульсія пряма (О/В), якщо не зливаються – обернена – вода в олії (В/О);

Б) На фільтрувальний папір наносять краплину емульсії. Якщо Дс–вода, то краплина відразу втягується папером, на якому залишається жирна пляма. Краплина емульсії В/О не втягується;

В) Емульсію розливають у дві пробірки. В одну добавляють кілька краплин барвника метиленового синього, розчинного у воді, у другу – кілька кристаликів судану III, фуксину, розчинного в олії.

Емульсія О/В забарвлюється в синій колір (метиленовий синій у ній розчиняється);

Г) Під час нанесення краплини емульсії на парафінову поверхню краплина розтікається, якщо Дс–олія, і не розтікається, якщо Дс–вода.

Обробка експериментальних результатів

1. У звіті зазначають метод визначення і тип отриманої емульсії.

2. Розраховують граничний об'єм $V_{гр}$ емульгованої дисперсної фази, що припадає на 1 мл розчину емульгатора за формулою (4.5); об'ємну концентрацію ДФ $\varphi_{ДФ}$ (4.6); кратність емульсії n (4.7).

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

4.1. За якими ознаками класифікують об'єкти колоїдної хімії?

4.2. Що таке ефект Ребіндера? Яке його значення в техніці?

4.3. Наведіть приклади утворення ДС в природних умовах.

4.4. Як визначити тип емульсії?

4.5. Напишіть формулу міцели ліофобного золю згідно з тестовими завданнями 4Т66–4Т88.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Предмет колоїдної хімії. Класифікація дисперсних систем

4Т1. Для об'єктів колоїдної хімії характерні дві загальні ознаки. Зазначте одну з них:

А) гетерогенність; Б) гомогенність; В) розчинність; Г) газуватість.

4Т2. Для об'єктів колоїдної хімії характерні дві загальні ознаки. Зазначте одну з них:

А) розчинність; Б) гомогенність; В) дисперсність; Г) твердий стан.

Для завдань 4Т3–4Т6 використайте такі відповіді:

А) $s_{пит} = \frac{3}{r}$; Б) $s_{пит} = \frac{6}{a}$; В) $s_{пит} = \frac{6}{a\,\rho}$; Г) $s_{пит} = \frac{3}{r\,\rho}$,

де r – радіус частинки ДФ; a – ребро куба частинки ДФ; ρ – густина ДФ.

4Т3. Питома поверхня для сферичних частинок ДФ як відношення площі поверхні частинок ДФ до об'єму ($м^2/м^3$ або $м^{-1}$):

4Т4. Питома поверхня для сферичних частинок ДФ як відношення площі поверхні частинок ДФ до маси ($м^2/кг$):

4Т5. Питома поверхня для кубічних частинок ДФ як відношення площі поверхні частинок ДФ до об'єму ($м^2/м^3$ або $м^{-1}$):

4Т6. Питома поверхня для кубічних частинок ДФ як відношення площі поверхні частинок ДФ до маси ($м^2/кг$):

4Т7. Дисперсність – це величина, що дорівнює:

А) об'єму частинки ДФ; Б) оберненому розміру частинки ДФ;

В) розміру частинки ДФ; Г) питомій поверхні ДФ.

Для завдань 4Т8–4Т10 використайте такі відповіді:

А) зростає; Б) не змінюється; В) зменшується; Г) усі відповіді правильні.

4Т8. Якщо зменшується питома поверхня ДФ, дисперсність:

4Т9. Якщо зменшується розміри частинок ДФ, дисперсність:

4Т10. Якщо зменшується розміри частинок дисперсної фази, питома поверхня:

4Т11. Визначальна ознака класифікації ДС за ступенем дисперсності:

А) агрегатний стан ДФ; Б) агрегатний стан дисперсійного середовища; В) розмір частинок ДФ; Г) концентрація ДФ у дисперсній системі.

4Т12. Визначальна ознака класифікації дисперсних систем за агрегатним станом:

А) агрегатний стан ДФ та дисперсійного середовища; Б) стійкість ДС; В) розмір частинок ДФ; Г) концентрація ДФ у дисперсній системі.

4Т13. Визначальна ознака вільнодисперсних систем:

А) тверде дисперсійне середовище з нерухомими частинками, ДФ нерухома; Б) ДФ рухома; В) ДФ рідка; Г) ДФ тверда.

4Т14. Визначальна ознака зв'язанодисперсних систем:

А) ДФ нерухома; Б) ДФ рухома; В) ДФ рідка; Г) ДФ тверда.

4Т15. Інша назва (синонім) ультрамікрогетерогенних систем:

А) грубодисперсні системи; Б) мікрогетерогенні системи;

В) істинно колоїдні чи звичайні колоїдні системи; Г) істинні розчини.

Для завдань 4Т16–4Т18 використайте такі відповіді:

А) газуватим; Б) рідким; В) твердим; Г) усі відповіді правильні.

4Т16. Тверді золі – це дисперсні системи з дисперсійним середовищем:

4Т17. Аерозолі – це дисперсні системи з дисперсійним середовищем:

4Т18. Ліозолі – це дисперсні системи з дисперсійним середовищем:

4Т19. Гідрозолі – це дисперсні системи, в яких вода входить до складу:

А) дисперсійної фази; В) дисперсійної фази і дисперсійного середовища; Б) дисперсійного середовища; Г) усі відповіді правильні.

4Т20. Органозолі – це дисперсні системи, в яких органічна речовина входить до складу:

А) дисперсійної фази; Б) дисперсійної фази і дисперсійного середовища; В) дисперсійного середовища; Г) усі відповіді правильні.

Для завдань 4Т21–4Т22 використайте такі відповіді:

А) гомогенність; Б) слабка енергія взаємодії частинок ДФ з дисперсійним середовищем; В) значна енергія взаємодії частинок ДФ із дисперсійним середовищем; Г) рідке дисперсійне середовище

4Т21. Визначальна ознака ліофільних дисперсних систем:

4Т22. Визначальна ознака ліофобних дисперсних систем:

4Т23. Величина дисперсності золів лежить у межах:

А) 10^7–10^9 м$^{-1}$; Б) 1–100 нм; В) 10^{-7}–10^{-9} м; Г) 10^5–10^7 м$^{-1}$.

4Т24. Розмір частинок золів лежить у межах:

А) 10^7–10^9 м$^{-1}$; Б) більше 200 нм; В) 10^{-7}–10^{-9} м; Г) 10^5–10^7 м$^{-1}$.

4Т25. Укажіть приклад зв’язанодисперсної системи:

А) аерозолі; Б) емульсії; В) драглі; Г) мильна піна.

4Т26. Визначте відповідність:

Умовне позначення ДС:	**Назва ДС чи конкретні приклади:**
1. Р/Г	а) пористі тіла (адсорбенти); б) аерозолі (туман);
2. Г/Т	в) суспензії і золі;
3. Т/Р	г) емульсії.
Відповідь: А) 1б, 2а, 3в; Б) 1б, 2а, 2г, 3в; В) 1б, 2г, 3а; Г) 1б, 2в, 3г.	

4Т27. Приклад ДС: суспензії і золі, а їх умовне позначення:

А) Т/Т; Б) Р/Р; В) Т/Р; Г) Г/Р.

4Т28. Приклад ДС: колоїдні розчини (золі), а її умовне позначення:

А) Т/Т; Б) Р/Р; В) Т/Р; Г) Г/Р.

4Т29. Приклад ДС: аерозолі (тумани), а її умовне позначення:

А) Т/Т; Б) Р/Г; В) Т/Р; Г) Г/Р.

4Т30. Приклад ДС: аерозолі (дими), а її умовне позначення:

А) Т/Т; Б) Р/Р; В) Т/Г; Г) Г/Р.

4Т31. Приклад ДС: газові емульсії і піни, а її умовне позначення:

А) Т/Т; Б) Р/Р; В) Т/Р; Г) Г/Р.

4Т32. Приклад ДС: капілярні системи (ґрунти), а її умовне позначення:

А) Р/Т; Б) Р/Р; В) Т/Р; Г) Г/Р.

4Т33. Приклад ДС: пористі тіла, а її умовне позначення:

А) Г/Т; Б) Р/Р; В) Т/Р; Г) Г/Р.

4Т34. Приклад ДС: емульсії (молоко), а її умовне позначення:

А) Т/Т; Б) Р/Р; В) Т/Р; Г) Г/Г.

Історичний огляд розвитку колоїдної хімії

4Т35. Лауреат Нобелівської премії за дослідження в галузі адсорбції (розробив теорію мономолекулярної адсорбції):

А) Дж. Ґіббс; Б) І. Ленгмюр; В) Т. Грем; Г) Б. Шишковський.

4Т36. Учений, який вважається засновником колоїдної хімії, оскільки він розпочав систематичне вивчення колоїдних систем:

А) І. Берцеліус; Б) Т. Грем; В) Д. І. Менделєєв ; Г) І. Г. Борщов.

4Т37. Французький учений, лауреат Нобелівської премії (1926 р.); у 1909 р. визначив експериментально число Авогадро:

А) М. Смолуховський; Б) А. Ейнштейн; В) А. Авогадро; Г) Ж. Б. Перрен.

4Т38. Учений, який уперше спостерігав опалесценцію в колоїдних розчинах за допомогою світного конуса:

А) Тинделл; Б) Ф. Сельми; В) Ф. Ф. Рейс; Г) М. Фарадей.

4Т39. Учений, який відкрив електрокінетичні явища:

А) Г. Квінке; Б) Ф. Сельми; В) Ф. Ф. Рейс; Г) М. Фарадей.

4Т40. Італійський учений, який колоїдні розчини називав “псевдорозчинами”:

А) Тинделл; Б) Ф. Сельми; В) Д. Фонтана; Г) М. Фарадей.

4Т41. Учений, який так визначив предмет колоїдної хімії (1914 р.): “Колоїдна хімія – не є вченням про властивості спеціальної групи речовин, навпаки, вона вивчає фізико-хімічний стан, властивий усім речовинам”:

А) В. Оствальд; Б) Д. І. Менделєєв; В) Ф. Ф. Рейс; Г) М. Фарадей.

Термодинаміка та кінетика утворення нової ДФ методом конденсації

4Т42. Повна зміна енергії Ґіббса під час утворення центра (зародка) конденсації:

А) $\Delta G = \Delta G^V - \Delta G^s = \frac{V}{V_m}(\mu_р - \mu_п) - \sigma\, s;$

Б) $\Delta G = \Delta G^V + \Delta G^s = \dfrac{V}{V_m}(\mu_р - \mu_п) + \sigma\, s;$

В) $\Delta G = \Delta G^V + \Delta G^s = \dfrac{V}{V_m}(\mu_р + \mu_п) + \sigma\, s;$

Г) $\Delta G = \Delta G^V + \Delta G^s = \dfrac{V}{V_m}(\mu_п - \mu_р) + \sigma\, s.$

Для завдань 4Т43–4Т44 використайте такі відповіді:
А) $p < p_s$, $\mu_р > \mu_п$, $\Delta G > 0$; Б) $p > p_s$, $\mu_р < \mu_п$, $\Delta G < 0$;
В) $p < p_s$, $\mu_р < \mu_п$, $\Delta G < 0$; Г) $p > p_s$, $\mu_р > \mu_п$, $\Delta G > 0$.

4Т43. Утворення зародка конденсації нової фази не може пройти за умови:

4Т44. Утворення зародка конденсації нової фази може пройти за умови:

4Т45. Під час утворення центра/зародка конденсації з критичним розміром $r_{кр}$ тиск перенасиченої пари $p_{кр}$ (критичний) має бути:

А) менший від тиску насиченої пари над поверхнею зародка p_s;

Б) рівний тиску насиченої пари над поверхнею зародка p_s;

В) більший від тиску насиченої пари над поверхнею зародка p_s;

Г) рівний тиску насиченої пари над плоскою поверхнею p_s.

Для завдань 4Т46–4Т47 використайте такі відповіді:
А) самовільно асоціюються (укрупняться); Б) будуть стійкі;
В) самовільно випаряться (розчиняться); Г) усі відповіді правильні.

4Т46. Якщо ступінь перенасичення $\gamma = p / p_s$ менший від критичного значення, то утворені зародки конденсації:

4Т47. Якщо ступінь перенасичення $\gamma = p / p_s$ більший за критичне значення, то утворені зародки конденсації:

На рис. 4.2–4.4 представлено залежність швидкості утворення (V_1) та росту (V_2) ДФ від температури.

Для завдань 4Т48–4Т52 використайте рис. 4.2–4.4 і такі відповіді:

А) легко кристалізується (метал чи металічний сплав);

Б) легко переохолоджується і може переходити в склоподібний стан (скло);

В) може бути отримана і у склоподібному, і в кристалічному стані (селен, сірка та ін.);

Г) усі відповіді правильні.

Для завдань 4Т51–4Т54 використайте рис. 4.2–4.4 і такі відповіді:

А) метастабільна зона переохолодження;

Б) метастабільна зона високої в’язкості;

В) швидкість росту кристалів у переохолодженій рідині;

Г) швидкість утворення зародків кристалізації в переохолодженій рідині.

4Т48. Представлені на рис. 4.2. графічні залежності характеризують речовину, яка:

4Т49. Представлені на рис. 4.3. графічні залежності характеризують речовину, яка:

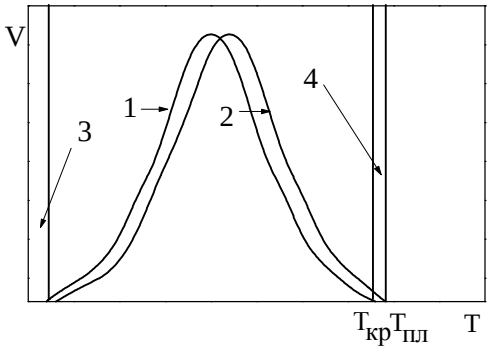


Рис. 4.2

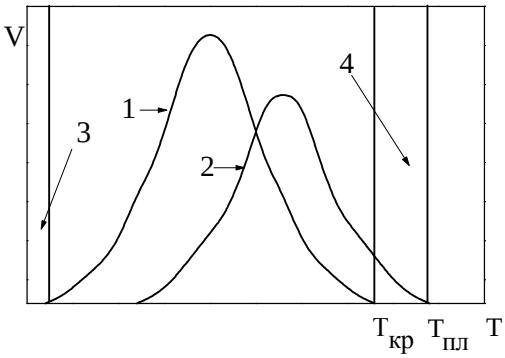


Рис. 4.3

4Т50. Представлені на рис. 4.4 графічні залежності характеризують речовину, яка:

4Т51. Під позначенням 1 на рис. 4.2 та 4.3:

4Т52. Під позначенням 2 на рис. 4.2 та 4.3:

4Т53. Під позначенням 3 на рис. 4.2 та 4.3:

4Т54. Під позначенням 4 на рис. 4.2 та 4.3:

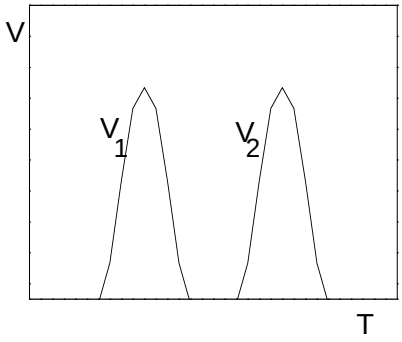


Рис. 4.4

Методи одержання ДС: методи конденсації та диспергування. Фізико-хімічне диспергування, або пептизація

4Т55. Адсорбційне пониження міцності твердих тіл з метою їх диспергування – це:

А) ефект Ребіндера; Б) ефект Дорна; В) ефект Квінке; Г) ефект Тинделла.

4Т56. Зменшення поверхневої енергії за допомогою ПАР, у результаті якого полегшується деформування і руйнування твердого тіла, застосовують у процесі:

А) фізичної конденсація; Б) хімічної конденсація;

В) диспергування; Г) ультрафільтрація.

4Т57. Як називається метод одержання високодисперсних систем шляхом подрібнення грубодисперсних частинок?

А) фізична конденсація; Б) диспергування;

В) випаровування; Г) коагуляція.

4Т58. Як називається метод одержання колоїдних розчинів шляхом дезагрегації частинок “свіжого” осаду?

А) фізична конденсація; Б) пептизація; В) випаровування; Г) коагуляція.

Для завдань 4Т59–4Т62 використайте такі відповіді:

А) фізична конденсація (заміна розчинника); Б) диспергування;

В) пептизація шляхом промивання розчинником; Г) хімічна конденсація.

4Т59. Добавлянням кількох краплин насиченого спиртового розчину каніфолі до дистильованої води одержали золь каніфолі у воді. Метод одержання золю:

4Т60. Добавлянням кількох краплин насиченого розчину парафіну в етанолі до дистильованої води одержали біло-блакитний золь парафіну у воді. Метод одержання золю:

4Т61. Добавлянням кількох краплин насиченого спиртового розчину сірки до дистильованої води одержали блакитний золь сірки у воді. Метод одержання золю:

4Т62. Добавлянням кількох краплин насиченого розчину холестерину в етанолі до дистильованої води одержали золь холестерину у воді. Метод одержання золю:

4Т63. Використання явища опалесценції – найпростіший спосіб, який застосовують для розпізнавання розчинів:

А) істинних; Б) колоїдних; В) ПАР; Г) ВМС.

4Т64. Одержання золю манган (IV) оксиду:

$$2\ KMnO_4 + 2\ NH_4OH = 2\ MnO_2\downarrow + 2\ KOH + N_2 + 4\ H_2O.$$

Сіль мангану (VII) відновлюють амоніаком. Метод одержання золю:

А) фізична конденсація; Б) хімічна конденсація (реакція окиснення); В) пептизація; Г) хімічна конденсація (реакція відновлення).

4Т65. Одержання золю манган (IV) оксиду.

$$2\ KMnO_4 + 6\ Na_2S_2O_3 + 4\ H_2O = 2\ MnO_2\downarrow + 3\ Na_2S_4O_6 + 2\ KOH + 6\ NaOH.$$

Сіль мангану(VII) відновлюють натрій тіосульфатом. Метод одержання золю:

А) фізична конденсація; Б) хімічна конденсація (реакція окиснення); В) пептизація; Г) хімічна конденсація (реакція відновлення).

4Т66. Одержання золю ферум (III) гексаціаноферату (II) (берлінської лазурі):

$$4\ FeCl_3 + 3\ K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12\ KCl.$$

До розчину $FeCl_3$ добавляють, збовтуючи краплину розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Утворюється золь синьо-зеленого кольору. Метод одержання золю:

А) фізична конденсація; Б) хімічна конденсація (реакція окиснення); В) пептизація; Г) хімічна конденсація (реакція обміну).

Для завдань 4Т67–4Т69 використайте такі відповіді:

А) хімічна конденсація (реакція гідролізу); Б) хімічна пептизація;

В) хімічна конденсація (реакція обміну); Г) механічне диспергування.

4Т67. Одержання золю ферум (III) гексаціаноферату (II) (берлінської лазурі):

$$3\ K_4[Fe(CN)_6] + 4\ FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12\ KCl.$$

До розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ додають краплину насиченого розчину $FeCl_3$. Утворюється золь синього кольору. Метод одержання золю:

4Т68. Одержання золю аргентум (I) йодиду: до розчину $AgNO_3$ добавляють краплинами, збовтуючи, розчин KI. Утворюється золь блакитного кольору. Метод одержання золю:

4Т69. Одержання золю аргентум (I) йодиду: до розчину KI добавляють, збовтуючи, кілька краплин розчину $AgNO_3$. Утворюється золь блакитного кольору. Метод одержання золю:

4Т70. Одержання золю ферум (III) гідроксиду:

$$FeCl_3 + 3\ H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3\ HCl.$$

До дистильованої води під час кип’ятіння доливають кілька краплин насиченого розчину $FeCl_3$. Метод одержання золю:

А) фізична конденсація; Б) хімічна конденсація (реакція окиснення); В) пептизація (адсорбційна); Г) хімічна конденсація (реакція гідролізу).

4Т71. Добавлянням кількох краплин розчину $FeCl_3$ до киплячої води одержали золь $Fe(OH)_3$. Метод одержання золю:

А) хімічна конденсація (реакція гідролізу); Б) хімічна пептизація;

В) хімічна конденсація (реакція обміну); Г) механічне диспергування.

4Т72. Одержання золю ферум (III) гідроксиду: до дистильованої води добавляють насиченого (без нагрівання) розчину $FeCl_3$. Ферум (III) гідроксид осаджують уведенням невеликого надлишку концентрова-

ного розчину амоніаку до утворення пухкого осаду. Потім після багаторазової декантації осад промивають розчином $FeCl_3$. Утворюється вишнево-червоний золь ферум (III) гідроксиду. Метод одержання золю:

А) хімічна конденсація (реакція гідролізу); Б) адсорбційна пептизація; В) хімічна пептизація; Г) фізична конденсація.

Для завдань 4Т73–4Т77 використайте такі відповіді:

А) хімічна конденсація (реакція гідролізу); Б) хімічна пептизація;

В) хімічна конденсація (реакція обміну); Г) адсорбційна пептизація.

4Т73. Одержання золю ферум (III) гідроксиду:

$$FeCl_3 + 3\ (NH_4)_2CO_3 + 3\ H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3\ NH_4HCO_3 + 3\ NH_4Cl.$$

До дистильованої води добавляють насичений (без нагрівання) розчин ферум (III) хлориду, вводять краплинами, енергійно перемішуючи, розчин $(NH_4)_2CO_3$, потім додають декілька краплин насиченого розчину $FeCl_3$ і сильно струшують колбу з розчином до повного розчинення осаду. Метод одержання золю:

4Т74. Одержання золю алюміній гідроксиду:

$$2\ AlCl_3 + 3\ (NH_4)_2CO_3 + 3\ H_2O = Al(OH)_3\downarrow + 6\ NH_4Cl + 3\ CO_2\uparrow.$$

До $AlCl_3$ вводять краплинами, енергійно збовтуючи, розчин амоній карбонату, потім до утвореного осаду доти, поки випадаючий осад алюміній гідроксиду стане важко розчинятися завдяки надлишку $AlCl_3$ і утворювати золь. Метод одержання золю:

4Т75. Одержання золю алюміній гідроксиду: до розчину амоній карбонату добавляють, збовтуючи, краплинами розчин $AlCl_3$. Одержують осад $Al(OH)_3$, який завдяки NH_4OH, що утворюється в ході реакції, утворює колоїдний розчин. Метод одержання золю:

4Т76. Одержання золю хром (III) гідроксиду:

$$2\ CrCl_3 + 3\ (NH_4)_2CO_3 + 3\ H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 6\ NH_4Cl + 3\ CO_2\uparrow.$$

До розчину $CrCl_3$ добавляють під час струшування краплинами розчин амоній карбонату. Під час розчинення осаду $Cr(OH)_3$ утворюється золь мутно-зеленуватого кольору завдяки надлишку $CrCl_3$. Метод одержання золю:

4Т77. Одержання золю плюмбум молібдату:

$$Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2MoO_4 = PbMoO_4\downarrow + 2\ NH_4NO_3.$$

До розчину $Pb(NO_3)_2$ вводять краплинами розчин $(NH_4)_2MoO_4$ до тих пір, доки осад не перестане розчинюватися. Осад плюмбум моліб-

дату утворює золь під час збовтування завдяки надлишку плюмбум нітрату, що є в розчині. Метод одержання золю:

4Т78. Одержання золю купрум (II) гексаціаноферату (II): у фарфоровій чашці отримують осад $Cu_2[Fe(CN)_6]$ змішуванням розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ з розчином $Cu(NO_3)_2$. Осад переносять на паперовий фільтр і промивають водою. Перші порції фільтрату безбарвні, потім з'являється зеленувато-бурий золь. ПЕШ формується із наявного надлишку $Cu(NO_3)_2$. Метод одержання золю:

А) хімічна конденсація (реакція гідролізу); Б) хімічна пептизація;

В) хімічна конденсація (реакція обміну); Г) пептизація промивання розчинником.

4Т79. Одержання золю берлінської лазурі: отримують осад (пасту) берлінської лазурі доливанням до насиченого розчину $FeCl_3$ краплини розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Пасту злегка розмішують паличкою і розбавляють великою кількістю води. Одержують синій золь берлінської лазурі. Метод одержання золю:

А) хімічна конденсація (реакція обміну); Б) хімічна пептизація;

В) пептизація промивання розчинником; Г) механічне диспергування.

4Т80. Одержання золю ферум (III) гідроксиду: отримують осад ферум (III) гідроксиду дією водного розчину амоніаку на сіль феруму (III). Осад декантують і добавляють розбавлений розчин HCl (0,02 М). Під час збовтування утворюється золь вишнево-червоного кольору. Метод одержання золю:

А) хімічна конденсація (реакція обміну); Б) хімічна пептизація;

В) пептизація промивання розчинником; Г) механічне диспергування.

4Т81. Укажіть електроліт, завдяки додаванню якого до свіжоодержаного осаду $Al(OH)_3$ пройде адсорбційна пептизація:

А) $AlCl_3$; Б) NH_4NO_3; В) K_2SO_4; Г) $NaNO_3$.

4Т82. Укажіть електроліт, завдяки добавлянню якого до свіжоодержаного осаду $Al(OH)_3$ пройде хімічна пептизація:

А) HCl; Б) NH_4NO_3; В) K_2SO_4; Г) NH_4OH.

4Т83. Укажіть електроліт, у процесі додавання якого до свіжоодержаного осаду $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$ методом адсорбційної пептизації можна одержати золь берлінської блакиті з негативно зарядженими частинками ДФ:

А) KCl; Б) $K_4[Fe(CN)_6]$; В) $FeCl_3$; Г) KCN.

4Т84. У результаті реакції $AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3$ утворився колоїдний розчин із позитивно зарядженими частинками ДФ. Укажіть електроліт-стабілізатор:

А) KI; Б) $AgNO_3$; В) KNO_3; Г) AgI.

4Т85. У результаті реакції $AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3$ утворився колоїдний розчин із негативно зарядженими частинками ДФ. Укажіть електроліт–стабілізатор:

А) KI; Б) $AgNO_3$; В) KNO_3; Г) AgI.

4Т86. У результаті реакції $BaCI_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2\ NaCl$ утворився колоїдний розчин із позитивно зарядженими частинками ДФ. Укажіть електроліт-стабілізатор:

А) Na_2SO_4 ; Б) $BaCl_2$; В) NaCl; Г) $BaSO_4$.

4Т87. У результаті реакції $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2\ NaCl$ утворився колоїдний розчин із негативно зарядженими частинками ДФ. Укажіть електроліт-стабілізатор:

А) Na_2SO_4; Б) $BaCl_2$; В) NaCl; Г) $BaSO_4$.

4Т88. Зливанням однакових об’ємів вихідних розчинів згідно з рівнянням реакції $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2\ NaCl$ утворився колоїдний розчин із негативно зарядженими частинками ДФ. Укажіть використані молярні концентрації:

А) $[BaCl_2] = [Na_2SO_4]$; Б) $[BaCl_2] >> [Na_2SO_4]$;

В) $[BaCl_2] > [Na_2SO_4]$; Г) $[BaCl_2] < [Na_2SO_4]$.

Для завдань 4Т89–4Т91 використайте рис. 4.4 і такі відповіді:
А) потенціалвизначальні йони; Б) протийони адсорбційного шару; В) протийони дифузійного шару; Г) йони індиферентного електроліту.

4Т89. Під позначенням 1 (рис. 4.5):

<table>
<tr><td></td><td>← 1→</td><td>← 2→</td><td>← 3 →</td></tr>
<tr><td>$\{[Fe(OH)_3]_n$</td><td>mFe^{3+}</td><td>$3(m - x)Cl^-\}^{3x+}$</td><td>$3xCl^-$</td></tr>
<tr><td>← 4 →</td><td colspan="2">← 5 →</td><td rowspan="3">← 6 →</td></tr>
<tr><td colspan="2">← 7 →</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="3">← 8 →</td></tr>
<tr><td colspan="4">← 9 →</td></tr>
</table>

Рис. 4.5. *Схема будови міцели йоностабілізованого золю ферум (III) гідроксиду*

4Т90. Під позначенням 2 (рис. 4.5):

4Т91. Під позначенням 3 (рис. 4.5):

Для завдань 4Т92–4Т97 використайте рис. 4.5 і такі відповіді:
А) агрегат; Б) ядро міцели; В) гранула; Г) адсорбційний шар;
Д) міцела; Е) дифузійний шар.

4Т92. Під позначенням 4 (рис. 4.5):
4Т93. Під позначенням 5 (рис. 4.5):
4Т94. Під позначенням 6 (рис. 4.5):
4Т95. Під позначенням 7 (рис. 4.5):
4Т96. Під позначенням 8 (рис. 4.5):
4Т97. Під позначенням 9 (рис. 4.5):
4Т98. Максимальна частка пептизованого осаду згідно з правилом осадів Оствальда відповідає умові:

А) різні співвідношення між масою осаду та концентрацією електроліту;

Б) оптимальне співвідношення між масою осаду і концентрацією стабілізатора для утворення ПЕШ;

В) різні співвідношення між масою осаду та масою електроліту;

Г) усі відповіді правильні.

Методи очищення колоїдних розчинів

4Т99. Можливий метод очищення колоїдного розчину від грубодисперсних домішок:

А) електродіаліз; Б) фільтруванням крізь паперовий фільтр;

В) діаліз; Г) ультрафільтрація.

4Т100. Можливий метод очищення колоїдного розчину від надлишку електроліту:

А) електроліз; Б) фільтруванням крізь паперовий фільтр;

В) діаліз; Г) дистиляція.

4Т101. Можливий метод очищення колоїдного розчину від надлишку електроліту:

А) електрофорез; Б) ультрафільтрація;

В) перекристалізація; Г) фільтрування крізь паперовий фільтр.

4Т102. Електродіаліз – один із методів очищення колоїдного розчину від:

А) надлишку електроліту; Б) грубодисперсних домішок;

В) надлишку дисперсійного середовища; Г) надлишку ВМС.

Для завдань 4Т103–4Т106 використайте такі відповіді:

А) ультрафільтрація; Б) діаліз; В) електродіаліз; Г) фільтрація.

4Т103. Метод найбільш швидкого очищення колоїдного розчину від домішок електролітів:

4Т104. Метод розділення компонентів колоїдного розчину, що базується на різній самовільній дифузії їх через напівпроникну мембрану:

4Т105. Метод розділення компонентів колоїдного розчину, що базується на різній примусовій дифузії їх через мембрану під дією прикладеної різниці потенціалів (електроміграція):

4Т106. Метод розділення ДС за допомогою пористої перегородки (мембрани), через яку під тиском (50–300 кПа) проходить рідка фаза (фільтрат), а частинки ДФ залишаються на мембрані:

4Т107. Найбільш швидкий метод очищення колоїдних розчинів від низькомолекулярних речовин:

А) електродіаліз; Б) фільтрація; В) діаліз; Г) електрофорез.

Для завдань 4Т108–4Т109 використайте такі відповіді:
А) більш концентрований ліозоль (суспензія); Б) осад;
В) істинний розчин; Г) розчинник.

4Т108. У результаті звичайного фільтрування суспензії одержують у фільтраті:

4Т109. У результаті звичайного фільтрування суспензії одержують на фільтрі:

Аерозолі. Суспензії. Емульсії. Піни

4Т110. Укажіть ряд прикладів, де всі зазначені системи є вільнодисперсні:

А) газові емульсії, йонообмінні смоли, колоїдні розчини, бетони;
Б) аерозолі, суспензії, емульсії, піни;
В) суспензії, ліозолі, тверді золі, тверді піни;
Г) аерозолі, цеоліти, порошки, стекла.

4Т111. Укажіть ряд прикладів дисперсних систем, які всі належать до аерозолів:

А) тумани, колоїдні розчини, дими; Б) дими, тумани, пили;
В) вугільний пили, емульсії, суспензії; Г) глини, стекла, газові емульсії.

4Т112. Аерозолі з рідкою ДФ – тумани (природні та промислові) – утворюються методом фізичної конденсації з перенасиченої пари в результаті:

А) пониження температури парогазової суміші чи підвищення її тиску;

Б) пониження температури парогазової суміші чи пониження її тиску;

В) підвищення температури парогазової суміші чи підвищення її тиску;

Г) підвищення температури парогазової суміші чи пониження її тиску.

Для завдань 4Т113–4Т115 використайте такі відповіді:
А) тверді частинки ДФ розміром понад 10 мкм;
Б) рідкі частинки ДФ розміром 0,1–10 мкм;
В) тверді частинки ДФ у межах 0,001–10 мкм;
Г) усі відповіді правильні.

4Т113. Тумани – різновид аерозолів, це дисперсні системи, що містять:

4Т114. Пили – різновид аерозолів, це дисперсні системи, що містять:

4Т115. Дими – різновид аерозолів, це дисперсні системи, що містять:

4Т116. Порошки – це дисперсні системи, які можна розглядати як:

А) осаджені аерозолі; Б) осаджені суспензії;
В) осаджені емульсії; Г) осаджені колоїдні розчини.

4Т117. Порошки – це ДС, які можна розглядати як:

А) осаджені суспензії; Б) висушені суспензії;
В) осаджені емульсії; Г) осаджені колоїдні розчини.

4Т118. Осадженням аерозолів одержують:

А) рідкий золь; Б) емульсію; В) порошок; Г) колоїдний розчин.

4Т119. У процесі висушування суспензій одержують:

А) твердий золь; Б) емульсію; В) порошок; Г) колоїдний розчин.

4Т120. Якщо помістити порошок у рідину, то утвориться:

А) емульсія; Б) аерозоль; В) суспензія; Г) піна.

4Т121. Найбільш дрібний порошок називаться:

А) пудра; Б) пил; В) пісок; Г) усі відповіді правильні.

4Т122. Один із поширених методів одержання порошків і суспензій – осадження з розчинів. Це – метод:

А) диспергування; Б) фізична чи хімічна конденсація;
В) пептизація; Г) фільтрування.

Для завдань 4Т123–4Т124 використайте такі відповіді:
А) диспергування; Б) хімічна конденсація;
В) пептизація; Г) фізична конденсація.

4Т123. Порошок сажі одержали спалюванням вуглеводнів до вуглецю. Це метод:

4Т124. Порошок “білої сажі” (аеросилу) одержали спалюванням $SiCl_4$ до SiO_2. Це – метод:

4Т125. Концентровані суспензії називають:

А) твердими золями; Б) пастами; В) осадом; Г) рідкими золями.

Для завдань 4Т126–4Т128 використайте такі відповіді:
А) від 0,5 мкм до 100 нм; Б) від 100 до 0,5 мкм; В) понад 100 мкм.

4Т126. Залежно від дисперсності твердої фази виділяють грубі суспензії з діаметром частинок:

4Т127. Залежно від дисперсності твердої фази виділяють тонкі суспензії з діаметром частинок:

4Т128. Залежно від дисперсності твердої фази виділяють суспензії-каламуті з діаметром частинок:

4Т129. Більшість емульсій має розміри частинок ДФ понад 100 нм, а тому їх відносять до дисперсних систем:

А) грубодисперсних; Б) мікрогетерогенних;

В) ультрамікрогетерогенних.

4Т130. Для прямих емульсій О/В характерна така властивість:

А) змішуються з водою; Б) мають незначну електропровідність;

В) погано змочують гідрофільну поверхню; Г) не змішуються з водою.

4Т131. Для обернених емульсій В/О характерна така властивість:

А) добре змочують гідрофобні поверхні;

Б) мають значну електропровідність;

В) погано змочують гідрофільну поверхню;

Г) змішуються з водою.

Для завдань 4Т132–4Т134 використайте такі відповіді:
А) $\varphi_{ДФ} < 1$ % (найчастіше 0,1–0,2); Б) 1 % < φ < 74 %; В) $\varphi > 74$ %.

4Т132. Концентрація ДФ для розбавлених емульсій:

4Т133. Концентрація ДФ для концентрованих емульсій:

4Т134. Концентрація ДФ для висококонцентрованих емульсій:

4Т135. Інколи необхідно уникати піноутворення; для цього проводять гасіння пін із використанням ПАР, які мають поверхневу активність:

А) більшу, ніж ті, що наявні в початковій системі піноутворення;

Б) меншу, ніж ті, що наявні в початковій системі піноутворення;

В) рівну тим, що наявні в початковій системі піноутворення;

Г) усі відповіді правильні.

Для завдань 4Т136–4Т138 використайте такі відповіді:
А) відношення об’єму піни до об’єму розчину, який пішов на її утворення;
Б) час існування елемента піни (бульбашки, плівки) чи певного об’єму піни;

В) розподіл бульбашок за розмірами, чи середнім розміром бульбашок;

Г) усі відповіді правильні.

4Т136. Одна з властивостей пін – дисперсність; це:

4Т137. Одна з властивостей пін – кратність; це:

4Т138. Одна з властивостей пін – стабільність; це:

4Т139. Синтетичний латекс (емульсія) одержують емульсійною полімеризацією, яка проходить:

А) у краплинах ДФ; Б) у краплинах дисперсійного середовища;

В) на поверхні дисперсійної системи; Г) всі відповіді правильні.

4Т140. Природні емульсії – це:

А) молоко, яєчний жовток, вершки;

Б) майонез, яєчний жовток, вершкове масло;

В) кров, бутадієнстирольний латекс, сік каучуконосів;

Г) соуси, латекси, молоко.

4Т141. Визначте відповідність:

Емульсії для стабілізації:	**Тип порошка для стабілізації емульсії:**
1. Прямі емульсії;	а. Гідрофобні порошки (сажа та ін.);
2. Обернені емульсії;	б. Гідрофільні порошки (глина та ін.).

Відповідь: А) 1а, 2б; Б) 1б, 2а; В) 1а, 1б; Г) 1а, 2а.

4Т142. Орієнтування ПАР в емульсіях проходить згідно з правилом вирівнювання полярностей Ребіндера:

А) полярні групи ПАР розміщені до неполярної фази, а неполярні радикали – до полярної фази;

Б) полярні групи й неполярні радикали ПАР розміщені до полярної фази;

В) полярні групи й неполярні радикали ПАР розміщені до неполярної фази;

Г) полярні групи ПАР розміщені до полярної фази, а неполярні радикали – до неполярної фази.

4Т143. Поясніть ефект під час заміни емульгатора, наприклад: якщо до емульсії О/В (ДФ – оливкова олія, стабілізатор – натрієве мило) додавати розчин кальцій хлориду, то:

А) емульгатор переходить у кальцієву форму й вихідна емульсія розшаровується;

Б) емульгатор переходить у кальцієву форму й емульсія стає В/О, тобто олійна фаза стає дисперсійним середовищем;

В) тип емульсії не змінюється (О/В), але зменшується її стійкість;

Г) тип емульсії не змінюється (О/В), але збільшується її стійкість.

4Т144. Утворення емульсій того чи іншого типу (О/В чи В/О):

А) не залежить від співвідношення рідин, які взяті для їх добування;

Б) залежить від співвідношення рідин, які взяті для їх добування;

В) визначається тільки природою емульгатора;

Г) не визначається тільки природою емульгатора.

4Т145. Згідно з правилом Банкрофта в системі з двох рідин, що не змішуються, дисперсійним середовищем є рідина, в якій:

А) розчиняється емульгатор; Б) не розчиняється емульгатор;

В) розчиняється полярна рідина; Г) розчиняється неполярна рідина.

4Т146. Зазначте ймовірні результати експерименту для емульсії типу О/В:

А) краплина емульсії рівномірно розподіляється у воді;

Б) краплина емульсії не диспергується у воді;

В) емульсія рівномірно забарвлюється жиророзчинним барвником;

Г) малі значення електропровідності.

4Т147. Зазначте ймовірні результати експерименту для емульсії типу О/В:

А) краплина емульсії не диспергується у воді;

Б) емульсія рівномірно забарвлюється жиророзчинним барвником;

В) емульсія рівномірно забарвлюється водорозчинним барвником;

Г) малі значення електропровідності.

4Т148. Зазначте ймовірні результати експерименту для емульсії типу В/О:

А) високі значення електропровідності;

Б) краплина емульсії на парафіновій поверхні розтікається;

В) краплина емульсії на парафіновій поверхні не розтікається;

Г) емульсія рівномірно забарвлюється водорозчинним барвником.

4Т149. Зазначте ймовірні результати експерименту для емульсії типу В/О:

А) високі значення електропровідності;

Б) емульсія рівномірно забарвлюється жиророзчинним барвником;

В) краплина емульсії на парафіновій поверхні не розтікається;

Г) емульсія рівномірно забарвлюється водорозчинним барвником.

ЗАДАЧІ ДО РОЗДІЛУ IV

Приклад розв'язування задач

4.1. Золь аргентум (I) йодиду одержали внаслідок додавання 0,02 М розчину калій йодиду об'ємом $5 \cdot 10^{-4}$ м^3 до 0,3%-го розчину аргентум (I) нітрату об'ємом $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ м^3. Напишіть формулу міцели золю і визначте напрям руху колоїдних частинок в електричному полі. Густину розчину $AgNO_3$ прийміть рівною одиниці.

Розв'язок. Знаходимо кількість речовини KI та $AgNO_3$:

$$\nu\,(KI) = C\,(KI) \cdot V(\text{розчину KI}) = 0{,}02 \text{ моль/л} \cdot 0{,}5 \text{ л} = 0{,}01 \text{ моль};$$

$$\nu(AgNO_3) = \frac{m(AgNO_3)}{M(AgNO_3)} = \frac{0{,}03 \cdot 250\,\text{г}}{170\,\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0{,}0044 \text{ моль}.$$

Отже, в надлишку калій йодид, а тому згідно з правилом Панета–Фаянса будова золю така:

$$\{[AgI]_m nI^-(n-x)K^+\}^{x-} \cdot xK^+.$$

Колоїдні частинки в електричному полі будуть рухатися у напрямку анода.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

4.2. Золь аргентум (I) броміду одержали шляхом змішування рівних об'ємів 0,008 моль-екв/л розчину калій броміду і 0,009 моль-екв/л розчину аргентум (I) нітрату. Визначте знак заряду частинок золю і напишіть формулу міцели.

4.3. Визначте об'єм 0,002 моль-екв/л розчину $BaCl_2$, який треба додавати до 0,03 л $6 \cdot 10^{-4}$ моль-екв/л розчину $Al_2(SO_4)_3$, щоб одержати позитивно заряджені частинки золю. Напишіть формулу міцели золю барій сульфату.

4.4. Який об'єм 0,001 М розчину $FeCl_3$ треба додати до 0,03 л 0,002 М розчину $AgNO_3$, щоб частинки золю аргентум (I) хлориду в електричному полі рухалися до анода? Напишіть формулу міцели золю.

4.5. Золь ферум (III) гідроксиду одержали змішуванням рівних об'ємів $2 \cdot 10^{-3}$ моль-екв/л розчину NaOH і $3 \cdot 10^{-4}$ моль-екв/л $Fe_2(SO_4)_3$. Який знак заряду мають частинки золю? Напишіть формулу міцели золю.

4.6. Який об'єм $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину $AlCl_3$ треба добавляти до 0,02 л 0,003 М розчину $AgNO_3$, щоб не пройшло утворення золю, а випав осад аргентум (I) йодиду?

4.7. Золь ферум (III) гідроксиду одержали в результаті добавляння до 100 мл киплячої води краплинами 2%-го розчину $FeCl_3$. Напишіть формулу міцели золю, ураховуючи, що в розчині наявні йони FeO^+, H^+, Cl^-. Визначте напрям руху частинок золю в умовах електрофорезу.

4.8. У повітрі, що містить пари води, утворюється туман за температури 269 К, коли коефіцієнт перенасичення стає рівним 3,71. Обчисліть критичний розмір ядер конденсації і число молекул, що міститься в них. Поверхневий натяг води 76,4 мДж/м^2, густина води 1 г/см^3.

4.9. Визначте концентрацію натрій силікату, що перебуває в розчиненому стані в рівновазі з аморфними частинками (питома поверхня частинок $3 \cdot 10^5$ м^2/кг) гідрозолю кремнезему за 298 К. Розчинність кремнезему в рівновазі з макрофазою за цієї ж температури дорівнює 0,015 мас.%. Густина частинок SiO_2 дорівнює 2,2 г/см^3, поверхневий натяг на межі кремнезему з розчином – 45 мДж/м^2. *Відповідь*: 0,13 % мас.

4.10. Обчисліть енергію Ґіббса утворення зародка критичного розміру в перенасиченому розчині силіцієвої кислоти, отриманої з водного розчину натрій силікату за допомогою йонного обміну. Поверхневий натяг на межі кремнезему з водою прийміть рівним 45 мДж/м^2. Коефіцієнт перенасичення рівний 3. Густина частинок – 1,8 г/см^3. *Відповідь*: $3 \cdot 10^{-19}$ Дж.

4.11. Гідрозоль кремнезему, одержаний з натрій силікату шляхом йонного обміну, після термічної обробки містить аморфні частинки густиною 2,2 г/см^3. Визначте поверхневий натяг кремнезему на межі з водним розчином, якщо розчинність за 298 К макрофази дорівнює 0,015 % (мас.), а частинок з питомою поверхнею $8 \cdot 10^4$ м^2/кг рівна 0,016 % (мас.). *Відповідь*: 46 мДж/м^2.

4.12. Напишіть формулу міцели натрій олеату у водному розчині, якщо число агрегації рівне 60. Як зміниться будова міцели після введення в розчин значної кількості натрій хлориду?

4.13. Визначте поверхневу активність лаурилсульфату на межі розділу його водного розчину з повітрям, якщо відомо, що з ККМ, що дорівнює 0,015 моль/л, поверхневий натяг становить 30 мДж/м^2. Поверхневий натяг води прийміть рівним 71,96 мДж/м^2. *Відповідь*: $2{,}79 \cdot 10^{-3}$ (Дж·м)/моль.

4.14. Визначте радіус міцел ПАР у водному середовищі, вважаючи їх сферичними, якщо відомо, що коефіцієнт дифузії міцел за 313 К рівний $0{,}69 \cdot 10^{-11}$ м^2/с; в'язкість середовища – $8 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

4.15–4.22. БАГАТОВАРІАНТНА ЗАДАЧА (автор студент І. Ф. Русин).

Загальна умова: Гідрофобний золь речовини *Z* отримали шляхом змішування розчинів речовин *X* і *Y*, що мали відповідні об'єми V_x і V_y та концентрації C_x і C_y. Найефективнішим коагулятором для отриманого золю серед речовин *А*, *Б*, *В*, *Г* виявилась речовина *А*. На основі наведених результатів визначте невідомий об'єм (чи концентрацію) розчинів речовин *X* і *Y*. Напишіть будову міцели речовини *Z* та назвіть усі її складові частини з необхідними поясненнями.

№ задачі	**X**	C_x, **моль/л**	V_x, **л**	***Y***	C_y, **моль/л**	V_y, **л**	***Z***
4.15	$NaCl$	?	0,3	$AgNO_3$	0,002	0,2	$AgCl$
4.16	$ZnCl_2$	0,001	?	KOH	0,0003	0,5	$Zn(OH)_2$
4.17	$AgNO_3$	0,0004	0,7	$NaCl$	?	0,24	$AgCl$
4.18	KOH	0,002	0,45	$ZnCl_2$	0,004	?	$Zn(OH)_2$
4.19	K_2CrO_4	0,0007	0,6	$Ba(NO_3)_2$	0,001	?	$BaCrO_4$
4.20	KBr	0,009	0,25	$Pb(NO_3)_2$	?	0,32	$PbBr_2$
4.21	$CrCl_3$	?	0,9	KOH	0,006	0,53	$Cr(OH)_3$
4.22	$CaCl_2$	0,0003	?	K_2SO_4	0,0005	0,27	$CaSO_4$

№ задачі	**Коагулятор**			
	А	***Б***	***В***	***Г***
4.15	K_2SO_4	$NaNO_3$	$Mg(NO_3)_2$	$Zn(NO_3)_2$
4.16	$Ba(NO_3)_2$	$NaNO_3$	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4Cl
4.17	$Al(NO_3)_3$	Na_2SO_4	KNO_3	$Mg(NO_3)_2$
4.18	K_3PO_4	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$NaNO_3$
4.19	$Zn(NO_3)_2$	K_3PO_4	NH_4Cl	KNO_3
4.20	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4Cl	$NaNO_3$	$Zn(NO_3)_2$
4.21	$SrCl_2$	K_2SO_4	$NaNO_3$	Na_3PO_4
4.22	K_3PO_4	$AlCl_3$	$MgCl_2$	$NaNO_3$

4.23–4.38. БАГАТОВАРІАНТНА ЗАДАЧА (автор – студент М. М. Рущак).

Загальна умова: Гідрофобний золь отримали шляхом зливання певних об'ємів *V* розчинів речовин 1 і 2 з відповідними концентраціями *C*. Визначте знак заряду частинок золю, напишіть формулу

міцели, назвіть усі її структурні частини та вкажіть найефективніший коагулятор із необхідними поясненнями.

№ задачі	Речовина 1			Речовина 2		
	формула	*C*, моль/л	*V*, л	формула	*C*, моль/л	*V*, л
4.23	$Pb(NO_3)_2$	0,001	0,03	NaI	0,001	0,05
4.24	$Pb(NO_3)_2$	0,001	0,02	NaI	0,001	0,05
4.25	$Pb(NO_3)_2$	0,001	0,04	NaI	0,0018	0,04
4.26	$Pb(NO_3)_2$	0,001	0,04	NaI	0,0025	0,04
4.27	K_2SO_4	0,002	0,02	$Ba(NO_3)_2$	0,002	0,03
4.28	K_2SO_4	0,002	0,03	$Ba(NO_3)_2$	0,002	0,02
4.29	K_2SO_4	0,001	0,02	$Ba(NO_3)_2$	0,0015	0,03
4.30	K_2SO_4	0,002	0,02	$Ba(NO_3)_2$	0,001	0,03
4.31	$FeCl_3$	0,002	0,02	KOH	0,002	0,05
4.32	$FeCl_3$	0,002	0,01	KOH	0,002	0,04
4.33	$FeCl_3$	0,002	0,02	KOH	0,005	0,02
4.34	$FeCl_3$	0,001	0,02	KOH	0,004	0,02
4.35	$CuSO_4$	0,002	0,03	H_2S	0,002	0,02
4.36	$CuSO_4$	0,002	0,04	H_2S	0,002	0,05
4.37	$CuSO_4$	0,003	0,03	H_2S	0,002	0,03
4.38	$CuSO_4$	0,004	0,03	H_2S	0,005	0,03

№ задачі	Коагулятор			
	А	*Б*	*В*	*Г*
4.23	$NaNO_3$	K_3PO_4	$AI(NO_3)_3$	$Mg(NO_3)_2$
4.24	$Zn(NO_3)_2$	$NaNO_3$	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4CI
4.25	$NaNO_3$	K_3PO_4	$AI(NO_3)_3$	$Mg(NO_3)_2$
4.26	$Zn(NO_3)_2$	$NaNO_3$	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4CI
4.27	$Zn(NO_3)_2$	K_3PO_4	$CrCI_3$	$NaNO_3$
4.28	K_3PO_4	$NaNO_3$	$CaBr_2$	$AICI_3$
4.29	$Zn(NO_3)_2$	K_3PO_4	$CrCI_3$	$NaNO_3$
4.30	K_3PO_4	$NaNO_3$	$CaBr_2$	$AICI_3$
4.31	$NaNO_3$	K_2SO_4	$SrCI_2$	Na_3PO_4
4.32	$BaCI_2$	Na_3PO_4	K_2SO_4	$NaNO_3$
4.33	$NaNO_3$	K_2SO_4	$SrCI_2$	Na_3PO_4
4.34	$BaCI_2$	Na_3PO_4	K_2SO_4	$NaNO_3$
4.35	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	NH_4CI	Na_2SO_4
4.36	K_2SO_4	NH_4CI	$Mg(NO_3)_2$	NH_4NO_3
4.37	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	NH_4CI	Na_2SO_4
4.38	K_2SO_4	NH_4CI	$Mg(NO_3)_2$	NH_4NO_3

РОЗДІЛ V

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

ВИТЯГ ІЗ РОБОЧОЇ ПРОГРАМИ КУРСУ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Розсіювання світла дисперсними системами. Опалесценція. Теорія Релея. Індекатриси розсіювання світла – діаграми Мі. Поглинання світла в дисперсних системах. Фіктивна адсорбція. Ультрамікроскопія. Нефелометрія. Турбідиметрія. Метод спектра мутності. Забарвлення золів. Подвійне променезаломлення. Особливості розсіювання світла розчинами полімерів. Дисперсійний аналіз за допомогою оптичних методів дослідження.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Оптичні властивості дисперсних систем визначаються як властивостями частинок ДФ, так і властивостями Дс. Вивчення оптичних властивостей ДС сприяє визначенню розміру, форми і будови частинок.

Під час напрямляння світла на ДС можна спостерігати такі явища:

1) проходження світла крізь систему;
2) заломлення світла частинками ДФ;
3) відбиття світла частинками ДФ;
4) розсіювання світла (опалесценція);
5) адсорбція або поглинання світла.

Проходження світла характерне для прозорих систем молекулярного або йонного ступеня дисперсності. Заломлення й відбиття світла завжди спостерігається у мікрогетерогенних систем і проявляється в мутності відносно грубих суспензій, емульсій, димів. Мутність спостерігається як в прямому (під час проходження), так і в боковому (відбитому) світлі. Для ДС найбільш властиві розсіювання (дифракція) та адсорбція світла.

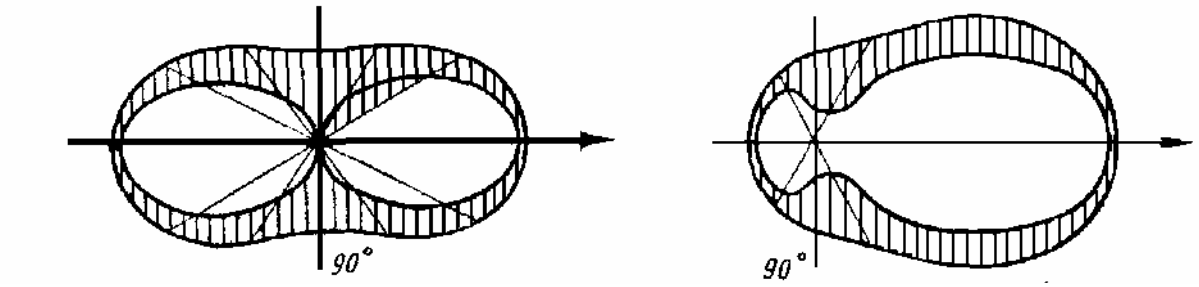
Характерною оптичною властивістю ДС є світлорозсіювання. Вперше увагу на розсіювання світла колоїдними системами звернув М. Фарадей – у 1857 р. він досліджував гідрозолі золота. В 1868 р. Дж. Тинделл (Tyndall) при освітленні збоку колоїдних розчинів проекційним ліхтарем спостерігав утворення голубуватого конусу на темному фоні. Ця мутна світлова смуга дістала згодом назву “конуса Тинделла”, а явище, характерне для колоїдних розчинів, – ефект Тинделла або опалесценція. Термін “опалесценція” походить від назви мінералу опалу (латинською opalus).

Розсіювання світла спостерігається тільки тоді, коли довжина хвилі більша за розміри частинок ДФ. Якщо довжина світлової хвилі значно менша діаметра частинки, то відбувається відбиття світла, що проявляється в помітній візуально мутності. Розрізняють дифракцію світла частинками, що є діелектриками та частинками-провідниками електричного струму.

У випадку частинок ДФ, що є діелектриками, розсіяне світло поширюється в усіх напрямках включно з напрямком, протилежним до напрямку падіння променя і поляризується різною мірою залежно від напрямку. Якщо частинки дуже малі порівняно з довжиною хвилі, найбільше світла розсіюється під кутом в 0 і 180° до напрямку падіння променя. Зі збільшенням розміру частинок максимальна кількість світла розсіюється в напрямку падаючого променя (вперед). Крім цього, для малих частинок світло, розсіяне під кутом в 0 і 180°, зовсім не поляризоване, тоді як світло, розсіяне під кутом 90°, поляризоване повністю; для крупних частинок максимальна поляризація спостерігається під кутом, відмінним від 90°.

Картину розсіювання світла зручно зображати у вигляді векторної діаграми, запропонованої Густавом Мі (1908). Для отримання такої діаграми інтенсивність розсіяного поляризованого і неполяризованого світла відкладають у вигляді векторів у всіх напрямках від точки, що зображає частинку, і кінці векторів з’єднують неперервною лінією. Діаграми Мі, що характеризують розсіювання світла дуже

малою і порівняно крупною частинкою, зображені на рис. 5.1. (стрілкою показано напрямок падаючого світла). Зовнішній контур на діаграмі відповідає загальній інтенсивності розсіяного світла; заштрихована частина – інтенсивності поляризованого світла, а незаштрихована – інтенсивності неполяризованого світла.



а *б*

Рис. 5.1. *Діаграми Мі, що характеризують розсіювання і поляризацію світла дуже малою (а) і крупною частинкою (б)*

Наведені діаграми належать до розсіювання світла сферичними частинками.

Теорія світлорозсіювання (опалесценції) вперше була розвинута Дж. У. Релеєм (J. W. Rayleigh). В її основі лежить рівняння для інтенсивності світла $I_р$, розсіяного одиницею об'єму ДС зі сферичними діелектричними частинками, значно меншими від довжини хвилі падаючого світла. Крім цього частинки повинні знаходитися на достатньо великій віддалі одна від одної. Це рівняння лежить в основі оптичних методів визначення розмірів частинок і концентрації ДФ: ультрамікроскопії, нефелометрії і турбідиметрії.

Рівняння Релея дає змогу обчислити інтенсивність світла, що розсіюється одиницею об'єму дисперсної системи в усіх напрямках $I_р$:

$$I_р = I_0 \frac{24\pi^3}{\lambda^4}\left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2 \nu V^2 = I_0\, k\, \nu V^2, \qquad (5.1)$$

де I_0 – інтенсивність вихідного падаючого світла; λ – довжина хвилі падаючого світла; ν – "частинкова" концентрація або число частинок ДФ в одиниці об'єму ДС (м$^{-3}$); n_1 і n_0 – показники заломлення відповідно ДФ і Дс; k – константа; $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ – об'єм частинки ДФ; r − радіус частинки ДФ.

Крім "частинкової" концентрації, можуть використовуватися пов'язані з нею об'ємна або масова концентрації ДФ.

Об'ємна концентрація C_V є об'ємною часткою ДФ в ДС:

$$C_V = \frac{V_\Sigma}{V_{\text{ДС}}} = \nu V, \qquad (5.2)$$

де V_Σ – сумарний об'єм частинок ДФ (м^3); $V_{\text{ДС}}$ – об'єм ДС (м^3), ν − число частинок ДФ в одиниці об'єму ДС (м$^{-3}$); V – об'єм частинки ДФ (м^3).

Масова концентрація ДФ C_m – маса дисперсної фази в одиниці об'єму дисперсної системи ДС:

$$C_m = \frac{m_\Sigma}{V_{\text{ДС}}} = \nu\, m_0 = \nu\, V \rho = {}^4\!/_3 \nu\, \pi\, r^3 \rho \text{ (кг/м}^3\text{)}, \qquad (5.3)$$

де m_Σ – сумарна маса частинок ДФ; m_0 – маса частинки ДФ; ρ – густина ДФ; r і V – відповідно радіус та об'єм частинки ДФ; ν – число частинок ДФ в одиниці об'єму ДС.

Як правило, об'ємна концентрація C_V ДФ відома або легко розраховується. Тому вихідну формулу (5.1) при цій довжині хвилі зручно записати у формі рівнянь (5.4), що ілюструють зв'язок між різними способами вираження $I_\text{р}$:

$$I_\text{р} = I_0\, k\, \nu\, V^2 = I_0\, k\, C_V\, V = I_0\, k\, \frac{C_m V}{\rho}, \qquad (5.4)$$

де k – константа; C_V і C_m – відповідно об'ємна та масова концентрація ДФ, ρ – густина ДФ. З цього рівняння витікає, що, знаючи концентрацію чи розмір частинок в стандартній системі, можна розрахувати розмір частинок ДФ або їх концентрацію в досліджуваній ДС.

Більшість ДС яскраво забарвлена і здатна поглинати світло. Проходження пучка світла через шар колоїдної системи супроводжується послабленням інтенсивності світла через його поглинання та розсіювання. З курсу фізики відомо, що речовина, яка повністю поглинає падаюче на нього біле світло, виглядає чорною. Та речовина, яка відбиває все світло, виглядає білою, а та, що пропускає всі промені, які проходять крізь неї, виглядає прозорою. Забарвлення тої чи іншої речовини пов'язане з вибірковим поглинанням світла, внаслідок чого частина непоглинутого змішаного "білого" сонячного світла є нескомпенсованою – людське око сприймає його як колір речовини. Золі можуть бути як безбарвними, так і забарвленими. Безбарвними є золі силіцій діоксиду, сірки, каніфолі. Забарвлення мають, наприклад, золь берлінської лазурі (синій), арсен (III) сульфіду (жовтий), стибій (III) сульфіду (помаранчево-червоний).

Явище світлопоглинання забарвленими середовищами описується рівнянням Бугера–Ламберта–Бера, яке за певних умов може бути застосовним і для золів:

$$\ln\left(I_0 / I_{\text{п}}\right) = 2{,}3\, A = \tau\, l, \qquad (5.5)$$

де I_0 – інтенсивність вихідного світла; $I_{\text{п}}$ – інтенсивність світла, що пройшло через дисперсну систему; $A = \lg\left(I_0 / I_{\text{п}}\right)$ – оптична густина світла (оптичне поглинання, екстинкція); τ – мутність ДС; l – товщина шару ДС.

Умова застосування (5.1): розміри ДФ менше $0{,}1\,\lambda$ (не більше 40−70 нм), відсутність поглинання світла, малі концентрації ДФ. Для частинок більшого розміру $I_{\text{р}}$ змінюється обернено пропорційно не четвертому, а меншому степеню λ. Це, звичайно сприяє збільшенню світлорозсіювання. В. Хеллер (W. Heller) детально дослідив залежність показника степеня біля λ від розміру частинок на прикладі монодисперсних латексів полістиролу, розмір частинок яких визначався методом електронної мікроскопії.

Якщо $d_{\text{ДФ}} = \lambda\,/10 \div \lambda\,/3$, застосовують рівняння Хеллера (5.6). Рівняння Хеллера встановлює залежність між оптичною густиною A і довжиною хвилі світла λ:

$$A = K\ \ \lambda^{-n}, \qquad (5.6)$$

де K – константа, яка не залежать від довжини хвилі; n – показник степеня, величина якого (1÷4) залежить від співвідношення Z між розміром частинки ДФ і довжиною хвилі падаючого світла :

$$Z = 8\,\pi r / \lambda \qquad (5.7)$$

Залежність показника степеня n від розміру частинок показана на рис. 5.2.

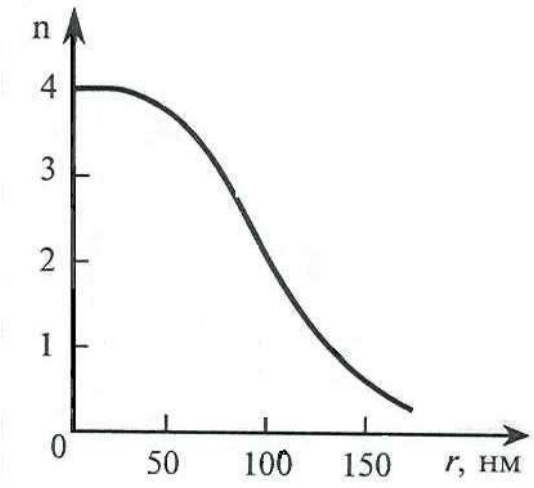


Рис. 5.2. *Залежність показника степеня n у рівнянні Хеллера від розміру частинок*

Коли n = 0, то розсіяння від довжини хвилі не залежить, що відповідає випадку відбиття світла. В іншому крайньому випадку, коли n = 4, справедливе рівняння Релея (5.1). Це є випадок малих значень Z. Значення n для Z від 2 до 7,5 наведено в табл. 5.1.

Розв’язок рівняння 5.6 проводять графічним методом:

$$\lg A = \lg K - n \lg \lambda. \qquad (5.8)$$

Таблиця 5.1

Значення показника *n* у рівнянні Хеллера залежно від параметра *Z*

n	***Z***	***n***	***Z***	***n***	***Z***	***n***	***Z***
3,812	2,0	3,284	4,0	2,657	6,0	2,329	8,0
3,686	2,5	3,121	4,5	2,533	6,5	–	–
3,573	3,0	3,060	5,0	2,457	7,0	–	–
3,436	3,5	2,807	5,5	2,379	7,5	–	–

Показник степеня *n* визначають за тангенсом кута нахилу прямої, побудованої в координатах $\lg A - \lg \lambda$. Знаючи *n*, визначають *Z* (табл. 5.1) і за формулою (5.7) знаходять середній радіус частинок ДФ.

Визначення показника степеня *n* методом Теорелла:

$$\frac{A(\lambda_1)}{A(\lambda_2)} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^n, \qquad (5.9)$$

де $A(\lambda_1)$ і $A(\lambda_2)$ – значення оптичних густин для двох різних довжин хвиль λ_1 і λ_2 (бажано, щоб різниця $\Delta\lambda$ була значна).

Коли частинки стають настільки великими, що їх розмір значно перевищує довжину хвилі, світлорозсіяння переходить у відбиття світла, що не залежить від довжини світлової хвилі. Зі збільшенням частинок до досягнення певного розміру відбиття світла від частинок зростає, що призводить до зменшення інтенсивності розсіяного світла. Водночас зі зменшенням розміру частинок, як слідує з рівняння Релея, інтенсивність світлорозсіяння також зменшується. Тому максимальним світлорозсіянням володіють колоїдні системи. З рівняння Релея роблять наступні висновки:

1. Для частинок певного розміру інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна концентрації золю. Однак за дуже великих концентрацій виникає багаторазове розсіяння і в рівняння Релея необхідно вводити відповідні поправки.

2. Інтенсивність розсіяного світла пропорційна квадрату об'єму частинки або для сферичних частинок шостому степеню їх радіуса. У релеєвській області зменшення розміру частинок зі збереженням вагової концентрації золю призводить до відповідного зменшення світлорозсіяння. Нехай за незмінної вагової концентрації ДФ об'єм частинок в результаті подрібнення зменшиться в *x* разів. Тоді частинкова концентрація збільшиться в *x* разів, а світлорозсіяння зменшиться також у *x* разів:

$$I'_{\text{р}} = I_0\, k\, x\, \nu\, (V/x)^2 = I_0 \left(k\, \nu\, V^2/x\right).$$

Це повністю підтверджується експериментально: чим вища дисперсність золю, тим він менше розсіює світло. За молекулярного ступеня подрібнення опалесценція стає візуально непомітною.

Зі збільшенням частинок до розміру, що значно перевищує довжину хвилі, світлорозсіяння переходить у відбиття світла і по мірі збільшення частинок інтенсивність розсіяного світла. На рис. 5.3 показано типову залежність розсіяння світла від розміру частинок.

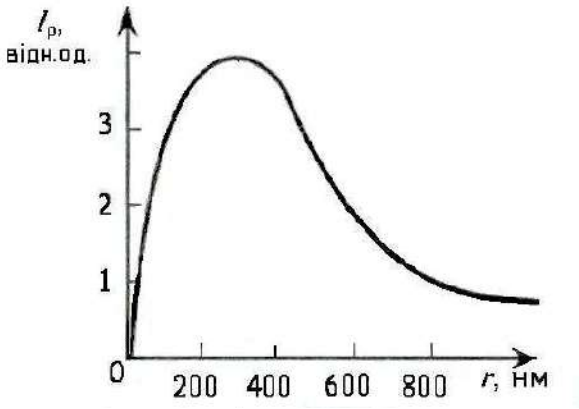


Рис. 5.3. *Залежність розсіяння світла від розміру частинок*

Світлорозсіяння характеризується початковою висхідною частиною кривої. Оскільки колоїдному ступеню дисперсності відповідає максимальне світлорозсіяння, тому спостереження опалесценції є одним з надзвичайно чутливих методів виявлення колоїдної природи системи. Для світла у видимій області максимум розсіяння припадає на частинки розміром від 240 до 450 нм. Однак для деяких ДС, наприклад, для суспензії $BaSO_4$, максимальне світлорозсіяння спостерігається, коли діаметр частинок знаходиться в межах від 500 до 1000 нм.

3. Опалесценція під дією бокового освітлення білим світлом проявляється у вигляді синюватого забарвлення. Оскільки величина інтенсивності розсіяного світла обернено пропорційна довжині світла в четвертому степені, розсіюються в першу чергу синюваті (короткі) хвилі. Навпаки, в прохідному світлі ці колоїдні системи забарвлені в червонуватий колір, оскільки в результаті проходження світла зі спектра через розсіяння випадають промені синього світла. Якщо систему освітити монохроматичним світлом, опалесценція не спостерігається, бо в такому випадку розсіяне світло може містити тільки таку ж хвилю, що і падаюче.

Переважаюче розсіяння світла з малою довжиною світла пояснює колір неба в різну пору доби, а також колір морської води. Причина голубого кольору неба вдень полягає в розсіянні коротких хвиль сонячного світла атмосферою Землі. Абсолютне значення інтенсивності світла, розсіяного 1 $см^3$ повітря або води, мізерне, але воно стає помітним завдяки величезній товщині земної атмосфери і через флуктуації молекул повітря. Помаранчевий або червоний колір неба під час сходу або заходу Сонця пояснюється тим, що вранці чи ввечері спостерігається світло, яке пройшло через атмосферу.

На залежності світлорозсіяння від довжини хвилі ґрунтується також застосування синього світла для світломаскування і червоного світла для сигналізації. Лампи синього світла застосовують коли потрібно, щоб об'єкт залишався непоміченим з літаків, оскільки сині промені, проходячи через досить товстий шар повітря повністю розсіюються. Навпаки, коли потрібно щоб світло не розсіювалося і помічалося в тумані, застосовують ліхтарі, які світяться червоним світлом.

4. Опалесценція золів інтенсивніша, ніж у розчинів високомолекулярних сполук через більшу густину і більший показник заломлення ДФ золів. Вплив співвідношення показників заломлення ДФ і Дс на світлорозсіяння і мутність ДС дуже зручно спостерігати на емульсіях. Як відомо, емульсії звичайно дуже мутні. Однак емульсії гліцерину в тетрахлорметані, стабілізовані натрій олеатом, прозорі. Це пояснюється тим, що показники заломлення гліцерину і тетрахлорметану майже однакові і, отже, множник у рівнянні Релея, в які входять показники заломлення, практично дорівнює нулю, тобто емульсія гліцерину в тетрахлорметані практично не розсіює світла.

5. Опалесценція істинних розчинів досить незначна, оскільки внаслідок малого об'єму частинок вираз $\nu \cdot V^2$ в чисельнику рівняння Релея дуже малий. Однак світлорозсіяння в цих випадках може спостерігатися, коли застосовуються промені з малою довжиною хвилі (наприклад, рентгенівські).

Індивідуальні рідини і гази розсіюють світло через флуктуації густини. Для розчинів, крім флуктуацій густини спостерігаються і флуктуації концентрації, які також можуть спричиняти світлорозсіяння.

З опалесценцією ззовні подібна флуоресценція, характерна для істинних розчинів деяких барвників, наприклад, флуоресцеїну, еозину та ін. Вона полягає в тому, що розчин при спостереженні у відбитому світлі має інше забарвлення, ніж у прохідному, і в ньому можна бачити такий самий конус Тинделла, що і в типових колоїдних системах. Однак це зовсім різні явища. Опалесценція виникає в результаті розсіяння світла, а довжина хвилі розсіяного світла є такою ж , як і падаючого. Флуоресценція ж являє собою явище селективного поглинання світла молекулою речовини і в перетворенні світла в промені з більшою довжиною хвилі. Опалесценцію збуджує будь-яке світло, тоді як флуоресценція зумовлюється світлом певної довжини хвилі, характерної для конкретної речовини.

Явище розсіяння світла використовуються для встановлення форми і розмірів частинок ДФ. Колоїдні частинки неможливо виявити

під звичайним мікроскопом. Колоїдному ступеню дисперсності відповідає максимум розсіяння світла. Метод, який дає змогу виявляти колоїдні частинки, називається ультрамікроскопією. ***Ультрамікроскопія*** від звичайної мікроскопії відрізняється тим, що об'єкт (ДС) освітлюється збоку, а спостерігають розсіяне світло. Внаслідок цього частинки здаються світними точками на темному фоні, а роздільна здатність мікроскопа різко зростає, що дає змогу спостерігати частинки ДФ з діаметром до 2–3 нм.

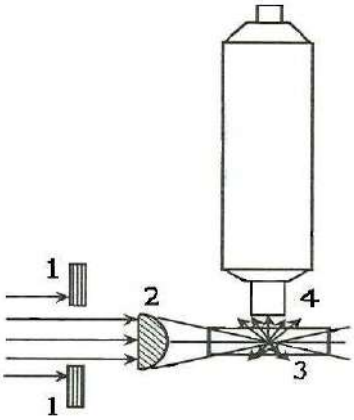


Рис. 5.4. *Схема щілинного ультрамікроскопа: 1 – щілинна діафрагма; 2 – фокусуюча лінза; 3 – кювета; 4 – об'єктив мікроскопа*

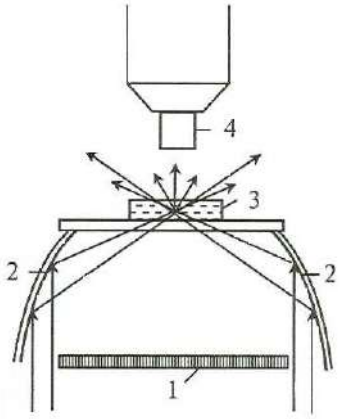


Рис. 5.5. *Схема конденсора темного поля: 1 – центральна діафрагма; 2 – плоско-опуклі лінзи; 3 – кювета; 4 – мікроскоп*

Перший ультрамікроскоп сконструювали у 1903 році Г. Зідентопф і Р. Зігмонді. Проте ще М. В. Ломоносов спостерігав колоїдні частинки на темному фоні за їх розсіянням світла з використанням сфокусованого світла. Ж. Перрен і Т. Сведберг використали ультрамікроскоп для дослідження седиментаційно-дифузійної рівноваги. У щілинному мікроскопі Зігмонді і Зідентопфа (рис. 5.4) світло від дугової лампи фокусується лінзами в системі, частинки якої розсіюють світло. Щоб виділити невелике поле зору під мікроскопом, використовується розсувна щілина, яка дає змогу вводити до досліджуваного об'єкта пучок світла висотою в декілька мкм. У конденсорі темного поля, який уперше сконструювали Е. Коттон і А. Мутон в 1903 році, напрямок світлового променя і оптична вісь мікроскопа збігаються (рис. 5.5). Для забезпечення темного фону в цьому приладі використовується ефект повного внутрішнього відбиття.

Метод ультрамікроскопії дає можливість визначити середні розміри частинок в золі. Досліджуючи ДС, виділяють певний оптичний об'єм, у якому підраховують число частинок. Якщо масова концен-

трація дорівнює C_{m}, то об'єм однієї частинки ДФ V з густиною ρ згідно з (5.3) буде дорівнювати:

$$V = {C_{\text{m}}}/{\nu\ \rho}. \qquad (5.10)$$

Радіус сферичних частинок ДФ методом ультрамікроскопії обчислюють за формулою:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\,C_m\,V_{\text{ДС}}}{4\pi\,N\,\rho}}\ \text{(м)}, \qquad (5.11)$$

де r – радіус частинки ДФ; C_m– масова концентрація диспергованої речовини; $V_{\text{ДС}}$ – об'єм золю, що містить N частинок дисперсної фази; ρ – густина ДФ.

Ультрамікроскопія також дає змогу оцінювати форму частинок, оскільки інтенсивність світла, що розсіюється сферичними частинками, не змінюється з часом, а частинки неправильної форми через обертальний броунівський рух миготять.

Якщо в досліджуваній системі виникає коагуляція, то можна таким чином слідкувати за зменшенням із часом числа частинок ДФ. Б. В. Дерягін і Г. Я. Власенко сконструювали потоковий ультрамікроскоп, у якому аерозоль або гідрозоль протікає через спеціальну кювету в напрямі осі мікроскопа при бічному освітленні. Зі зменшенням яскравості освітлення дрібні частинки перестають реєструватися, що дозволяє будувати для полідисперсної системи криві розподілу частинок за розмірами.

Інший метод дослідження ДС називається нефелометричним. Термін ***нефелометрія*** походить від грецького слова νεφοζ "хмара". За цим методом вимірюється інтенсивність світла, розсіяного ДС. Однак вимірювання абсолютних значень $I_{\text{р}}$ складні, і на практиці частіше використовуються прості прилади – нефелометри. На рис. 5.6 зображена схема візуального нефелометра Кляйнмана. У цьому варіанті вимірювань домагаються однакової освітленості обох половин окуляра, підіймаючи й опускаючи екрани біля кювет.

Для систем, що підпорядковуються рівнянню Релея (5.1), можна розв'язати дві задачі, порівнюючи колоїдний розчин, що досліджується, зі стандартним: визначити концентрацію дисперсної фази, якщо розміри частинок однакові, і визначити розміри частинок, якщо однакові концентрації частинок в обох розчинах. Коли інтенсивність світла, розсіяного розчином, який досліджується, і стандартним розчином, співпадають, то можна вважати, що

$$I_0 \cdot \text{const} \cdot V_{ст} \cdot C_{ст} = I_0 \cdot \text{const} \cdot V_x \cdot C_x, \qquad (5.12)$$

звідки для $V_x = V_{ст}$:

$$C_x = C_{ст}\,(h_{ст} / h_x), \qquad (5.13)$$

де h – висота відкритої частини кювети, а для $C_x = C_{ст}$:

$$V_x = V_{ст}\,(h_{ст} / h_x). \qquad (5.14)$$

Такий підхід може бути застосований лише до монодисперсних систем.

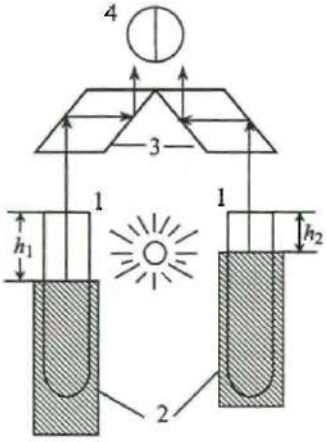


Рис. 5.6. *Схема нефелометра: 1–пробірки із золями; 2 – екрани; 3 – призми; 4 – окуляр*

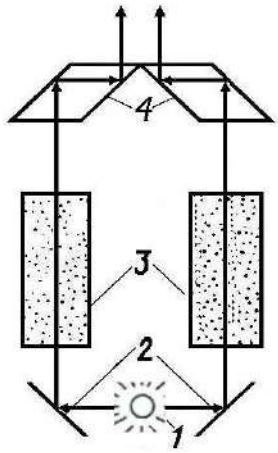


Рис. 5.7. *Схема турбідиметра: 1 – джерело світла; 2 – дзеркала; 3 – кювети з досліджуваним золем; 4 – призми*

Під час нефелометричних досліджень концентрованих розчинів помилки може вносити вторинне розсіяння. У ході роботи з дуже розбавленими системами необхідне ретельне видалення пилу і урахування розсіяння на флуктуаціях густини.

Оскільки інтенсивність розсіяного світла пропорційна частинковій концентрації в умовах постійних значень V і n_1, нефелометрія досить ефективна, коли визначають мікрокількості білків. За допомогою нефелометрії можна розпізнавати навіть досить розбавлені ДС; так, мутність золю As_2S_3 помітна для концентрації. 10^{-3} %, а золю Au – навіть до 10^{-5} %.

Потрібно зазначити, що розсіяння світла може спостерігатися під час спектрофотометричних досліджень навіть і тоді, коли розчин не є колоїдним. Це явище, яке може спотворювати результати (особливо за великих значень A), викликане передовсім наявністю пилу в спектрофотометрах.

Ще одна група методів дослідження ДС має назву ***турбідиметрії.*** Термін *turbidity* з англійської означає “помутніння, каламутність”.

Під турбідиметрією розуміють методи, засновані на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло через мутну систему $I_п$, тоді як у методі нефелометрії вимірюється інтенсивність розсіяного світла $I_р$. Прилад – турбідиметр візуально принципово мало відрізняється від нефелометра (схема турбідиметра подана на рис. 5.7.).

Розсіяне світло можна вважати фіктивно поглинутим, тому використовують рівняння Бугера–Ламберта–Бера (5.5):

$$I_п = I_0\, e^{-\tau l}, \text{ звідки } \; I_п / I_0 = e^{-\tau l}, \Rightarrow \ln I_0 / I_п = \tau\, l = 2{,}3\, A,$$

де $I_п$ – інтенсивність світла, що пройшло через ДС; $A = \lg I_0 / I_п$ – оптична густина; l – товщина шару системи; τ – мутність ДС. Значення мутності обчислюється з рівняння Бугера−Ламберта−Бера (5.5):

$$\tau = {2{,}3\, A}\big/{l}\,. \qquad (5.15)$$

Щоб закон Бугера (5.5) записати для інтенсивності розсіяного світла $I_р$, потрібно інтенсивність світла, що пройшло через ДС $I_п$, записати як різницю інтенсивностей падаючого та розсіяного світла ($I_п = I_0 – I_р$). Тоді:

$$I_п / I_0 = 1 – (I_р / I_0). \qquad (5.16)$$

Оскільки $I_п / I_0 = e^{-\tau l}$, $\ln (I_п / I_0) = -\tau l$, а розсіюється незначна частина первинної інтенсивності ($I_р << I_0$), то з розкладання логарифмічної функції в ряд і нехтування безмежно малими величинами другого порядку випливає:

$$\ln (I_п / I_0) = \ln (1 – I_р / I_0) – I_р / I_0 = -\tau l, \qquad (5.17)$$

$$\tau = I_р / (I_0\, l). \qquad (5.18)$$

Отже, мутність може трактуватися двояко.

Числові значення мутності одержують переважно із значень оптичної густини, виміряних за допомогою фотоелектроколориметра. Дані про мутність, отримані і нефелометрично, і турбідиметрично, використовуються з різною метою. Наприклад, мутність колоїдних розчинів $BaSO_4$ давно використовують у практиці для визначення концентрації йонів барію або сульфат-йонів. У цих вимірюваннях порівнюють значення А досліджуваного розчину зі значеннями поглинання світла для серії стандартних розчинів, причому для стійкості до дисперсних систем додають стабілізатор.

Мутність залежить від довжини хвилі. Ця залежність дає інформацію про розміри частинок. Метод, який ґрунтується на цьому, має

назву метода спектра мутності. Як згадувалося вище, для великих частинок ДФ рівняння Релея (5.1) не виконується. Але для обмеженої області довжин хвиль добре виконується рівняння, яке пов'язує мутність τ і довжину хвилі λ, яке запропонував А. Ангстрем у 1929 році:

$$\tau = K' \lambda^{-n}, \lg \tau = K'' - n \lg \lambda \qquad (5.19)$$

де K' і K'' – константи, які не залежать від довжини хвилі; n – показник степеня, що залежить від співвідношення між розміром частинки ДФ і довжиною хвилі падаючого світла (див. рівняння 5.7). З рівняння Ангстрема і випливає згадуване рівняння Хеллера (5.6).

Метод спектра мутності використовується для дослідження так званих "погано визначуваних" ДС, відомості про які дуже важливі для атмосферної оптики, океанології, бактеріології та інших галузей. "Погано визначуваними" називають такі ДС, для яких відсутні надійні попередні дані про розміри, форму, чисельну концентрацію і показник заломлення. Методом спектра мутності отримують відомості про розподіл частинок за розмірами, концентрацією, показником заломлення різних дисперсій (наприклад, колоїдних ПАР, білків, ДНК, ліпосом, вірусів, мітохондрій).

Досить поширене турбідиметричне титрування. У ході титрування вимірюється мутність досліджуваної системи. Мутність може змінюватися під впливом осаджувача (осаджувальне титрування) або в результаті нагрівання чи охолодження ДС (температурне титрування). Титрування, під час якого значення мутності вимірюється не при одному значення довжини хвилі, а в широкому діапазоні довжин хвиль (спектр мутності), називається спектротурбідиметричним.

Перевага турбідиметричного метода досліджень полягає в простоті підготовки і проведення вимірювань. Для турбідиметричних вимірювань використовують фотоелектроколориметри, призначені для вимірювання оптичної густини забарвлених істинних розчинів. Однак точність турбідиметричного методу невелика, оскільки інтенсивність розсіювання (відносно мала величина) визначається різницею двох великих значень інтенсивностей світла, що падає і того, що проходить через ДС. Застосування методу обмежується золями, які відрізняються високою мутністю.

Обговорюючи розсіяння світла, обмежувалися припущенням про те, що частинки ДС не поглинають світла. Однак багато колоїдних систем має забарвлення, що свідчить про поглинання ними світла у

певній частині спектра. Для забарвлених ДС, як і для ДС з електропровідними частинками, рівняння Релея непридатне. Такі ДС мають максимум поглинання і розсіяння світла при деяких певних, проміжних, розмірах частинок та довжинах хвиль, причому ці характеристики залежать від природи ДС. Для таких систем також не завжди придатний закон Бугера–Ламберта–Бера, оскільки він передбачає постійну дисперсність частинок ДФ та їх досить малі концентрації.

Золі з металічними частинками дуже сильно поглинають світло, що зумовлено генерацією в частинках електричного струму (струму Фуко), більша частина енергії якого перетворюється в теплоту. Для металічних золів характерна селективність поглинання, яка залежить від дисперсності. З ростом дисперсності максимум поглинання зсувається в сторону коротких хвиль. Для прикладу: золі золота, радіус частинок яких становить близько 20 нм, поглинають зелену частину спектра (530 нм), і тому вони мають яскраво-червоний колір. Якщо ж радіус частинок 40–50 нм максимум поглинання припадає на жовту частину спектра (590–600 нм) і золь здається синім. Для синіх золів золота поглинання слабше, а розсіяння сильніше, ніж для червоних золів. Дуже високодисперсний золь золота, поглинаючи синю частину спектра (440–450 нм), має жовте забарвлення, як і істинний розчин солі, наприклад аурум (III) хлориду. Таким чином, на прикладі золю золота можна прослідкувати безперервність переходу забарвлення від ДС до істинних розчинів. Криві адсорбції світла золів сірки в міру збільшення дисперсності також поступово зсуваються в бік кривої адсорбції молекулярних розчинів сірки. Органозолі лужних металів дуже близькі за забарвленням до пароподібних лужних металів. Подібна зміна забарвлення залежно від дисперсності спостерігається і для багатьох інших золів.

Зі зміною дисперсності золів змінюється інтенсивність їх забарвлення. Вона максимальна для середніх розмірів частинок ультрамікрогетерогенних систем і зменшується як зі збільшенням, так і зі зменшенням дисперсності. Цікаво, що максимальна інтенсивність вибіркового поглинання золю золота досягається для діапазону радіуса частинок 20÷37 нм. Золь золота в цьому випадку поглинає світло в 400 разів сильніше, ніж барвник фуксин за цієї ж концентрації. Забарвлення мінералів та коштовного каміння зумовлене наявністю в них високодисперсних частинок металів та їх оксидів. Наприклад, прозоре рубінове скло забарвлене завдяки присутності колоїдних

частинок оксидів ауруму та феруму. Димчастий кварц, аметист і сапфір є дисперсіями сполук мангану, феруму та інших металів у кварці. Забарвлення смарагду та рубіну зумовлене наявністю хром (III) оксиду, диспергованого в алюміній оксиді. Колір фарб та емалей зумовлений присутністю високодисперсних оксидів та солей металів (титану, феруму, стануму, купруму тощо).

Забарвлення системи визначається спектральним складом прохідного світла за прямого спостереження або відбитого і розсіяного – за бічного спостереження. Хлорофіл поглинає довгохвильову частину спектра білого світла, і тому в тонкому шарі він забарвлений у зелений колір. Однак коли світло проходить через товстий шар хлорофілу або його розчину колір змінюється на червоний. ДС білого кольору (золі каніфолі та сірки, молоко, суспензія крейди тощо) відбивають або розсіюють світлові промені всіх частин спектру, а чорного (туш, сажа, платинова чернь) – поглинають практично все падаюче світло.

Розчини полімерів за концентрацій, які не перевищують одного відсотка, є прозорими, з ростом концентрації поступово мутніють, а з досягненням межі розчинності, коли система стає гетерогенною, опалесценція зростає стрибкоподібно. Незначне світлорозсіяння окремими макромолекулами, які за розмірами часто переважають колоїдні частинки, зумовлено малою відмінністю в показниках заломлення розчинника і макромолекулярного клубка. Макромолекули в розчині відіграють роль флуктуацій, розсіювання на яких значно сильніше, ніж на самому розчиннику. Об’єм макромолекулярного клубка пропорційний молекулярній масі, а інтенсивність світлорозсіяння, згідно із законом Релея пропорційна квадрату молекулярної маси. Це дає змогу використовувати світлорозсіяння як метод визначення молекулярної маси полімерів.

Золі й розчини високомолекулярних речовин є ізотропними середовищами. Однак під час течії золів з анізометричними частинками або розчинів ВМС ізотропність порушується через те, що частинки або макромолекули орієнтуються в напрямку потоку. Анізотропність проявляється, якщо розглядати ДС або розчини полімерів між призмами Ніколя. Багато речовин є оптично анізотропними. Показники заломлення в деяких кристалах залежать від напряму – у результаті світловий промінь, що виходить з кристала, роздвоюється. Частинки ДФ в золях і суспензіях часто є анізотропними кристаликами. Це явище називається подвійним променезаломленням.

Розсіяння світла несферичною, тобто анізометричною, частинкою залежить від її орієнтації. Якщо паличкоподібна (стержнеподібна) частинка орієнтована перпендикулярно до площини, утвореної падаючим променем і лінією спостереження, то розсіяння буде інтенсивнішим, як за орієнтації уздовж лінії спостереження. Анізометрія проявляється у мерехтінні, коли окремі частинки спостерігаються в ультрамікроскоп.

Колоїдні розчини стають оптично анізотропними у випадку накладання зовнішніх полів (електричного, магнітного, звукового) – частинки орієнтуються у просторі, і для променів зі взаємно перпендикулярною поляризацією середні значення показників заломлення виявляються різними. Явище подвійного променезаломлення ДС в електричному полі називається ефектом Керра, а в магнітному – ефектом Коттона−Мутона.

Найчастіше у дослідженнях ДС використовується явище подвійного променезаломлення в потоці, що має назву ефекту Максвелла. Для анізометричних частинок ДФ у випадку течії золів чи суспезій це явище називається подвійним променезаломленням форми і дозволяє визначати форму частинок ДФ.

У грубих дисперсіях із пластинчатими частинками (суспензії плюмбум іодиду, графіту, алюмінію) окремі частинки можна розрізнити за відбиттям падаючого на них світла. У золях з малими розмірами частинок під час їх орієнтації ефект Тинделла істотно залежить від напряму.

Пластинчаті частинки мають два виміри, а паличкоподібні – один вимір. У результаті течія впливає на ефект Тинделла сильніше у випадку пластинчатих частинок. Спираючись на це, М. Дізельхорст і Г. Фройндліх (1916) довели приблизно сферичну форму частинок червоного гідрозолю золота, гідрозолів срібла, платини і арсен (III) сульфіду, пластинчату – синього гідрозолю золота і гідрозолю ферум (III) гідроксиду і паличкоподібну – золів ванадій (V) оксиду і барвника бензопурпурину.

У випадку ВМС спостерігається деяке розпрямлення макромолекул під впливом градієнта швидкості в потоці розчину – еластичне подвійне променезаломлення.

Метод подвійного променезаломлення дає цінну інформацію про форму частинок і концентрацію ДФ та про будову біологічних об’єктів – макромолекул білків, нуклеотидів, біокомплексів та вірусів.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

5.1. ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ТУРБІДИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Завдання: експериментально визначити розміри частинок високодисперсних систем турбідиметричним методом.

Як уже зазначали, турбідиметрія ґрунтується на вимірюванні інтенсивності світла, що проходить через ДС. Розсіяне світло є фіктивно поглинутим, і тому закономірності його поведінки підкоряються рівнянню Бугера−Ламберта−Бера (5.5), яке дає зв'язок оптичної густини та мутності системи. Водночас мутність τ згідно з рівнянням Релея (5.1) пропорційна концентрації і квадрату об'єму частинок. Експериментальне визначення оптичної густини A (фотометрія) дає змогу розрахувати мутність τ:

$$\tau = \frac{I_{\text{р}}}{I_0} = \frac{32\pi^4}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \frac{C_m r^3}{\rho}, \qquad (5.20)$$

а далі – розміри частинок ДФ (за умови їх сферичної будови) r:

$$r = \frac{\lambda}{\pi} \sqrt[3]{\frac{\tau \rho \lambda}{32\pi \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 C_m}} = \frac{\lambda}{\pi} \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda}{32\pi \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 C_V}}. \qquad (5.21)$$

Рівняння Релея справджується лише для частинок, розмір (діаметр у випадку сферичних) яких не перевищує 1/10 довжини хвилі та для ДС, що не поглинають світла та за дуже малих концентрацій ДФ. Зі збільшенням розміру частинок закон Релея перестає справджуватися – інтенсивність розсіяного світла стає обернено пропорційною довжині хвилі в степені, меншому ніж четвертий. Для випадку, коли показники заломлення частинок і середовища не дуже відрізняються, а розміри частинок ДФ знаходяться в межах від 1/10 до 1/3 довжини хвилі світла, світлорозсіяння описуються рівняннями Хеллера (5.6) або Ангстрема (5.19). Показник степеня n у рівнянні (5.6) знаходять на основі турбідиметричних досліджень. Для цього експериментально вимірюють оптичну густину системи з різними довжинами хвилі і будують графік у координатах $\lg A - \lg \lambda$. Показник n визначають за тангенсом кута нахилу отриманої прямої. За значенням n

знаходять відповідне значення параметра *Z* (див. табл. 5.1, рис. 5.8), а потім за формулою (5.7) розраховують середній радіус частинок ДФ.

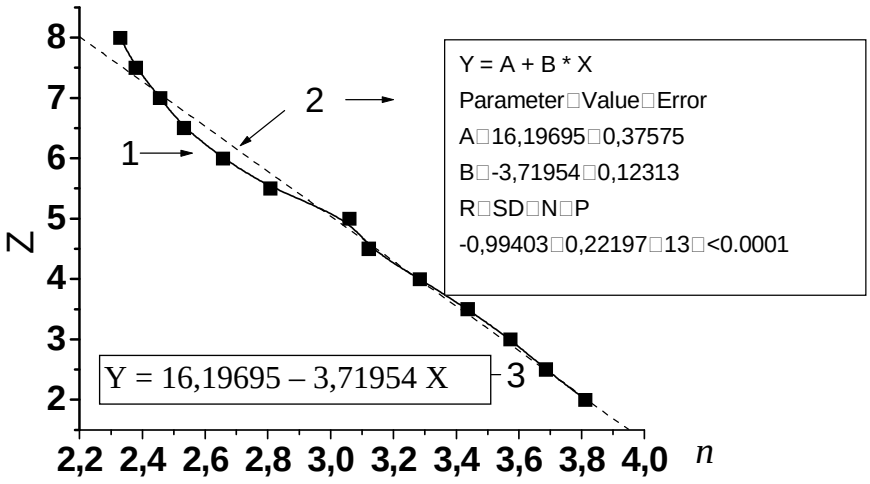


Рис. 5.8. *Графік для знаходження параметра Z за відомим значенням n* (1)*; параметри та графік лінійного наближення, розраховані в ORIGIN* (2)*, і відповідна аналітична функція* (3)

Обладнання та реактиви: фотоелектроколориметр; кювети (l = 5 см); мірні колби (6–8 шт.,100 мл); піпетки (1 мл, 10 мл); стакан (2 шт., 100–150 мл); скляна паличка, піпетка або шприц (5 мл); водяна баня, високодисперсний золь (наприклад, полістиреновий латекс або гідрозоль сірки); кристалічний натрій тіосульфат $Na_2S_2O_3$, концентрована сульфатна кислота H_2SO_4, шматочки льоду; насичений розчин кухонної солі NaCl; водний 1%-й розчин амоніаку.

5.1.1. *Визначення розмірів частинок ДФ, що описуються рівнянням Релея*

Виконання роботи

Оцінюючи розмір частинок за світлорозсіюванням, слід пам'ятати, що розсіювання описується рівнянням Релея лише в певному інтервалі концентрацій каучуку в латексі. Коли вміст ДФ значний, виникають явища вторинного розсіювання. Робочий інтервал концентрацій залежить від розміру латексних частинок; його встановлюють для кожного латексу окремо.

1. Із дослідженого золю (латексу) із відомим вмістом ДФ (масова частка до 20 %) готують чотири проби із кратністю розведення 1:2000, 1:3000, 1:5000, 1:10000. Спочатку готують пробу латексу із кратністю розведення 1:100. Для цього піпеткою вносять 1 мл вихідного латексу в мірну колбу, що містить близько 10 мл 1%-го розчину

амоніаку і тим самим розчином доводять об'єм рідини в колбі до 100 мл. Із отриманого латексу аналогічним способом готують інші проби. Якщо концентрація вихідного латексу менша, – вносять необхідні корективи в схему розведення.

2. Вимірюють оптичну густину латексів, для цього використовують кювети завдовжки 5 см (λ = 540 нм). Для кожного зразка латексу вимірювання проводять тричі й визначають середнє значення *D*.

Аналогічне дослідження можна провести з гідрозолем сірки, який отримують так:

5 г кристалічного натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ розчиняють у процесі слабкого нагрівання і перемішуванням у 3 мл води. У стакан (100–150 мл) додають 3,8 мл концентрованої сульфатної кислоти ***(обережно!)***. Стакан із кислотою занурюють у сніг чи подрібнений лід. Неперервно помішуючи скляною паличкою кислоту, повільно доливають до неї піпеткою (шприцом) чи з крапельної лійки приготовлений розчин натрій тіосульфату. В результаті реакції утворюється густа жовта маса, до якої доливають 20 мл води і нагрівають, зрідка перемішуючи, протягом 30 хв на киплячій водяній бані, потім охолоджують. Отриманий молочно-білий золь містить значний надлишок електролітів (H_2SO_4, Na_2SO_4 та ін.). Для видалення електролітів золь сірки після охолодження коагулюють, добавляючи до нього 2 мл насиченого розчину NaCl. Після коагуляції золь збовтують і наповнюють ним дві пробірки центрифуги. Пробірки ставлять у два діаметрально протилежні гнізда центрифуги й упродовж 2 хв проводять центрифугування з невеликим числом обертів ротора (до 1000 об/хв). Потім пробірки виймають, зливають рідину й обережно за допомогою шпателя чи скляної палички вибирають осад, переносять його на складчастий фільтр і промивають 100–150 мл дистильованої води. Осад пептизується і через фільтр витікає молочно-білий гідрозоль сірки.

Хімізм процесу:

$$3Na_2S_2O_3 + 3H_2SO_4 = 3H_2S_2O_3 + 3Na_2SO_4;$$

$$2H_2S_2O_3 + 2H_2O = 2H_2S + 2H_2SO_4;$$

$$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O; \qquad 2H_2S + SO_2 = 3S + 2\,H_2O.$$

Сумарне рівняння: $3Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 4S + 3Na_2SO_4 + H_2O$.

Тіосульфатна кислота частково перетворюється в більш стійку пентатіонову, яка є стабілізатором колоїдних частинок сірки:

$$5H_2S_2O_3 = 2H_2S_5O_6 + 3H_2O.$$

Тому будова міцели така: $\{[mS]nS_5O_6^{2-} \cdot 2(n-x)H^+\}^{2x-} \cdot 2xH^+$.

Проведення досліджень із отриманим золем аналогічне до п. 2.

Обробка результатів експерименту

1. За формулою (5.20) розраховують мутність τ.
2. Отримані результати записують у табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Експериментальні результати для розрахунку розмірів частинок ДФ за рівнянням Релея (густина ДФ ..... г/см^3; товщина кювети ..... см)

C_V, см^3/см^3, або C_m, г/см^3	Оптична густина, A				Мутність τ, см$^{-1}$	τ / C_V або τ / C_m
	A_1	A_2	A_3	$A_{сер}$		

3. Об'ємну концентрацію латексу розраховують на основі відомостей про густину частинок полімеру (наприклад, у випадку полістиренового латексу ρ = 1,06 г/см^3).

4. Будують графік у координатах $\tau / C - C$. За цим графіком екстраполяцією знаходять величину τ / C для C = 0, яку використовують для розрахунку радіуса r частинки латексу за формулою (5.21). Приймають, що показник заломлення ДС (води) n_0 = 1,333, а частинок полістирену n_1 = 1,593. Довжину хвилі в цьому середовищі знаходять як $\lambda = \lambda_{вак} / n_0$.

5.1.2. *Визначення розмірів частинок ДФ, що не описуються рівнянням Релея*

Виконання роботи

1. Спочатку вимірюють оптичну густину золю (латексу) за допомогою ФЕКу (λ = 400 нм). Значення оптичної густини латексу повинно бути в межах 0,70–0,95. Якщо значення A зразка менше або більше за вказане, то необхідно відповідно збільшити чи зменшити концентрацію ДФ в латексі.

Потім визначають оптичну густину зразка латексу з різними довжинами хвиль падаючого світла (світлофільтри № 3–9). З кожною довжиною хвилі оптичну густину вимірюють тричі і визначають середнє значення. Значення довжин хвиль, що відповідають світлофільтрам приладу ФЕК–56М, є такими:

Світлофільтр №	3	4	5	6	7	8	9
$\lambda_{вак}$, нм	400	440	483	540	582	582	625

2. Знаходять значення $\lg \lambda_{вак}$ та $\lg A_{сер}$, будують графік у координатах $\lg A_{сер} - \lg \lambda_{вак}$ та визначають показник степеня n у рівнянні (5.6). За результатами табл. 5.1 (попередньо будують графік у координатах $Z–n$,) знаходять значення параметра Z, що відповідає раніше визначеному n.

3. За рівнянням (5.7) розраховують радіус частинок латексу. Слід урахувати, що, обчислюючи r, у рівняння (5.7) потрібно підставити середнє значення довжин хвиль $\lambda_{сер}$ у тому інтервалі, у якому визначали показник степеня n. Величину $\lambda_{сер}$ знаходять зі співвідношення:

$$\lambda_{сер} = \frac{\lambda_{вак.\,макс} + \lambda_{вак.\,мін}}{2}. \qquad (5.22)$$

Знайдене значення r відповідає $r_{сер}$ частинок латексу.

4. Отримані експериментальні та розрахункові результати записують у табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Експериментальні результати для розрахунку розмірів частинок ДФ за рівнянням Хеллера (густина ДФ ..... г/см^3; товщина кювети ..... см)

$\lambda_{вак}$, нм	$\lg \lambda$	A				$\lg A_{сер}$	n	Z
		A_1	A_2	A_3	$A_{сер}$			

Приклад: під час проведення дослідження за методом Хеллера бутадієн-стиренового латексу отримали такі експериментальні та розрахункові результати:

$\lambda_{вак}$, нм	$\lg \lambda$	$A_{сер}$	$\lg A_{сер}$	$\lambda_{вак}$, нм	$\lg \lambda$	$A_{сер}$	$\lg A_{сер}$
315	2,49831	1,2	0,07918	540	2,73239	0,28	−0,55284
364	2,5611	0,9	−0,04576	670	2,82607	0,13	–0,88606
400	2,60206	0,72	–0,14267	750	2,87506	0,11	–0,95861
440	2,64345	0,56	–0,25181	870	2,93952	0,08	–1,09691
490	2,6902	0,37	–0,4318				

Будують графік у координатах $\lg A_{сер} - \lg \lambda_{вак}$ та визначають показник степеня n у рівнянні (5.6) (див. рис. 5.9). Знаходять значення параметра Z, що відповідає раніше визначеному n. Можна Z визначити аналітично:

$$Z = 16{,}19695 - 3{,}71954n = 16{,}19695 - 3{,}71954 \cdot 2{,}82353 = 5{,}69472.$$

$$\lambda_{сер} = \frac{\lambda_{вак.\,макс} + \lambda_{вак.\,мін}}{2} = 592{,}5 \text{ (нм)}.$$

За рівнянням (5.7) розраховують радіус частинок латексу: $r = Z\lambda / 8\pi = 5{,}69472 \cdot 592{,}5/(8 \cdot 3{,}14) \approx 134$ (нм).

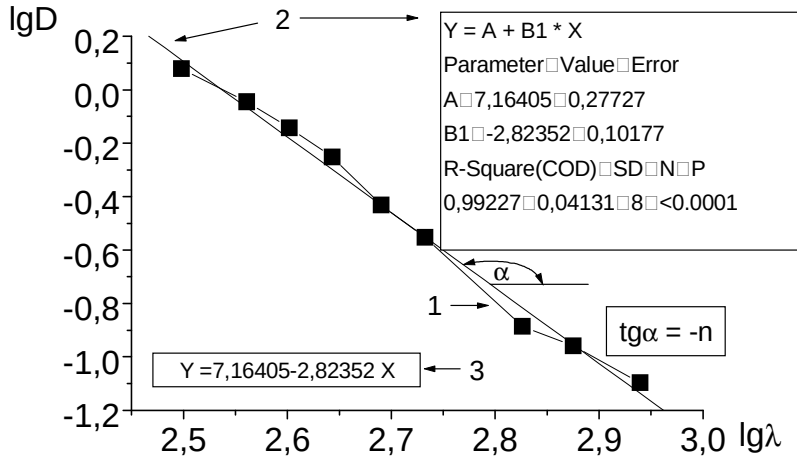


Рис. 5.9. *Залежність оптичної густини латексу від довжини хвилі* (1)*; відповідні лінійні наближення вихідної функції* (2) *та аналітичний вираз* (3)

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

5.1. Які оптичні явища спостерігаються під час проходження світлового променя через дисперсну систему?

5.2. Чим відрізняються методи нефелометрії та турбідиметрії?

5.3. Які параметри ДС можуть бути визначені методом ультрамікроскопії?

5.4. Які параметри ДС можуть бути визначені методом нефелометрії?

5.5. Які параметри ДС можуть бути визначені методом турбідиметрії?

5.6. Як пояснити блакитне забарвлення неба в сонячну погоду?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Розсіювання світла дисперсними системами. Теорія Релея

5Т1. За бічного освітлення колоїдні розчини опалесціюють. Це ефект:

А) Дорна; Б) Тинделла; В) Квінке; Г) Ребіндера.

5Т2. Ефект опалесценції колоїдних розчинів уперше спостерігав:

А) Дж. Тинделл; Б) Ребіндер; В) М. Фарадей; Г) Дж. Релей.

5Т3. Яка причина опалесценції колоїдних розчинів?

А) відбиття світла; Б) заломлення світла;

В) поглинання світла; Г) дифракція світла.

5Т4. На інтенсивність розсіювання світла колоїдним розчином впливає:

А) об'єм розчину; Б) ступінь дисперсності частинок ДФ;

В) маса розчину; Г) забарвлення розчину.

Для завдань 5Т5–5Т6 використайте такі відповіді:

А) поглинання; Б) розсіювання; В) відбиття; Г) розсіяне відбиття.

5Т5. Під час проходження світлових променів через істинний розчин переважає процес:

5Т6. Під час проходження світлового променя через колоїдний розчин переважає явище:

Для завдань 5Т7–5Т11 використайте такі відповіді:

А) поглинання; Б) розсіювання; В) відбиття; Г) заломлення.

5Т7. Під час проходження світлових променів через розчин (розмір частинок менше 1 нм) переважає процес їх:

5Т8. Під час проходження світлових променів через розчин (дисперсність 10^7–10^9 $м^{-1}$) переважає процес їх:

5Т9. Під час проходження світлових променів через розчин (розмір частинок ДФ 1–100 нм) переважає процес їх:

5Т10. Під час проходження світлових променів через розчин (дисперсність понад 10^9 $м^{-1}$) переважає процес їх:

5Т11. Під час проходження через колоїдний розчин світлових променів переважає процес їх:

Для завдань 5Т12–5Т13 використайте такі відповіді:

А) червонувате; Б) рожеве; В) блакитне; Г) зелене.

5Т12. Під час розсіювання білого світла дисперсною системою з малими частинками ДФ розсіяне світло спостерігають:

5Т13. Під час розсіювання білого світла дисперсною системою з малими частинками прохоже світло спостерігають:

5Т14. Під час проходження променів білого світла через колоїдний розчин найбільше розсіюються:

А) червоні; Б) жовті; В) сині; Г) зелені промені.

5Т15. Червоне світло – сигнал небезпеки – добре видно в тумані тому, що ці промені:

А) максимально поглинаються; Б) найбільше розсіюються;

В) найменше розсіюються; Г) найменше відбиваються.

5Т16. Рівняння Релея – обчислення інтенсивності світла, що розсіюється одиницею об’єму дисперсної системи в усіх напрямках:

А) $I_{\text{р}} = I_0 \dfrac{24\pi^3}{\lambda^4}\left(\dfrac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2 \nu V^2 = I_0\, k \nu V^2$;

Б) $I_{\text{р}} = I_0 \dfrac{24\pi^3}{\lambda^4}\left(\dfrac{n_1^2 + n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2 \nu V^2 = I_0\, k \nu V^2$;

В) $I_{\text{р}} = I_0 \dfrac{24\pi^3}{\lambda}\left(\dfrac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2 \nu V^2 = I_0\, k \nu V^2$;

Г) $I_{\text{р}} = I_0 \dfrac{24\pi^3}{\lambda^4}\left(\dfrac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2 \nu V^2 = I_0\, k V^2$,

де I_0 – інтенсивність вихідного падаючого світла; λ – довжина хвилі падаючого світла; ν – “частинкова” концентрація, або число частинок ДФ в одиниці об’єму ДС (м$^{-3}$); n_1 і n_0 – показники заломлення відповідно ДФ і Дс; k – константа; $V = 4/3\,\pi r^3$ – об’єм частинки ДФ; r – радіус частинки ДФ.

5Т17. Об’ємна концентрація ДФ, або об’ємна частка ДФ C_V:

А) $C_V = \dfrac{V_\Sigma}{V_{\text{ДС}}} = \nu V$; Б) $C_V = \dfrac{V_\Sigma}{V_{\text{ДС}}} = \nu V_{\text{ДС}}$;

В) $C_V = \dfrac{V_\Sigma}{V_{\text{ДС}}} = \nu / V$; Г) $C_V = \dfrac{V_\Sigma}{V_{\text{ДС}}} = \nu V_m$,

де V_Σ – сумарний об’єм частинок ДФ; $V_{\text{ДС}} = 1$ – об’єм дисперсної системи (м^3).

5Т18. Масова концентрація ДФ C_m – маса дисперсної фази в одиниці об’єму дисперсної системи ДС:

А) $C_m = \dfrac{m_\Sigma}{V_{\text{ДС}}} = m_\Sigma = \nu\, m_0 = \nu\, V \rho = \nu\, \pi\, r^3 \rho$;

Б) $C_m = \dfrac{m_\Sigma}{V_{\text{ДС}}} = m_\Sigma = \nu\, m_0 = \nu\, V \rho = \nu\, \dfrac{4}{3}\pi\, r^2 \rho$;

В) $C_m = \dfrac{m_\Sigma}{V_{\text{ДС}}} = m_\Sigma = \nu\, m_0 = \nu\, V \rho = \nu\, \dfrac{4}{3}\pi\, r^3$;

Г) $C_m = \dfrac{m_\Sigma}{V_{\text{ДС}}} = m_\Sigma = \nu\, m_0 = \nu\, V \rho = \nu\, \dfrac{4}{3}\pi\, r^3 \rho$,

де m_Σ – сумарна маса частинок ДФ; m_0 – маса частинки ДФ; ρ – густина ДФ; r і V – відповідно радіус та об'єм частинки ДФ; ν – число частинок ДФ в одиниці об'єму ДС; $V_{ДС} = 1$ – об'єм дисперсної системи ($м^3$).

5Т19. Зв'язок між різними способами вираження $I_р$:

А) $I_р = I_0\, \nu\, V^2 = I_0\, C_V\, V = I_0 \dfrac{C_m V}{\rho}$;

Б) $I_р = I_0\, k\, \nu\, V^2 = I_0\, k\, C_V\, V = I_0\, k \dfrac{C_m}{\rho}$;

В) $I_р = I_0\, k\, \nu\, V^2 = I_0\, k\, C_V\, V = I_0\, k \dfrac{C_m V}{\rho}$;

Г) $I_р = I_0\, k\, \nu\, V^2 = I_0\, k\, C_V\, V = I_0\, k \dfrac{\rho}{C_m V}$.

5Т20. Умова застосовуваності рівняння Релея:

А) розміри ДФ менше $0{,}1\lambda$, відсутність поглинання світла, малі концентрації ДФ ("білі золі");

Б) розміри ДФ $\lambda/10 \div \lambda/3$, відсутність поглинання світла, малі концентрації ДФ ("білі золі");

В) розміри ДФ більше $\lambda/3$; малі концентрації ДФ ("білі золі");

Г) розміри ДФ менше $0{,}1\lambda$, значні концентрації ДФ ("білі золі").

5Т21. З метою максимального розсіювання світла для одержання колоїдних розчинів доцільно використовувати метод:

А) механічного диспергування; Б) заміни розчинника;

В) хімічної конденсації; Г) осадження.

Індекатриси розсіювання світла – діаграми Мі

5Т22. У випадку розсіювання світлового променя малою частинкою ДФ ($d < 0{,}1\ \lambda$) має місце щодо напрямку падаючого променя:

А) найбільше розсіювання під кутом 0° та 180°;

Б) найбільше розсіювання під кутом 0°;

В) максимальна поляризація розсіяного світла під кутом, відмінним від 90°;

Г) практично відсутня поляризація під кутом 0° та 180°.

5Т23. У випадку розсіювання світлового променя малою частинкою ДФ ($d < 0{,}1\lambda$) має місце щодо напрямку падаючого променя:

А) максимальна поляризація розсіяного світла під кутом 90°;

Б) максимальна поляризація розсіяного світла під кутом, відмінним від 90°;

В) найбільше розсіювання під кутом 0°;

Г) практично відсутня поляризація під кутом 0° та 180°.

5Т24. У випадку розсіювання світлового променя великою частинкою ДФ ($0{,}1\lambda < d < 0{,}3\lambda$) щодо напрямку падаючого променя має місце:

А) найбільше розсіювання під кутом 0° та 180°;

Б) максимальна поляризація розсіяного світла під кутом 90°;

В) максимальна поляризація розсіяного світла під кутом, відмінним від 90°;

Г) повністю відсутня поляризація під кутом 0° та 180°.

5Т25. У випадку розсіювання світлового променя великою частинкою ДФ ($0{,}1\lambda < d < 0{,}3\lambda$) щодо напрямку падаючого променя має місце:

А) найбільше розсіювання під кутом 0° та 180°;

Б) найбільше розсіювання під кутом 0°;

В) максимальна поляризація розсіяного світла під кутом 90°;

Г) повністю відсутня поляризація під кутом 0° та 180°.

Дисперсійний аналіз за допомогою оптичних методів дослідження

5Т26. Турбідиметрія – оптичний метод аналізу ДС, що ґрунтується на явищі:

А) відбиття; Б) заломлення; В) поглинання; Г) розсіювання світла.

5Т27. Розсіяне світло можна вважати фіктивно поглинутим, і тому можна використати рівняння Бугера–Ламберта–Бера: $I_{\text{п}} = I_0 \, \text{e}^{-\tau l}$, звідки $I_{\text{п}} / I_0 = \text{e}^{-\tau l}$, або після перетворення:

А) $\ln I_0 / I_{\text{п}} = \tau l = 2{,}3\, D$; Б) $\ln I_0 / I_{\text{п}} = \tau l = D$;

В) $\ln I_0 / I_{\text{п}} = \tau / l = 2{,}3\, D$; Г) $\ln I_{\text{п}} / I_0 = \tau l = 2{,}3\, D$,

де $I_{\text{п}}$ – інтенсивність світла, що пройшло через ДС; $D = \lg I_0 / I_{\text{п}}$ – оптична густина; l – товщина шару системи; τ – мутність дисперсної системи ($\tau = I_{\text{р}} / I_0$).

Для завдань 5Т28–5Т31 використайте такі відповіді:

А) $I_{\text{р}_1} / I_{\text{р}_2} = \nu_1 / \nu_2$; Б) $I_{\text{р}_1} / I_{\text{р}_2} = r_1^3 / r_2^3$;

В) $D_1 / D_2 = C_{m_1} / C_{m_2}$; Г) $D_1 / D_2 = r_1^3 / r_2^3$,

де $I_р$ – інтенсивність розсіяного світла; r – радіус частинки ДФ; C_m – масова концентрація ДФ; D – оптична густина, v – частинкова концентрація

5Т28. Для турбідиметрії, якщо розміри частинок ДФ двох золів однакові (r = const), справедливе відношення:

5Т29. Для турбідиметрії, якщо масові концентрації частинок ДФ двох золів однакові (C_m = const), справедливе відношення:

5Т30. Під час вимірювання інтенсивності розсіяного світла ($I_р$) для двох золів із частинками ДФ однакових розмірів (r = const) справедливе відношення:

5Т31. Під час вимірювання інтенсивності розсіяного світла ($I_р$) для двох золів з однаковими масовими концентраціями частинок ДФ (C_m = const) справедливе відношення:

5Т32. Нефелометричним методом для частинки ДФ визначається:

А) природа; Б) густина; В) розміри; Г) електрофоретична швидкість.

5Т33. Нефелометричним методом для частинки ДФ визначається:

А) концентрація; Б) природа; В) густина; Г) електрофоретична швидкість.

5Т34. Нефелометрія – оптичний метод аналізу ДС, що ґрунтується на явищі:

А) відбиття; Б) заломлення; В) поглинання; Г) розсіювання світла.

5Т35. Радіус сферичних частинок ДФ методом ультрамікроскопії: обчислюється за формулами:

А) $r = \sqrt{\frac{3 \cdot C_m \cdot V}{4\pi \cdot N \cdot \rho}}$; Б) $r = \sqrt[3]{\frac{C_m \cdot V}{4\pi \cdot N \cdot \rho}}$;

В) $r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot C_m \cdot V}{4\pi \cdot N \cdot \rho}}$; Г) $r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot C_m \cdot V}{4\pi \cdot \rho}}$,

де r – радіус частинки ДФ; C_m – масова концентрація диспергованої речовини; V – об’єм золю, що містить N частинок дисперсної фази; ρ – густина ДФ.

5Т36. Рівняння Хеллера застосовують за таких умов:

А) d(ДФ) = λ / 10 ÷ λ /3; Б) d(ДФ) > λ /3;

В) d(ДФ) = λ / 10; Г) d(ДФ) < λ / 10,

де λ – довжина хвилі світла.

5Т37. Емпіричні рівняння Хеллера характеризують залежність між оптичною густиною D і довжиною хвилі світла λ (або між мутністю τ і λ):

$D = K\lambda^{-n}$ або $\tau = K'\lambda^{-n}$, де K та K' – константи, які не залежать від довжини хвилі; n – показник степеня, величина якого (1 ÷ 4) залежить від співвідношення (Z) між розміром частинки ДФ і довжиною хвилі падаючого світла: $Z = 8\pi r / \lambda$. Для малих значень Z реалізується рівняння Релея і відповідно:

А) $n = 4$; Б) $n = 3$; В) $n = 2$; Г) $n = 1$.

5Т38. Зі збільшенням розмірів частинок ДФ спостерігають відхилення від закону Релея. Якщо d(ДФ) = λ /10 ÷ λ /3, застосовують рівняння Хеллера, що характеризує залежність між оптичною густиною D і довжиною хвилі світла λ (або між мутністю τ і λ):

А) $D = K\lambda^{n}$ чи $\tau = K'\lambda^{n}$; Б) $D = K\lambda^{-n}$ чи $\tau = K'\lambda^{-n}$;

В) $D = K\lambda^{n}$ чи $\tau = K'\lambda^{-n}$; Г) $D = K\lambda^{-n}$ чи $\tau = K'\lambda^{n}$.

5Т39. Під час розв'язування рівняння Хеллера графічним методом ($\lg D = \lg K - n\lg\lambda$) показник степеня n визначають за:

А) тангенсом; Б) котангенсом; В) синусом; Г) косинусом кута нахилу прямої, побудованої в координатах $\lg D - \lg\lambda$.

ЗАДАЧІ ДО РОЗДІЛУ V

Приклади розв'язування задач

5.1. Густина срібла рівна 10,5 г/см^3. Золь містить у 1 л 1 мг срібла і розбавлений у 100 разів. Загальне число частинок у полі зору ультрамікроскопа виявилось рівним 10. Площа полю зору $1\cdot10^{-4}$ см^2 і глибина світлового променя $1\cdot10^{-3}$ см. Вважаючи, що частинки срібла мають сферичну будову і таку ж густину, як і тверде срібло, визначте їх середній радіус.

Розв'язок. Визначаємо об'єм розчину в полі зору мікроскопа:

$$V = 1\cdot10^{-4}\cdot1\cdot10^{-3} = 1\cdot10^{-7}(\text{см}^3) = 1\cdot10^{-13}(\text{м}^3).$$

Оскільки в 1 л розчину міститься 1 мг = $1\cdot10^{-6}$ кг срібла, а в розчині, розбавленому в 100 разів, – $1\cdot10^{-8}$ кг/л, або $1\cdot10^{-5}$ кг/м^3. За формулою (5.10) визначаємо радіус частинки ДФ:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3C_m V}{4\pi N \rho}} = \sqrt[3]{\frac{3\cdot1\cdot10^{-5}\cdot1\cdot10^{-13}}{4\cdot3{,}14\cdot10\cdot10{,}5\cdot10^{3}}} = 62\cdot10^{-9}\,(\text{м}) = 62\,(\text{нм}).$$

5.2. Потік світла з довжиною хвилі λ = 528 нм, проходячи через емульсію CCl_4 у воді товщиною шару l = 5 см, ослаблюється в результаті світлорозсіювання удвічі. Визначте радіус частинок дисперсної фази, якщо її об'ємна частка C_V = 0,8 %, показник заломлення CCl_4 n_1 = 1,460, води n_0 = 1,333. Світло розсіюється відповідно з рівнянням Релея і поглинається згідно із законом Бугера–Ламберта–Бера.

Розв'язок. Рівняння Релея (5.1) для інтенсивності розсіяного світла одиницею об'єму дисперсної системи:

$$I_{\text{р}} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4}\left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2 \nu V^2 I_0 = \frac{24\pi^3}{\lambda^4}\left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2 \frac{4\pi r^3 C_V}{3} I_0.$$

Інтенсивність світла після проходження через білий золь зменшується згідно з рівнянням Бугера–Ламберта–Бера (5.5):

$$D = \lg\frac{I_0}{I_{\text{п}}} = \frac{\tau l}{2{,}3}.$$

Згідно з умовою задачі $I_0 / I_{\text{п}} = 2$, тоді $\tau = \dfrac{2{,}3D}{l} = \dfrac{2{,}3\cdot\lg 2}{0{,}05} = 13{,}85\ \text{м}^{-1}$.

Підставляючи отримане значення у рівняння Релея, знаходимо радіус краплин емульсії:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau\lambda^4}{32\pi^4 C_V}\left(\frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2}\right)^2} = \sqrt[3]{\frac{13{,}85\cdot\left(5{,}28\cdot10^{-7}\right)^4}{32\cdot3{,}14^4\cdot8\cdot10^{-3}}\left(\frac{1{,}460^2 + 2\cdot1{,}333^2}{1{,}460^2 - 1{,}333^2}\right)^2} =$$

$$= 2{,}23\cdot10^{-8}\,(\text{м}) = 22{,}3\,(\text{нм}).$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

5.3.–5.11. БАГАТОВАРІАНТНА ЗАДАЧА

Загальна умова: під час дослідження дисперсної системи ДС за допомогою ультрамікроскопії у видимому об'ємі V (м^3) підраховано

N частинок дисперсної фази ДФ певної форми. Масова концентрація ДФ – C_m (кг/м^3), густина – ρ (кг/м^3). Визначте середній розмір частинок дисперсної фази.

5.3. ДС – гідрозоль золота; $V = 12\cdot10^{-19}$ м^3; $N = 5$; форма ДФ – сфера; $C_m = 30\cdot10^{-2}$ кг/м^3; $\rho = 19{,}3\cdot10^3$ кг/м^3.

5.4. ДС – гідрозоль срібла; $V = 13{,}5\cdot10^{-16}$ м^3; $N = 2$; форма ДФ – кубічна; $C_m = 20\cdot10^{-2}$ кг/м^3; $\rho = 10{,}5\cdot10^3$ кг/м^3.

5.5. ДС – аерозоль масляного туману; $V = 1{,}33\cdot10^{-11}$ м^3; $N = 50$; форма ДФ – сфера; $C_m = 25\cdot10^{-6}$ кг/м^3; $\rho = 0{,}9\cdot10^3$ кг/м^3.

5.6. ДС – золь сірки; $V = 2\cdot10^{-11}$ м^3; $N = 100$; форма ДФ – сфера; C_m=6,5$\cdot10^{-3}$ кг/м^3; $\rho = 1\cdot10^3$ кг/м^3.

5.7. ДС – аерозоль водяного туману; $V = 3\cdot10^{-11}$ м^3; $N = 60$; форма ДФ – сфера; $C_\text{m} = 15\cdot10^{-6}$ кг/м^3; $\rho = 1\cdot10^3$ кг/м^3.

5.8. ДС – гідрозоль золота; $V = 1{,}6\cdot10^{-11}$ м^3; $N = 70$; форма ДФ – сфера; $C_m = 7\cdot10^{-6}$ кг/м^3; $\rho = 19{,}3\cdot10^3$ кг/м^3.

5.9. ДС – аерозоль масляного туману; $V = 1{,}5\cdot10^{-11}$ м^3; $N = 53$; форма ДФ – сфера; $C_m = 21\cdot10^{-6}$кг/м^3; $\rho = 0{,}92\cdot10^3$ кг/м^3.

5.10 ДС – аерозоль мартенівських печей; $V = 2\cdot10^{-11}$ м^3; $N = 80$; форма ДФ – кубічна; $C_m = 1\cdot10^{-4}$ кг/м^3; $\rho = 2\cdot10^3$ кг/м^3.

5.11. ДС – аерозоль мартенівських печей; $V = 2{,}2\cdot10^{-2}$ м^3; $N = 87$; форма ДФ – сфера; $C_m = 1\cdot10^{-4}$ кг/м^3; $\rho = 2$ г/см^3. *Відповідь*: 0,282 мкм.

5.12. Використовуючи рівняння Релея, порівняйте інтенсивності світла, розсіяного двома емульсіями з рівними радіусами частинок і концентраціями: бензену ($n_1 = 1{,}501$) у воді і n – пентану ($n_1 = 1{,}357$) у воді. Показник заломлення води $n_0 = 1{,}333$.

5.13. Покажіть, у якому випадку і в скільки разів інтенсивність розсіяного світла дисперсною системою більше: під час освітлення синім світлом ($\lambda_1 = 410$ нм) або червоним світлом ($\lambda_2 = 630$ нм). Світлорозсіювання проходить відповідно до рівняння Релея, а інтенсивності падаючих монохроматичних світлових потоків рівні.

5.14. Розгляньте можливість застосування рівняння Бугера–Ламберта–Бера для гідрозолів ферум (III) гідроксиду, використовуючи результати до ослаблення монохроматичного світла ($\lambda = 500$ нм) цими дисперсними системами:

Масова частка золю, %	0,20	0,10	0,08	0,04	0,02
Товщина шару, *мм*	2,5	2,5	2,5	5,0	5,0
Частка світла, що пройшло через дисперсну систему, %	1,7	11,8	18,6	18,2	43,0

Визначте, яка частка світла буде розсіяна 0,02%-м золем, що міститься в кюветі завдовжки 30 мм. *Відповідь*: 0,9935.

5.15. Два пучки монохроматичного світла однакової початкової інтенсивності з $\lambda_1 = 440$ нм (синє світло) і $\lambda_2 = 630$ нм (червоне світло) проходять через емульсію бензену у воді. Обчисліть відношення інтенсивностей світла, яке прийшло через емульсію, якщо товщина шару емульсії рівна: а) 1 см; б) 5 см; в) 10 см. Уміст дисперсної фази – 0,10 об. %, середній радіус частинок емульсії – 40 нм, показник заломлення бензену і води відповідно $n_1 = 1{,}501$ і $n_0 = 1{,}333$. Під час розрахунку прийміть, що послаблення світла проходить тільки в результаті світлорозсіювання і показники заломлення не залежать від довжини хвилі світла. *Відповідь*: 1,3; 3,9; 15,2.

5.16. За допомогою нефелометра порівнюють світлорозсіювання стандартного і досліджуваного гідрозолів ДФ рівних концентрацій. Інтенсивність розсіяних світлових потоків однакова для висоти освітленої частини досліджуваного золю $h_1 = 5$ мм, стандартного – $h_2 = 21$ мм. Середній радіус частинок стандартного золю – 120 нм. Визначте радіус частинок досліджуваного золю.

5.17–5.20. БАГАТОВАРІАНТНА ЗАДАЧА

Загальна умова: Використовуючи закономірності світлорозсіювання відповідно до теорії Релея і послаблення світлового потоку відповідно до закону Бугера–Ламберта–Бера, обчисліть радіус частинок дивінілстирольного латексу за результатами вимірювання оптичної густини D у кюветі задовжки 5,01 см із довжиною хвилі світла λ:

5.17. C_m(латексу) = 0,2 г/л; λ = 400 нм; D = 0,347. *Відповідь*: 29,9 нм.

5.18. C_m(латексу) = 0,5 г/л; λ = 440 нм; D = 0,402. *Відповідь*: 26,3 нм.

5.19. C_m(латексу) = 0,4 г/л; λ = 490 нм; D = 0,552. *Відповідь*: 36,3 нм.

5.20. C_m(латексу) = 0,8 г/л; λ = 540 нм; D = 0,203. *Відповідь*: 23,5 нм.

Густина і показник заломлення ДФ (у випадках 5,17–5,20) рівні 0,945 г/см^3 і 1,653, а показник заломлення води – 1,333.

5.21–5.28. БАГАТОВАРІАНТНА ЗАДАЧА

Загальна умова: Обчисліть радіус частинок полістирольного латексу за залежністю оптичної густини D від довжини хвилі світла λ. Для розрахунків використовуйте рівняння Хеллера. Густина і показник заломлення ДФ (у варіантах 5.21–5.28) рівні 1,06 г/см^3 і 1,653, а показник заломлення води 1,333.

5.21	***λ, нм***	400	440	490	540
	Оптична густина *D*	0,562	0,414	0,289	0,207
5.22	***λ, нм***	400	440	490	540
	Оптична густина *D*	0,900	0,704	0,518	0,387
5.23	***λ, нм***	400	440	490	540
	Оптична густина *D*	0,795	0,566	0,382	0,267
5.24	***λ, нм***	490	540	582	630
	Оптична густина *D*	0,336	0,266	0,221	0,180
5.25	***λ, нм***	415	485	527	685
	Оптична густина *D*	0,195	0,127	0,099	0,048
5.26	***λ, нм***	415	485	527	685
	Оптична густина *D*	0,474	0,325	0,259	0,133
5.27	***λ, нм***	415	485	527	685
	Оптична густина *D*	0,324	0,215	0,160	0,084
5.28	***λ, нм***	415	485	527	685
	Оптична густина *D*	0,189	0,129	0,104	0,050

РОЗДІЛ VI

МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

ВИТЯГ ІЗ РОБОЧОЇ ПРОГРАМИ КУРСУ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Броунівський рух у колоїдних розчинах. Середньоквадратичне зміщення. Дифузія в ДС. Коефіцієнт дифузії. Рівняння Фіка. Рівняння Ейнштейна для дифузії. Рівняння Ейнштейна–Смолуховського. Осмотичний тиск колоїдних розчинів та розчинів ВМС. Седиментаційний і дифузійний потоки. Седиментаційна стійкість ДС. Седиментаційно-дифузійна рівновага (термодинамічний підхід). Седиментаційно-дифузійна рівновага (кінетичний підхід). Дослід Перрена – експериментальне визначення числа Авогадро. Седиментаційний аналіз (основні розрахункові формули). Седиментаційний аналіз (моно-, бі- та полідисперсна системи). Інтегральна й диференціальна криві розподілу частинок за розмірами.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

У 1827 р. англійський ботанік Броун, спостерігаючи під мікроскопом дуже малі частинки квіткового пилку, помітив, що вони перебувають у неперервному коливальному русі. Це явище згодом було названо броунівським рухом. Тільки теоретичні дослідження Ейнштейна, Смолуховського, а потім експериментальні Перрена і Сведберга майже через сто років визначили причини цього руху – тепловий рух колоїдних частинок у результаті зіткнень із молекулами дисперсійного середовища.

Основні положення теорії Ейнштейна щодо броунівського руху:

– хаотичність;

– рівноцінність усіх напрямків руху.

Частота руху дуже висока: за секунду колоїдна частинка здатна змінити напрям свого руху 10^{20} разів. Броунівському руху піддаються частинки розміром менше 5 мкм.

Середньоквадратичне значення проекції зміщення частинки ДФ $\overline{X}$ – характеристика теплового руху частинок визначається за формулою

$$\overline{X} = \sqrt{\frac{X_1^2 + X_2^2 + \cdots + X_n^2}{n}} \text{ (м)}, \qquad (6.1)$$

де X – проекція зміщення частинки на будь-яку вісь за певний проміжок часу; n – число зміщень.

До молекулярно-кінетичних характеристик ДС належить дифузія. Дифузія – самочинний процес вирівнювання концентрації частинок у всьому об'ємі розчину чи газу під впливом теплового (броунівського) руху до встановлення рівності хімічних потенціалів в елементарних об'ємах системи.

Явище дифузії необоротне. Перенесення маси в результаті дифузії формально подібне до закономірностей переносу тепла чи електрики. Скориставшись такою аналогією, Фік (1855) сформулював перший закон дифузії. Рівняння Фіка дає змогу проводити розрахунок швидкості дифузії:

$$\frac{dn}{d\tau} = -D\, s\, \frac{dC}{dx} \text{ (моль/с)}, \qquad (6.2)$$

де $dn / d\tau$ – кількість речовини, що дифундує за одиницю часу в напрямку X, перпендикулярному площі поверхні s, через яку проходить дифузія; dC / dx – градієнт концентрації молекул (частинок ДФ) у напрямку дифузії; D – коефіцієнт дифузії.

Для $dC / dx = 1$; $s = 1$; $\tau = 1$ одержимо, що $D = n$.

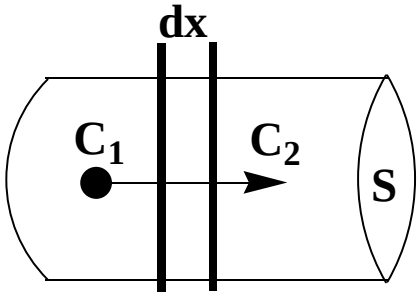
Фізичний зміст коефіцієнта дифузії: він чисельно дорівнює кількості речовини, яка переноситься (дифундує) через одиничну площу за одиницю часу.

$$[n] = [D][s][\tau]\frac{[dC]}{[dx]}; \text{ або моль} = [D] \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \frac{\text{моль/м}^3}{\text{м}}.$$

Звідки $[D] = \text{м}^2/\text{с}$.

На початку XX ст. Ейнштейн установив взаємозв'язок між коефіцієнтом дифузії та іншими параметрами.

Уявімо трубку з перерізом s (см^2), яка заповнена розчином, молекулярним чи колоїдним, і $C_1 > C_2$. Розглядаючи дифузію як направлений потік частинок, можна говорити про певну постійну швидкість їх переміщення, тобто аналогічно ламінарній течії.



У такому випадку за постійної швидкості частинок сила дифузії $f_д$, що діє на кожну з них, зрівноважується силою тертя $f_т$, яку переборює частинка: $f_д = f_т$.

Рівняння Стокса визначає цю силу тертя $f_т$ за умови ламінарного потоку сферичної частинки ДФ в рідині: $f_т = B\,u = 6\pi\,r\,\eta\,u$, де η – в'язкість рідини Дс; r та u –відповідно радіус і швидкість руху частинки ДФ.

Рушійною силою дифузії є градієнт хімічного потенціалу $\partial\mu / \partial x$ ($\mu_i = \mu_i^\circ + R\,T\,\ln a_i$), віднесений до однієї частинки:

$$f_д = -\frac{1}{N_A}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{T,p} = -\frac{R\,T}{N_A}\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x}\right)_{T,p} = -\frac{R\,T}{C_i\,N_A}\left(\frac{\partial C_i}{\partial x}\right)_{T,p}$$

(мінус означає, що дифузія проходить у напрямку зменшення хімічного потенціалу, а заміна активності на концентрації справедлива для розведених розчинів).

Тоді $B\,u = -\dfrac{R\,T}{C\,N_A}\cdot\dfrac{dC}{dx}$ або $C\,u = -\dfrac{R\,T}{B\,N_A}\cdot\dfrac{dC}{dx}$.

Оскільки $n = C\,V = C\,s\,\Delta x = C\,s\,u\,\tau = C\,u$ (для одиничної площі та часу $s = 1$; $\tau = 1$). Отже, кількість речовини, яка переміщується через одиничну площу за одиницю часу, дорівнює добутку молярної концентрації на швидкість руху частинок:

$$C\,u = n = -\frac{R\,T}{B\,N_A}\cdot\frac{d\,C}{d\,x}.$$

Використаємо відоме рівняння Фіка для аналогічних умов:

$$n = -D\,S\,\tau\,\frac{d\,C}{d\,x} = -D\,\frac{d\,C}{d\,x}.\ \text{Отже,}\ n = -\frac{R\,T}{B\,N_A}\cdot\frac{d\,C}{d\,x} = -D\,\frac{d\,C}{d\,x}.$$

Звідси отримуємо **рівняння Ейнштейна** для розрахунку коефіцієнта дифузії сферичних частинок:

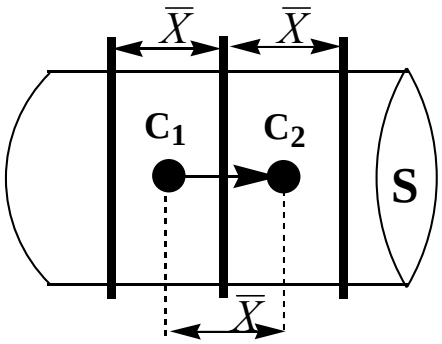
$$D = \frac{R\,T}{N_A\,B} = \frac{k_B\,T}{B} = \frac{R\,T}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\,\eta\,r} = \frac{k_B\,T}{6\pi\,\eta\,r}\ (\text{м}^2/\text{с}), \qquad (6.3)$$

де R – універсальна газова стала; N_A – число Авогадро; T – температура; k_B – стала Больцмана (відношення R / N_A); r – радіус частинки ДФ; η – в'язкість дисперсійного середовища.

Причина дифузії в істинних розчинах – тепловий рух молекул, а в колоїдних – броунівський рух частинок ДФ. Вище зазначено, що для характеристики зміщення частинки ДФ під час броунівського руху введено поняття середньоквадратичного значення проекції зміщення частинки ДФ $\overline{X}$.

Якщо хаотичний броунівський рух призводить до дифузії, то має існувати зв'язок між $\overline{X}$ і D (коефіцієнтом дифузії). Цей зв'язок виявили незалежно один від одного Ейнштейн (1905) та Смолуховський (1906).

Знову уявімо трубку з перерізом s, яка заповнена розчином молекулярним чи колоїдним і $C_1 > C_2$. Нехай $\overline{X}$ – зміщення частинок ДФ за час τ у результаті дифузії. Кількість речовини, що переноситься за час τ управо $n_1 = C_1\,V / 2 = C_1\,\overline{X}\,s / 2$; вліво $n_2 = C_2\,\overline{X}\,s / 2$.



У результаті зліва направо дифундує їхня різниця, а саме:

$$n = n_1 - n_2 = \overline{X}\,s\,(C_1 - C_2) / 2.$$

Градієнт концентрації, як видно зі схеми, дорівнює $\frac{C_1 - C_2}{\overline{X}} = -\frac{d\,C}{d\,x}$.

Звідки різниця концентрацій $C_1 - C_2 = -\overline{X}\,\frac{d\,C}{d\,x}$.

Або $n = -\frac{1}{2}\,\overline{X}\,s\,\overline{X}\,\frac{d\,C}{d\,x} = -\frac{1}{2}\left(\overline{X}\right)^2\,s\,\frac{d\,C}{d\,x}$.

Використаємо рівняння Фіка й об'єднаємо обидва рівняння:

$$n = -D\,s\,\tau\,\frac{dC}{dx} = -\frac{1}{2}\left(\overline{X}\right)^2\,s\,\frac{dC}{dx}.$$

Після перетворення отримуємо **рівняння Ейнштейна–Смолуховського,** яке дає змогу проводити розрахунок середньоквадратичного зміщення $\bar{X}$, а також визначає зв'язок між $\bar{X}$ і коефіцієнтом дифузії:

$$\bar{X} = \sqrt{2 D \tau} = \sqrt{\frac{R T \tau}{3 N_A \pi r \eta}} = \sqrt{\frac{k_B T \tau}{3 \pi r \eta}} \text{ (м)}, \qquad (6.4)$$

де τ – час зміщення частинки ДФ.

Рівняння (6.3, 6.4) мають велике практичне значення: за експериментальними значеннями коефіцієнта дифузії легко розрахувати середній радіус сферичних частинок, а також молярну або міцелярну масу речовини. Для цього необхідно знайти значення коефіцієнта дифузії, далі розраховують радіус частинки ДФ: $r = \frac{k_B T}{6 \pi \eta D}$ та молярну масу ДФ чи ВМС:

$$M = m_0 N_A = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A \text{ (г/моль)} \qquad (6.5)$$

де ρ – густина речовини.

Імовірність ω (n) спостереження в досліджуваному мікрооб'ємі числа частинок n, відмінного від середнього ν. Для малих значеннь n імовірність $\omega(n)$ описують функцією розподілу Пуасона:

$$\omega(n) = \frac{\nu^n e^{-n}}{n!}. \qquad (6.6)$$

Важливою властивістю колоїдних систем є наявність осмотичного тиску. Для визначення осмотичного тиску π розбавлених колоїдних розчинів використовують рівняння Вант-Гоффа (для ліозолів):

$$\pi = C R T = \frac{n}{V} R T = \frac{N}{N_A V} R T = \frac{\nu}{N_A} R T = \nu k_B T \text{ (Па)}, \qquad (6.7)$$

де C – молярна концентрація колоїдного розчину; n – кількість речовини ДФ, що міститься в об'ємі золю V; N – число частинок ДФ, що містяться в об'ємі золю V; ν – число частинок ДФ в одиниці об'єму золю.

Якщо масова концентрація дисперсної фази: $C_m = m_0 \nu$, то

$$\pi = \nu k_B T = \frac{C_m}{m_0} k_B T = \frac{C_m}{\rho V_0} k_B T = \frac{C_m}{\rho \left(4/3\right) \pi r^3} k_B T. \qquad (6.8)$$

Метод осмометрії ефективно застосовують для визначення середньої молекулярної маси полімерів, концентрації яких можна досягнути значно вищої за традиційні колоїдні розчини:

$$M = m_0\ N_A = \left(4/3\right) \pi\ r^3\ \rho\ N_A.$$

Інша характерна молекулярно-кінетична властивість ДС – здатність до осідання частинок ДФ. Седиментація (латин. *sedimentum* – осад) – процес осадження частинок ДФ у рідкому чи газуватому середовищі під дією сил земного тяжіння. Зворотна седиментація – спливання (розшарування емульсій).

Сила земного тяжіння, що діє на частинку ДФ, з урахуванням закону Архімеда визначається за формулою

$$F = m_{\text{відн}}\ g = \left(4/3\right) \pi\ r^3\ (\rho - \rho_0)\ g, \qquad (6.9)$$

де $m_{\text{відн}} = m - V\ \rho_0$ – відносна маса частинки ДФ з урахуванням густини дисперсного середовища.

Седиментації протидіє сила тертя. В умовах стаціонарної (рівномірної) седиментації справедлива рівність

$$m_{\text{відн}}\ g = \left(4/3\right) \pi\ r^3\ (\rho - \rho_0)\ g = B\ u\ \ \left(f_{\text{т}} = B\ u = 6\pi\ r\ \eta\ u\right).$$

Швидкість осідання сферичних частинок ДФ в умовах стаціонарної (рівномірної) седиментації оцінюється за рівнянням

$$u = \frac{2g\ r^2\ (\rho - \rho_0)}{9\eta}\ \text{(м/с)}, \qquad (6.10)$$

де g – прискорення вільного падіння; ρ – густина ДФ; ρ_0 – густина Дс.

Константа седиментації $S_{\text{сед}}$ – характеризує здатність системи до седиментації і визначається виразом

$$S_{\text{сед}} = \frac{m_{\text{відн}}}{B} = \frac{V\ (\rho - \rho_0)}{B} = \frac{2r^2\ (\rho - \rho_0)}{9\eta}. \qquad (6.11)$$

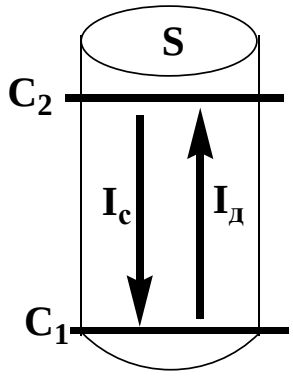
Седиментація в доцентровому полі (для прискорення седиментації колоїдних частинок) для сферичних частинок характеризується формулами

$$\ln\frac{x}{x_0} = \frac{2r^2\ \omega^2\ \tau\ (\rho - \rho_0)}{9\eta};\ \ r = \sqrt{\frac{9\eta \ln x/x_0}{2\ (\rho - \rho_0)\ \omega^2\ \tau}}, \qquad (6.12)$$

де x – віддаль, пройдена частинками ДФ у відцентровому полі; x_0 – початкова віддаль частинок ДФ від центра обертання; ω – кутова швидкість обертання ротора центрифуги:

$$\omega = 2\pi\, n. \tag{6.13}$$

Седиментаційний потік характеризує частинки, які осідають. Питомий седиментаційний потік відносять до кількості частинок ДФ, які осаджуються на одиничну площу за одиницю часу: $I_{\text{с}} = \dfrac{n}{s\,\tau} = C\,u$ (вище зазначено, що $n = C\,V = C\,s\,\Delta x = C\,s\,u\,\tau = C\,u$ для одиничної площі й одиничного часу).



На початку швидкість осадження нульова і починає зростати під дією сили земного тяжіння, але на частинку діють також сили тертя. За умови встановлення постійної швидкості седиментації сила земного тяжіння, що діє на частинку, дорівнює силі тертя: $f_{\text{т}} = B\,u = m_{\text{відн}}\,g$.

Звідки швидкість осадження: $u = m_{\text{відн}}\,g\,/\,B$.

Тоді

$$I_{\text{с}} = \frac{n}{s\,\tau} = C\,u = C\,m_{\text{відн}}\,g\,/\,B,$$

де u – швидкість седиментації; C – молярна концентрація; $m_{\text{відн}}$ – відносна маса частинки, оскільки на неї, окрім сили земного тяжіння, діє і виштовхувальна сила Архімеда; g – прискорення вільного падіння; B – коефіцієнт тертя між колоїдною частинкою та Дс.

Дифузійний потік – це потік частинок ДФ, який виникає відразу після виникнення градієнта концентрації для вирівнювання концентрації частинок ДФ в об’ємі:

$$n = -D\,s\,\tau\,(d\,C\,/\,d\,x).$$

Питомий дифузійний потік, віднесений до одиничної площі та часу, визначається за формулою

$$I_{\text{д}} = -D\,s\,\tau\,(d\,C\,/\,d\,x)\big/(s\,\tau) = -D\,(d\,C\,/\,d\,x).$$

ДС за стійкістю ділять на седиментаційно стійкі та седиментаційно нестійкі. Седиментаційно нестійкі – грубо дисперсні системи, в яких частинки швидко осідають: $I_{\text{с}} > I_{\text{д}}$; переважає седиментація. Наприклад, якщо розміри частинок ДФ більше 5 мкм, вони не можуть

брати участь у броунівському русі, а отже, дифузія для них утруднена і такі частинки переважно осідають.

Седиментаційно стійкі – високодисперсні системи – газові суміші, розчини, оскільки їм властива добра дифузія $I_с < I_д$. Колоїдні системи займають проміжне місце за стійкістю.

Існує варіант, коли питомий седиментаційний і дифузійний потоки рівні між собою – тоді встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага. У стані рівноваги, з точки зору термодинаміки, за сталих температури і тиску за відсутності зовнішніх сил у всіх точках системи хімічні потенціали для кожного копонента рівні:

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = ... = \mu_i = \text{const}.$$

За наявності гравітаційного поля:

$$\mu_1 + E_1 = \mu_2 + E_2 = \mu_3 + E_3 = ... = \mu_i + E_i = \text{const},$$

де E – гравітаційний потенціал (віднесений, як і хімічний, до одного моля речовини).

Оскільки $E = m_{\text{відн}}\ g\ h\ N_A$, то відповідно для двох рівнів 1 та 2 можна записати: $\mu_1^0 + R\,T\ln C_1 + m_{\text{відн}}\ g\ h_1\ N_A = \mu_2^0 + R\,T\ln C_2 + m_{\text{відн}}\ g\ h_2\ N_A$.

Тоді отримуємо

$$\ln\left(C_1 / C_2\right) = m_{\text{відн}}\ g\ N_A\ \Delta h / R\,T,$$

або гіпсометричний (чи барометричний) закон Лапласа, що характеризує розподіл частинок ДФ залежно від висоти:

$$\ln\frac{C_0}{C_h} = \frac{M\ g\ h}{R\,T}, \qquad (6.14)$$

де C_0 – концентрація ДФ на вихідному рівні (h = 0); C_h – концентрація ДФ на висоті h; M – молярна маса ДФ; g – прискорення вільного падіння.

Рівняння Лапласа–Перрена описує седиментаційно-дифузійну рівновагу в дисперсних системах із використанням частинкової концентрації ДФ:

$$\ln\frac{\nu_0}{\nu_h} = \frac{M\ g\ h}{RT} = \frac{m_{\text{відн}}\ N_A\ g\ h}{RT} = \frac{(4/3)\,\pi\, r^3(\rho-\rho_0)\ N_A\ g\ h}{RT} = \frac{V\ g\ h\,(\rho-\rho_0)}{k_B\,T}, \quad 6.15)$$

де ν_0 і ν_h – число частинок на вихідному рівні (h = 0) і на висоті h відповідно; m – маса частинки ДФ; ρ – густина ДФ; ρ_0 – густина Дс.

Концентрація частинок ДФ на висоті h може бути розрахована за формулою