

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ,  
МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені В. Н. КАРАЗІНА

# КОЛОЇДНА ХІМІЯ

**Підручник**

*2-ге видання, виправлене і доповнене*

За редакцією доктора хімічних наук,  
професора

М. О. Мchedлова-Петросяна

Затверджено Міністерством освіти і науки України

Харків 2012

УДК 544.77(075.8)

ББК 24.6я73

М 93

**Рецензенти:**

професор кафедри фізичної і колоїдної хімії Національного університету біоресурсів і природокористування України, м. Київ, доктор хімічних наук, професор **В. В. Манк**;

професор кафедри фізичної хімії Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, доктор хімічних наук, професор **В. К. Яцимирський**;

доцент кафедри фізичної хімії Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, кандидат хімічних наук, доцент **М. Л. Малишева**;

завідувач кафедри фізичної хімії Харківського національного технічного університету (Харківський політехнічний інститут), доктор фізико-математичних наук, професор **В. М. Кошкін**.

*Затверджено Міністерством освіти і науки України як підручник  
для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів  
(Лист № 1/11-8599 від 14.10.09)*

**Мchedlov-Петросян М. О.**

М 93

Колоїдна хімія : підручник / М. О. Мchedlov-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, О. В. Лебідь ; за ред. проф. М. О. Мchedlova-Петросяна. – 2-ге вид., випр. і доп. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 500 с.

ISBN 978-966-623-892-7

Підручник охоплює всі розділи університетської програми з колоїдної хімії. У першій частині підручника розглядаються загальні властивості поверхні та поверхневі явища (термодинаміка поверхневого шару, адсорбція, поверхневі плівки, електроповерхневі явища). У другій частині розглянуті властивості різноманітних дисперсних систем – ліофільні та ліофобні системи, розчини ВМС, мікрогетерогенні системи – їх одержання, молекулярно-кінетичні, електричні, оптичні властивості, агрегативна стійкість, коагуляція. Підручник також може бути корисним аспірантам, науковим співробітникам, працівникам споріднених спеціальностей (медицина, біологія, сільське господарство, харчове та фармацевтичне виробництво).

УДК 544.77(075.8)

ББК 24.6я73

ISBN 978-966-623-686-2 1-ше вид.

ISBN 978-966-623-892-7

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2010

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2012

© Мchedlov-Петросян М. О., Лебідь В. І., Глазкова О. М., Лебідь О. В., 2012

© О. О. Літвінова, макет обкладинки, 2012

## ЗМІСТ

Список скорочень та позначень.....	13
ВСТУП.....	16
Глава I. ПОВЕРХНЕВИЙ ШАР І ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА.....	27
I.1. Загальна характеристика поверхні.....	27
I.2. Поверхневий натяг .....	29
I.3. Ліюфільність і ліюфобність. Гідрофобні взаємодії.....	32
I.4. Класифікація поверхневих явищ.....	37
I.5. Термодинамічні функції поверхневого шару .....	39
I.6. Повна поверхнева енергія.....	41
I.7. Парахор. Правило Антонова .....	46
I.8. Капілярний тиск. Формула Лапласа .....	48
I.9. Зміна рівня рідини в капілярах.....	50
I.10. Методи визначення поверхневого натягу .....	53
I.10.1. Статичні методи.....	54
I.10.2. Напівстатичні методи .....	55
I.11. Самочинне зменшення поверхневої енергії.....	58
I.12. Поверхня поділу конденсованих фаз.....	59
I.13. Змочування і розтікання. Крайовий кут змочування .....	61
I.13.1. Зв'язок роботи адгезії з крайовим кутом змочування.....	65
I.13.2. Теплота змочування.....	66
I.14. Розтікання рідини по рідкій поверхні. Ефект Марангоні.....	68
I.15. Флотажія .....	72
I.16. Термодинамічна реакційна здатність і дисперсність.....	74
I.17. Термодинаміка поверхневого шару в багатокомпонентних системах .....	79

Глава II. МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ НА ТВЕРДИХ ПОВЕРХНЯХ .....	85
II.1. Фізична адсорбція і хемісорбція.....	85
II.2. Параметри адсорбції. Ізотерми адсорбції. Адсорбція газів .....	88
II.3. Енергетичні параметри адсорбції.....	90
II.4. Ізотерма Генрі.....	93
II.5. Ізотерма Фройндліха .....	94
II.6. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.....	96
II.7. Ступінчаста адсорбція. Полімолекулярна адсорбція.....	99
II.8. Полімолекулярна адсорбція газів. Теорія БЕТ.....	100
II.9. Розвиток теорії БЕТ. Характеристична ізотерма .....	105
II.10. Потенціальна теорія Поляні. Адсорбційний потенціал... ..	107
II.11. Типи адсорбентів.....	110
II.12. Капілярна конденсація.....	112
II.13. Теорія об'ємного заповнення мікропор.....	115
II.14. Швидкість адсорбції газів .....	116
II.15. Молекулярна адсорбція з розчинів.....	119
II.16. Рівняння ізотерми молекулярної адсорбції з розчинів..	120
II.17. Закономірності молекулярної адсорбції з розчинів.....	122
II.18. Експериментальні методи визначення адсорбції та техніка використання адсорбційних процесів .....	126
II.19. Хроматографія.....	128
II.20. Основне рівняння рівноважної газової хроматографії..	132
Глава III. ПОВЕРХНЕВІ ШАРИ І ПЛІВКИ НА МЕЖІ ПОДІЛУ РІДИНА – ГАЗ .....	137
III.1. Поверхнева активність. Поверхнево-активні речовини... ..	137
III.2. Ізотерми мономолекулярної адсорбції на межі рідина – газ .....	140
III.3. Будова заповненого мономолекулярного шару.....	143
III.4. Робота адсорбції і правило Дюкло–Траубе.....	148
III.5. Рівняння стану поверхневого шару .....	149
III.6. Поверхневі плівки. Двовимірний стан речовини .....	151
III.7. Терези Ленгмюра. Криві стиснення.....	152
III.8. Класифікація та властивості плівок нерозчинних речовин .....	154



Глава IV. ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР І ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА .....	160
IV.1. Механізми виникнення подвійного електричного шару .....	160
IV.2. Ізоелектрична та ізоіонна точки.....	163
IV.3. Теорії будови подвійного електричного шару .....	167
IV.3.1. Теорія Гельмгольца–Перрена.....	167
IV.3.2. Теорія будови ПЕШ Гуї–Чепмена.....	168
IV.3.3. Теорія будови ПЕШ Штерна .....	173
IV.4. Електроповерхневі явища. Рівняння Ліппмана .....	176
IV.5. Адсорбція іонів і іонний обмін .....	181
IV.5.1. Обмінна адсорбція .....	181
IV.5.2. Синтетичні і природні іонообмінники.....	182
IV.5.3. Іонообмінна рівновага .....	184
IV.5.4. Селективність іонного обміну. Ліотропні ряди....	185
IV.5.5. Обмінна ємність іонообмінників.....	188
IV.5.6. Застосування іонітів. Зм'якшення та опріснення води.....	189
Глава V. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ: КЛАСИФІКАЦІЯ ТА СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ .....	191
V.1. Виникнення, взаємоперетворення та руйнування дисперсних систем.....	191
V.2. Способи класифікації дисперсних систем.....	196
V.2.1. Класифікація за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища .....	197
V.2.2. Класифікація за ступенем дисперсності .....	199
V.2.3. Класифікація за формою частинок .....	202
V.2.4. Класифікація за ступенем структурованості.....	204
V.2.5. Класифікація за енергією взаємодії фаз (для систем з рідким дисперсійним середовищем)...	206
V.3. Деякі відомості про ліофобні і ліофільні дисперсії.....	206
V.3.1. Ліофобні дисперсні системи.....	207
V.3.2. Ліофільні дисперсні системи .....	208
V.3.3. Дисперсні системи проміжного типу.....	209
V.3.4. Ліофілізація ліофобних дисперсних систем .....	211
V.4. Диспергаційні методи одержання дисперсних систем....	212

V.5. Термодинаміка конденсаційного утворення нової фази...	215
V.6. Кінетика конденсаційного утворення нової фази.....	219
V.7. Конденсаційні методи одержання вільнодисперсних систем .....	221
V.7.1. Одержання дисперсних систем способом фізичної конденсації.....	221
V.7.2. Хімічні методи одержання гідрозолів. Радіаційно- та фотохімічні методи.....	222
V.7.3. Вплив умов одержання дисперсних систем на ступінь дисперсності.....	227
V.8. Структура частинок дисперсної фази .....	227
V.9. Очищення колоїдних розчинів .....	231
Глава VI. КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	234
VI.1. Молекулярно-кінетичні властивості вільнодисперсних систем .....	234
VI.2. Осмотичні властивості дисперсних систем .....	238
VI.3. Седиментаційно-дифузійна рівновага .....	243
VI.4. Седиментаційний аналіз дисперсності. Центрифугування.....	248
VI.5. Електрокінетичні властивості дисперсних систем.....	255
VI.5.1. Електрокінетичні явища.....	255
VI.5.2. Електрокінетичний потенціал.....	256
VI.5.3. Електроосмос.....	257
VI.5.4. Електрофорез .....	261
VI.5.5. Потенціали течії та седиментації .....	263
VI.5.6. Практичне значення електрокінетичних явищ .....	264
VI.5.7. Вплив електролітів та інших факторів на електрокінетичний потенціал.....	265
Глава VII. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	271
VII.1. Поглинання світла і закон Бугера .....	271
VII.2. Розсіяння світла колоїдними системами.....	274
VII.3. Опалесценція на флуктуаціях концентрації і рівняння Дебая .....	286
VII.4. Ультрамікроскопія і нефелометрія .....	288

VII.5. Турбідиметрія і спектр мутності.....	292
VII.6. Забарвлення золів металів .....	294
VII.7. Вплив орієнтації частинок на оптичні ефекти.....	296
VII.8. Електронна мікроскопія та інші методи дослідження..	299
Глава VIII. ЛІОФІЛЬНІ ДИСПЕРСІЇ. КОЛОЇДНІ ПАР.....	302
VIII.1. Загальна характеристика ліофільних колоїдних систем.....	302
VIII.2. Розчини високомолекулярних сполук .....	307
VIII.2.1. <i>Короткі відомості про високомолекулярні сполуки</i> .....	307
VIII.2.2. <i>ВМС у розчинах</i> .....	309
VIII.2.3. <i>Поліелектроліти і їх розчини</i> .....	311
VIII.3. Міцелоутворення колоїдних ПАР у воді .....	317
VIII.4. Різновиди колоїдних ПАР і значення їх ККМ .....	322
VIII.5. Термодинаміка міцелоутворення колоїдних ПАР .....	328
VIII.6. Будова міцел ПАР. Поліморфізм міцел.....	332
VIII.7. Явища солюбілізації, зв'язування і міцелярного каталізу .....	337
VIII.8. Застосування колоїдних ПАР .....	341
VIII.8.1. <i>Миюча дія колоїдних ПАР</i> .....	341
VIII.8.2. <i>Інші області застосування колоїдних ПАР</i> .....	344
VIII.9. Бішари фосфоліпідів. Біологічні мембрани.....	349
VIII.10. Обернені міцели колоїдних ПАР.....	352
Глава IX. АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	355
IX.1. Стійкість ліофобних дисперсних систем. Поріг коагуляції електролітами.....	355
IX.2. Кінетика коагуляції .....	358
IX.3. Закономірності коагуляції золів електролітами. Правило Шульце–Гарді. Класичні теорії коагуляції.....	364
IX.4. Теорія ДЛФО .....	373
IX.4.1. <i>Розклинювальний тиск</i> .....	373
IX.4.2. <i>Енергія взаємодії двох поверхонь</i> .....	376
IX.5. Застосування теорії ДЛФО до трактування коагуляції золів.....	382
IX.6. Особливі явища при коагуляції золів .....	391

IX.7. Структурна складова розклинювального тиску .....	398
IX.8. Фактори стійкості та захист колоїдів. Флокуляція .....	401
IX.9. Оборотність коагуляції. Пептизація .....	406
ГЛАВА X. МІКРОГЕТЕРОГЕННІ СИСТЕМИ .....	411
X.1. Аерозолі .....	411
X.2. Суспензії .....	419
X.3. Емульсії .....	422
X.4. Піни .....	434
Глава XI. СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ .....	441
XI.1. Фундаментальні закони реології .....	442
XI.2. Виникнення і особливості структур у дисперсних системах .....	452
XI.3. В'язкість дисперсних систем .....	460
XI.4. Структурно-механічні властивості ВМС .....	464
XI.5. Розчини ВМС .....	467
XI.6. Набухання ВМС .....	469
XI.7. Драглі .....	474
XI.8. В'язкість розчинів ВМС .....	477
XI.9. Експериментальні методи визначення в'язкості .....	479
ЛІТЕРАТУРА .....	483
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК .....	489

---

# Colloid Chemistry

N. O. Mchedlov-Petrosyan, V. I. Lebed,

E. N. Glazkova, A. V. Lebed

Published by Kharkov V. Karazin National University Press,  
Kharkov, 2012

*(Approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine  
as textbook for chemical specialities  
of high education institutions)*

## Summary

This textbook contains 11 chapters and covers all topics of the university program in colloid chemistry.

The Introduction presents a historical survey and elucidates the place and role of colloid chemistry and nanochemistry in modern natural science and technology.

First four chapters are devoted to interfacial phenomena. The main issues considered are as follows: surface tension, lyophilic and lyophobic solvation and interactions, types of interfacial phenomena, thermodynamic functions of the interfacial layer, capillary pressure and experimental methods of determination of the surface tension, contact angle, wetting and spreading, flotation, and thermodynamics of interfacial phenomena in multicomponent systems. In the course of discussion of molecular adsorption on solid surfaces, the processes of physical adsorption and chemisorption are considered, in particular different types of isotherms, the theories of monomolecular, stepwise, and polymolecular adsorption, volume filling of micropores, capillary condensation, energetic parameters of adsorption, types of adsorbents, and adsorption rate. The peculiarities and regularities of molecular adsorption from so-

lutions and the principles of chromatography were set out. A special chapter is devoted to the monolayers and films on the water/air interface, to the two-dimensional aggregate states of molecules, surface pressure and compression isotherms, Langmuir-Blodgett films, etc. Finally, the theory of the double electrical layer (DEL) on solid/liquid interfaces is briefly presented. Various mechanisms of the DEL formation and theories of DEL structure, as well as the adsorption of electrolytes and ion exchange are considered.

The next three chapters are devoted to the classification of colloidal systems, to their preparation and their kinetic and optical properties. The main principles of classifications are based on the aggregate state of the dispersed and continuous phases, on the degree of dispersity, on particles shape, on the degree of structuredness, and on the energy of interaction of the phases. Some typical lyophobic and lyophilic colloidal systems, as well as intermediate ones, are considered. The two principal methods of preparation of disperse systems, namely, by dispersion and condensation, and the methods of purification of the obtained systems are described. Also, the osmotic properties, sedimentation and sedimentation-diffusion equilibrium, centrifugation, electrophoresis and other electrokinetic effects, as well as the influence of electrolytes on the electrokinetic behavior are considered. A special chapter elucidates the optical properties of the disperse systems, especially the light scattering and its use in the methods of ultramicroscopy, nephelometry, and turbidimetry, the problem of color of metal sols, and the influence of particles orientation on the optical effects.

The properties of lyophilic dispersions, especially micellar solutions of colloidal surfactants are reported in a separate chapter. The general characterization of lyophilic colloidal systems, including polymer solutions in 'good' solvents is given. Various types of surfactants are presented, and aspects of the micelle formation in water are considered in detail. The cmc values and their dependence on surfactants constitution, the thermodynamics of micellization and the polymorphism of micelles,

the solubilization phenomenon and micellar catalysis are discussed. Also, the structure of dendrimers, polymeric polyelectrolyte brushes, phospholipid bilayers and biomembranes, and reversed micelles and microemulsions is briefly described.

The next chapter contains the fundamentals of aggregative stability and coagulation of lyophobic disperse systems. Special attention is paid to the coagulation of sols and suspensions by electrolytes. The coagulation rate, the concepts of rapid coagulation and the threshold of coagulation (coagulation point or critical concentration of coagulation) and the old-fashioned explanations of the coagulation process and the Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory, with its application to numerous colloidal phenomena, are discussed. Peptisation and stabilisation of sols, various kinds of stability factors, flocculation, "coagulation zones" and some other "uncommon" phenomena occurring in colloidal systems are described in terms of disjoining pressure and Hamaker diagram.

In an additional chapter, the classification, main properties, and behavior of microheterogeneous systems, that is aerosols, suspensions, emulsions, and foams, are described.

The last chapter is devoted to the structural-mechanic properties of disperse systems. Here, the emergence of structures in disperse systems, their specificity and evolution is considered. The viscosity of colloidal systems and polymer solutions, the swelling of polymers, the properties of jellies, and the experimental methods of viscosity determination are discussed.

## **Contents**

List of symbols and designations

Introduction

Chapter 1. Interfacial layer and interfacial phenomena

Chapter 2. Molecular adsorption on solid surfaces

Chapter 3. Monomolecular layers and films on the water/air interface

Chapter 4. Double electrical layer and interfacial electrical phenomena

Chapter 5. Disperse systems: Classification and methods of preparation

Chapter 6. Kinetic properties of disperse systems

Chapter 7. Optical properties of disperse systems

Chapter 8. Lyophilic dispersions. Colloidal surfactants

Chapter 9. Aggregative stability and coagulation of disperse systems

Chapter 10. Microheterogeneous systems

Chapter 11. Structural-mechanic properties of disperse systems

References

Subject index



## Список скорочень та позначень

- $A$  – адсорбція; оптичне поглинання  
 $A^*$  – стала Гамакера  
 $a$  – лінійний розмір колоїдної частинки  
 $a_i$  – активність  $i$ -тої молекули (іона)  
 $\alpha$  – поляризованість; коефіцієнт форми  
 $\beta$  – коефіцієнт афінності  
 $\beta_{1/2}$  – коефіцієнт розділення  
 $\gamma$  – пересичення; параметр ПЕШ; деформація  
 $\gamma_i$  – коефіцієнт активності  
 $c_r$  – концентрація  
 $d$  – діаметр  
 $D$  – дисперсність, коефіцієнт дифузії  
 $\delta$  – товщина шару  
 $\bar{D}$  – середній зсув частинки  
 $E$  – характеристична енергія адсорбції  
 $E_{\text{акт}}$  – енергія активації  
 $\varepsilon$  – адсорбційний потенціал; молярний коефіцієнт поглинання  
 $\varepsilon_r$  – відносна діелектрична проникність  
 $\Gamma_i$  – гіббсівська адсорбція  
 $F$  – енергія Гельмгольца; число Фарадея  
 $f$  – сила, коефіцієнт розтікання  
 $G$  – енергія Гіббса  
 $g$  – поверхнева активність; прискорення вільного падіння  
 $H$  – ентальпія  
 $h$  – висота  
 $I$  – інтенсивність світла, сила струму  
 $\kappa$  – обернена величина приведеної товщини дифузного шару; питома електрична провідність  
 $K$  – кривизна поверхні; константа рівноваги  
 $K_H$  – константа Генрі  
 $k$  – коефіцієнт пропорціональності; коефіцієнт поглинання;

константа

$k_B$  – стала Больцмана

$L$  – розчинність

$l$  – довжина

$\lambda$  – приведена товщина дифузного шару

$\lambda_d$  – диференціальна теплота

$\mu_i$  – хімічний потенціал

$\tilde{\mu}_i$  – електрохімічний потенціал

$M$  – молярна маса

$m$  – маса

$\eta$  – в'язкість

$N$  – число частинок

$N_A$  – число Авогадро

$N_{agr}$  – число агрегації

$n_i$  – кількість  $i$ -го компонента

$\nu$  – частинкова концентрація; частота обертання; текучість

$\pi$  – поверхневий тиск

$P$  – парадор; механічне напруження

$p$  – тиск

$R$  – універсальна газова стала

$r$  – радіус

$\rho$  – густина, об'ємна густина заряду

$S$  – ентропія

$Q$  – теплота адсорбції

$q$  – кількість електрики

$q_d$  – диференціальна теплота

$s$  – площа поверхні

$\sigma$  – поверхневий натяг

$T$  – температура

$\tau$  – мутність, час

$\theta$  – крайовий кут; ступінь заповнення моношару

$\theta$  – час напівкоагуляції; час релаксації деформації

$v$  – швидкість

$V$  – об'єм

$U$  – внутрішня енергія

$W$  – робота

$\omega$  – кутова швидкість; об'ємна швидкість

- $\omega$  – площа поверхні на 1 молекулу адсорбату;  
швидкість утворення та зростання центрів кристалізації  
 $\Psi$  – електричний потенціал  
 $\Phi_i$  – адсорбційний потенціал іона  
 $\zeta$  – електрокінетичний потенціал  
 $x_i$  – мольна частка  
 $\chi$  – поверхневий потенціал  
 $Y$  – поріг коагуляції  
 $z_i$  – заряд іона  
БЕТ – Брунауер–Еммет–Теллер  
ВМС – високомолекулярна сполука  
ГЛБ – гідрофільно-ліпофільний баланс  
ДЛФО – Дерягін–Ландау–Фервей–Овербек  
ДОЄ – динамічна обмінна ємність  
ІЕТ – ізоелектрична точка  
ІІТ – ізоіонна точка  
ККМ – критична концентрація міцелоутворення  
КСС – кінетична седиментаційна стійкість  
НПАР – неіоногенна поверхнево-активна речовина  
ПАР – поверхнево-активна речовина  
ПКС – періодичні колоїдні структури  
ПЛАВМ – Покельс–Ленгмюр–Адам–Вільсон–Мак-Бен  
ПЕШ – подвійний електричний шар  
ПЛБ – плівки Ленгмюра–Блоджетт  
СОЄ – статична обмінна ємність  
ТНЗ – точка нульового заряду  
ТОЗМ – теорія об'ємного заповнення мікропор  
ТОФ – температура обертання фаз  
ТСС – термодинамічна седиментаційна стійкість

---

## ВСТУП

“... питання колоїдної хімії треба вважати передовими і які можуть мати значення у всій фізиці і хімії”.  
(Д. І. Менделєєв)

Колоїдна хімія належить до тих наук, назва яких виникла раніше, ніж чітко сформувалися уявлення про об'єкти та явища, що вивчаються цією наукою, тобто сам предмет науки. Офіційно “народження” колоїдної хімії як окремої науки пов'язано з ім'ям британського хіміка Т. Грема. У 1861 році Грем назвав “колоїдами” досліджені ним речовини ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ , білки, гуміарабік, крохмаль, танін тощо), які при виділенні з розчинів утворювали не кристали, а драглеподібні аморфні осади (у протилежність “кристалоїдам”, таким, як  $NaCl$  або сахароза, які легко кристалізуються при насиченні або випаровуванні і потім знову легко розчиняються з утворенням прозорих розчинів). Для вивчених об'єктів Т. Грем спостерігав нестійкість у часі, низьку швидкість дифузії, відсутність осмотичного тиску (пізніше за допомогою чутливих осмометрів було показано, що осмотичний тиск в таких системах все ж є, але дуже малий), а також нездатність проникати через мембрани (пергамент, бичачий міхур). Остання властивість дозволила очищати колоїди від домішок речовин, що знаходяться, кажучи сучасною мовою, у вигляді окремих молекул і іонів. Цей спосіб очищення Т. Грем назвав діалізом.

Він, як і раніше Ф. Сельмі і М. Фарадей, спостерігав також, що подібні до пластівців або клеєподібні осади утворюються при додаванні солей, які навіть не взаємодіють з колоїдами хімічно. Т. Грем вважав, що клеєподібність є відмітна ознака дослідженого ним кола об'єктів. Пізніше виявилось, що це не так, але невдалий термін “колоїд” (“кола” (κολλα), грецькою мовою означає “клей”) встиг так міцно укорінитися, що дав назву цілій області науки.

Зазначимо, що системи та явища, які зараз відносять до області колоїдної хімії, були відомі задовго до Грема. Ще в давні часи людство широко використовувало такі “колоїдні” явища, як згортання молока, крові, виготовлення кераміки і фарб, дублення шкір, фарбування тканин. Тинктури золота і срібла були відомі ще алхімікам. Так, під назвою “питне золото” (*aurum potabile*) у середні віки були поширені колоїдні розчини золота у воді.

У середині XVIII століття М. В. Ломоносов розробив технологію отримання кольорового скла для мозаїк із застосуванням дисперсій металів. Наприклад, рубінове скло він отримував шляхом відновлення  $\text{Au}^{3+}$  у розплавленому склі. Ці дисперсії містили від 0,01% до 0,1% золота.

Поступово нагромаджувалася інформація про незвичайні властивості “псевдорозчинів”. Вже в 30-х роках XIX століття І. Берцеліус звернув увагу на їх нестійкість і здатність розсіювати світло. Італійський хімік Ф. Сельмі в середині XIX століття отримав прозорі водні розчини речовин, малорозчинних у воді (сірки, хлориду срібла, берлінської блакиті), досліджував їх поведінку і припустив, що вказані речовини існують у вигляді більш великих частинок, ніж в “істинних” розчинах (наприклад, розчинах  $\text{NaCl}$  у воді). К. Негелі висловив припущення про існування в подібних розчинах полімолекулярних агрегатів, названих ним “міцелами” (зменшувальне від латинського слова *міса*, тобто частинка, крихта); самі ж колоїдні розчини він назвав “золями” (німецьке слово *Sole* від латинського *solutio*, тобто розчин). Надалі такі розчини стали називати ліозолями, причому колоїдні розчини у воді – гідрозолями, в органічних розчинниках – органозолями (алкозолі, етерозолі, бензозолі), а дисперсні системи з газоподібним дисперсійним середовищем – аерозолями.

У 1847 році харківський вчений О. І. Ходнев описав у своєму “Курсі фізіологічної хімії” особливі властивості “драгледоподібних речовин”; в сучасній термінології мова йшла про лабільність біоколоїдів і про оборотність процесів коагуляції і пептизації.

У 1857 році М. Фарадей, отримавши і досліджуючи золі срібла і золота, встановив, що частинки золів у воді залишаються металевими. Він же, а потім і Дж. Тінделл, спостерігали явище опалесценції (розсіяння світла), пізніше детально розглянуте Релеєм

(Дж. Страттом) і іншими вченими. Гідрозолі золота, приготовані М. Фарадеем шляхом додавання до розчину  $\text{HAuCl}_4$  відновника (етерного розчину фосфору), які більше ніж за 100 років майже не змінилися, демонструвалися в Британському Музеї.

Сам Т. Грем не виключав, що колоїди складаються з дрібних частинок кристалоїдів, і ставив запитання: “чи не побудована частинка колоїду з більш дрібних частинок кристалоїдів, і саме така складна структура чи не є причиною колоїдальності?”

Професор Київського університету І. Г. Борщов у 1869 році також висловив і обґрунтував припущення, що “колоїди складаються з кристалічних складних частинок, що мають неоднакові розміри, і розташованих у речовині несиметрично”. Ідеї І. Г. Борщова про кристалічну будову частинок колоїдних систем були підтримані Д. І. Менделєєвим. Ці переконання, а також більш ранні результати М. Фарадея згодом були підтверджені рентгеноструктурними дослідженнями: П. Шеррером і П. Дебаєм у 1918 – 1920 роках було показано, що в гідрозолі золота частинки метала дійсно мають звичайну кристалічну структуру.

На початку ХХ століття П. П. Веймарн у Санкт-Петербурзі (а з 1919 року в Японії) широко досліджував умови утворення колоїдних розчинів конденсаційним методом, висунувши при цьому теорію відносного пересичення. Ним, а також іншими авторами, було встановлено, що одна і та ж речовина в залежності від умов, у тому числі і від розчинника, може утворювати як колоїдні, так і істинні розчини. Так, типовий (у воді!) “кристалоїд”  $\text{NaCl}$  в деяких органічних розчинниках (етері, бензолі) утворює колоїдні розчини. У той же час, каніфоль і мастика в етиловому спирті утворюють істинні розчини, а у воді – золі. П. П. Веймарн отримав більше за 200 типових “кристалоїдів” у колоїдному стані.

У подальшому експериментально було показано, що і такі речовини, як  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , можна виділити в кристалічній формі.

Все це дало підставу Во. Оствальду в 1914 р. висловити найважливіше твердження: *“Колоїдна хімія не є вченням про властивості спеціальної групи речовин, навпаки, вона вивчає фізико-хімічний стан, властивий усім речовинам”*.

Д. І. Менделєєв підкреслював, що багато спроб отримати колоїдні розчини абсолютно чистими не увінчалися успіхом, і припус-

кав, що чужорідні “домішки” входять до комплексного складу колоїдних систем. Між іншим, ще Т. Грем знав про обов’язковість присутності “пептизуючих” іонів. У роботах П. П. Веймарна і М. П. Пєскова було показано, що саме адсорбція цих “домішок” колоїдними частинками і надає агрегативну стійкість колоїдним системам. З’ясуванню ролі електролітів у стабілізації золів були надалі присвячені також дослідження Г. Фройндліха, А. І. Рабіновича, В. О. Каргіна та багатьох інших авторів, аж до створення сучасної теорії стійкості і коагуляції.

Два відкриття, зроблені на початку ХХ століття, сприяли інтенсивному дослідженню колоїдних об’єктів. У 1903 р. Р. Зігмонді і Г. Зідентоф сконструювали ультрамікроскоп, що дозволило непрямо спостерігати частинки розміром меншим за  $10^{-7}$  м, невидимі у звичайний мікроскоп. У 1909 році А. В. Думанський уперше піддав центрифугуванню золі  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  і  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  і показав, що електричні провідності у верхній і нижній частинах розчину стають різко відмінними. У подальшому Т. Сведберг (1922) удосконалив застосування відцентрового поля: створення ультрацентрифуги дозволило дослідити дисперсність і швидко виділяти колоїдні частинки з розчинів.

А. В. Думанський займався також синтезом золів, досліджував формування їх частинок, вивчав в’язкість золів і проводив кріоскопічні дослідження; його експеримент по спостереженню за седиментацією часток гідрозоля  $\text{As}_2\text{S}_3$  тривав 1534 дні. У 1913 р., через 10 років після закінчення Київського політехнічного інституту, А. В. Думанський захистив у Київському університеті ім. Святого Володимира першу в Російській Імперії магістерську дисертацію з нової науки, що сформувалася, – колоїдної хімії. Про А. В. Думанського справедливо згадують як про “дідуся російської колоїдної хімії”.

Класичні експериментальні роботи Т. Сведберг, Ж. Перрена, Л. де Бройля та інших по дослідженню броунівського руху, що підтвердили правильність створеної А. Ейнштейном і М. Смолуховським (1905–1906) молекулярно-кінетичної теорії, були виконані на колоїдно-хімічних об’єктах.

Які ж ознаки характерні для систем, що вивчає колоїдна хімія? Першою ознакою цих систем є їх *дисперсність*. Латинське слово

dispersus означає роздробленість, подрібнення. Таким чином, мова йде про системи, в яких речовина знаходиться в досить роздрібненому стані. Під час диспергування тіла при незмінному його хімічному складі і агрегатному стані різко зростає площа поверхні. Розглянемо такий приклад. Нехай є кулька радіусом 0,01 м. Площа її поверхні дорівнює  $1,26 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ . Тепер роздрібнимо кульку на багато більш дрібні кульки з радіусом у тисячу разів меншим. Оскільки загальний об'єм речовини не змінився, виходить, що кульок стане 1 мільярд. Хоча площа кожної з них становить всього  $1,26 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$ , але сумарна площа поверхні становить  $1,26 \text{ м}^2$ , що у тисячу разів перевищує первинну площу поверхні.

У макроскопічному тілі кількість молекул, які знаходяться на поверхні, становить нікчемно малу частку від загального їх числа, але по мірі диспергування ця частка все зростає. Молекули поверхневого шару, що знаходяться в контакті одночасно з двома різними фазами, виявляються в іншому положенні, ніж молекули всередині об'ємних фаз. Ця неоднаковість породжує ненасичене поле міжмолекулярних сил, і чим більша частка молекул зосереджується в поверхневих шарах, тим більший і надлишок поверхневої енергії.

Останнє і породжує цілий клас своєрідних *поверхневих явищ*, значення яких для науки і практики важко переоцінити. Ще М. П. Песков і Г. Фройндліх підкреслювали роль поверхонь поділу і вільної енергії поверхні. Особливо чітко сформулював особливу роль поверхневих явищ М. П. Песков у 1932 році: "Поверхня поділу надзвичайно цікава річ. Це і є єдність протилежностей. Молекули, які знаходяться на поверхні, належать обом фазам. У цьому значенні вони зосереджують в собі ті протилежності, які є в обох фазах. ... З фактом існування у колоїдних системах поверхні поділу пов'язані всі самі істотні і самі характерні властивості колоїдів".

Тим самим був відмічений початок нового етапу в розвитку колоїдної хімії як *науки про дисперсні системи і поверхневі явища*. Тут стали в нагоді виконані наприкінці XIX століття класичні роботи Дж. Гіббса, який розвинув хімічну термодинаміку взагалі і термодинаміку поверхневих явищ зокрема. Зрештою вчення про поверхневі явища і адсорбцію стало теоретичною основою колоїдної хімії.

Хоча поверхневі явища і перебігають на будь-якій межі поділу



фаз, але особливу роль вони відіграють у дисперсних системах, які мають великі надлишки поверхневої енергії. Тому і прийнято говорити про колоїдний стан речовини як про особливий стан у значенні здатності до різних взаємодій.

Дисперсність є, таким чином, відмінною ознакою колоїдного стану. Однак існує і друга ознака – *гетерогенність*, оскільки межа поділу фаз може бути лише в гетерогенній системі, як мінімум у двофазній. Тому, хоча подрібнення і веде до неухильного збільшення площі міжфазної поверхні поділу, але при подрібненні до молекулярного рівня (мінімальний лінійний розмір частинок  $d$  менший за  $10^{-9}$  м) поверхня поділу стрибкоподібно зникає. При цьому утворюються істинні розчини, які не включаються в сферу інтересів колоїдної хімії і розглядаються в класичному курсі фізичної хімії. Лише дуже великі молекули в деяких випадках відносяться до колоїдно-хімічних об'єктів.

Подрібнене тіло утворює *дисперсну фазу*, а безперервне (суцільне) середовище, в якому розподілена дисперсна фаза, називається *дисперсійним середовищем*.

Більшість реальних тіл існує у колоїдному стані. Земля в основному утворена мінералами, багато з яких являють собою дисперсії твердих, а іноді рідких і газоподібних частинок у твердому дисперсійному середовищі. Ці дисперсії утворилися при застиганні магми (за М. В. Ломоносовим: "Народження каменів є отвердіння загустілих соків") або в процесі осадження в океані. Ріки несуть мінеральні частинки різного складу; грубі дисперсії (піщинки) осідають швидко, більш тонкі суспензії і золі стійкі до впадання рік у моря, де під дією солей коагулюють (цей і інші терміни будуть роз'яснені нижче) і накопичуються в дельтах рік. Грунт являє собою дисперсію різних мінералів і органічних речовин рослинного і тваринного походження в колоїдному стані. Хмари, які знаходяться в атмосфері, пил і дим являють собою дисперсні системи, так само як і капіляри та вузькі пори.

До дисперсних систем відносяться нафта, лаки, фарби, миючі засоби, полімери, папір, тканини, молоко, масло, інші продукти харчування тощо. Нарешті, тіло людини містить гелі і розчини високомолекулярних сполук, а кров складається із золь, макромолекул і крапель емульсій. Згідно з крилатим визначенням

І. І. Жукова, людина – “ходячий колоїд”. Таким чином, *колоїдна хімія – це хімія реальних тіл*.

З урахуванням значної поширеності і складності об’єктів, які досліджуються, можна вважати, що колоїдна хімія завершує загальнохімічну освіту і є в той же час прикордонною областю між різними галузями науки. Важливість же поверхневих явищ вимагає включення їх в курс колоїдної хімії, який справедливо буде таким чином назвати “*фізико-хімією дисперсних систем і поверхневих явищ*” (П. О. Ребіндер).

Необхідно відзначити, що існує і більш вузьке визначення предмета колоїдної хімії як “науки про колоїди”, або “хімії колоїдів”. При цьому підкреслюють, що основним об’єктом вивчення повинні бути *істинно-колоїдні розчини* (з розміром частинок  $10 - 10^3$  Å), які дійсно мають ряд унікальних властивостей.

Вельми показовий наступний приклад. Якщо твердий сульфід миш’яку тривалий час струшувати з водою, то зрештою утвориться насичений розчин з концентрацією  $5 \cdot 10^{-4}$  г  $\text{As}_2\text{S}_3$  в 1 літрі води. У той же час, спеціальними методами можна приготувати жовті досить прозорі колоїдні розчини сульфиду миш’яку (з невеликою домішкою  $\text{H}_2\text{S}$ ), які містять до 70 г  $\text{As}_2\text{S}_3$  в 1 літрі води, тобто з концентрацією більшою ніж в сто тисяч разів у порівнянні з істинним насиченим розчином. Формальна концентрація такого розчину 0,3 моль/л. Однак, хоча колоїдно розчинена речовина існує у воді у вигляді дрібних ( $d = 100$  Å, маса  $3 \cdot 10^{-18}$  г) частинок, але в порівнянні із звичайними молекулами вони величезні. Тому чисельна концентрація (тобто кількість частинок в одиниці об’єму) дуже мала. Якщо кожну таку частинку уявити собі “молекулою”, то фактична концентрація речовини становитиме приблизно  $4 \cdot 10^{-5}$  моль·дм<sup>-3</sup>.

Подібні розчини мають ряд характерних властивостей:

1) Вони розсіюють світло (зокрема, спостерігається “ефект Тіндела”).

2) Вони проходять без змін через звичайні фільтри, нагадуючи цим істинні розчини. Але на ультрафільтрах колоїдно розчинена речовина затримується.

3) Вони характеризуються дуже низькими значеннями колігативних властивостей, тобто властивостей, які залежать від числа розчинених частинок в об’ємі розчину (пониження тиску пари роз-

чинника над розчином, осмотичний тиск, пониження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинника).

4) Дифузія частинок проходить повільно.

5) При електролізі практично вся маса колоїдно розчиненої речовини скупчується поблизу одного з електродів.

6) При тривалому зберіганні такі розчини у багатьох випадках стійкі, але можуть бути осажені у відцентровому полі (у центрифугі), або шляхом додання дуже малих кількостей електролітів.

У таких системах площа поверхні поділу фаз дуже велика. Так, в одному літрі колоїдного розчину  $As_2S_3$ , про який йшла мова раніше, вона складає біля одного гектара. Очевидно, що спроба ігнорувати особливі властивості таких незвичайних систем (раніше їх часто називали “псевдорозчинами”) здатна викликати серйозні помилки.

Іноді визначають колоїдну хімію як науку про дисперсний стан речовини і поверхневі явища в дисперсних системах. До колоїдно-хімічних об'єктів відносять частинки, які все ще помітні оком ( $10^{-4}$  м), і ще більш дрібні. Істинно-колоїдними вважаються розміри від  $10^3$  до  $10 \text{ \AA}$  ( $10^{-7} - 10^{-9}$  м). Таким чином, з цієї дисципліни виключаються розділи, присвячені вивченню великих за лінійними розмірами об'єктів. Ці розділи пропонується вивчати окремо, в рамках більш широкого вчення про поверхневі явища.

Однак багато закономірностей і уявлень, справедливих для таких розчинів, актуальні в тій або іншій мірі для будь-яких дисперсних систем. Тому обмежувати область інтересів дисципліни, названої “колоїдною хімією”, лише об'єктами, які за традицією відносять до істинних колоїдів, недоцільно. Так, основні закономірності одного з найбільш важливих поверхневих явищ – адсорбції – були спочатку виявлені та інтерпретовані стосовно до ідеалізованої, однорідної в хімічному і геометричному відношенні поверхні поділу макрофаз. Але в практичному плані сьогодні являє найбільший інтерес використання передусім пористих адсорбентів, які є по суті своїй дисперсними системами (активоване вугілля, синтетичні цеоліти, зневоднені неорганічні гелі).

Велика площа поверхні може виникати не тільки при диспергуванні тіл на дрібні частинки. Наприклад,  $1 \text{ м}^3$  масла, нерозчинного у воді, але здатного розтікатися по її поверхні, може, утвори-

вши мономолекулярну плівку (наприклад, товщиною 25 Å), покрити площу води, що дорівнює 400 км<sup>2</sup>! Подібні плівки, а також моно- і полішари, які утворюються при адсорбції, мають ряд цікавих і цінних особливостей.

Властивості, подібні до властивостей дисперсних систем, набувають не тільки тонкі шари (двовимірнопротяжні), але також і тонкі нитки – фібрилярні (одновимірнопротяжні) системи. Об'єкти такого роду також поширені, в тому числі в живій природі (мембрани клітин, нерви, м'язи).

Величина поверхні поділу істотно впливає на швидкості процесів міжфазного масо- і теплообміну (випаровування, розчинення, конденсація, кристалізація, хімічні реакції). Швидкості цих процесів максимальні для гранично високодисперсних систем.

Тому визначення колоїдної хімії як *“області хімії, яка вивчає дисперсні системи і поверхневі явища, які виникають на межі поділу фаз”* стало останнім часом переважаючим.

Цікаво, що деякі сучасні вчені, підкреслюючи роль поверхневих шарів, які виникають на міжфазних межах, використовують для позначення науки про поверхні термін *“капілярна хімія”*, що застосовувався ще на початку століття Г. Фройндліхом.

Знання колоїдної хімії необхідне для раціонального проведення всіх технологічних процесів у хімічній, харчовій і фармацевтичній промисловостях (у тому числі процесів мембранного розділення), для цілеспрямованого впливу на властивості цементів, бетонів, композиційних матеріалів, сорбентів, каталізаторів, лакофарбних матеріалів, клеїв, пластмас, гум і інших матеріалів (у тому числі для електроніки), для поліграфічних процесів друкування, для відмивання, спеціальної обробки і змазки поверхонь, для механічної обробки твердих тіл (у тому числі для буріння гірських порід), для проведення флотації руд, для нафтовидобування, для стабілізації або, навпаки, для руйнування суспензій, емульсій, димів, туманів тощо, для створення оптимальної структури ґрунтів і для боротьби з їх засоленням і ерозією, для очищення природних і стічних вод, повітря, і взагалі для різних природоохоронних заходів.

Закономірності колоїдної хімії знаходять застосування в різних областях військової техніки та оборонної промисловості, наприклад, при виробництві вибухових речовин та горючих рідин, речо-

вин для димових завіс, засобів захисту від отрутних речовин (протигази) та радіоактивності, миючих засобів для очищення техніки та озброєння тощо.

Останнім часом виключного значення набули різноманітні *нанотехнології*, засновані на використанні нановимірних (1 – 100 нм) частинок. Науковою основою нанотехнології (nanotechnology) вважається область знань з відповідною назвою (nanoscience).

Для фізиків nanoscience – це, перш за все, квантові ефекти, тобто зникнення властивостей контініуму та проява своєрідних електричних, магнітних, оптичних та інших властивостей малих груп атомів або молекул (наприклад, у випадку нановимірних частинок металів і напівпровідників). Виникають принципово нові об'єкти, наприклад, так звані квантові точки (quantum dots). Тому нановимірні дисперсії металів називають “п'ятим агрегатним станом” (поряд з твердим, рідким, газоподібним і плазмою).

З часом увійшов в ужиток і термін *нанохімія*. Тому слід спробувати зрозуміти взаємовідношення нанохімії та колоїдної хімії.

Можна дати кілька визначень науці, яку називають нанохімією. Наприклад, можна вважати, що це – область хімії, яка вивчає фізико-хімічні властивості нановимірних об'єктів і процеси, що в них проходять. У цьому випадку можна вважати, що колоїдна хімія (тобто фізико-хімія дисперсних систем і поверхневих явищ) є науковою основою нанохімії, таким же чином, як фізична хімія є основою хімії вцілому. Зокрема, самі нановимірні частинки одержують головним чином за допомогою колоїдного синтезу (див. розділи V.5 – V.7, VIII.8, VIII.10).

Отже, колоїдна хімія є також теоретичною основою технології нановимірних матеріалів. Ця галузь бурхливо розвивається, створюються нові матеріали, зростають обсяги їх виробництва та розширюється коло їх застосування. Наприклад, у 2010 р. у світі вироблялось близько 800 видів наноматеріалів, обсяги виробництва деяких з них складали: вуглецеві нанотрубки – 350 тон, наносрібло – 500 тон, нановимірні частинки  $\text{TiO}_2$  – 5000 тон. Наслідком стрімкого росту виробництва та застосування наноматеріалів є проникнення наночастинок у навколишнє середовище (грунти, воду водоймищ), уникнути цього майже неможливо. Тому розділи колоїдної хімії, які вивчають закономірності транспорту, коагуляції та оса-

дження нановимірних частинок, набувають значення для розробки методів видалення таких частинок із природного середовища.

Своєрідність об'єктів і задач колоїдної хімії спричинила появу ряду нових методів дослідження, що характеризують розвиток колоїдної хімії як самостійної науки: ультрацентрифугування, ультрафільтрація, діаліз і електродіаліз, електроосмос і електрофорез, нефелометрія і ультрамікроскопія, електронна мікроскопія, застосування рентгенографічного і електроннографічного аналізу для визначення дисперсності.

Багато з розділів колоїдної хімії настільки розрослися, що їх детальне вивчення вимагає ознайомлення з численною спеціальною літературою. Ми прагнули стисло освітити лише основні положення колоїдної хімії, необхідні для подальшого поглибленого вивчення цієї науки.

# Глава I. ПОВЕРХНЕВИЙ ШАР І ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

## I.1. Загальна характеристика поверхні

Будь-яке тверде тіло чи рідина мають поверхню, яка відділяє їх від інших тіл – твердих, рідких чи газоподібних. Властивості цієї поверхні, а також характер процесів, які перебігають на межі поділу фаз, залежать як від природи фаз, так і від геометричних характеристик поверхні. Як вже було сказано, особливе значення поверхневі явища мають для дисперсних систем, тобто систем, в яких речовина знаходиться в подрібненому стані і має розвинену поверхню. Мірою подрібненості речовини в дисперсних системах є *ступінь дисперсності*, або просто *дисперсність*  $D$  – обернена величина лінійного розміру частинки  $a$ :

$$D = 1/a. \quad (I.1)$$

Для сферичних частинок за лінійний розмір приймається їх діаметр, для кубічних – довжина ребра. Оскільки в реальних системах частинки здебільшого не мають правильної форми, а їхні розміри по різних напрямкам відрізняються, то за розмір приймається деяка усереднена, ефективна величина  $a$ . Дисперсні системи, які містять однакові за розміром частинки, називаються *монодисперсними*, а системи з частинками різного розміру – *полідисперсними*. Реальні системи, як правило, полідисперсні.

Однією з найважливіших характеристик дисперсних систем є *питома поверхня*  $s_{\text{num}}$ . Прийнято два способи вираження  $s_{\text{num}}$  – як площі поверхні, що припадає на одиницю об'єму тіла:

$$s_{\text{num}} = s/V \quad (I.2)$$

або як площі поверхні, що припадає на одиницю маси тіла:

$$s_{\text{num}} = s/m. \quad (I.3)$$

У першому випадку  $s_{num}$  виражається в  $\text{м}^{-1}$  або  $\text{см}^{-1}$ ; якщо тіло роздіблене на  $N$  однакових частинок сферичної форми з діаметром  $d$ , які утворюють дисперсну фазу, то:

$$s_{num} = \frac{N\pi d^2}{N\pi d^3/6} = \frac{6}{d} = 6D. \quad (I.4)$$

У другому випадку  $s_{num}$  виражають в  $\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  або  $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ; для диспергованого тіла з густиною  $\rho$ :

$$s_{num} = \frac{s}{V\rho}. \quad (I.5)$$

У рівняннях (I.2, I.3)  $s$  і  $V$  – сумарні площа і об'єм дисперсної фази. Для деяких колоїдних систем  $s_{num}$  може досягати  $10^5$  або навіть  $10^6 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ . Наприклад, для розглянутого вище колоїдного розчину  $\text{As}_2\text{S}_3$  значення  $s_{num}$  становить приблизно  $2 \cdot 10^5 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ .

У випадку, коли поверхня неплоска, вводиться поняття *кривизни* поверхні ( $K$ ):

$$K = \frac{1}{2} \cdot \frac{ds}{dV}. \quad (I.6)$$

Якщо центр кривизни знаходиться всередині тіла, то кривизна вважається позитивною (опукла поверхня), а якщо поза нього – то негативною (угнута поверхня). Таким чином, знак кривизни поверхні визначається знаком похідної  $ds/dV$ .

Для сферичної частинки радіусом  $r$  площа  $s = 4\pi r^2$ , об'єм  $V = (4/3)\pi r^3$ , а кривизна

$$K = \frac{1}{2} \cdot \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{1}{r}. \quad (I.7)$$

Для циліндричної частинки (нитки) довжиною  $l$ :  $s = 2\pi l$ ;  $V = \pi r^2 l$ ; звідси:

$$K = 1/2r. \quad (I.8)$$

Якщо частинки мають неправильну форму, то для визначення



їх кривизни в даній точці користуються рівнянням:

$$K = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1.9)$$

де  $r_1$  і  $r_2$  – радіуси кіл, отриманих при проходженні через поверхню і нормаль до неї в даній точці двох перпендикулярних одна одній площин. Для знаходження радіусів у даній точці проводять нормаль до поверхні, поверхня перетинається площиною, що включає нормаль. Радіус кривизни дорівнює радіусу кола, дотичного до лінії в точці, що розглядається. Другий радіус отримують при перетині поверхні другою площиною, що включає нормаль, але перпендикулярна першій (рис. 1.1).

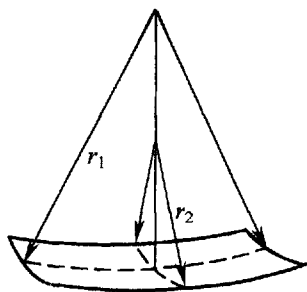


Рис. 1.1. До визначення кривизни поверхні

## 1.2. Поверхневий натяг

Введемо тепер уявлення про поверхневий натяг. Для цього розглянемо, наприклад, поверхню води, що межує з повітрям. Умовно виділимо молекули води, що знаходяться всередині об'ємної рідкої фази (рис. 1.2). Із загальних міркувань очевидно, що міжмолекулярні взаємодії з сусідніми молекулами по всіх напрямках будуть в середньому однаковими. На тому ж рисунку показані інші молекули води, що знаходяться на поверхні. Очевидно, що для таких молекул міжмолекулярні взаємодії з боку газової фази будуть практично відсутні (густина повітря на три порядки нижча за густину води). У рідині та чи інша молекула недовго затримується на поверхні, обмінюючись місцями з іншими молекулами, але в будь-який момент певна кількість молекул все ж лежить на поверхні. Звідси зрозуміло, що загалом у поверхневому шарі поле міжмолекулярних сил у порівнянні з об'ємною рідкою фазою буде ненасиченим.

З іншого боку, збільшення міжфазної поверхні вимагає витрати

роботи  $W$  по розриву міжмолекулярних зв'язків. Ця робота тим значніша, чим більша площа поверхні  $s$ , і чим інтенсивніше міжмолекулярні взаємодії. Надлишкова вільна енергія поверхні, яка виникла в ізобарно-ізотермічних умовах, дорівнює:

$$\Delta G^s = W = \sigma s . \quad (I.10)$$

Верхній індекс “ $s$ ” означає, що даний параметр характеризує поверхню. Коефіцієнт пропорційності між  $\Delta G$  і  $s$  і називається *коефіцієнтом поверхневого натягу*, або просто *поверхневим натягом*. Він чисельно дорівнює роботі оборотного створення одиниці поверхні. Так, для межі поділу вода – повітря значення  $\sigma$  при 25 °С становить 0,072 Дж·м<sup>-2</sup>.

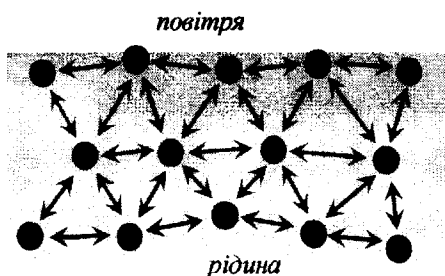


Рис. І.2. Міжмолекулярні взаємодії всередині рідкої фази і на поверхні

Неоднаковим буде також енергетичний стан молекул води в товщі водяної фази і на межі води з твердим тілом чи іншою рідиною, яка практично не змішується з водою. Отже, на межі будь-яких фаз завжди виникає *міжфазний натяг*. Термін “поверхневий натяг” відноситься до межі поділу конденсована фаза – газ, але дуже часто його вживають для

характеристики поверхневого шару на межі будь-яких фаз. Для твердих тіл поняття про поверхневий натяг також використовується, але воно носить дещо умовний характер, оскільки створення твердої поверхні звичайно буває процесом необоротним, а сама поверхня твердого тіла здебільшого неоднорідна в енергетичному та геометричному відношеннях. Загалом значення  $\sigma$  на межі поділу тверде тіло – газ або тверде тіло – рідина може досягати вже одного або навіть декількох джоулів на квадратний метр, що природно, якщо врахувати інтенсивність міжмолекулярних взаємодій у твердих тілах.

Поверхневий натяг  $\sigma$  можна розглядати як питому роботу оборотного процесу утворення поверхні (тобто роботу утворення одиниці поверхні), або як питому надлишкову енергію.

Однак сам термін “поверхневий натяг” (surface tension) вказує на те, що  $\sigma$  може бути введений як сила, що стягує гіпотетичну плівку і перешкоджає її розтягненню.

Єдність енергетичного (термодинамічного) і силового підходів демонструє дослід Дюпре. Розглянемо мильну плівку на рамці (рис І.3).

Дротяний каркас (рамка) з дротяною планкою, що вільно пересувається, занурюється в мильний розчин (у воду можна додати гліцерин для кращого розчинення мила) – при цьому виникає плівка. Підвісимо до планки нескінченно малий тягар (сила  $f = mg$ ).

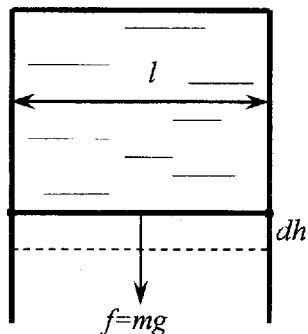


Рис. І.3. Дослід Дюпре

ізоТЕРмічно ( $T = \text{const}$ ) і оборотно (якщо прибрати навантаження, то дріт повернеться у вихідне положення). Затрата роботи складе:  $\delta W = f dh$ . Збільшення вільної енергії за рахунок збільшення поверхні дорівнює  $\sigma ds = 2\sigma l dh$  (множник “2” необхідно ввести в зв’язку з тим, що плівка двобічна). Стягуюча сила, що забезпечує повернення в початкове положення, віднесена до одиниці довжини контуру поверхні – це і є поверхневий натяг. Вільна енергія одиниці поверхні дорівнює силі, віднесеній до одиниці довжини:

$$\sigma = f / 2l. \quad (І.11)$$

Отже, поверхневий натяг можна представити як силу, що спрямована тангенціально до поверхні, і яка припадає на одиницю довжини периметра, що обмежує цю поверхню, та виражається у  $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Ці визначення справедливі для межі поділу рідина – газ. У разі твердої поверхні частина роботи витрачається на зміну внутрішніх напружень всередині твердої фази, тому точне визначення поверхневого натягу твердих тіл становить досить складну проблему. Слід зазначити, що для межі поділу рідина – газ значення  $\sigma$ , виражені у  $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$  і  $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$ , еквівалентні, але для меж поділу тверде тіло – газ і тверде тіло – рідина надлишкова поверхнева енергія на одиницю площі набагато менша за силу, яку необхідно прикласти для збільшення периметра твердої поверхні на одиницю довжини.

Зауважимо, що ніяких особливих сил, відмінних від міжмолекулярних, у поверхневому шарі немає. Природа цих сил міжмолекулярної взаємодії, як і в об'ємних фазах, різноманітна – це можуть бути як універсальні (іноді їх називають “фізичними”), так і специфічні (“хімічні”) взаємодії. До універсальних відносяться сили Ван-дер-Ваальса, які включають:

1. Орієнтаційні взаємодії (сили Кеєзома) – взаємодії між полярними молекулами, що мають постійні диполі. Вони тим сильніші, чим більші дипольні моменти молекул.

2. Дисперсійні взаємодії (сили Лондона) – це взаємодії між неполярними молекулами, які виникають внаслідок того, що флуктуації електронної густини в одному атомі викликають подібні флуктуації у сусідньому атомі.

3. Індукційні взаємодії (сили Дебая) – це взаємодії, в яких молекули, що є постійними диполями, наводять (індукують) диполі в неполярних молекулах. Ефект тим значніший, чим більша поляризованість молекули. Вважається, що звичайно внесок цього типу взаємодій невеликий (біля 5% від загальної енергії).

Серед специфічних взаємодій, окрім донорно-акцепторних та взаємодій з переносом заряду, в першу чергу треба відзначити утворення водневих зв'язків.

Для електролітів необхідно брати до уваги також і міжіонні електростатичні взаємодії.

### **1.3. Ліофільність і ліофобність. Гідрофобні взаємодії**

У колоїдній хімії одним з ключових є поняття ліофільності і ліофобності. В перекладі з грецької мови “ліо” (λυω) означає рідину, розчинник, “філео” (φιλεω) значить любити, а “фобос” (φοβος) – боятися, ненавидіти. Тому “ліофільність” і “ліофобність” – характеристики міжмолекулярної взаємодії речовини і середовища. Для конкретного і найбільш важливого випадку, коли розчинником є вода, використовуються терміни гідрофільність і гідрофобність. Відношення до вуглеводневих розчинників прийнято виражати термінами олеофільність (ліпофільність) і олеофобність (ліпофобність); грецькою мовою “олео” і “ліпос” означають масло і жир, відповідно.

Ліофільність відповідає сильній взаємодії молекул фази з молекулами середовища (наприклад, з утворенням водневих зв'язків). Для міжфазної межі мірою інтенсивності міжмолекулярних взаємодій може бути величина поверхневого натягу  $\sigma$ . Чим нижче  $\sigma$  на межі поділу між даною фазою і рідиною (наприклад, водою), тим більш ліофільна (гідрофільна) дана фаза.

Історично склалося так, що терміни ліофільність і ліофобність (зокрема, гідрофільність і гідрофобність) мають кілька "відтінків", що розрізняються стосовно до різних колоїдно-хімічних явищ і об'єктів. Про це потрібно пам'ятати, щоб уникнути непорозумінь.

Наприклад, кількісні критерії переходу від ліофільних до ліофобних характеристик залежать від будови системи, що вивчається. Так, для плоских поверхонь твердих тіл ліофільність і ліофобність характеризується крайовим кутом змочування. Іноді для характеристики твердих поверхонь користуються також, за П. О. Ребіндером, "*коефіцієнтами фільності*", які являють собою відношення теплоти змочування поверхонь водою і неполярною рідиною (наприклад, бензолом).

У разі порошків і пористих тіл ліофільність і ліофобність окремих частинок характеризується їх здатністю утримуватися поверхнею рідини в умовах флотації, або силами зчеплення частинок при безпосередньому контакті в рідині. Окрім того, ліофільність і ліофобність порошку, як і дисперсної пористої структури, може характеризуватися швидкістю і рівноважною висотою просочення тіла даним розчинником.

Зміст, що вкладається в поняття ліофільності і ліофобності дисперсних систем загалом, у ході розвитку колоїдної хімії, сам по собі зазнавав змін. Класифікація дисперсних систем за характером і ступенем взаємодії частинок дисперсної фази з дисперсійним середовищем буде розглянута далі (глава V).

Для речовин "спорідненість" до того або іншого розчинника простіше усього характеризується їх розчинністю в ньому з утворенням молекулярних розчинів. Органічні речовини з неполярними молекулами (наприклад, гексан, гептан, бензол) надто мало розчинні у воді, і ці речовини відносять до гідрофобних.

Нарешті, поняття ліофільності і ліофобності застосовується і до окремих частин молекул (або іонів). Так, якщо молекула діфільна

(складається з ліофільної і ліофобної частин), то це може визначити характер її орієнтації на межі поділу фаз, що має вирішальне значення для формування поверхневих шарів і, отже, для стану і властивостей колоїдно-хімічних об'єктів різних типів.

В останні роки у фізичній хімії значного поширення набули уявлення про *гідрофобні ефекти* – гідрофобну гідратацію і гідрофобні взаємодії. Особливе значення ці поняття мають для фізико-хімії дисперсних систем і поверхневих явищ. Тому роз'яснимо їх значення, почавши з розгляду будови рідкої води.

На протязі багатьох років вода є предметом найдетальніших і різноманітних досліджень. Запропоновано ряд моделей і теорій, які описують будову і пояснюють властивості води. Хоча жодна теорія не є абсолютно задовільною, можна вважати встановленим, що при кімнатній температурі молекули  $\text{H}_2\text{O}$  існують у двох основних станах – в асоційованому і неасоційованому, які розрізняються за енергіями. Так, за О. Я. Самойловим, вода утворює льодоподібну ажурну тетраедричну структуру – каркас, в якому молекули води сполучені одна з одною водневими зв'язками. Окремі незв'язані молекули  $\text{H}_2\text{O}$  заповнюють порожнини льодоподібного каркаса, здійснюючи при цьому трансляційний (тепловий) рух.

Згідно з іншими уявленнями, існує не один, а декілька (принаймні, два) типів асоціатів молекул води. Максимум густини води при  $4^\circ\text{C}$  є одним з виявів впливу температури на структурні особливості. При підвищенні температури ступінь розупорядкованості підвищується.

Тепер розглянемо, що відбувається при введенні в рідку воду молекул або іонів. Електростатичні властивості розчинених частинок надають гальмуючу або прискорюючу дію на трансляційний рух молекул води (“позитивна” і “негативна” гідрофільна гідратація відповідно). З іншого боку, гальмуючу дію на трансляційний рух молекул води розчинена молекула або іон надають завдяки своїм розмірам. Малі молекули (наприклад, метанолу, етанолу, ацетону) ще вміщуються в пустоти ажурної структури води, “ущільнюючи” льодоподібну структуру.

При введенні у воду більш великих і менш полярних молекул або груп (якими є, наприклад, вуглеводневі радикали) звичайна структура води порушується. Навколо таких молекул утворюються

льодоподібні *кластери* (від англійського cluster, що означає “гроно”) з молекул води, зв’язаних між собою водневими зв’язками. Вони більш стійкі, ніж існуючі в чистій воді, а загальне число водневих зв’язків збільшується. Як наслідок, середня впорядкованість збільшується, а ентропія зменшується ( $\Delta S < 0$ ). Цей ефект називається *гідрофобним*, а гідратація такого типу – *гідрофобною гідратацією*, оскільки вона особливо проявляється при введенні у воду неполярних молекул. Низька розчинність вуглеводнів у воді ілюструє цей ефект. Навпаки, видалення гідрофобних фрагментів (наприклад, груп  $-\text{CH}_2-$  і  $-\text{CH}_3$ ) з води веде до часткового розупорядкування і зростання ентропії ( $\Delta S > 0$ ).

Таким чином, природа гідрофобних ефектів носить ентропійний характер. Спотворення “нормальної” структури води, що відбувається за рахунок появи неполярних молекул або молекул, що містять неполярні радикали, передаються по ланцюжках водневих зв’язків між молекулами води на великі відстані, що зумовлює далекодію гідрофобних ефектів.

Розглянемо тепер декілька молекул, розчинених у воді. Оскільки енергетично вигідно по можливості “виштовхнути” з води гідрофобний фрагмент, частину молекули або молекулу загалом, то гідрофобні молекули, навколо яких утворилися льодоподібні структури – “айсберги”, прагнуть самочинно “приліпитися” одна до одної і вивільнити воду, яку вони структурували. Це явище і називається *гідрофобною взаємодією*, або *гідрофобним зв’язуванням*. Уперше поняття “гідрофобний зв’язок” було введено у 1959 р. В. Кауцманом.

На рис. 1.4 схематично зображена гідрофобна взаємодія двох об’єктів (молекул або колоїдних частинок) у водному розчині.

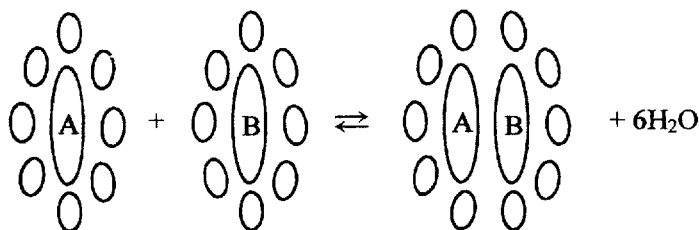


Рис. 1.4. Схема гідрофобної взаємодії між двома частинками  
(○ – молекули води)

Будь-яких особливих за своєю хімічною природою “гідрофобних сил” як таких не існує. Гідрофобна взаємодія в першу чергу є наслідком значної різниці в природі та енергіях міжмолекулярних взаємодій у воді та неполярній речовині.

Результатом гідрофобних взаємодій є утворення розчиненою у воді речовиною кластерів з декількох молекул, або навіть з декількох десятків і сотень молекул, а у разі високомолекулярних сполук – згортання полімерних макромолекул. Гідрофобні взаємодії відіграють важливу роль у природі, у тому числі в біохімічних процесах (стійкості нативної конформації білкових молекул, самозбірка біомембран).

Розглянемо тепер стан води поблизу твердої поверхні. Виявляється, що тонкі шари води (декілька сотень Å), прилеглі до різних поверхонь, мають особливі властивості. Структура граничних шарів води поблизу гідрофобної і гідрофільної поверхні різна. У безпосередній близькості від гідрофільних поверхонь густина води збільшується на декілька процентів, а в'язкість – у 1,5 – 2 рази. Знижується і діелектрична проникність  $\epsilon$ . Так, П. Хекстра і В. Дойл показали, що між частинками мінералу монтморилоніту при товщині прошарку води 15 – 18 Å значення  $\epsilon$  знижується до 35 – 40 (для “звичайної” води в об'ємній фазі  $\epsilon = 78$  при 25 °C), а при товщині 5 – 6 Å навіть до 3 – 4.

Коли на межі поділу гідрофільне тверде тіло – вода виникають водневі зв'язки, то частина води в системі стає зв'язаною. Гідратні шари навколо частинок дисперсної фази колоїдного розчину А. В. Думанський назвав гідросферою; загальна кількість водневих зв'язків у зв'язаній воді зменшується. Показано, що така вода замерзає при більш низьких температурах, ніж звичайна “об'ємна” вода; крім того, зв'язана вода не бере участі у розчиненні речовин, які додатково вносяться в колоїдний розчин, зумовлюючи, за Б. В. Дерягіним, наявність “нерозчинюючого об'єму”. Межа гідросфери проходить там, де властивості води вже не відрізняються від властивостей її в об'ємі.

Гідрофобні ж поверхні знижують густина і в'язкість води, вода як би “ковзає” по гідрофобній поверхні. Відмінності зв'язаної води від вільної і тут пояснюються перебудовою сітки міжмолекулярних водневих зв'язків в її структурі (змінюю “об'ємної архітектури” во-



ди) під впливом поля поверхневих сил – у цьому випадку виникають льодоподібні структури.

Подібні зміни приповерхневих шарів води дають про себе знати і при взаємодії макротіл у воді: відбувається відштовхування гідрофільних і притягування гідрофобних поверхонь, причому ці ефекти, які проявляються на відстанях в десятки і сотні ангстрем, не можуть бути зведені тільки до іонно-електростатичних і міжмолекулярних взаємодій між поверхнями. Тут гідрофобний ефект призводить до видавлення води з прошарку.

Особливості тонких шарів визначають виникнення так званих “структурних сил” – важливої складової поверхневих сил (нарівні з більш відомими іонно-електростатичними і міжмолекулярними). Проте, хімічна природа цих сил зумовлена особливостями будови рідкої води, утворенням водневих зв’язків і ван-дер-ваальсівськими взаємодіями молекул макротіл з молекулами води.

Природно припустити, що гідрофобні (ліофобні) ефекти відіграють важливу роль і для поверхні часток дисперсної фази в дисперсних системах. У той же час, “фобність” і “фільність” багатьох поверхонь носить проміжний характер.

На закінчення потрібно підкреслити, що гідрофобні взаємодії, як і більш детально вивчені до теперішнього часу гідрофільні взаємодії, не є, звичайно, єдиними видами взаємодій у дисперсних системах і в поверхневих шарах макротіл, але вносять у ряді випадків важливий внесок у сумарний ефект.

## 1.4. Класифікація поверхневих явищ

Основні явища і закони, які традиційно розглядаються в класичному курсі фізичної хімії, стосуються передусім об’ємних фаз. У дисперсних системах з високими значеннями питомої поверхні  $s_{\text{шт}}$  вже не можна не враховувати неоднаковість енергетичного стану молекул одного хімічного складу, яка зумовлена наявністю поверхні поділу. Всі “звичайні” фізико-хімічні закони набувають своєрідного вигляду, а фундаментальні термодинамічні рівняння повинні бути доповнені доданками, що відображають внесок поверхневої енергії.

Запишемо об’єднане рівняння I і II законів термодинаміки для

гетерогенної системи у формі схеми, запропонованої Ю. Г. Фроловим:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \Psi dq \quad (1.12)$$

Тут  $G$  – енергія Гіббса,  $S$  – ентропія,  $T$  – абсолютна температура,  $V$  – об’єм,  $p$  – тиск,  $s$  – площа поверхні поділу,  $\sigma$  – поверхневий натяг,  $\Psi$  – електричний потенціал,  $\mu_i$  – хімічний потенціал  $i$ -го компонента,  $n_i$  – число молів  $i$ -го компонента,  $q$  – кількість електрики.

Рівняння (1.12) виражає зміну енергії Гіббса через суму змін різних інших видів енергії. Стрілками показано перетворення поверхневої енергії в енергію Гіббса, теплоту, механічну роботу, в хімічну і в електричну енергії. Ці перетворення супроводжують зміну реакційної здатності зі зміною дисперсності (1), адгезію і змочування (2), капілярність (3), адсорбцію (4), електрохімічні явища (5).

Хімічний потенціал  $i$ -го компонента  $\mu_i$  (рівн. 1.12), є частинною похідною  $G$  по числу молів  $i$ -го компонента. Іншими словами, значення  $\mu_i$  показує, наскільки змінюється вільна енергія системи в умовах, коли змінюється лише кількість молекул даного компонента, і залишаються постійними значення  $T$ ,  $p$ ,  $s$ ,  $q$ , а також кількість молекул усіх інших компонентів. Поверхневий же натяг,  $\sigma$ , є частинною похідною  $G$  за площею поверхні поділу  $s$ :

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i, q} \quad (1.13)$$

Це дозволяє вбачати певну аналогію між хімічним потенціалом і поверхневим натягом, якщо поверхню поділу фаз розглядати як ще один компонент системи. Схожим чином можна виразити  $\sigma$  як частинну похідну по  $s$  ізохорно-ізотермічного потенціалу ( $F$ ), ентальпії ( $H$ ) і внутрішньої енергії системи ( $U$ ):

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i, q} = \left( \frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S, p, n_i, q} = \left( \frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i, q} \quad (1.14)$$

Кожний з типів перетворення поверхневої енергії, показаний стрілками в рівнянні (1.12), зумовлює те або інше колоїдно-хімічне явище, визначає ті або інші властивості колоїдних об'єктів і розглядається у відповідному розділі курсу фізико-хімії дисперсних систем і поверхневих явищ.

## 1.5. Термодинамічні функції поверхневого шару

В усіх методах, що застосовуються для трактування поверхневих явищ, поверхневий шар розглядають як шар хоч і вельми тонкий, але тримірний.

Розглянемо межу поділу двох фаз  $A$  і  $B$ . Нехай є деяка інтенсивна властивість (наприклад, концентрація розчиненої речовини  $c_i$ , енергія Гіббса тощо), яка різна в фазах  $A$  і  $B$  ( $c_i^A$  і  $c_i^B$ ). Очевидно, що перехід від властивостей фази  $A$  до властивостей фази  $B$  відбувається десь в області межі поділу  $A - B$ .

Гіббс ввів поняття *поверхні розриву*: це неоднорідний тонкий шар, який розділяє об'ємні фази і, отже, має кінцеву товщину і об'єм. Як відомо з курсу фізичної хімії, фаза однорідна за своїми властивостями в усіх точках (у відсутності полів). Нехай властивості фази  $A$  зберігаються до поверхні  $aa'$ , а властивості фази  $B$  – до поверхні  $bb'$  (рис. 1.5).

Між поверхнями  $aa'$  і  $bb'$  властивості (зокрема,  $c_i$ ) змінюються безперервно, а в результаті має місце загалом стрибкоподібна зміна. При переході від фази  $A$  до фази  $B$  цей стрибок може бути досить значним.

Вважається, що практично завжди можна зблизити поверхні  $aa'$  і  $bb'$  так, що відстань між ними, тобто товщина поверхневого шару  $\delta$ , буде багато менша за радіус кривизни, і тоді можна розглядати плоску поверхню.

Товщина шару  $\delta$  визначається тією відстанню, на якій

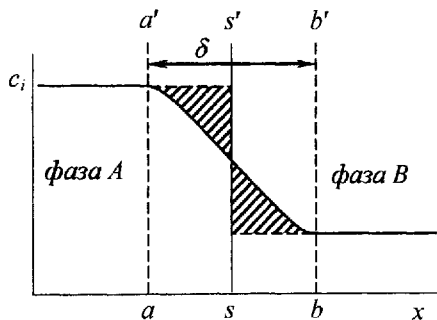


Рис. 1.5. Зміна концентрації компонента на межі поділу фаз

можна знехтувати відхиленням будь-якої властивості у поверхневому шарі від цієї ж властивості в об'ємній фазі. Значенню  $\delta$  можна надати конкретну величину, прийнявши, наприклад, що коли значення  $c_i$  (або будь-якого іншого параметра) вздовж нормалі між двома точками змінюється на 1% в порівнянні зі значенням в об'ємній фазі, то мова йде вже про поверхневий шар.

*Метод надлишкових величин Гіббса.* Гіббс ввів поняття *поділяючої поверхні* (на рисунку  $ss'$ ): це геометрична поверхня, що відтворює форму поверхні розриву і розташована паралельно їй. На цьому понятті базується метод надлишкових величин Гіббса: вважається, що в ідеалізованій системі кожна з інтенсивних величин (в тому числі  $c_i$ ) має характерні для даної об'ємної фази значення аж до поділяючої поверхні  $ss'$ . Іншими словами, в ідеалізованій системі плавність змін властивостей виключається, і постулюється стрибкоподібність зміни. Оскільки ж у реальній системі інтенсивні властивості (наприклад,  $c_i$ ) змінюються все ж плавно, то це породжує різницю значень відповідних екстенсивних властивостей в поверхневому шарі в реальній і в ідеалізованій системі (наприклад, число молей  $n_i^s$ ). Ця різниця і називається *поверхневим надлишком* (заштрихована область на рис. 1.5). Величина  $n_i^s$ , віднесена до одиниці площі,  $n_i^s/s$ , являє собою так звану *гіббсівську адсорбцію*  $\Gamma_i$ .

Отже при такому підході всі термодинамічні функції поверхневого шару виражаються як надлишкові величини по відношенню до величин, які характеризують об'ємні фази. Так, для поверхневої енергії справедливо:

$$U^s = U_{\text{реальн}} - (U_A + U_B)_{\text{ідеаліз}}, \quad (1.15)$$

звідси  $U = U_A + U_B + U^s$ . Якщо в системі декілька об'ємних фаз і поверхневих шарів, то повна енергія системи дорівнює:

$$U = \sum U_{\text{об}} + \sum U^s. \quad (1.16)$$

Надлишкові величини можуть мати як додатні, так і від'ємні значення.

Аналогічні вирази можна записати для ентальпії, енергії Гіббса, енергії Гельмгольца, ентропії.

Важливо, що при такому описі не треба знати точних меж поверхневого шару (межі  $aa'$  і  $bb'$  можна “зсувати”). Однак, на жаль, надлишкові величини для кожного компонента залежать від положення поділяючої поверхні  $ss'$ .

**Метод шару кінцевої товщини.** Цей підхід дещо відрізняється від методу Гіббса; в ньому оперують не надлишковими, а повними значеннями  $U$ ,  $S$ , маси тощо в об'ємі поверхневого шару  $V$ . У цьому методі, наприклад, на відміну від рівняння (I.15),

$$U_{\text{реальн}} = U_A + U_B + \sigma s + U_V^s, \quad (\text{I.17})$$

де  $U_V^s$  – внутрішня енергія шару товщини  $\delta$

Для розрахунків властивостей поверхневого шару треба точно визначити його товщину, а також знати характер змін властивостей при переході від однієї фази до другої та природу сил міжчастинкових взаємодій. При цьому використовуються більш складні співвідношення, що включають параметр  $\delta$ . На основі цього підходу значення  $\delta$  були визначені для ряду систем.

Обидва методи не протирічать один одному, загалом вони приводять до однакових висновків. Треба також відзначити, що термін “шар кінцевої товщини” не зовсім точний, оскільки Гіббс також розглядає шар кінцевої товщини. Але метод Гіббса простіший, він не потребує знання будови поверхневого шару, математичний апарат також нескладний, тому цей метод більш розповсюджений.

## 1.6. Повна поверхнева енергія

Для зміни внутрішньої енергії об'ємної фази об'єднане рівняння I і II законів термодинаміки, з урахуванням хімічних перетворень, запишеться так:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (\text{I.18})$$

Гіббс показав, що аналогічний вираз можна записати для поверхневого шару, замінивши механічну роботу  $pdV$  роботою створення поверхні  $\sigma ds$ :

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s. \quad (1.19)$$

( $dV \cong 0$ ). Для викривленої поверхні у рівняння додаються члени, пов'язані з кривизною. Однак завжди можна знайти таке положення поділяючої поверхні  $ss'$ , коли буде справедливим вищевведений вираз.

Для зміни внутрішньої енергії двофазної системи:

$$dU = T^I dS^I - p^I dV^I + \sum_i \mu_i^I dn_i^I + T^{II} dS^{II} - p^{II} dV^{II} + \\ + \sum_i \mu_i^{II} dn_i^{II} + T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s. \quad (1.20)$$

У стані рівноваги  $T^I = T^{II} = T^s$ ;  $\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^s$ ,  $dU = 0$ . Аналогічні вирази можна записати для змін ентальпії, енергії Гіббса, енергії Гельмгольца, наприклад:

$$dG = -S^I dT^I + V^I dp^I + \sum_i \mu_i^I dn_i^I - S^{II} dT^{II} + V^{II} dp^{II} + \\ + \sum_i \mu_i^{II} dn_i^{II} + S^s dT^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s. \quad (1.21)$$

З усіх цих рівнянь можна отримати вирази для  $\sigma$ :

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i} = \left( \frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S, p, n_i}. \quad (1.22)$$

Розглянемо межу поділу рідина – газ. Із збільшенням температури значення  $\sigma$  знижуються: міжмолекулярні сили слабшають із збільшенням середньої відстані між молекулами, і надлишок ентropії у поверхневому шарі  $S^s = -(\partial F / \partial T)_V > 0$ . Отже, ізотермічний оборотний процес утворення поверхні повинен йти з поглинанням теплоти; для підтримки  $T = \text{const}$  необхідне підведення тепла.

До такого ж висновку приводить розгляд функції  $(\partial G / \partial T)_p$ . Ізобарно-ізотермічні умови легко здійснити експериментально, тому зручно представити  $\sigma$  як  $(\partial G / \partial s)_{p, T, n_i}$ . Оскільки в конденсованих системах зміни об'єму при варіюванні тиску малі, то  $\sigma$  можна розглядати також як  $(\partial F / \partial s)_{V, T, n_i}$ .

Питома енергія Гіббса дорівнює:

$$\sigma = \left( \frac{dG}{ds} \right)_{p, T, n_i}, \quad (1.23)$$

а оскільки  $G^s = G_s \cdot s$ , то:

$$G^s = G_s + s(dG_s/ds), \quad (1.24)$$

де нижній індекс “s” означає питому величину (на одиницю площі поверхні).

Очевидно, що для індивідуальних речовин питома енергія Гіббса поверхні не залежить від загальної площі поверхні, тобто  $(dG_s/ds) = 0$ . Але ця умова виконується лише до досягнення певного ступеня дисперсності. Коли дисперсність дуже велика, кількість молекул в об’ємі частинки стає співмірною з їх кількістю на поверхні, і подальше диспергування призведе до зміни питомої поверхневої енергії. Так, для краплі води з радіусом 1 нм значення  $\sigma$  знижується з 72 до  $\approx 54$  мДж·м<sup>-2</sup>, причому на поверхні такої краплі знаходиться всього близько 20 молекул води.

Для конденсованих систем стисливість дуже мала  $[(\partial V/\partial p)_T \rightarrow 0]$ , тому для них можна вважати, що  $U = H$  та  $F = G$ , і записати

$$U_s = G_s + TS_s = G_s - T(\partial G_s/\partial T)_p. \quad (1.25)$$

Оскільки  $G_s = \sigma$ , то

$$U_s = \sigma - T(\partial \sigma/\partial T)_p = \sigma - T(\partial \sigma/\partial T)_V. \quad (1.26)$$

Це рівняння називається *рівнянням Гіббса–Гельмгольца*.

Питому ентропію поверхневого шару можна виразити через питому теплоту утворення поверхневого шару  $q_s$ :

$$S_s = q_s/T. \quad (1.27)$$

Виходячи з цього можна записати, що

$$U_s = G_s + q_s = \sigma + q_s, \quad (1.28)$$

тобто внутрішня енергія поверхневого шару складається з енергії Гіббса та теплоти утворення поверхні. Для індивідуальних речовин

при утворенні поверхні теплота поглинається, отже вона завжди позитивна. Таким чином, внутрішня енергія більша за енергію Гіббса на величину  $q_s$ , тому її називають *повною поверхневою енергією*.

Зміни температури і складу впливають як на повну енергію поверхневого шару, так і на повну енергію системи загалом. Експериментальні дані показують, що вдалині від критичної температури  $T_{кр}$  у багатьох випадках значення  $\sigma$  зменшується приблизно лінійно із зростанням  $T$ . При  $T \rightarrow T_{кр}$  ( $d\sigma/dT \rightarrow 0$ ), і поверхневий шар зникає ( $\sigma \rightarrow 0$ ). У лінійній області:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = const; \quad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} = 0 \quad (I.29)$$

Тому диференціювання рівняння для  $U_s$  (I.26) за  $T$  дає:

$$\frac{\partial U_s}{\partial T} = \frac{\partial \sigma}{\partial T} - \frac{\partial \sigma}{\partial T} - T \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right) = 0. \quad (I.30)$$

Таким чином, лінійність залежності  $\sigma$  від температури призводить до того, що  $U_s$  не залежить від температури (є температурним інваріантом). На рис. I.6 схематично показана залежність енергетичних параметрів поверхні від температури для індивідуальних речовин.

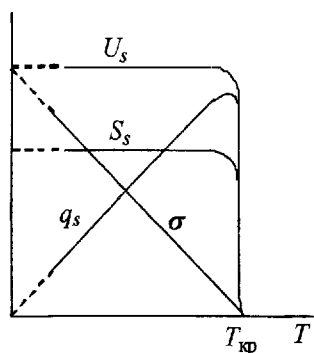


Рис. I.6. Залежність енергетичних параметрів поверхні від температури

Сама по собі величина  $\sigma$  є також найважливішою молекулярною константою (при  $T = const$ ), що характеризує полярність рідини. У вченні про поверхневі явища терміном “полярність” означають інтенсивність поля молекулярних сил. Ця характеристика пов’язана головним чином з такими параметрами, як дипольний момент, поляризованість і діелектрична проникність.

В табл. I.1 наведені значення повної поверхневої енергії та поверхнього натягу деяких рідин.



Таблиця I.1

Енергетичні характеристики поверхонь деяких рідин при 298 К

Речовина	$U_s$ , мДж·м <sup>-2</sup>	$\sigma$ , мДж·м <sup>-2</sup>	$TS_s$ , мДж·м <sup>-2</sup>
<i>n</i> -Гексан	49,5	18,41	31,09
<i>n</i> -Октан	48,4	21,78	26,62
Етанол	46,4	22,03	24,37
Октанол-1	50,8	27,53	23,27
Оцтова кислота	55,9	27,79	28,11
Масляна кислота	54,5	26,74	27,74
Етиламін	48,1	20,4	27,7
<i>n</i> -Пропіламін	50,4	22,4	28,0
Вода	118,1	71,95	46,15
Ртуть	542,0	473,5	68,5

Поверхневий натяг менший у неполярних рідин, вищий у полярних, особливо у рідин з водневими зв'язками. Значення  $\sigma$  пов'язане з роботою, що витрачається на розрив міжмолекулярних зв'язків; воно ними в значній мірі і зумовлено.

Значення  $U_s < 50$  мДж·м<sup>-2</sup> спостерігаються для речовин з різними функціональними групами, якщо у них є вуглеводневі радикали (впорядкованість поверхневого шару знижує ентропійний чинник).

Для поверхні поділу рідина–газ  $\sigma$  можна розглядати як роботу оборотного розриву стовпчика рідини з поперечним перетином, який дорівнює половині одиниці площі (див. розд. I.12).

Величини  $\sigma$  можна виражати в різних одиницях, які пов'язані між собою співвідношеннями:  $1 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} = 10^3 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2} = 10^3 \text{ ерг} \cdot \text{см}^{-2} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1} = 10^3 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ .

У таблиці I.2 наведені значення поверхневого натягу деяких речовин на межі з повітрям.

Знання кутового коефіцієнта лінійної залежності  $\sigma$  від  $T$  дозволяє розрахувати  $U_s$  (див. рівн. I.26):

$$U_s = \sigma - T(\partial\sigma/\partial T)_p. \quad (I.31)$$

Наприклад, для води при 298 К значення  $d\sigma/dT$  становить  $-0,1541 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ ; отже  $U_s = 118 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ ; для ртуті  $d\sigma/dT = -0,2330 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$  і  $U_s = 543 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Таблиця I.2

## Поверхневий натяг деяких речовин

Речовина	Агрегатний стан	$T, K$	$\sigma, \text{мДж}\cdot\text{м}^{-2}$
Гелій	Рідина	3	0,22
Азот	Рідина	78	8,27
Гексан	Рідина	298	17,9
Мурашина кислота	Рідина	298	36,6
Вода	Рідина	298	71,95
Ртуть	Рідина	298	473,5
Кварцове скло	Тверде	298	740
Алюміній	Твердий	298	1909
Залізо	Тверде	298	3959

Існують також напівемпіричні залежності, які більш точно описують температурну залежність поверхневого натягу, наприклад, відоме рівняння *Етвеша*:

$$\sigma V_M^{2/3} = \text{const} (T_{\text{кр}} - T - 6). \quad (\text{I.32})$$

Тут  $V_M$  – мольний об'єм. Як показує дослід, вже при  $T = (T_{\text{кр}} - 6)$  межа поділу рідина – пара починає зникати, і  $\sigma \rightarrow 0$ . В одиницях СІ  $\text{const} = 2,1 \cdot 10^{-7}$  для неполярних рідин,  $\text{const} < 2,1 \cdot 10^{-7}$  для полярних рідин, і  $\text{const} > 2,1 \cdot 10^{-7}$  для рідин з великою молекулярною масою.

## I.7. Парахор. Правило Антонова

Розглянемо деякі емпіричні співвідношення, які стосуються поверхневого натягу на різних межах поділу.

Бачинським (1921) і МакЛеодом (1923) було встановлено зв'язок між поверхневим натягом та різницею густин рідини і рівноважної з нею пари:

$$\sigma = k (\rho_{\text{рід}} - \rho_{\text{пар}})^4, \quad (\text{I.33})$$

де  $k$  – деяка константа, характерна для даної речовини.

Виходячи з цієї залежності, С. Сагден (1923) ввів поняття *парахору*  $P$ :

$$P = \frac{M\sigma^{1/4}}{\rho_{pid} - \rho_{nap}}, \quad (I.34)$$

де  $M$  – молярна маса речовини,  $\rho$  – густина рідини і пари.

Парахор можна розглядати як молярний об'єм рідини з поправкою на стиснення, зумовлене міжмолекулярними взаємодіями.

Зручність параметра  $P$  полягає в тому, що його значення практично не залежить від температури, оскільки залежність  $\sigma$  від  $T$  практично компенсується залежністю  $\rho$  від  $T$ .

Парахор є адитивною величиною, тобто парахор молекули дорівнює сумі парахорів окремих атомів чи груп, що складають молекулу, та парахорів зв'язків між ними. Тому парахор широко використовується для розрахунків поверхневих натягів складних сумішей в нафто- і газохімічній промисловостях, у випадках, коли відсутні дані про значення  $\sigma$  тощо.

Значення  $\sigma$  на поверхнях поділу рідина – повітря і рідина – власна пара (вдалині від  $T_{кр}$ ) практично співпадають; у цих умовах інтенсивністю силового поля в газовій фазі можна знехтувати.

Вейнаг і Катц запропонували рівняння:

$$\sigma^{1/4} = \sum_i^n P_i (x_i^{pid} \rho_{pid} / M_{pid} + x_i^{nap} \rho_{nap} / M_{nap}), \quad (I.35)$$

де  $P_i$  – парахор компонента  $i$ ;  $x_i^{pid}$  і  $x_i^{nap}$  – мольні частки компонента  $i$  в рідині та паровій фазі;  $M_{pid}$  і  $M_{nap}$  – молярні маси рідини та пари.

Для межі поділу двох рідин, які практично не змішуються, спостерігається адитивність, що виражається *правилом Антонова* (1907):

$$\sigma_{pid_1/pid_2} = \sigma_{pid_1/gaz} - \sigma_{pid_2/gaz} \quad (I.36)$$

У таблиці I.3 наведені деякі чисельні приклади, взяті з підручника С. С. Воюцького.

Наприклад, поверхневий натяг на межі поділу двох взаємно насичених рідин бензолу і води дорівнює різниці поверхневого натягу на межі вода (насичена бензолом) – повітря і бензол (насиче-

ний водою) – повітря. Якщо вказаного взаємного насичення немає, то правило адитивності не додержується.

Таблиця І.3

**Міжфазний натяг ( $\text{мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ ) на межі вода – органічний розчинник**

Система	t, °C	$\sigma_{\text{pid}_1/\text{газ}}$	$\sigma_{\text{pid}_2/\text{газ}}$	$\sigma_{\text{pid}_1/\text{pid}_2}$	
		водний	органічний	обчислено	експеримент
Вода – бензол	19	63,2	28,2	35*	34,4
Вода – анілін	26	46,4	42,2	4,2	4,8
Вода – $\text{CCl}_4$	17	70,2	26,7	43,5	43,8
Вода – $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	18	26,3	21,5	4,8	4,8

\*різниця значень  $\sigma_{\text{pid}_1/\text{газ}}$  для чистих (взаємно ненасичених) рідин становить  $44 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ .

Цікаво, що значення  $\sigma_{\text{pid}/\text{газ}}$  для органічних розчинників, насичених водою, майже таке ж, як і для чистих рідин (так, при  $20^\circ\text{C}$  для бензолу  $\sigma = 28,90$ , а для аніліну  $\sigma = 43,30 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ ). В той же час для води, насиченої органічним розчинником, зміни значення  $\sigma$  набагато більш різкі (для чистої води при  $20^\circ\text{C}$   $\sigma = 72,75 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ , відповідні значення  $\sigma$  для водного шару, насиченого бензолом або аніліном становлять 63,2 та 46,4  $\text{мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ ). Тому особливо важливу роль відіграє насичення води органічним розчинником. Причина полягає в тому, що органічні речовини виступають у цьому випадку в ролі поверхнево-активних, вода ж є тут поверхнево-інертивною речовиною (див. розд. III.1).

### І.8. Капілярний тиск. Формула Лапласа

У термодинаміці та фізичній хімії об'ємних явищ кривизна поверхні не враховується. Вважається, що різниця гідростатичного тиску по обидва боки може існувати лише внаслідок осмотичних явищ, коли ця поверхня створюється напівпроникною мембраною.

Насправді ж на будь-якій викривленій поверхні поділу фаз виникає стрибок гідростатичного тиску, зумовлений поверхневим натягом і пропорційний кривизні поверхні в даній точці поверхні. Це веде до так званих “капілярних” явищ. Різниця тисків у двох фазах має істотне значення для систем з великою кривизною поверхні, зокрема для дисперсних систем.

Розглянемо дві об'ємні фази  $\alpha$  і  $\beta$ , поділені сферичною поверхнею, що знаходяться в стані рівноваги при  $T = \text{const}$  (рис.1.7). Наприклад, це може бути бульбашка газу в рідині або крапля рідини в паровій фазі (туман).

Нехай об'єм фази  $\alpha$  збільшився на  $dV$  (а площа поверхні – на  $ds$ ) без перенесення речовини ( $dn_i = 0$ ). Запишемо для даної системи вираз для зміни енергії Гельмгольца:

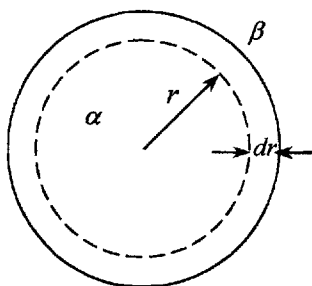


Рис. 1.7. До виведення формули Лапласа

$$dF = -S^\alpha dT^\alpha - p^\alpha dV^\alpha - S^\beta dT^\beta - p^\beta dV^\beta - S^s dT^s + \\ + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^s dn_i^s + \sigma ds. \quad (1.37)$$

З урахуванням ізотермічності і відсутності переносу речовини, а також беручи до уваги, що  $dV^\alpha = -dV^\beta$ , маємо:

$$dF = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \sigma ds; \quad (1.38)$$

$$dF = -(p^\alpha - p^\beta) dV^\alpha + \sigma ds. \quad (1.39)$$

У рівновазі  $dF = 0$ , і можна записати:

$$\Delta p = p^\alpha - p^\beta = \sigma(ds/dV) = 2\sigma K. \quad (1.40)$$

Це співвідношення називається *формулою Лапласа*, або *Лапласа–Юнга*; величину  $\Delta p$  називають *капілярним тиском*. Різниця тисків в об'ємних фазах зростає зі збільшенням  $\sigma$  та зі зменшенням радіуса. Для краплі води з радіусом  $r = 10^{-7}$  м, яка знаходиться в фазі пари,  $\Delta p \approx 1,5$  МПа. Тобто тиск всередині краплі, рівноважної з паром, на 15 атмосфер вищий, ніж у фазі пари. Можна уявити собі цей надлишковий тиск як результат дії сили уявної “поверхневої плівки”, що стягує краплю. Сила дії дорівнює силі протидії, і тиск у фазі краплі підвищується.

Важливо підкреслити, що незалежно від агрегатного стану фаз, у стані рівноваги тиск з угнутої сторони поверхні ( $K < 0$ ) завжди менший, ніж з опуклої ( $K > 0$ ).

Для поверхонь неправильної форми з двома радіусами кривизни

$$\Delta p = \pm \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (I.41)$$

Додатковий тиск, зумовлений кривизною, завжди спрямований до центра кривизни.

### I.9. Зміна рівня рідини в капілярах

У тонких трубках виникає меніск, зумовлений змочуванням стінок капіляра рідиною. Меніск має кривизну, яку можна назвати “примусовою” кривизною меніска, бо вона залежить від радіуса капіляра та ступеню змочування його стінок рідиною. Наприклад, вода змочує скляний капіляр, її поверхня викривлена (у цьому випадку угнута). Тому тиск під такою поверхнею знижений в порівнянні з тиском над плоскою поверхнею. Завдяки цьому, якщо капіляр занурений, наприклад, у склянку з водою, рівень води в ньому буде вищим за рівень води в склянці, де поверхню можна вважати плоскою. Таким чином, виникає явище *капілярного підняття рідини*. У стані рівноваги різниця тисків у фазах  $\Delta p$  компенсується гідростатичним тиском водяного стовпа з висотою  $h$  та площею  $s$ . Оскільки тиск  $p = mg/s = \rho Vg/s = \rho hg$  (де  $m$  – маса стовпчика рідини або повітря,  $V$  – об’єм стовпчика), то

$$\Delta p = p_p - p_n = (\rho_p - \rho_n)hg, \quad (I.42)$$

де  $\rho_p$  і  $\rho_n$  – густина рідини та повітря відповідно.

Використовуючи закон Лапласа і вважаючи поверхню сферичною, маємо:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r_{кр}}. \quad (I.43)$$

Радіус кривизни  $r_{кр}$  пов’язаний з радіусом капіляра  $r$  співвідношенням:  $r_{кр} \cdot \cos \theta = r$  (рис. I.8). Зрештою:

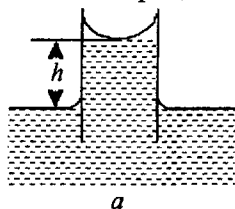
$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{rg(\rho_p - \rho_n)}, \quad (1.44)$$

Ця формула була виведена у 1718 р. Джуреном (Jurin) і носить його ім'я. Для води часто приймають, що  $\theta = 0$ ,  $\cos \theta = 1$ . Якщо при цьому  $\sigma = 73 \cdot 10^{-3}$  Дж·м<sup>-2</sup>,  $g = 9,8$  м·с<sup>-2</sup>,  $\rho_p = 1 \cdot 10^3$  кг·м<sup>-3</sup>,  $\rho_n \approx 0$ , то:

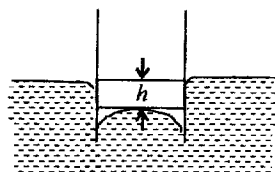
$$h \approx \frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{r} \text{ (м)}. \quad (1.45)$$

Оцінимо за цією формулою капілярне підняття. При  $r = 1$  мм  $h = 1,5$  см; при  $r = 1$  мкм  $h = 15$  м.

Вода в парафінованих капілярах, як і ртуть в скляних капілярах, дає випуклий мениск, і  $h < 0$  – замість капілярного підняття рідини (рис. 1.9, а) спостерігається капілярне опускання (рис. 1.9, б).



а



б

Рис. 1.9. Капілярне підняття і опускання

Капілярне підняття часто зустрічається в природі, використовується в техніці, іноді відіграє корисну, а іноді шкідливу роль. Наприклад, рідина проникає по тонким каналам у ґрунтах, рослинах, гірських породах; вогкість у будівлях викликана також капілярним підняттям води. Для запобігання висиханню ґрунтів руйнують капілярні канали поверхневого шару ґрунту, проводячи боронування; між фундаментом і стіною будівлі роблять гідроізоляцію. Навпаки, водовідштовхування тканин здійснюється гідрофобізацією внутрішньої поверхні капілярів, внаслідок чого вода в останні не проникає. Тканини для цього просочуються спеціальними розчинами або дисперсіями (рис. 1.10). Зокрема, з цією метою застосовуються ацетат алюмінію, парафіни та інші речовини. На явищі підняття води по капілярах паперу заснований капілярний аналіз.

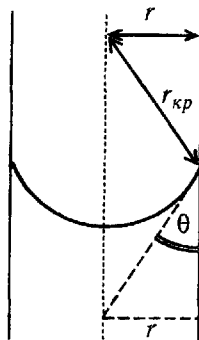


Рис. 1.8. Капіляр

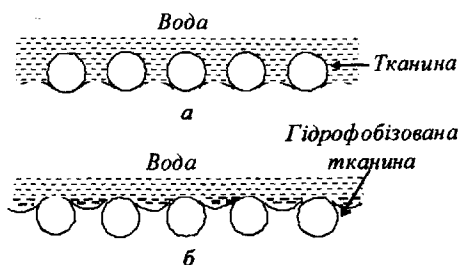


Рис. I.10. Придання водовідштовхуючих властивостей тканинам

При витіканні рідини з циліндричного капіляру виникають угнутий та випуклий меніски (рис. I.11, а), внаслідок чого також виникає капілярний тиск, який урівноважує певну масу рідини, що залишається в капілярі. Якщо занурити капіляр у рідину на глибину, яка менша за висоту капілярного підняття, то на поверхні рідини утворюється меніск з позитивною кривизною і виникає капілярний тиск, який дорівнює гідростатичному тиску стовпчика рідини в капілярі. Отже, встановлюється рівновага, і рідина не витікає з капіляра (рис. I.11, б).

При вільному витіканні води чи розчину з піпетки з конічним кінцем в ній залишається крапля рідини (рис. I.11, в). Це пояснюється тим, що в конічному капілярі виникають два угнути меніски різної кривизни, а, отже, і різниця капілярних тисків, спрямована проти сили тяжіння. Крапля в капілярі зміщується доти, доки ці дві сили не зрівняються.

Капілярне підняття можна спостерігати також між двома паралельними пластинами, розташованими на малій відстані, які частково занурені в рідину (рис. I.11, г). У цьому випадку утворюється меніск циліндричної форми, отже радіус кривизни визначається відстанню між пластинами  $l$ :

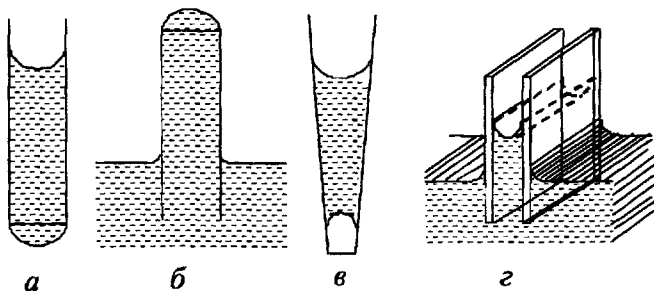


Рис. I.11. Капілярні явища



$$r_{\text{кр}} = l / 2 \cos \theta, \quad (1.46)$$

а капілярний тиск

$$\Delta p = \sigma / r_{\text{кр}} = (\rho_p - \rho_n) g h. \quad (1.47)$$

Таким чином, висота підняття рідини

$$h = \frac{2 \sigma \cos \theta}{l (\rho_p - \rho_n) g}. \quad (1.48)$$

Якщо рідина не змочує поверхню, спостерігаються зворотні явища. Наприклад, ртуть погано змочує неметалічні поверхні. Тому вона проникає в капіляри лише при створенні зовнішнього тиску, який перевищує “протидіючий” капілярний тиск. На цьому заснований метод *ртутної порометрії*. Визначаючи тиск, при якому ртуть просочується у капіляри, можна дослідити розподіл пор за радіусами, використовуючи рівняння Лапласа (1.40). Так, зокрема, вивчають порошки-сорбенти; значення  $\Delta p$  у цих випадках досягає  $\approx 10 - 100$  атм.

На закінчення потрібно підкреслити, що капілярні ефекти проявляються лише в трифазних системах.

## 1.10. Методи визначення поверхневого натягу

Прямим способом поверхневий натяг можна точно виміряти лише на поверхні поділу рідини з власною парою або рідини з рідиною. На твердих поверхнях безпосередньо виміряти поверхневий натяг дуже важко, а в багатьох випадках навіть неможливо, оскільки процеси утворення нової поверхні в твердих тілах необоротні.

Всі методи визначення поверхневого натягу поділяються на статичні, напівстатичні та динамічні.

При *статичних методах* поверхня поділу залишається нерухомою, а система знаходиться в стані рівноваги. До них належать методи капілярного підняття, висячої або сидячої краплі та деякі інші.

У *напівстатичних методах* поверхневий натяг визначається у момент, коли зовнішні сили на нескінченно малу величину переважають сили поверхневого натягу, тобто в момент виходу систе-

ми зі стану рівноваги. До напівстатичних відносяться методи відриву кільця або пластинки, сталагмометричний метод, метод максимального тиску в бульбашці повітря. Ці методи можна використовувати в тих випадках, коли значення поверхневого натягу встановлюється дуже швидко (наприклад, поверхневий натяг при утворенні поверхні для чистої води набуває істинного значення практично мить – за  $\sim 10^{-3}$  с).

*Динамічні методи* використовують головним чином для дослідження кінетики змін поверхневого натягу – метод струменя, що коливається, метод капілярних хвиль. Ці методи потребують складної апаратури і тут не розглядаються.

### I.10.1. Статичні методи

*Метод капілярного підняття* заснований на використанні рівняння (I.44), з якого випливає, що

$$\sigma = \frac{rgh(\rho_p - \rho_n)}{2\cos\theta} \quad (I.49)$$

Оскільки точно визначити радіус капіляра дуже важко, то вимірюють висоту підняття рідини, що досліджується, та будь-якої стандартної рідини, поверхневий натяг якої відомий (найчастіше як стандартну рідину використовують воду). Таким чином, поверхневий натяг дорівнює

$$\sigma = \sigma_{\text{ст}} \frac{\rho h}{\rho_{\text{ст}} h_{\text{ст}}} \quad (I.50)$$

де індекс “ст” відноситься до стандартної рідини з відомим значенням  $\sigma$ . Якщо за умов змочування  $\theta < 10^\circ$ , то можна провести розрахунок у припущенні  $\cos\theta = 1$ , що дає похибку не більшу за 1,5 %. Для точних вимірювань враховуються поправки на об’єм рідини над рівнем меніска, а також відхилення форми меніска від сферичної.

*Методи висячої або сидячої крапель* (рис.I.12) засновані на тому, що геометричні розміри краплі залежать від поверхневого натягу. Найбільш зручними величинами, що характеризують форму

висячої краплі, є діаметр екватора  $d_e$  та діаметр  $d_s$ , виміряний на відстані  $d_e$  від нижньої точки краплі. Для сидячої краплі такими величинами

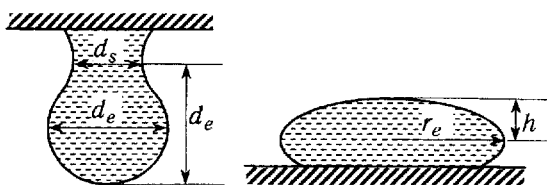


Рис. 1.12. Висяча та сидяча краплі

будуть екваторіальний радіус  $r_e$  та відстань від вершини краплі до екваторіальної площини  $h$ . Виходячи з цих значень, за спеціальними формулами можна розрахувати поверхневий натяг. Методи потребують незначної кількості рідини і можуть бути використані при високих температурах та для хімічно активних матеріалів.

### 1.10.2. Нанівстатичні методи

Метод відриву кільця (метод Дю Нуї) оснований на вимірюванні сили, необхідної для відриву дратяного кільця, найчастіше платиного, від поверхні рідини (рис. 1.13). Однією з основних умов є повне змочування кільця рідиною, що досліджується. У цьому випадку при відриві кільця разом з ним підіймається і стовпчик рідини, сила тяжіння якого дорівнює прикладеній силі. Відриву перешкоджають сили поверхневого натягу. У момент рівноваги стовпчик рідини руйнується, і кільце відривається від поверхні рідини.

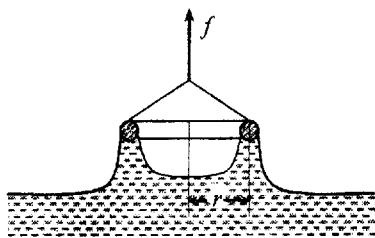


Рис. 1.13. Метод відриву кільця

$$f = 2\pi\sigma r_{\text{вн}} + 2\pi\sigma(r_{\text{вн}} + 2r_{\text{др}}) = 4\pi\sigma r, \quad (1.51)$$

де  $r_{\text{вн}}$  – внутрішній радіус кільця,  $r_{\text{др}}$  – радіус дроту, а  $r$  – середній радіус кільця.

Таке співвідношення вірне лише в тому випадку, коли разом з кільцем підіймається стовпчик рідини у вигляді порожнистого циліндра правильної форми. Насправді формула складніша; це враховується коефіцієнтом  $\beta$ .

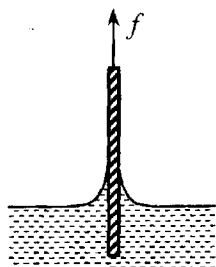


Рис. 1.14. Метод відриву пластинки

$$f = 4\pi\sigma r\beta, \quad (1.52)$$

звідси  $\sigma = kf$ . Сила  $f$  вимірюється за допомогою чутливих торсійних терезів.

*Метод відриву пластинки (метод Вільгельмі)* подібний до методу відриву кільця (рис. 1.14), але не потребує введення додаткових поправок. Вага пластинки, яка вимірюється в момент відриву (якщо вважати, що крайовий кут дорівнює нулю):

$$f = \sigma l, \quad (1.53)$$

де  $f$  – вага краплі, або сила відриву пластинки від поверхні рідини,  $l$  – периметр поверхні розриву.

*Стагмометричний метод (метод зважування крапель)*. Стагмометр – це піпетка з плоскою зашліфованою на кінці капілярною трубкою (рис. 1.15), з якого витікає рідина.

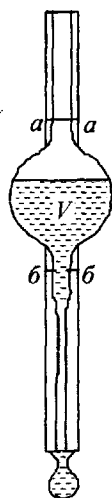


Рис. 1.15. Стагмометр

Краплі рідини відриваються під дією сили тяжіння. Загальний об'єм рідини, що витікає (між рисками  $aa$  та  $bb$ ), дорівнює  $V$ , густина рідини  $\rho$ , число крапель  $n$ . Рідину, що витекла, зважують і визначають вагу однієї краплі. Чим менше крапель, тим більше окрема крапля, тобто тим більше значення  $\sigma$ . У момент відриву сила тяжіння  $f_m$  урівноважується силами поверхневого натягу. Сили поверхневого натягу  $f_n$ , які діють вздовж кола шийки краплі і перешкоджають її відриву, в момент відриву  $f_m = f_n$ , і приблизно можна записати:

$$mg \approx 2\pi r\sigma, \quad (1.54)$$

де  $r$  – внутрішній радіус капіляра.

Звичайно відрив крапель відбувається не по лінії внутрішнього периметра капіляра, а здійснюється в шийці краплі, що має менший радіус. Тому величину радіуса потрібно помножити на поправочний коефіцієнт  $\beta$ , який залежить від радіуса і об'єму краплі; в результаті:

$$\frac{V\rho g}{n} = 2\pi r\sigma\beta. \quad (1.55)$$

У зв'язку зі складністю визначення значень  $r$  і  $\beta$  значення поверхневого натягу рідини, що досліджується,  $\sigma$ , знаходять відносно стандарту – рідини з відомим значенням  $\sigma_{\text{ст}}$  (звичайно – води):

$$\sigma = \sigma_{\text{ст}} \frac{\rho_{\text{ст}} n}{\rho_{\text{ст}} n} \quad (1.56)$$

Цей метод можна застосувати також для визначення міжфазного натягу на межі поділу рідина – рідина. При цьому краплі однієї рідини утворюються в об'ємі іншої рідини. Для розрахунків можна використовувати ті ж рівняння, але треба мати на увазі, що вага краплі дорівнює її істинній вазі мінус вага рідини, яка витісняється краплею.

В момент відриву краплі її шийка подовжується (рис. 1.16а), і з цієї подовженої частини утворюється ще одна дуже маленька краплинка, яку називають “сферулою Плато”. Іноді утворюється декілька сферул (рис. 1.16б).

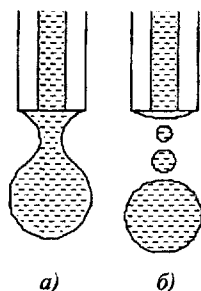


Рис. 1.16. Відрив краплі від капіляра

Метод максимального тиску в бульбашці повітря, або “найбільшого тиску утворення бульбашки” (метод Ребіндера). Метод полягає в повільному видуванні бульбашок повітря (чи якогось інертного газу) через капіляр у рідину, яка досліджується (рис. 1.17), та вимірюванні тиску, при якому відбувається відрив бульбашки. Схема приладу для вимірювання наведена на рис. 1.18.

При протискуванні бульбашки з капіляра в ньому виникає надлишковий внутрішній тиск  $\Delta p$ , який, згідно із законом Лапласа, визначається поверхневим натягом і кривизною поверхні бульбашки.

Радіус кривизни змінюється по мірі протискування. Спочатку радіус великий, поверхня майже плоска. Потім бульбашка стає все більш випуклою, доки радіус кривизни не досягає радіуса капіляра. При цьому надлишковий тиск досягає максимального зна-

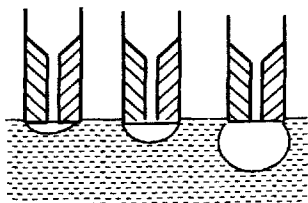


Рис. 1.17. Формування бульбашки

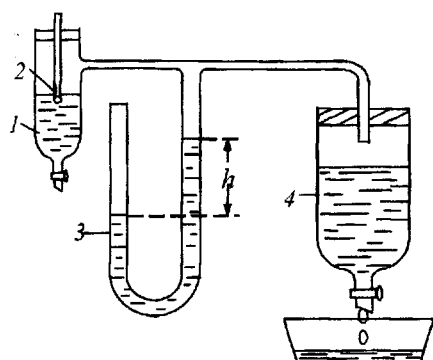


Рис. 1.18. Прилад Ребіндера.

- 1 – комірka з розчином; 2 – капіляр;  
3 – манометр; 4 – аспіратор

чення, яке дорівнює зовнішньому тиску в капілярі. Для подальшого збільшення розміру бульбашки не потрібне підвищення зовнішнього тиску, оскільки із зростанням бульбашки, згідно із законом Лапласа, внутрішній тиск у бульбашці поменшає. У результаті повітря, що знаходиться в трубці, спрямовується до бульбашки, яка сформувалася, що призводить до її відриву від капіляра. Таким

чином, оцінка значення  $\sigma$  зводиться до оцінки значення  $\Delta p_{\text{макс}}$ .

При цьому потрібно також враховувати гідростатичний тиск шару рідини, що знаходиться над бульбашкою. Проте, якщо глибина занурення капіляра в рідину незначна і радіус капіляра,  $r$ , малий, поправкою можна знехтувати. Тоді значення  $\Delta p_{\text{макс}}$  пропорційне різниці рівнів манометричної рідини  $h$ .

Звичайно визначення поверхневого натягу рідин у цьому методі, як і в інших, проводять відносно стандартної рідини (води):

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}, \quad (1.57)$$

$$\sigma = \sigma_{\text{ст}} \frac{p}{p_{\text{ст}}} = \sigma_{\text{ст}} \frac{h}{h_{\text{ст}}}. \quad (1.58)$$

Загалом, усі методи визначення поверхневого натягу мають ті чи інші ускладнення. Врахування поправок на ці ускладнення для визначення точних значень  $\sigma$  розглядається у спеціальній літературі.

## 1.11. Самочинне зменшення поверхневої енергії

Молекули і атоми поверхневого шару знаходяться, як іноді висловлюються в літературі, “на півдорозі до переходу в пару”. Створення поверхні вимагає, як вже було сказано раніше, витрати

роботи на розрив міжмолекулярних зв'язків і вихід молекули на поверхню.

Зменшення поверхневої енергії повинно проходити самочинно. Самочинне зниження надлишкової вільної енергії ( $\Delta G^s = \sigma \Delta s$ ) може відбуватися за рахунок зменшення або  $\sigma$ , або  $s$ . Тому для дисперсних систем один з шляхів зменшення поверхневої енергії – коагуляція і коалесценція. Самочинне зниження значення  $\sigma$  може відбуватися за рахунок адсорбції; власне, зниження значення  $\sigma$  і є “рушійною силою” адсорбції. Завдяки адгезії (прилипанню однієї фази до іншої) також знижується надлишкова поверхнева енергія.

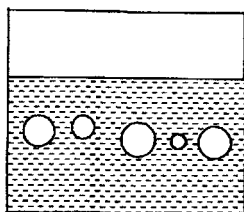


Рис. 1.19. Дослід Плато

Розглянемо надлишкову енергію на поверхні рідини. З математики відомо, що при фіксованому об'ємі тіла мінімальній площі поверхні відповідає сферична форма. Однак в умовах земного тяжіння велика маса води не може існувати у сферичній формі (моря, ріки тощо). Тут головну роль відіграє сила тяжіння, оскільки поверхня недостатньо розвинена. В умовах же невагомості можна очікувати, що рідина буде самочинно приймати сферичну форму.

Дослід Плато демонструє це. Умови невагомості імітуються тим, що підбираються дві рідини з майже однаковою густиною, які обмежено змішуються – вода і анілін, причому при легкому підігріванні або/та додаванні деяких речовин значення густини ще більше зближуються. Анілін у воді при цьому дійсно приймає сферичну форму (рис. 1.19).

## 1.12. Поверхня поділу конденсованих фаз

Досі ми розглядали головним чином поверхні поділу в системі рідина – газ. Розглянемо тепер трифазні системи, такі, як газ – рідина – тверде тіло або рідина – рідина – тверде тіло чи газ – рідина – рідина.

В об'ємі конденсованої фази (рідини, твердого тіла) між молекулами (атомами) однієї природи діють значні *когезійні сили* (cohesion – зчеплення). Щоб розірвати, наприклад, стовпчик рідини чи твердого тіла, треба прикласти силу, яка перевищує когезійні сили.

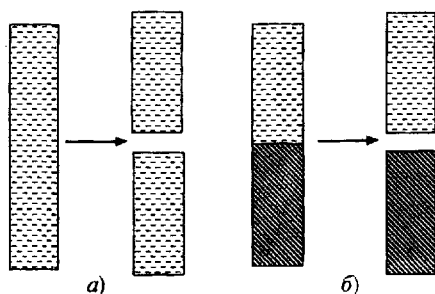


Рис. 1.20. Роботи когезії (а) та адгезії (б)

Якщо привести в контакт дві конденсовані фази різної природи, між ними виникають міжфазні взаємодії – *адгезія* (adhesion – прилипання).

Механізми адгезії можуть бути різними: хімічний, дифузійний, електричний (виникнення подвій-

ного електричного шару), адсорбційний, механічний та інші. Адгезія – це результат прагнення системи до зменшення поверхневої енергії. Адгезія є самочинним процесом.

Знайдемо вираз для роботи когезії і адгезії. Розглянемо розрив стовпчика рідини з площею перетину, рівній одиниці (рис. 1.20, а).

Робота, здійснена проти сил когезії, дорівнює надлишковій енергії на двох знов утворених поверхнях поділу повітря – рідина. Значення  $\Delta G^s$  дорівнює  $2s\sigma_{p/\Gamma}$ , а оскільки  $s = 1$ , то:

$$W_c = 2\sigma_{p/\Gamma}. \quad (1.59)$$

Значення  $W_c$  характеризує інтенсивність зчеплення молекул всередині фази.

Тепер розглянемо рідкий і твердий стовпчики з перетином, який дорівнює одиниці площі. Роз'єднаємо ці стовпчики, як показано на рис. 1.20, б; тим самим ми моделюємо процес адгезії.

Таким чином, замість однієї поверхні поділу (рідина – тверде тіло) виникають дві: рідина – повітря та тверде тіло – повітря. Робота адгезії  $W_a$ , що характеризує міцність адгезійного зв'язку, визначається роботою оборотного розриву адгезійного зв'язку, віднесеною до одиниці площі поверхні. Виразимо роботу адгезії через величину  $\Delta G^s$ :

$$W_a = \Delta G^s = G_{\text{кін}} - G_{\text{поч}}, \quad (1.60)$$

або

$$W_a = \sigma_{p/\Gamma} + \sigma_{t/\Gamma} - \sigma_{t/p}. \quad (1.61)$$

Це рівняння носить назву *рівняння Дюпре*.



### 1.13. Змочування і розтікання. Крайовий кут змочування

Міжфазні взаємодії у трифазній системі з двох конденсованих фаз (рідина та тверде тіло або дві рідини, що не змішуються) і газу призводять до змочування рідиною поверхні твердого тіла або другої рідини.

Явище змочування близьке до явища адсорбції, оскільки також зумовлено міжмолекулярною взаємодією різних речовин. Розглянемо це явище на прикладі краплі рідини на твердому тілі. У залежності від співвідношення сил когезії і адгезії можливі два граничних випадки:

1. Розтікання, або змочування твердої поверхні: рідина розтікається, доки не покриється вся поверхня або доки не утвориться мономолекулярний шар. Так відбувається, наприклад, коли вода розтікається на чистій поверхні скла. Це ілюструє випадок так званого *повного змочування*:  $(\sigma_{т/р} + \sigma_{р/г}) < \sigma_{т/г}$ , тобто енергетично вигідніше замінити поверхню поділу тверде тіло – газ на дві поверхні: тверде тіло – рідина і рідина – газ.

2. Рідина збирається в краплю, яка (якби не сила тяжіння) була б майже сферичною, наприклад, рідка ртуть на будь-якій неметалічній поверхні. Цей випадок називається *незмочуванням*, або *повним незмочуванням*.

Між цими випадками можливі проміжні випадки неповного змочування (рис. 1.21).

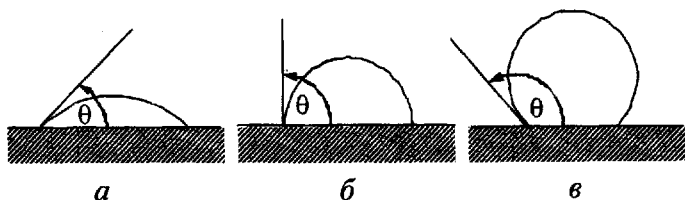


Рис. 1.21. Змочування твердої поверхні рідиною:

$$а - \theta < 90^\circ; б - \theta = 90^\circ; в - \theta > 90^\circ$$

Розтікання рідини по твердій поверхні проходить до встановлення механічної рівноваги, що характеризується певним рівноважним кутом  $\theta$  (*кут змочування, крайовий кут*). Він відлічується завжди з боку рідини.

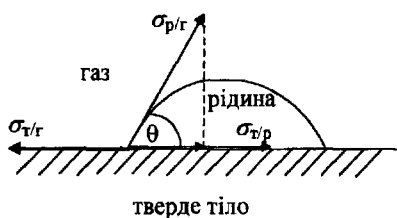
Повного незмочування ( $\theta = 180^\circ$ ) практично не спостерігається, оскільки між рідиною і твердим тілом завжди діють сили притягіння.

Нижче наведені значення  $\theta$  для розтікання води на деяких поверхнях в атмосфері повітря:

Поверхня	кварц	малахіт	графіт	тальк	сірка	парафін	фторопласт
$\theta$	5°	17°	55-60°	69°	78°	106°	108°

Розглянемо тепер систему в стані рівноваги (рис. I.22):

Периметр змочування є межею трьох середовищ. Пригадавши силове трактування поверхневого натягу, зобразимо відповідні значення  $\sigma$  векторами (рис. I.22). Тоді для рівноваги справедливо:



$$\sigma_{t/g} - \sigma_{t/p} = \sigma_{r/g} \cdot \cos \theta. \quad (I.62)$$

Звідси:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{t/g} - \sigma_{t/p}}{\sigma_{r/g}}. \quad (I.63)$$

Рис. I.22. До виведення рівняння  
Юнга

Це рівняння носить назву  
рівняння Юнга.

Умовою самочинного розтікання є:  $\sigma_{t/g} > \sigma_{t/p}$ . Коли різниця  $\sigma_{t/g} - \sigma_{t/p}$  сумірна з  $\sigma_{r/g}$ , настає зупинка процесу розтікання. Коли  $\sigma_{t/g} < \sigma_{t/p}$ , то зменшення вільної енергії системи  $s\Delta\sigma$  призводить до самочинного зменшення площі контакту в процесі стягнення краплі.

Розглянемо розтікання трьох типів рідин: вуглеводнів, води і ртуті.

Рідкі вуглеводні характеризуються значеннями  $\sigma_{r/g}$  (17 – 28) мДж·м<sup>-2</sup>; вони змочують майже всі тверді тіла. Поверхневий натяг води  $\sigma_{r/g} \approx 72$  мДж·м<sup>-2</sup> (при 25°C). Якщо при розтіканні води по твердій поверхні  $\cos \theta > 0$  ( $\theta < 90^\circ$ ), то поверхня вважається *гідрофільною* (або *олеофобною*). Такими є, наприклад, поверхні кварцу, скла, силікатів, карбонатів, сульфатів, оксидів і гідроксидів металів, а з органічних речовин – целюлози.

Якщо  $\cos \theta < 0$  ( $\theta > 90^\circ$ ), то поверхня *гідрофобна* (*олеофільна*). Такими є поверхні майже всіх вуглеводнів і органічних сполук з великим вуглеводневим радикалом. З неорганічних речовин гідрофобну поверхню мають сульфід металів. Спеціально підібрані ре-

човини, змочувачі, адсорбуються на поверхні і знижують значення  $\theta$ , таким чином здійснюється гідрофілізація поверхні.

Ртуть має значення  $\sigma_{\text{р/г}} \approx 470 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$  і змочує лише деякі метали, а більшість твердих тіл, особливо неметалічних, змочує погано або не змочує зовсім.

В той же час деякі поверхні в тій чи іншій мірі змочуються як водою, так і неполярними рідинами. Отже, про гідрофільність чи гідрофобність поверхні можна говорити лише при співставленні.

З двох рідин краще змочувати поверхню твердого тіла буде та, у якої різниця полярності з твердим тілом менша та яка має менший поверхневий натяг.

Якщо нанести на поверхню твердого тіла дві рідини, які взаємно не змішуються, то спостерігається *вибіркове змочування*. Між цими рідинами виникає крайовий кут змочування, який характеризує відносну здатність рідин змочувати поверхню (рис. 1.23). Отже, рідина, яка краще змочує поверхню, має більшу вибірку здатність до змочування відносно даної поверхні.

Для порівняння здатності до змочування поверхні різними рідинами звичайно проводять співставлення з водою. Якщо між нанесеними на поверхню водою та неполярним вуглеводнем крайовий кут менший за  $90^\circ$  з боку води, то поверхня вважається гідрофільною. Якщо ж крайовий кут менший за  $90^\circ$  з боку вуглеводню, то поверхня вважається гідрофобною.

Значення крайових кутів можуть бути визначені експериментально. Наприклад, за допомогою пучка світла можна проєкціювати бічне зображення краплі на екран. Великою проблемою, однак, є отримання чистих поверхонь. На значення  $\theta$  можуть впливати сліди деяких речовин (навіть мономолекулярні шари), а також можливість хімічних реакцій і наявність плівок оксидів на поверхні металів. Адсорбція повітря веде до гістерезису змочування: виникає витиснення повітря з поверхні і повільне встановлення рівноважного крайового кута.

Фільність поверхні може залежати також від способу орієнтації молекул. Так, при охолодженні розплаву стеа-

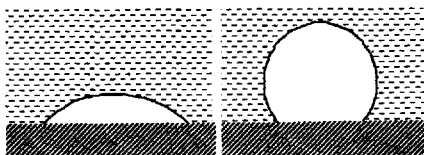


Рис. 1.23. Вибіркове змочування



Рис. 1.24. Шорсткість поверхні реальних тіл

рідин та ідеально гладких поверхнях твердих тіл. Реально ж поверхня твердих тіл майже завжди шорстка, неоднорідна, на ній присутні тріщини, пори тощо.

Мікрогеометрія твердої поверхні досліджується за допомогою спеціального приладу – мікропрофілографа (з алмазною голкою). Реєструються нерівності до 0,1 мкм, тобто до 1000 Å. На рис. 1.24 наведена схема мікропрофілограми з великим збільшенням.

Вводиться коефіцієнт шорсткості – відношення фактичної площі поверхні до її проекції на горизонтальну площину:

$$k_{\text{ш}} = s_{\text{ф}}/s_{\text{ід}}. \quad (1.64)$$

Після шліфування поверхні металів значення  $k_{\text{ш}}$  досягають 1,005. Фактично  $k_{\text{ш}}$  є множником, який в рівнянні Юнга повинен стояти перед значеннями  $\sigma_{\text{т/г}}$  і  $\sigma_{\text{т/р}}$ :

$$k_{\text{ш}}(\sigma_{\text{т/г}} - \sigma_{\text{т/р}}) = \sigma_{\text{р/г}} \cdot \cos\theta. \quad (1.65)$$

Отже,

$$k_{\text{ш}} = \cos\theta_{\text{ш}} / \cos\theta. \quad (1.66)$$

Це рівняння Венцеля–Дерягіна.

Оскільки завжди  $k_{\text{ш}} > 1$ , то  $|\cos\theta_{\text{ш}}| > |\cos\theta|$ . Оскільки при змочуванні  $\cos\theta > 0$ , то шорсткість зменшує кут змочування, тобто змочування поліпшується. Якщо ж  $\cos\theta < 0$  (ліофобна поверхня), то шорсткість сприяє зростанню кута змочування, тобто змочування погіршується. Отже, шорсткість додає як би ще більшу гідрофільність гідрофільній поверхні і ще більшу гідрофобність – гідрофобній.

ринової кислоти на повітрі і в контакті зі склом орієнтація молекул виходить різна. Речовина тваринної волосини гідрофільна, але поверхня волосини гідрофобна.

Наведені вище рівняння точно виконуються лише на поверхні

**1.13.1. Зв'язок роботи адгезії з крайовим кутом змочування**

З рівнянь Дюпре (1.61) та Юнга (1.62) випливає, що

$$W_a - \sigma_{p/\Gamma} = \sigma_{p/\Gamma} \cdot \cos\theta, \quad (1.67)$$

а оскільки  $2\sigma_{p/\Gamma} = W_c$ , то роботи адгезії і когезії пов'язані з крайовим кутом змочування:

$$W_a / W_c = (1 + \cos\theta) / 2, \quad (1.68)$$

$$\cos\theta = (2W_a - W_c) / W_c. \quad (1.69)$$

Рівняння 1.67 – 1.69 називають рівняннями Дюпре–Юнга.

Косинус крайового кута є кількісною характеристикою змочування. З рівняння (1.69) випливає, що змочування визначається співвідношенням між роботами адгезії та когезії для рідини. Принципова різниця між явищами адгезії та змочування полягає в тому, що адгезія визначається взаємодією між двома фазами, а змочування спостерігається лише при наявності трьох співіснуючих фаз.

Розглянемо три граничні випадки:

1. Якщо  $\theta = 0^\circ$ ,  $\cos\theta = 1$  і  $W_a = W_c$ , тобто робота адгезії дорівнює роботі когезії, спостерігається повне змочування поверхні, тобто розтікання рідини на твердій поверхні;

2. При  $\theta = 90^\circ$   $\cos\theta = 0$  і  $W_a = 0.5 W_c$ , тобто робота адгезії вдвічі менша за роботу когезії, при цьому поверхня частково змочується;

3. При  $\theta = 180^\circ$   $\cos\theta = -1$  і  $W_a = 0$  – повне незмочування. Практично цей варіант нездійснений, оскільки завжди між двома фазами існують адгезійні взаємодії, хоча вони і можуть бути дуже слабкими.

Наведемо приклад розрахунку роботи адгезії: для води на поверхні фторопласта, де крайовий кут змочування найбільший із відомих нині:  $\theta = 108^\circ$ .  $\cos\theta = -0,31$ ,  $\sigma_{p/\Gamma} = 73,0 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ , звідси  $W_c = 146 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$  і  $W_a = 50,4 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Рівняння (1.69) також показує, що регулювати змочування можна двома способами:

1) *модифікацією поверхні*, тобто зміною роботи адгезії – нанесенням гідрофільних або гідрофобних речовин на тверду поверхню, чи просочуванням ними твердого тіла;

2) *зміною роботи когезії* рідини, наприклад, зменшенням поверхневого натягу доданням поверхнево-активних речовин чи під-

вищенням температури.

Наведені рівняння одержані для горизонтальної поверхні; якщо ж поверхня похила, то треба відрізнати також кути натікання та відтікання рідини.

### 1.13.2. Теплота змочування

Змочування – це самочинний процес, що супроводжується зниженням міжфазного натягу, тобто вільної енергії поверхні ( $\Delta G^s < 0$ ). При цьому зменшується також і внутрішня (повна) енергія поверхневого шару. Оскільки явище змочування характерне лише для систем з конденсованими фазами, то можна сказати, що ентальпія системи після змочування нижча за ентальпію до змочування. Отже, при змочуванні виділяється теплота ( $\Delta H < 0$ ), яка дорівнює різниці повних поверхневих енергій або ентальпій системи після змочування ( $H_2$ ) та до нього ( $H_1$ ):

$$\lambda = \Delta H = H_2 - H_1. \quad (1.70)$$

Розрізняють два види теплот змочування – диференціальну та інтегральну теплоти.

*Диференціальна теплота змочування*  $\lambda_d$  – це теплота, яка виділяється при додатковому нанесенні нескінченно малої кількості рідини на поверхню при даному її заповненні (тобто при даній кількості змочуючої рідини на одиниці поверхні) у розрахунку на 1 моль доданої рідини.

Диференціальна теплота змочування характеризує поле поверхневих сил у заданій точці на певній відстані від межі поділу фаз. Теплота зменшується за абсолютною величиною по мірі віддалення від змочуючої поверхні. Отже, при нанесенні рідини на поверхню малими порціями, кількість теплоти, яка виділяється при кожній наступній порції, зменшується. Абсолютна максимальна величина диференціальної теплоти змочування відповідає межі поділу фаз, а її мінімальне значення дорівнює нулю. Це досягається тоді, коли поверхнева енергія повністю компенсується енергією взаємодії рідини з поверхнею. Одночасно зі зменшенням диференціальної теплоти змочування зменшується диференціальна енергія Гіббса поверхні та зростає енергія рідини по мірі віддалення від

межі поділу фаз. Це зростання диференціальної енергії Гіббса рідини точно дорівнює зменшенню поверхневої енергії Гіббса при змочуванні. Таким чином, теплота змочування (або адгезії) повністю визначається зміною парціальної мольної енергії Гіббса (у шкалі мольних часток,  $x$ ) рідини, яка наноситься на поверхню, тобто зміною її хімічного потенціалу:

$$\Delta \bar{G}_x = \Delta \mu_i^{pi\partial} = RT \ln \frac{p}{p^0}, \quad (1.71)$$

де  $p$  – тиск пари над рідиною в системі,  $p^0$  – тиск насиченої пари над чистою рідиною.

Диференціюванням  $\Delta \bar{G}_x$  по температурі можна розрахувати диференціальну ентропію змочування:

$$\Delta \bar{S}_x = - \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}_x}{\partial T} \right)_x = -R \ln \frac{p}{p^0} - RT \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_x + RT \frac{d \ln p^0}{dT}. \quad (1.72)$$

Звідси можна вивести рівняння для диференціальної теплоти змочування. Оскільки  $H = G + TS$ , то

$$\lambda_d = \Delta H_x = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_x + RT^2 \frac{d \ln p^0}{dT}. \quad (1.73)$$

Із рівняння випливає, що для визначення диференціальної теплоти змочування треба експериментально встановити залежність тиску пари над поверхнею від температури при певному ступені заповнення. Простіше диференціальну теплоту змочування можна розрахувати за даними про інтегральні теплоти змочування.

*Інтегральна теплота змочування*  $\lambda_i$  – це кількість теплоти, яка виділяється при нанесенні певної кількості рідини на одиницю площі поверхні тіла, яке змочується. Ця теплота пов'язана з диференціальною теплотою змочування співвідношенням:

$$\lambda_i = \int_0^x \lambda_d dx. \quad (1.74)$$

Очевидно, що чим більша кількість рідини взаємодіє з поверхнею, тим більша за абсолютним значенням інтегральна теплота змочування. Якщо нанести рідину з надлишком, який уже не взаємодіє з поверхнею, то ми одержимо *повну теплоту змочування*. Інтегральні теплоти змочування можна вимірювати безпосередньо за допомогою калориметра.

Теплоти змочування  $1 \text{ м}^2$  поверхні звичайно коливаються в межах від  $-0,4$  до  $-40$  Дж, вони є важливими характеристиками адгезії рідин до інших тіл.

### І.14. Розтікання рідини по рідкій поверхні. Ефект Марангоні

Розглянемо краплю рідини, що розтікається по поверхні іншої рідини. У принципі, повного змочування може і не бути. Може настати рівновага, що описується законом Юнга, як раніше було показано для випадку твердої поверхні. У цьому випадку можна розрахувати крайовий кут змочування із значень роботи адгезії і когезії.

Запишемо вираз для зміни вільної енергії при розтіканні рідини (1) по рідині (2):

$$dG = \sigma_{1r} ds + \sigma_{12} ds - \sigma_{2r} ds = (\sigma_{1r} + \sigma_{12} - \sigma_{2r}) ds. \quad (I.75)$$

При самочинному розтіканні  $dG < 0$ , а  $ds > 0$ . Отже:

$$\sigma_{1r} + \sigma_{12} - \sigma_{2r} < 0 \quad \text{або} \quad \sigma_{2r} > \sigma_{1r} + \sigma_{12},$$

звідки, за рівнянням Дюпре (I.61):  $W_a > 2\sigma_{1r}$ ;  $W_a > W_c$ .

Таким чином, розтікання відбувається, якщо робота адгезії між рідинами (1) і (2) більша за роботу когезії рідини (1). Різницю між ними називають *коефіцієнтом розтікання*  $f$  (за Харкінсом):

$$f = W_a - W_c. \quad (I.76)$$

Знак коефіцієнта розтікання показує, чи буде відбуватися розтікання: якщо  $f \geq 0$ , то розтікання відбувається, якщо  $f < 0$ , то не відбувається.

Здатність рідини розтікатися в значній мірі залежить від її роботи когезії. Наприклад, багато органічних рідин розтікається по



поверхні води, у той час як вода в більшості випадків не розтікається на органічних речовинах. Це зумовлено значним поверхневим натягом води і, отже, великою роботою когезії.

Розтікання дуже залежить від чистоти поверхні. Так, вода розтікається на поверхні рідкої ртуті, але якщо в ртуті є домішки, то вода не розтікається. Таким чином, розтікання води може бути критерієм чистоти ртуті. В таблиці 1.4 наведені значення  $f$  для розтікання деяких рідин на поверхні води при 293 К.

При підвищенні температури робота когезії зменшується (зменшується поверхневий натяг), а робота адгезії звичайно збільшується, внаслідок чого розтікання поліпшується.

Таблиця 1.4

## Коефіцієнти розтікання деяких рідин на поверхні води

Рідина	$f$ , мДж·м <sup>-2</sup>
3-Метил-1-бутанол (ізопентилловий спирт)	44,0
1-Октиловий спирт	35,7
Олеїнова кислота	24,6
Бензол	8,8
Хлорбензол	2,3
n-Октан	0,2
Йодбензол	-8,7
Сірковуглець	-8,2
Бромтолуол	-3,3
Трибромметан	-9,6
Метилйодид	-26,5
Дібромметан	-3,2

При контакті рідин відбувається взаємне насичення. При взаємному насиченні рідин змінюється робота адгезії між ними. При дотриманні правила Антонова ( $\sigma_{\text{рід}_1/\text{рід}_2} = \sigma_{\text{рід}_2/\text{газ}} - \sigma_{\text{рід}_1/\text{газ}}$ ):

$$W_{\text{а, нас}} = \sigma_{2\Gamma, \text{нас}} + \sigma_{1\Gamma, \text{нас}} - \sigma_{21, \text{нас}} \approx$$

$$\sigma_{2\Gamma, \text{нас}} + \sigma_{1\Gamma, \text{нас}} - \sigma_{2\Gamma, \text{нас}} + \sigma_{1\Gamma, \text{нас}} = 2\sigma_{1\Gamma, \text{нас}}.$$

(тут  $\sigma_{1\Gamma, \text{нас}}$  – менший з двох поверхневих натягів рідина – газ).

Як результат, у таких системах розтікання зменшується. Так, якщо нанести бензол на поверхню води, то він швидко розтікається.

ся ( $f = 8,8 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ ), але після насичення фаз бензол збирається в краплю. Це пов'язано з тим, що з часом відбувається насичення води бензолом. Мономолекулярний шар бензолу, який виник на поверхні води по досягненні рівноваги, знижує значення  $\sigma$  на  $10,6 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ . Як наслідок, коефіцієнт розтікання досягає значення  $f = -1,6 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ . Аналогічно для ізопентилового спирту після взаємного насичення з водою  $f = -2,7 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$  (замість початкової величини  $+44,0 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ ).

Як результат, у таких системах розтікання зменшується. Так, якщо нанести бензол на поверхню води, то він швидко розтікається ( $f = 8,8 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ ), але після насичення фаз бензол збирається в краплю. Це пов'язано з тим, що з часом відбувається насичення бензолу водою. Мономолекулярний шар бензолу, який виник на поверхні води по досягненні рівноваги, знижує значення  $\sigma$  на  $10,6 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ . Як наслідок, коефіцієнт розтікання досягає значення  $f = -1,6 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ . Аналогічно для ізопентилового спирту після взаємного насичення з водою  $f = -2,7 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$  (замість початкової величини  $+44,0 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ ).

Таким чином, треба ще раз підкреслити, що відповідь на питання про можливість розтікання рідини по поверхні дає знак коефіцієнта розтікання (аналогічно тому, як знак  $\Delta G$  визначає напрямок процесу), а не значення крайового кута  $\theta$ , який характеризує стан рівноваги.

Ми розглядали краплю на рівній "підкладці" – твердій чи рідкій поверхні. Але оскільки площа контакту мінімальна у випадку сферичної межі поділу, то в деяких сприятливих умовах навіть плоска поверхня може вигинатися не стільки під дією ваги краплі, скільки під дією сил поверхневого натягу (краплі води на поверхні тонких листків, крапля рідкого свинцю на поверхні заліза). Особливо ця тенденція проявляється в системах рідина – рідина – газ, коли одна рідина, яка розтікається на поверхні другої рідини, утворює "лінзу" (рис. I.25).



Рис. I.25. Утворення лінзи

Розтікання відіграє значну роль у багатьох явищах. Розглянемо, наприклад, розтікання нафти на поверхні моря; на жаль, ця проблема в наш час дуже актуальна. Сира нафта складається з фракцій легких і важких вуглеводнів, фракцій

окислених органічних молекул ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ) і розчиненої (суспендованої) смоли. У таблиці 1.5 наведені дані Харкінса для типових значень коефіцієнтів розтікання по воді при  $20^\circ\text{C}$  :

$$f = \sigma_{\text{вода/повітря}} - \sigma_{\text{масло/повітря}} - \sigma_{\text{масло/вода}}$$

Розлита нафта попадає на морські хвилі, при цьому поверхнево-активні речовини (ПАР) (продукти окислення вуглеводнів) концентруються на поверхні поділу. Коефіцієнт розтікання великий, і розтікання прискорюється. При швидкому збільшенні поверхні проходять два типи процесів:

(а) рівномірне збільшення відношення “поверхня/об’єм” плями супроводжується зниженням концентрацій ПАР через їх обмежену кількість, а також через розчинення у воді, внаслідок чого коефіцієнт розтікання знижується до  $f < 0$ ;

(б) втрати фракції легких вуглеводнів за рахунок їх випаровування повинні призводити до збільшення в’язкості нафтової смоли на поверхні води, що також обмежує розтікання.

Як результат, виникає пляма, що має певні фізичні розміри. У разі спокійного моря у залежності від кількості вилитої нафти пляма може досягати ширини 1 – 5 км. Пляма може існувати дуже довго та рухатися із збереженням розмірів.

Таблиця 1.5

**Коефіцієнти розтікання деяких речовин на воді**

Речовина	$f$ , мДж·м <sup>-2</sup>
1-Октанол	36,8
n-Ундецилова кислота (25°C)	32,0
n-Октан	0,2
n-Гексадекан	- 9,3

Явище розтікання рідини з меншим поверхневим натягом на поверхні рідини з більшим поверхневим натягом одержало назву *ефекту Марангоні*. Під цим ефектом розуміють течію в поверхневих шарах, зумовлену градієнтом поверхневого натягу. Цей градієнт виникає внаслідок деякої різниці концентрацій або температур в різних точках міжфазної поверхні. Течія проходить з областей з меншим поверхневим натягом до областей з більшим поверхневим

натягом внаслідок самочинного зменшення енергії Гіббса поверхні. Наприклад, нанесемо краплю спирту в центр тонкого шару води на твердій поверхні. Оскільки поверхневий натяг знижується, спостерігається швидкий відтік води в різні боки від місця нанесення спирту, де поверхня стає майже сухою.

Іншим прикладом ефекту Марангоні є утворення винних “сліз” у скляному келиху. Якщо крапля води стікає по стінці келиха, то вино в цьому місці починає наповзати на стінку. Випаровування спирту на надменісковій плівці веде до збільшення поверхневого натягу, що в свою чергу викликає виникнення поверхневого потоку, який супроводжується об’ємним потоком вгору по стінці. Як результат, утворюється винна крапля, яка потім стікає в келих.

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

### I.15. Флотація

Флотація (від слова *flot* – плавати) – це крупномасштабний технологічний процес, заснований на явищі різного змочування цінних мінералів та пустої породи. У ході флотації відбувається збагачення і поділення гірських порід (відділення їх від пустої породи). Наприклад, сульфідні металів (багато цінних металів поширені головним чином у вигляді сульфідів) більш гідрофобні, ніж пуста порода, наприклад, кварц, що й дозволяє проводити їх розділення.

Розрізняють три основні види флотації: пінну, плівкову і (рідше) масляну. В усіх випадках проводиться попереднє подрібнення руди.

При *пінній флотації* через водну суспензію подрібненої руди

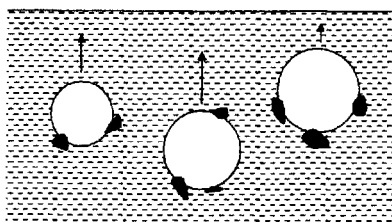


Рис. I.26. Пінна флотація

(пульпу) барботується повітря. Гідрофобні частинки цінної породи прилипають до бульбашок повітря, тобто концентруються на межі поділу вода – повітря, та впливають разом з повітрям на поверхню води, де збираються для подальшої переробки (рис. I.26). Пуста поро-

да добре змочується водою, тому залишається в ній і тоне.

При *плівковій флотації* подрібнена порода висипається на поверхню проточної води. Гідрофобні частинки залишаються на поверхні і виносяться водою, а пуста порода осідає (рис. 1.27). При *масляній флотації* замість піни використовують емульсії масла у воді; крапельки масла виносять цінну породу.

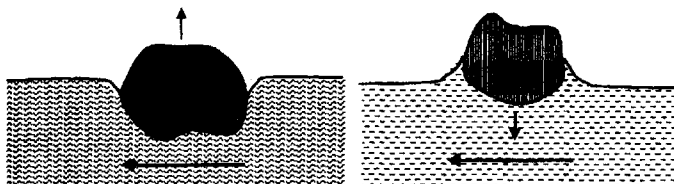
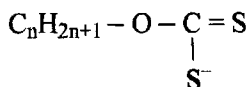


Рис. 1.27. Плівкова флотація

Велике значення для флотації має оптимальний вибір розміру частинок при подрібненні. Цей розмір повинен бути таким, щоб флотуюча (підймальна) сила була більша за силу тяжіння (звичайно від 0,01 до 0,15 мм, але інколи і крупніше).

У ході флотації використовуються різноманітні флотореагенти, які сприяють процесу розділення – збирачі, піноутворювачі, регулятори. Збирачі, або колектори, звичайно хемisorбуються на поверхні мінералу і як би “намащують” її, внаслідок чого змочування робиться ще гіршим. Для силікатів, наприклад, колекторами служать катіонні поверхнево-активні речовини, а для мінералів основного характеру – аніонні ПАР. Зокрема, при флотації поліметалічних сульфідних руд застосовуються аніонні ПАР з тіоловою (–SH) і тіоною (=S) групами, наприклад, ксантогенати, аніони яких мають будову:



На поверхні перебігають реакції типу:



У результаті утворюються малорозчинні солі полівалентних металів, і поверхня вкривається вуглеводневими радикалами, внаслідок чого помітно гідрофобізується.

Застосовуються і інші типи флотореагентів, назви яких відображають функції, що виконуються ними. Наприклад, активатори полегшують хемісорбцію, депресори посилюють змочування водою пустої породи, піноутворювачі сприяють утворенню піни.

За допомогою флотації вдається розділити схожі за своїми властивостями речовини. Так, використання вищих амінів як колекторів дозволяє розділити сильвініт (суміш  $KCl$  і  $NaCl$ ) на сильвін ( $KCl$ ) і галіт ( $NaCl$ ).

### 1.16. Термодинамічна реакційна здатність і дисперсність

Під реакційною здатністю в широкому розумінні слова мають на увазі здатність речовини до різного роду перетворень – хімічних реакцій з іншими речовинами, фазових переходів, розчинення тощо. Кількісною мірою реакційної здатності є зміна енергії Гіббса в цих процесах. Ця зміна залежить від зміни параметрів стану системи. Дисперсність можна вважати самостійним термодинамічним параметром стану, отже її зміна може призводити до зміни інших рівноважних властивостей, до зсуву хімічної і фазової рівноваг.

Розглянемо приріст енергії Гіббса системи за рахунок дисперсності:

$$dG_d = -SdT + Vdp.$$

Для індивідуальної речовини  $V = V_M$  (мольний об'єм); при  $T = \text{const}$ :

$$dG_d = V_M dp, \quad \Delta G_d = V_M \Delta p,$$

$\Delta p$  – величина, що впливає з рівняння Лапласа–Юнга (1.40):

$$\Delta p = 2\sigma K = \sigma ds/dV; \quad (1.77)$$

для сферичної частинки ( $r = r_{\text{сф}}$ ):

$$\Delta G_d = \pm 2\sigma V_M/r, \quad (1.78)$$

знак “+” відповідає позитивній кривизні, “–” – негативній.

Розглянемо, наприклад, тиск пари над викривленою поверхнею рідини з позитивною кривизною. Як показано раніше (розд. 1.8), наявність кривизни призводить до виникнення різниці тисків у

двох межуючих фазах. Тиск у краплі на межі з парою при викривленні поверхні збільшується. Це веде до зростання хімічного потенціалу речовини в рідині. Якщо вважати рідину нестискуваною, то:

$$\Delta\mu_i^{\text{рід}} = 2\sigma V_M/r. \quad (1.79)$$

Для збереження рівноваги хімічний потенціал речовини в паровій фазі  $\mu_i^{\text{пар}}$ , повинен підвищитися на ту ж величину. З іншого боку, з урахуванням виразу для хімічного потенціалу речовини в паровій фазі, його зміна складе:

$$\Delta\mu_i^{\text{пар}} = RT \ln(p/p_s), \quad (1.80)$$

де  $p_s$  – тиск пари над плоскою поверхнею ( $r \rightarrow \infty$ ,  $K \rightarrow 0$ ).

Прирівнюючи  $\Delta\mu_i^{\text{рід}}$  і  $\Delta\mu_i^{\text{пар}}$ , маємо:

$$RT \ln(p/p_s) = 2\sigma V_M/r, \quad (1.81)$$

або

$$p = p_s \exp\left(\frac{2\sigma V_M}{rRT}\right). \quad (1.82)$$

Співвідношення (1.81) або (1.82) називаються *формулою Томсона–Кельвіна*.

При малих величинах аргументу експоненціальну функцію можна розкласти в ряд. Тому для значень  $p$ , близьких до  $p^0$ , можна записати:

$$p \cong p_s \left(1 + \frac{2\sigma V_M}{r_{\text{кр}} RT}\right). \quad (1.83)$$

Формула Кельвіна показує, що тиск насиченої пари над краплею  $p$  буде тим більшим, чим більше  $\sigma$  і чим менший радіус краплі  $r$ . Наприклад, для краплі води з  $r = 1 \cdot 10^{-5}$  см ( $V_M = 18 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) розрахунок дає:  $p/p_s = 1,01$ ; це означає, що тиск над такою краплею перевищує тиск над рівною поверхнею на 1%. В таблиці 1.6 наведені відношення  $p/p_s$  для крапель деяких рідин, при радіусі краплі 100 Å та температурі 298 К.

Таблиця 1.6

## Відносний тиск пари над краплею рідини

Рідина	$\sigma$ , мДж·м <sup>-2</sup>	$V_M$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$p/p_s$
Ртуть	473,50	14,72	1,755
Вода	71,95	18,16	1,11
Чотирихлористий вуглець	25,02	96,53	1,215

Рівняння (1.82) дозволяє передбачити явище, яке спостерігається дійсно на практиці і називається *ізотермічною перегонкою*: рідина, що спочатку знаходиться в малих краплях, випаровується, а на більш великих краплях (і на площині) конденсується. Інше явище, що має ту ж природу, отримало назву *капілярної конденсації*: над угнутих меніском рідини, де  $p < p_s$ , конденсація відбувається при меншому тиску, ніж на рівній поверхні; це явище має місце в капілярах.

У процесі ізотермічної перегонки проходить також укрупнення високодисперсних крапель води туману і хмар та утворення крапель дощу. Для полегшення конденсації (штучне дощування) в пару вводять зародок – частинки твердої фази (наприклад, AgI, твердий CO<sub>2</sub>, пісок). Пара конденсується на плоских гранях частинок, виникаючі плівки води не мають помітної кривизни і є стійкими. В атмосфері великих міст, у зв'язку з наявністю значної кількості частинок пилу і диму, кількість опадів набагато вище середньої у даній місцевості.

Формулу Кельвіна в принципі можна застосувати і для опису розчинності дисперсних частинок:

$$\ln(L/L_s) = \pm 2\sigma V_M / r_{кр} RT. \quad (1.84)$$

Тут  $L_s$  – розчинність макроскопічної фази (над рівною поверхнею),  $L$  – розчинність над викривленою поверхнею.

Для більш загального випадку частинок несферичної форми:

$$\ln \frac{L}{L_s} = \pm \frac{\sigma V_M}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1.85)$$

Це співвідношення називається *формулою Гіббса–Фройндліха–Оствальда*. Із цих формул випливає, що із збільшенням дисперс-



ності розчинність росте. Крім того, при контакті свіжеутвореного осаду з насиченим розчином має місце “придбання правильної форми”, оскільки ділянки з позитивною кривизною розчиняються, а з негативною – нарощуються (“+” та “-” в рівнянні (I.85)). Сукупність цих явищ називають “оствальдівським визріванням осаду”.

Формула була використана для наближених оцінок значень  $\sigma$  на межі тверде тіло – рідина (за відсутністю інших методів). Однак для кристалів рівняння (I.82) носить все ж лише орієнтовний характер і експериментально не доведене.

Зі зростанням дисперсності змінюються також константи хімічної рівноваги (див. рівн. (I.12)):

$$\Delta G_d = -RT \ln(K_{\text{дисп}}/K_{\text{недисп}}). \quad (\text{I.86})$$

Наприклад, для відомої реакції



підвищення дисперсності  $\text{CaCO}_3$  зсуває положення рівноваги праворуч, а підвищення дисперсності  $\text{CaO}$  – ліворуч.

Інший приклад: золото не розчиняється в соляній кислоті (а розчиняється лише в царській горілці), колоїдне ж золото в цій кислоті розчиняється. Сульфат барію у воді практично нерозчинний ( $K_{sp} \approx 10^{-10}$ ), що дозволяє, зокрема, застосовувати його в медичних цілях як “контрастну речовину” при рентгенівських дослідженнях, однак у вискодисперсному стані розчинність  $\text{BaSO}_4$  зростає, і препарат стає отруйним.

Зі збільшенням дисперсності послаблюється також зв'язок кристалізаційної води з речовиною – наприклад, макрокристал  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  віддає воду при 473 K, а в осаді з частинками колоїдних розмірів – при 373 K.

Аналіз змін  $\Delta G_d$  показує, що температура фазових переходів також залежить від дисперсності.

Розглянемо вплив дисперсності на температуру плавлення. За рівнянням (I.82)

$$\Delta G_d = \pm 2\sigma V_M/r = RT \ln p/p_s, \quad (\text{I.87})$$

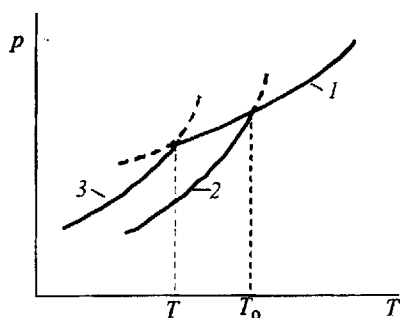


Рис. I. 28. Залежність тиску насиченої пари від температури над рідиною (крива 1), над твердою плоскою поверхнею (крива 2), над твердою викривленою поверхнею (крива 3)

влення макротіла (рис. I. 28).

Залежність тиску пари від температури описується рівнянням Клаузіуса–Клапейрона:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{RT^2} dT,$$

де  $\lambda$  – теплота фазового перетворення.

Інтегруючи це рівняння в межах від  $T$  (температура плавлення тіла з викривленою поверхнею) до  $T_0$  (температура плавлення тіла з плоскою поверхнею) в припущенні, що  $\lambda$  не залежить від температури, одержимо:

$$\ln \frac{p_{\text{рід}}(T_s)}{p_{\text{рід}}(T)} = \frac{\lambda_{\text{вип}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right); \quad (1.88)$$

$$\ln \frac{p_{\text{рід}}(T_s)}{p_{\text{рід}}(T)} = \frac{\lambda_{\text{вип}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right); \quad (1.89)$$

$$\ln \frac{p_s(T_s)}{p(T)} = \frac{\lambda_{\text{субл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right), \quad (1.90)$$

де  $p$  і  $p_s$  – тиск насиченої пари над твердою викривленою та рівною поверхнями.

При плавленні в рівновазі знаходяться тверда та рідка фази і тиск пари над ними однаковий. Але оскільки тиск пари над викривленою поверхнею з позитивною кривизною більший, ніж над рівною, то рівність тисків досягається при більш низькій температурі, тобто спостерігається зниження температури плавлення дисперсної системи в порівнянні з температурою пла-

де  $p_{\text{рід}}$  – тиск насиченої пари над рідиною при температурах  $T$  і  $T_s$ ;  $p$  і  $p_s$  – тиск насиченої пари над твердими викривленою та плоскою поверхнями;  $\lambda_{\text{вип}}$  і  $\lambda_{\text{субл}}$  – теплоти випаровування рідини та сублімації твердого тіла відповідно.

Оскільки при температурах плавлення  $p_{\text{рід}}(T_s) = p_s(T_s)$  і  $p_{\text{рід}}(T) = p(T)$ , а теплота плавлення  $\lambda_{\text{пл}} = \lambda_{\text{субл}} - \lambda_{\text{вип}}$ , то з рівнянь випливає, що

$$RT \ln \frac{p(T)}{p_s(T)} = \frac{\lambda_{\text{пл}}(T_s - T)}{T_s} = \frac{\lambda_{\text{пл}} \Delta T}{T_s},$$

або з урахуванням рівняння (I.87):

$$\Delta T = \frac{2\sigma V_M T_s}{\lambda_{\text{пл}} r}. \quad (\text{I.91})$$

І дійсно, із зменшенням радіусу  $r$  зменшуються  $T_{\text{пл}}$  і  $T_{\text{вип}}$ . Наприклад, температура плавлення диспергованого срібла з частинками радіусом 100 нм знижується більше ніж на  $120^\circ$  (від  $T_s = 1235$  К до  $T = 1110$  К), а з частинками з  $r = 20$  нм – на  $640^\circ$  ( $T = 593$  К).

Зауважимо, що в усіх розрахунках впливу дисперсності на термодинамічні властивості вважалося, що значення  $\sigma$  постійне. Однак, як вже відмічалось раніше (розділ I.5), ця умова не виконується у разі дуже сильного диспергування. Тому як рівняння Лапласа, так і всі інші пов'язані з ним рівняння виправдовуються для дисперсних систем з частинками, розмір яких значно більший за молекулярний.

### I.17. Термодинаміка поверхневого шару в багатокомпонентних системах

Як впливає з розділу I.5, інтенсивні властивості системи у поверхневому шарі змінюються при переході від однієї фази до другої. Якщо фази складаються з кількох компонентів (наприклад, одна фаза – розчин), то відбувається перерозподіл компонентів між об'ємними фазами і поверхневим шаром. Це спричиняє зміну хімічних потенціалів компонентів у системі – відбувається перетворення поверхневої енергії на хімічну. На рис. I.29 схематично зо-

бражено зміну концентрацій води та спирту в поверхневому шарі на межі поділу водного розчину спирту з паровою фазою. Як видно, спирт, розчинений у воді, концентрується на поверхні, знижуючи при цьому значення  $\sigma$ . Виникаюче таким чином згущення спирту викликає протилежно спрямований процес – дифузію – за рахунок різниці концентрацій у поверхневому шарі та в об'ємі. Як наслідок, виникає динамічна рівновага, що характеризується рівними значеннями хімічних потенціалів компонентів у фазах і різними кількостями компонентів. Таким чином, у рівновазі об'ємна концентрація спирту нижча за концентрацію у поверхневому шарі, тобто концентрації не вирівнюються, а розходяться (!).

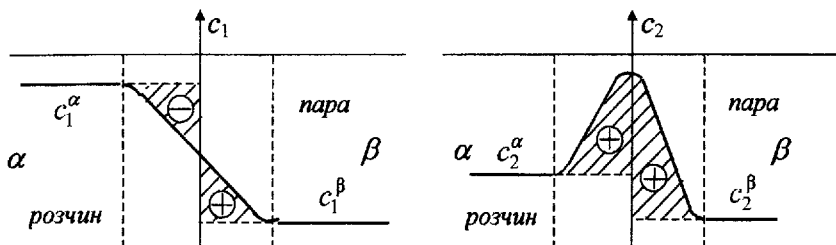


Рис. І.29. Зміна концентрацій води ( $c_1$ ) та спирту ( $c_2$ ) у поверхневому шарі

Для опису поверхневого шару використаємо метод надлишкових величин Гіббса (рис. І.30). Будемо вважати, що площа перетину дорівнює одиниці. Якщо фази однорідні до поділяючої поверхні, то кількість  $i$ -го компонента в поверхневому шарі дорівнює

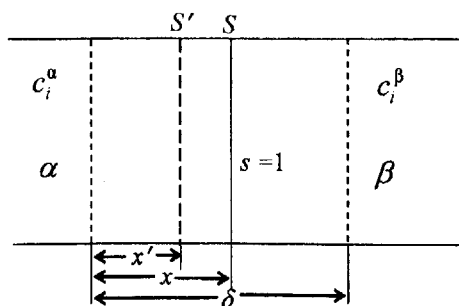


Рис. І.30. Вибір поділяючої поверхні

$$n'_i = xc_i^\alpha + (\delta - x)c_i^\beta.$$

В дійсності ж загальна кількість компонента  $i$  в поверхневому шарі дорівнює

$$n_i = xc_i^\alpha + (\delta - x)c_i^\beta + \Gamma_i,$$

де  $\Gamma_i$  – поверхневий надлишок  $i$ -го компонента на одиницю площі, або *гіббсова адсорбція*.

Термін адсорбція був введений Г. Кайзером у 1881 р. для позначення поглинання речовини поверхнею: на латині *sorbeo* означає “поглинаю”, а *ad* означає “на”. Гіббсову адсорбцію можна розглядати як надлишкову поверхневу концентрацію, або густину надлишкової маси  $i$ -го компонента в поверхневому шарі (в  $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2}$  або  $\text{моль} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Вона дорівнює площі заштрихованої частини на рис. 1.29.

У той же час, абсолютна адсорбція  $i$ -го компонента  $A_i$  – це абсолютна (а не надлишкова) кількість його молекул (молів) на одиниці площі поверхні поділу. Неважко знайти зв'язок між  $\Gamma_i$  і  $A_i$ , використовуючи величину товщини поверхневого шару  $\delta$  і концентрацію компонента в об'ємній фазі  $c_i$ :

$$A_i = \Gamma_i + c_i \cdot \delta. \quad (1.92)$$

Розглянемо, як залежить величина гіббсової адсорбції від вибору положення поділяючої поверхні. Якщо  $\beta$  – газова фаза, то величиною  $c_i^\beta$  можна знехтувати, отже кількості компонента  $i$  в поверхневому шарі дорівнює (опускаючи верхній індекс  $\alpha$ )

$$n_i = x c_i + \Gamma_i.$$

Якщо довільно вибрати іншу поділяючу поверхню  $s'$ , то ця кількість буде

$$n_i = x' c_i + \Gamma'_i.$$

Загальна кількість компонента в поверхневому шарі не залежить від вибору поділяючої поверхні, отже

$$x' c_i + \Gamma'_i = x c_i + \Gamma_i$$

Звідси випливає, що для двох компонентів  $i$  та  $j$

$$(\Gamma'_i - \Gamma_i) / c_i = (x - x'); \quad (\Gamma'_j - \Gamma_j) / c_j = (x - x')$$

або

$$(\Gamma'_i - \Gamma_i) / c_i = (\Gamma'_j - \Gamma_j) / c_j$$

звідки

$$\Gamma'_i c_j - \Gamma'_j c_i = \Gamma_i c_j - \Gamma_j c_i$$

Оскільки поверхні  $s$  і  $s'$  розташовані цілком довільно, то останнє рівняння виправдовується, якщо кожна його частина дорівнює деякій константі:

$$\Gamma_i c_j - \Gamma_j c_i = \text{const.} \quad (1.93)$$

Таким чином, ми бачимо, що в залежності від вибору положення поділяючої поверхні залежать абсолютні значення гіббсової адсорбції окремих компонентів, але сумарна величина залишається постійною.

Запишемо об'єднане рівняння I і II законів термодинаміки з урахуванням поверхневої і хімічної енергії, нехтуючи при цьому об'ємом поверхневого шару ( $V^s \rightarrow 0$ ,  $dV^s \rightarrow 0$ ):

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s. \quad (1.94)$$

Це диференціальне рівняння першого степеня однорідне відносно екстенсивних величин, що стоять під знаком диференціала. Згідно з теоремою Ейлера, таке рівняння можна інтегрувати при постійних значеннях коефіцієнтів ( $T$ ,  $\sigma$ ,  $\mu_i$ ). Таким чином, внутрішня енергія поверхні пропорційна екстенсивним величинам:

$$U^s = T^s S^s + \sigma s + \sum_i \mu_i^s n_i^s. \quad (1.95)$$

Повний диференціал внутрішньої енергії дорівнює:

$$dU^s = T^s dS^s + S^s dT^s + \sigma ds + s d\sigma + \sum_i \mu_i^s dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i^s. \quad (1.96)$$

Підставляючи  $dU^s$  з рівн.(1.94), при  $T = \text{const}$  ( $dT = 0$ ), маємо:

$$s d\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i^s = 0. \quad (1.97)$$

Це і є фундаментальне рівняння Гіббса для міжфазного шару

(адсорбційне рівняння Гіббса). Воно подібне рівнянню Дюгема для розчинів, але з урахуванням поверхневої енергії. Зауважимо, що при урахуванні електричного внеску в повну енергію в праву частину рівняння (1.94) додається складова  $\Psi dq$  ( $\Psi$  – електричний потенціал,  $q$  – кількість електрики, що переноситься). У результаті рівняння Гіббса для міжфазного шару (1.97) в ще більш загальному виді буде мати вигляд:

$$sd\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i^s + qd\Psi = 0. \quad (1.98)$$

Вводячи гіббсову адсорбцію ( $\Gamma_i = n_i^s/s$ ), отримаємо (без урахування електричної складової):

$$d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i^s = 0. \quad (1.99)$$

Для бінарної системи:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1^s + \Gamma_2 d\mu_2^s. \quad (1.100)$$

Відповідно до звичайних позначень, індекс “1” відповідає розчиннику, а “2” – розчиненій речовині.

У рівновазі хімічний потенціал  $i$ -го компонента в поверхневому шарі ( $\mu_i^s$ ) і в об’ємній фазі ( $\mu_i$ ) рівні ( $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$ ),  $d\mu_2 = RT d \ln a_2$  і  $d\mu_2^s = d\mu_2$ .

Для двокомпонентної системи згідно з рівнянням Гіббса–Дюгема

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad \text{і} \quad d\mu_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\mu_2,$$

що дає після підстановки в рівняння (1.100):

$$-d\sigma = \left( \Gamma_2 - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1 \right) d\mu_2^s. \quad (1.101)$$

Вираз в дужках не повинен залежати від вибору поділяючої поверхні. Отже, для будь-якої системи можна провести поділяючу поверхню так, щоб  $\Gamma_1$  обернулася в нуль. Тоді маємо:

$$d\sigma = -\Gamma_2 RT \cdot \frac{da_2}{a_2} \quad \text{або} \quad \Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_2}. \quad (\text{I.102})$$

Точніше кажучи, мова йде про частинну похідну  $(\partial\sigma/\partial a_2)_{p,T}$ . Для розбавлених розчинів активність  $a_2$  можна замінити на концентрацію  $c_2$  (індекс "2" іноді випускають):

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (\text{I.103})$$

Рівняння Гіббса є універсальним, тобто воно може бути застосоване до будь-яких різновидів адсорбції (якщо тільки виконуються умови, для яких виведена теорема Ейлера). Разом з тим, підхід Гіббса є досить загальним і не дає якогось конкретного типу ізотерм адсорбції. З рівнянь (I.102–I.103) слідує, що при  $\Gamma_i > 0$  значення  $\sigma$  знижується ( $d\sigma < 0$ ). Таким чином, з рівняння Гіббса можна бачити, що рушійною силою процесу адсорбції є зниження поверхневого натягу, тобто зменшення поверхневої енергії системи.



---

## Глава II. МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ НА ТВЕРДИХ ПОВЕРХНЯХ

### II.1. Фізична адсорбція і хемісорбція

Термін “адсорбція” об’єднує досить широке коло на перший погляд різних явищ, таких, наприклад, як адсорбція газів на твердій поверхні силікагелю або активованого вугілля, адсорбція барвників на текстильному волокні і адсорбція етилового спирту з водного розчину на водній поверхні. У деяких випадках адсорбція може спотворювати результати досліджень, що проводяться без її урахування. Так, при роботі з дуже розведеними розчинами потрібно враховувати можливість адсорбції розчинених речовин поверхнею посуду, наприклад, скляного. Як відзначив у 1994 р. Б. В. Дерягін, при зануренні тіла в розчин у розрахунки за законом Архімеда необхідно внести поправку на адсорбцію розчинених молекул. Урахування цієї поправки, відносно значення якої зростає зі зменшенням об’єму навантаженого тіла, відкриває можливість прямого визначення адсорбції зважуванням.

Розчинена речовина або газ, який адсорбується, називають *адсорбтивом*, тіло, яке адсорбує їх – *адсорбентом*, а “комплекс”, що утворився – *адсорбатом*. Таким чином, адсорбент являє собою більш щільну фазу, що визначає форму поверхні поділу. У такому значенні адсорбція – це ущільнення  $i$ -го компонента у поверхневому шарі.

Але в широкому значенні можлива і негативна адсорбція, тобто розущільнення. В однокомпонентних системах може відбуватися *автоадсорбція*.

Адсорбцію виражають звичайно як кількість адсорбованої речовини на одиницю площі адсорбенту. Коли величина адсорбуючої поверхні невідома, адсорбція може бути виражена в молях (або грамах) на одиницю маси адсорбенту ( $A'$ , моль·кг<sup>-1</sup> або моль·г<sup>-1</sup>). Крім явища адсорбції (тобто поглинання поверхнею) існує ще явище *абсорбції* – поглинання об’ємною фазою. У цьому курсі ми

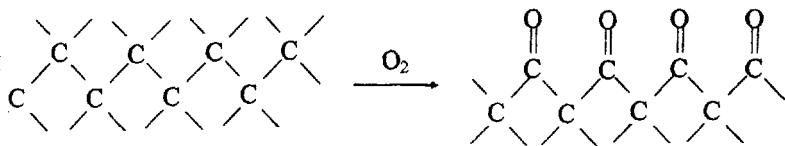
будемо розглядати лише адсорбцію. Однак іноді важко провести межу між поглинанням поверхнею і об'ємом. Наприклад, за даними Дж. Мак-Бена, кількість йоду, поглиненого деревним вугіллям із розчину, що залишався, здавалось би, у рівноважних умовах, за 11 років подвоїлася; оскільки хімічних взаємодій при цьому не відбувалося, причина може полягати у дифузії всередину твердого тіла. Для таких випадків Мак-Бен у 1909 році рекомендував більш загальний термін *сорбція*.

Розрізняють *фізичну* (молекулярну, ван-дер-ваальсову) адсорбцію і *хімічну* адсорбцію (*хемісорбцію*). Ще одним своєрідним різновидом адсорбції є іонний обмін (див. розд. IV.5).

Фізична адсорбція завжди оборотна, вона проходить самочинно, і рушійною силою є прагнення системи до зменшення поверхневої енергії шляхом зниження значення поверхневого натягу  $\sigma$ . Процес, зворотний адсорбції, називається *десорбцією*.

Хемісорбція, як правило, необоротна. При цьому іноді відбувається навіть зростання  $\sigma$ , але для процесу утворення адсорбату в цілому  $\Delta G < 0$ ; мова йде фактично про хімічну реакцію на поверхні. По суті, хемісорбція – це двовимірна хімічна реакція, що не виходить за межі поверхневого шару. Наприклад, внаслідок хемісорбції кисню на поверхні заліза продукти взаємодії (оксиди) утворюють плівку, непроникну для реагуючого газу. За М. О. Шиловим, так звані поверхневі сполуки, які утворюються в процесі хемісорбції, все ж не можна розглядати як нову фазу або як нову речовину, оскільки зберігається зв'язок відповідних поверхневих атомів адсорбенту з більш глибокими шарами останнього.

Значення теплот адсорбції ( $Q_a$ ) у разі хемісорбції лежать у межах  $-(40 - 400)$  кДж·моль<sup>-1</sup>, в той час як для фізичної адсорбції характерні набагато менші значення:  $-(4 - 40)$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

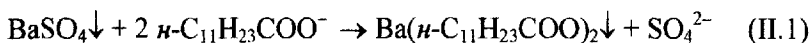


Типовий випадок хемісорбції наведений вище на прикладі поглинання кисню активованим вугіллям при кімнатній температурі.

До адсорбції на поверхні вугілля є, очевидно, атоми вуглецю з вільними валентностями, завдяки чому на поверхні адсорбується кисень:

При спробі десорбувати адсорбат шляхом нагрівання з поверхні виділяється не кисень, а оксиди вуглецю. Отже, зв'язок між атомами С і О виявляється міцнішим, ніж між атомами С і С. Теплота адсорбції кисню становить при цьому біля  $-300$  кДж/моль (цікаво, що при низьких температурах має місце фізична адсорбція, десорбується  $O_2$ , і теплота адсорбції при  $-185^\circ\text{C}$  становить всього  $-12$  кДж/моль). На поверхні багатьох перехідних металів хемісорбуються водень, кисень і деякі інші гази. Хемісорбція грає важливу роль в каталізі і при корозії.

Прикладом хемісорбції з розчинів може служити адсорбція лаурату натрію з водного розчину на твердому сульфаті барію з утворенням малорозчинного лаурату барію:



Подібні ефекти використовуються при проведенні флотації (розділ I.15). Хемісорбція має місце також і при адсорбції стеаринової кислоти з бензольного розчину на порошках металів.

Сили, які зумовлюють фізичну адсорбцію, мають ван-дер-ваальсову природу. Розглянемо взаємодію двох однакових молекул в газовій фазі. Між молекулами діють сили притягання, але на дуже близьких відстанях починають діяти сили відштовхування. Для потенціальної енергії міжмолекулярної взаємодії (з урахуванням прийнятої системи знаків: притягування – з мінусом, відштовхування – з плюсом) можна записати вираз, який називають *потенціалом Леннарда-Джонса*:

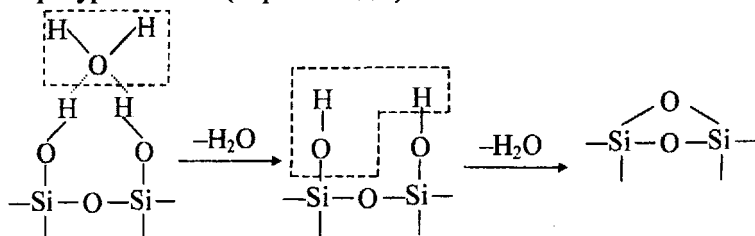
$$U_r = -Cr^{-6} + Br^{-12} = -\frac{1}{r^6} \left( \frac{2\mu^4}{3k_B T} + 2\mu^2\alpha + \frac{3}{4}h\nu_0\alpha^2 \right) + \frac{B}{r^{12}}; \quad (\text{II.2})$$

тут  $\mu$  – дипольний момент,  $\alpha$  – поляризованість,  $\nu_0$  – частота коливань атомного осцилятора,  $h$  – стала Планка ( $h\nu_0$  – потенціал іонізації);  $k_B$  – стала Больцмана. Перший доданок в дужках відображає внесок орієнтаційних взаємодій (сил Кеєзона), другий – індукційних (сил Дебая), третій – дисперсійних (сил Лондона). Індукований дипольний момент в однорідному полі з напруженістю  $E$  пов'яза-

ний з поляризовністю співвідношенням:  $\mu = \alpha \cdot E$ .

У разі адсорбції поверхнею діють такі ж сили, однак взаємодія молекули адсорбтива відбувається з цілим “агрегатом” (“ансамблем”, або “масивом”) молекул адсорбенту, і безпосередньо застосувати вираз (II.2) вже не можна.

Певну роль при адсорбції можуть відігравати міжйонні взаємодії, а також водневі зв'язки. Наприклад, при адсорбції води на silicaгелі відщеплення фізично адсорбованої води відбувається при температурі  $<100^\circ\text{C}$  (перша стадія):



Хемісорбована вода може десорбуватися лише при  $180 - 400^\circ\text{C}$ . Водневі зв'язки відіграють велику роль і при адсорбції довголанцюжкових спиртів  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  з розчинів у вуглеводнях на поверхні дегідратованих оксидів. Навпаки, гідрофобне зв'язування (див. розд. I.3) набуває значення при адсорбції аліфатичних карбонових кислот із води на полістиролі.

## II.2. Параметри адсорбції. Ізотерми адсорбції. Адсорбція газів

Ми будемо розглядати майже виключно фізичну адсорбцію, зумовлену силами Ван-дер-Ваальса. Адсорбат прагне зайняти всю поверхню адсорбенту. Але цьому перешкоджає зворотний процес – десорбція, яка викликана, як і дифузія, прагненням до рівномірного розподілу речовини. Для кожної концентрації адсорбтива встановлюється стан адсорбційної рівноваги з навколишнім середовищем.

Із загальних міркувань очевидно, що чим вища температура, тим менша адсорбція. При аналізі експериментальних адсорбційних даних звичайно використовують наступні типи залежностей, що характеризують адсорбцію:

(1) залежність адсорбції від температури  $A = f_p(T)$  при  $p = \text{const}$  – *ізобара* або  $A = f_c(T)$  при  $c = \text{const}$  – *ізонікна* (рис. II.1а);

(2) залежність рівноважного тиску або концентрації від температури  $p = f_A(T)$ ,  $c = f_A(T)$  при  $A = \text{const}$  – *ізостера* (рис. II.1б);

(3) залежність адсорбції від тиску  $A = f_T(p)$  або концентрації  $A = f_T(c)$  при  $T = \text{const}$  – *ізотерма* (рис. II.1в).

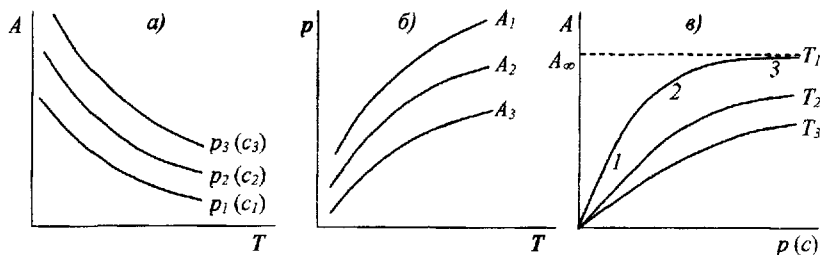


Рис. II.1. Залежності, що характеризують адсорбцію:

а) ізобари (ізонікни); б) ізостери; в) ізотерми

Особливе значення при дослідженні адсорбції мають ізотерми. Залежність  $A$  від рівноважних концентрації або тиску адсорбтива при  $T = \text{const}$  звичайно отримують, вимірюючи зменшення кількості адсорбтива в об'ємній фазі або збільшення його кількості на адсорбенті. Експериментально отримані ізотерми адсорбції дуже часто мають дві прямолінійних ділянки (1; 3) і між ними – криволінійну (2) (рис. II.1в). Висхідна ділянка (1) показує, що при малому тиску (або концентрації) адсорбція прямо пропорційна тиску (концентрації). При цьому поверхня адсорбенту ще значною мірою вільна. Горизонтальна ділянка (3) відповідає умовам, коли поверхня адсорбенту вже цілком заповнена. Якщо шар адсорбату може утворитися лише мономолекулярним, то починаючи з певного значення  $p$  (або  $c$ ) значення  $A$  вже перестають залежати від  $p$  (або  $c$ ): досягається граничне значення адсорбції, або межа адсорбції  $A_\infty$ , як на рис. II.1в.

Гранична мономолекулярна адсорбція (позначається  $A_\infty$ ) не повинна залежати від температури, але не при кожному значенні  $T$  її вдається досягти експериментально. При полімолекулярній (багатошаровій) адсорбції (див. далі) межа не досягається зовсім. Проміжна область відповідає поступовому заповненню вільної повер-

хні. На ідеальній ізотермі фізичної адсорбції немає різких зломів; останні свідчать звичайно про наявність чисто хімічних взаємодій.

Крутий хід ізотерм при малих  $p$  (або  $c$ ) вказує на те, що десорбція останніх кількостей адсорбтива відбувається з великими труднощами. Дійсно, відомо, що для видалення газів, що адсорбувалися на внутрішній поверхні приладів, буває необхідно провести тривале вакуумування, іноді і з нагріванням.

### II.3. Енергетичні параметри адсорбції

Досі ми час від часу згадували про енергетичні параметри адсорбції, наприклад, говорили про спорідненість адсорбтива до адсорбенту, про теплоту при фізичній та хімічній адсорбції.

Розглянемо енергетику адсорбції більш систематично. Згідно з рівнянням Гіббса (I.99):

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i^s. \quad (\text{II.3})$$

Враховуючи, що хімічні потенціали адсорбтиву в об'ємній фазі  $\mu_i^V$  і в поверхневому шарі  $\mu_i^s$  в стані рівноваги однакові, для бінарної системи справедливо (вважаючи, що  $\Gamma_1 = 0$ ):

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad \text{і} \quad -\Delta\sigma = \int_0^{\mu_2} \Gamma_2 d\mu_2. \quad (\text{II.4})$$

Надлишкові величини, віднесені до одиниці поверхні, дорівнюють (див. розд. I.6):

$$U_s = TS_s + \sigma + \sum_i \Gamma_i \mu_i. \quad (\text{II.5})$$

Будемо вважати, що  $G_s \cong F_s$  тоді

$$G_s = U_s - TS_s = \sigma + \sum_i \Gamma_i \mu_i, \quad (\text{II.6})$$

а для бінарної системи:

$$\Delta G_s = \Delta\sigma + \Gamma_2 \Delta\mu_2. \quad (\text{II.7})$$

Підставляючи сюди отриманий вище вираз (II.4) для  $\Delta\sigma$ , маємо:

$$\Delta G_s = \Gamma_2 \Delta \mu_2 - \int_0^{\mu_2} \Gamma_2 d\mu_2. \quad (\text{II.8})$$

За правилами інтегрування по частинах маємо:

$$\Delta G_s = \int_0^{\Gamma_2} \mu_2 d\Gamma_2. \quad (\text{II.9})$$

Таким чином, знаючи залежність  $\Gamma_2$  від  $\mu_2$ , можна розрахувати інтегральну зміну енергії Гіббса при адсорбції. *Інтегральна робота адсорбції* дорівнює:

$$W_{\text{адс}} = \Delta G_s. \quad (\text{II.10})$$

Оцінимо тепер зміну диференціальної енергії Гіббса при адсорбції. Диференціюємо по  $\Gamma_2$ :

$$\Delta G_d = \frac{\partial \Delta G_s}{\partial \Gamma_2} = \Delta \mu_2. \quad (\text{II.11})$$

Таким чином, зміна диференціальної енергії Гіббса при адсорбції дорівнює зміні хімічного потенціалу адсорбтива при переході одного моля його з стандартного стану на поверхню адсорбенту. Зокрема, якщо вважати газ ідеальним (з тиском  $p$ ), а за стандартний стан прийняти насичену пару над рідким адсорбатом (тиск  $p^0$ ), то маємо:

$$\Delta G_d = \Delta \mu_2 = -RT \ln(p^0/p) = -\varepsilon, \quad (\text{II.12})$$

тобто зміна диференціальної енергії Гіббса у цьому випадку дорівнює *адсорбційному потенціалу*  $\varepsilon$  з протилежним знаком. Оскільки зі зростанням тиску адсорбція  $\Gamma_2$  збільшується, то  $\varepsilon$  при цьому знижується.

Запишемо тепер вираз для зміни *диференціальної ентропії* адсорбції.

$$\Delta S_d = - \left( \frac{\partial \Delta G_d}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial \Delta \mu_2}{\partial T} \right)_{\Gamma_2} = -R \ln(p/p^0) - RT \left( \frac{\partial \ln(p/p^0)}{\partial T} \right)_{\Gamma_2}, \quad (\text{II.13})$$

або, оскільки  $p^0$  не залежить від  $\Gamma_2$ :

$$\Delta S_d = -R \ln(p/p^0) - RT \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\Gamma_2} + RT \frac{d \ln p^0}{dT}. \quad (\text{II.14})$$

Зміна диференціальної ентальпії адсорбції дорівнює:

$$\Delta H_d = \Delta G_d + T \Delta S_d, \quad (\text{II.15})$$

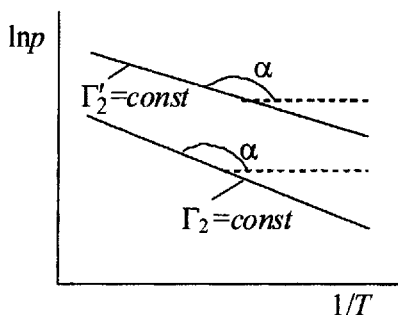
$$\Delta H_d = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\Gamma_2} + RT^2 \frac{d \ln p^0}{dT}. \quad (\text{II.16})$$

Це рівняння подібне рівнянню Клаузіуса–Клапейрона для фазових перетворень. Ця аналогія не випадкова, оскільки адсорбція розглядається тут як конденсація адсорбату на поверхні адсорбенту.

Із рівнянь видно, що для розрахунку змін диференціальних ентропії і ентальпії необхідно знати залежність  $p$  від  $T$  при постійній  $\Gamma_2$ , тобто рівняння ізостер. Перший член правої частини рівняння (II.16) виражає диференціальну теплоту адсорбції ( $q_d$ ), а другий дорівнює теплоті об'ємної конденсації пари ( $L$ ), взятій з протилежним знаком. Тому зміна ентальпії адсорбції називається *чистою диференціальною теплотою адсорбції*:

$$\Delta H_d = \lambda_d = q_d - L. \quad (\text{II.17})$$

Для визначення  $q_d$  будують графіки залежності  $\ln p$  від  $1/T$  (лінеаризовані ізостери):



$$(\ln p)_{\Gamma_2} = \frac{q_d}{RT} + \text{const}.$$

Значення  $q_d$  знаходять як тангенс кута нахилу прямої ( $\text{tg } \alpha = q_d/R$ )

Іноді величину  $q_d$  називають диференціальною оборотною ізостеричною теплотою адсорбції,  $L$  — теплотою змочування, а  $\lambda_d$  — чистою теплотою адсорбції.

Рис. II.2. Ізостери адсорбції для двох ступеней заповнення  $\Gamma_2$  і  $\Gamma_2'$



Значення інтегральних теплот адсорбції знаходять інтегруванням диференціальних теплот адсорбції:

$$Q_a = \int_0^{\Gamma_2} q_d d\Gamma_2; \quad Q_{ra} = \int_0^{\Gamma_2} \lambda_d d\Gamma_2. \quad (\text{II.18})$$

Ці величини визначають теплоту адсорбції для даного заповнення поверхні і вимірюються в кількостях теплоти, що припадає на одиницю поверхні (або маси) адсорбенту.

## II.4. Ізотерма Генрі

Загальним і універсальним термодинамічним рівнянням адсорбції є фундаментальне рівняння Гіббса (рівн. I.97, I.98). Однак безпосереднє використання його іноді ускладнене рядом причин; наприклад, важко визначити значення  $\sigma$  для твердих поверхонь. Крім того, рівняння Гіббса не дає ще конкретного рівняння ізотерм адсорбції. Вважаючи поверхневий шар окремою фазою, можна спробувати зв'язати розподіл речовини між об'ємною фазою і поверхневим шаром з її хімічним потенціалом без використання поверхневого натягу.

У цьому випадку для хімічного потенціалу адсорбтива в кожній з фаз можна записати:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (\text{II.19})$$

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^\circ + RT \ln \bar{a}_i \quad (\text{II.20})$$

(верхня риска означає приналежність до фази адсорбенту). У рівновазі  $\mu_i = \bar{\mu}_i$ . Тоді

$$\bar{a}_i / a_i = \exp[(\mu_i^\circ - \bar{\mu}_i^\circ) / RT] = K_G, \quad (\text{II.21})$$

де  $K_G$  – константа Генрі. Для неелектролітів, у тому числі для газів,  $a_i = c_i \gamma_i$ , де  $\gamma_i$  – коефіцієнт активності. Запишемо для абсолютної адсорбції ( $A$ ):

$$\frac{A \bar{\gamma}_i}{c \gamma_i} = K_G \delta = K_G^*, \quad (\text{II.22})$$

$$A = K_{\Gamma}^* c \gamma_i / \bar{\gamma}_i \quad (\text{II.23})$$

Для розведених розчинів ( $\gamma_i / \bar{\gamma}_i \rightarrow 1$ ) маємо рівняння ізотерми Генрі:

$$A = K_{\Gamma}^* c \quad (\text{II.24})$$

Таким чином, величина адсорбції при малих концентраціях речовини у розчині (або при малому тиску газу) прямо пропорційна концентрації (тиску газу). При адсорбції на твердих поверхнях область дії закону мала через неоднорідність поверхні. Але навіть на однорідних поверхнях із збільшенням концентрації (тиску газу) спостерігаються відхилення від лінійної залежності. Це пов'язано, наприклад, з тим, що при позитивній адсорбції концентрація речовини у поверхневому шарі росте швидше, ніж збільшення її в об'ємі, відповідно і коефіцієнти активності адсорбату на поверхні адсорбенту починають раніше відхилятися від одиниці.

При малих концентраціях адсорбтива відхилення від закону Генрі зумовлені, головним чином, співвідношенням між когезійними взаємодіями молекул адсорбату одна з одною і адгезійними взаємодіями молекул адсорбату з поверхнею адсорбенту.

Подальше збільшення концентрації адсорбату призводить до зниження вільної поверхні адсорбенту, і криві залежності  $A$  від  $c$  (або  $p$ ) загинаються до осі абсцис.

Кількісне трактування адсорбції в термінах закону Генрі вимагає знання коефіцієнтів активності в поверхневому шарі. Рівняння Генрі, як і рівняння Нернста для розподілу речовини між двома розчинниками, що не змішуються один з одним, справедливе лише при відсутності ускладнюючих процесів в обох фазах (таких, наприклад, як дисоціація, димеризація або утворення більш складних асоціатів).

## II.5. Ізотерма Фройндліха

Типова ізотерма за формою нагадує параболу. Звідси емпіричне рівняння для адсорбції з розчинів:

$$A = \frac{x}{m} = \beta c^{1/n}, \quad (\text{II.25})$$

де  $x$  – кількість молів адсорбату,  $m$  – маса адсорбенту;  $c$  – концентрація;  $\beta$ ,  $n$  – константи (звичайно при цьому  $A$  виражають в ммоль·г<sup>-1</sup>). Для газів замість  $c$  використовується тиск  $p$ .

Це рівняння, запропоноване ще в 1888 році ван Бедкером і згодом підтверджене Г. Фройндліхом, отримало назву *рівняння Бедкера – Фройндліха* (або *рівняння Фройндліха*).

Логарифмування дозволяє звести рівняння до лінійного виду:

$$\lg A = \lg \beta + (1/n) \cdot \lg c. \quad (\text{П.26})$$

При дотриманні рівняння Фройндліха у відповідних координатах одержують пряму (рис. П.3).

Для адсорбції з газового середовища  $1/n$  звичайно має значення від 0,2 до 1, а з рідких середовищ – від 0,1 до 0,5. Значення  $n$  вельми чутливі до змін температури. Вони характеризують міцність адсорбції: при  $n = 1$  рівняння Фройндліха зводиться до рівняння Генрі (П.24), а значення  $n = 8$  говорить про проходження хемісорбції. Так, ізотерми адсорбції жирних кислот з вуглеводнів на поверхні металів вже при малих концентраціях горизонтальні, причому значення  $A$  не залежить від вибору розчинника і від довжини вуглеводневого радикала кислоти.

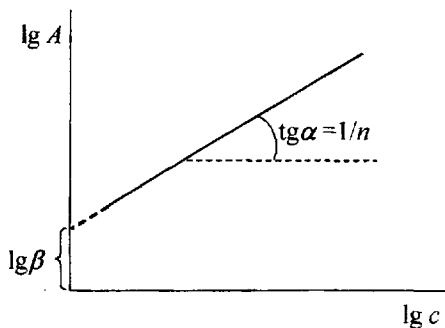


Рис. П.3. Лінеаризована ізотерма Фройндліха

Константа  $\beta$  залежить головним чином від природи адсорбтива і адсорбенту; наприклад, при адсорбції мурашиної, оцтової, пропіонової і масляної кислот із водних розчинів на складному силікаті – нордиті – значення  $\beta$  виявляються постійними, а значення  $1/n$  монотонно змінюються у вказаному ряді від 0,435 до 0,177.

Істотно, що ізотерма Фройндліха не може описати жодну з двох лінійних ділянок залежності  $A$  від  $c$  (при малих та великих  $c$ ).

Рівняння Фройндліха є емпіричним і придатне головним чином для середніх концентрацій. Для деяких випадків адсорбції газу на твердій поверхні, коли теплота адсорбції за абсолютною величи-

ною лінійно знижується по мірі заповнення поверхні, рівняння (П.25) отримує і теоретичне обґрунтування (роботи М. І. Тьомкіна). У ряді випадків рівняння Фройндліха виконується точно, наприклад, при описі адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям із водних розчинів. Більш універсальним і разом з тим теоретично обґрунтованим є рівняння Ленгмюра.

## П.6. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра

І. Ленгмюр у 1915 – 1917 роках висунув теорію мономолекулярної адсорбції, спираючись у значній мірі на роботи Л. Г. Гурвича та Б. Шишковського. Працюючи у фірмі General Electric, Ленгмюр розробляв свою теорію спочатку стосовно до адсорбції газів на твердих поверхнях у зв'язку з проблемою функціонування електричних ламп. Ним сформульовані основні умови проходження адсорбції вказаного типу:

1. Адсорбція викликається валентними силами або силами залишкової хімічної валентності (хімічними при цьому вважаються всі сили, що зумовлюють когезійну міцність речовини, а також проявляються в явищах випаровування, кристалізації, поверхневого натягу);

2. Адсорбція відбувається на активних центрах (якими можуть бути, наприклад, піки і височини на поверхні, ребра і кути кристалів, дефекти поверхні, тобто місця ненасиченості силового поля). Ленгмюр називав їх “елементарні ділянки”;

3. Поверхня адсорбенту еквіпотенціальна, тобто адсорбційні центри енергетично еквівалентні;

4. Утворюється тільки мономолекулярний шар, тобто існує адсорбційне насичення (межа адсорбції);

5. Адсорбція локалізована, тобто молекули адсорбату не переміщуються по поверхні; кожний центр взаємодіє тільки з однією молекулою адсорбату;

6. Адсорбовані молекули не взаємодіють одна з одною;

7. Рівновага носить динамічний характер (адсорбція  $\rightleftharpoons$  десорбція).

Виведення рівняння ізотерми Ленгмюра, що наводиться нижче, засноване на концепції “квазіхімічної” реакції. Фізична адсорбція

ція розглядається як “хімічна реакція” адсорбтива з вільним посадочним місцем на поверхні. Нехай перебігає реакція:

вакансія на адсорбенті + адсорбтив  $\rightleftharpoons$  адсорбат

Концентрації:

початкові	$A_{\infty}$	—	—
рівноважні	$A_{\infty} - A$	$c$	$A$

Тоді закон дії мас запишеться таким чином:

$$K = \frac{A}{(A_{\infty} - A)c} ; \quad (\text{II.27})$$

(початкова кількість адсорбційних місць на одиниці площі прийнята рівною  $A_{\infty}$ ;  $K$  – константа адсорбційної рівноваги), або:

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} . \quad (\text{II.28})$$

Прирівнюючи  $A$  гіббсівській адсорбції  $\Gamma$  (це можливо при сильній адсорбції, див. рівн. I.91), маємо:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} . \quad (\text{II.29})$$

Для знаходження параметрів  $\Gamma_{\infty}$  і  $K$  рівняння ізотерми Ленгмюра (II.28) приводять до виду:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} + \frac{c}{\Gamma_{\infty}} , \quad (\text{II.30})$$

або

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} Kc} . \quad (\text{II.31})$$

Якщо адсорбція описується рівнянням ізотерми Ленгмюра, наведені вище залежності у відповідних координатах будуть лінійними, і параметри прямих можна знайти загальновідомими методами (наприклад, в останньому рівнянні  $1/\Gamma_{\infty}$  відповідає відрізу,

який відсікається на осі ординат).

Ключовим параметром при описі адсорбції є ступінь заповнення моношару  $\theta$ , яка дорівнює відношенню числа зайнятих місць до загального числа місць на поверхні. Легко показати, що  $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$ , і, отже:

$$\theta/(1 - \theta) = Kc. \quad (\text{II.32})$$

Коли одношарове заповнення поверхні завершується, значення  $\Gamma$  досягає  $\Gamma_\infty$ , і  $\theta = 1$ . Подібне “насичення” моношару відповідає горизонтальній лінійній ділянці на рис. II.1. З іншого боку, при  $c \rightarrow 0$  знаменник у виразах (II.28, II.29) прямує до одиниці, і рівняння переходить в рівняння Генрі:

$$\Gamma = \Gamma_\infty K \cdot c = K_G^* \cdot c. \quad (\text{II.33})$$

Між цими двома крайніми випадками ( $\Gamma = \Gamma_\infty$  і  $\Gamma = \Gamma_\infty Kc$ ), що відповідають лінійним ділянкам, ізотерма має криволінійну форму.

Загалом рівняння Ленгмюра набагато краще описує ізотерму мономолекулярної адсорбції, ніж емпіричне рівняння Фройндліха. Рівняння Ленгмюра добре описує також адсорбцію, яка викликається силами, близькими за своєю природою до хімічних сил, якщо відсутні ускладнюючі явища, наприклад, дисоціація молекул адсорбованого газу на поверхні.

Очевидно, що при переході до рідкої поверхні поняття “активні центри” стає непридатним, однак практика показала, що рівняння мономолекулярної адсорбції (II.29) дуже добре описує саме адсорбцію з розчинів на межі поділу газ – рідина. Мабуть, у цьому випадку можна вважати активними центрами всі точки на поверхні.

Константа  $K$  (рівн. II.28, II.29) відображає спорідненість адсорбтива до адсорбенту; вона пов’язана з  $\Delta G^\circ$  процесу співвідношенням:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (\text{II.34})$$

При адсорбції газів з їх сумішей величини адсорбцій підсумовуються, а поверхнева концентрація вільних центрів,  $A_0$ , є загальною:

$$K_1 = \frac{A_1}{A_0 p_1}; \quad K_2 = \frac{A_2}{A_0 p_2}, \text{ і т.д.} \quad (\text{II.35})$$

(тут  $p_i$  - парціальний тиск компонентів). Тоді ступінь заповнення поверхні молекулами  $i$ -го компонента складе:

$$\theta_i = A_i/A_\infty = A_i / \left[ A_0 + \sum_1^n A_i \right], \quad (\text{II.36})$$

звідки випливає:

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_1^n K_i p_i}. \quad (\text{II.37})$$

Таким чином, адсорбція одного з компонентів суміші знижується при збільшенні парціального тиску інших компонентів, особливо тих із них, які мають високу спорідненість до даного адсорбенту.

## II.7. Ступінчаста адсорбція

Рівняння Ленгмюра є точним, але сама модель, що покладена в його основу, є ідеалізованою. На практиці дуже часто отримують ізотерми, відмінні від простого “мономолекулярного” типу, показаного на рис. II.1. Приклад такої ізотерми наведений на рис. II.4.

Уявлення Ленгмюра дозволяють пояснити і таку “ступінчасту” адсорбцію. Найпростіше пояснення полягає у припущенні існування на поверхні адсорбенту декількох груп активних центрів, що різко різняться за своєю активністю. Спочатку заповнюються найбільш активні центри (перший рівень на графіку), потім центри з меншою активністю (другий рівень), і так далі.

Можливі також випадки, коли “активність” центрів розрізняється не так різко. Якщо має місце деякий розподіл числа активних центрів за значеннями вільної енергії (рівняння II.34) або

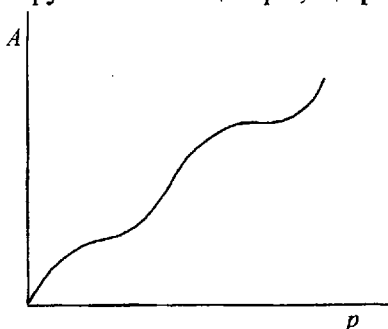


Рис. II.4. Ізотерма ступінчастої адсорбції

значеннями  $K$ , то ізотерми адсорбції на такій неоднорідній поверхні можна описати рівнянням:

$$A = \int F(K) A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp} dK, \quad (\text{II.38})$$

де  $F(K)$  – функція розподілу. Припускаючи, що число активних центрів може бути описане безперервною функцією розподілу за значеннями  $\Delta G$ , Я. Б. Зельдович отримав для ізотерм адсорбції рівняння типу (II.25).

У інших випадках виправдане удосконалення теорії Ленгмюра шляхом урахування латеральних взаємодій. Нехай має місце взаємодія молекули адсорбату не тільки з активними центрами адсорбенту, але і з сусідніми молекулами (з енергією  $\omega$ ). Тоді замість рівняння

$$\theta/(1 - \theta) = Kp \quad (\text{II.39})$$

можна записати:

$$\theta/(1 - \theta) = K'p, \quad (\text{II.40})$$

де

$$K' = K \exp(-z\omega\theta/RT) \quad (\text{II.41})$$

Крім того, треба також мати на увазі, що адсорбат може впливати на властивості адсорбенту.

## II.8. Полімолекулярна адсорбція газів. Теорія БЕТ

Однак деякі випадки фізичної адсорбції не можуть бути пояснені положеннями теорії мономолекулярної адсорбції і вимагають принципово іншого підходу, оскільки порушується головна умова – молекули адсорбату розташовані на поверхні адсорбенту не в один, а в декілька шарів. У більшості випадків мономолекулярний адсорбційний шар не компенсує повністю надлишкову поверхневу енергію, і вплив поверхневих сил може розповсюджуватися на другий, третій і подальші адсорбційні шари, тобто поверхневий адсорбційний шар може бути полімолекулярним. Типова ізотерма полімолекулярної адсорбції наведена на рис. II.5.



Загальний підхід, що дозволяє описати не тільки мономолекулярну адсорбцію, розвинений в *теорії полімолекулярної адсорбції* Брунауера–Еммета–Теллера (*теорії БЕТ* – за початковими літерами прізвищ авторів).

Брунауер запропонував три критерії, яким повинна задовольняти теорія:

- теорія повинна добре описувати експериментальні адсорбційні дані;
- константи адсорбції повинні бути правдоподібними;
- теорія повинна правильно відображати температурну залежність адсорбції.

Автори теорії припустили, що:

- 1) на поверхні адсорбенту існує деяка визначена кількість адсорбційних центрів, які енергетично рівноцінні;
- 2) перший шар утворюється внаслідок дії ван-дер-ваальсових сил між адсорбатом і адсорбентом з виділенням теплоти адсорбції  $Q_1$ , а взаємодії між сусідніми адсорбованими молекулами не розглядаються;

3) кожна адсорбована молекула може стати адсорбційним центром для молекули другого шару, а та, в свою чергу – центром для утворення нового шару (рис. II.6). Виникнення всіх подальших шарів розглядається як конденсація найбільш “холодних” молекул пари, які мають кінетичну енергію меншу за  $Q_1$ . Тут також діють ван-дер-ваальсові сили, але між однаковими молекулами; заповнення подальших шарів можливе при не повністю заповненому попередньому шарі.

Утворення “послідовних комплексів” між адсорбційними центрами і адсорбтивом (В) при тиску  $p$  відображається як серія квазіхімічних реакцій з певними констан-

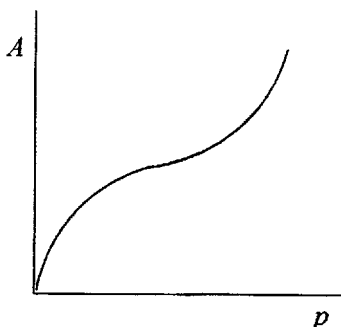


Рис. II.5. Ізотерма полімолекулярної адсорбції

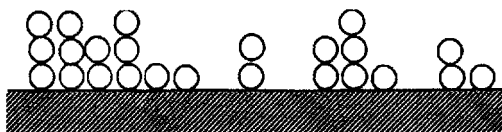
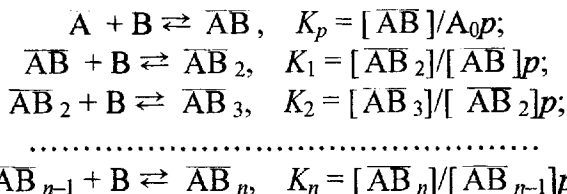


Рис. II.6. Полімолекулярна адсорбція

тами рівноваги:



тут  $A_0$  – концентрація вільних адсорбційних центрів,  $n$  – кількість адсорбційних шарів. Вважається, що всі константи, крім першої, однакові і дорівнюють константі рівноваги конденсації пари  $K_L$ :

$$K_1 = K_2 = \dots = K_L = a_{\text{рід}}/a_{\text{пар}} = 1/p^0,$$

де  $p^0$  – тиск насиченої пари над рідким адсорбатом, оскільки активність адсорбату в рідкій фазі дорівнює одиниці.

Введемо позначення:

$$K_p = \frac{K_p}{K_L} \cdot \frac{1}{p^0} = C \cdot \frac{1}{p^0}; \quad p/p^0 = x.$$

Тоді зміна стандартної енергії Гіббса при адсорбції

$$\Delta G^\circ = -RT \ln C = -RT \ln K_p + RT \ln K_L, \quad (\text{II.42})$$

де перший доданок в правій частині характеризує власне адсорбцію, а другий – конденсацію.

Для концентрації  $n$ -го комплексу можна записати:

$$[\overline{AB}_n] = K_p K_L^{n-1} A_0 p^n = C K_L^n A_0 p^n = C A_0 x^n. \quad (\text{II.43})$$

Загальне число активних центрів (на одиниці площі), або місткість моношару:

$$A_\infty = A_0 + A_0 C x + A_0 C x^2 + \dots = A_0 [1 + C x (1 + x + x^2 + \dots)] \quad (\text{II.44})$$

а оскільки  $x < 1$ , то:

$$A_\infty = A_0 \left( 1 + \frac{C x}{1 - x} \right). \quad (\text{II.45})$$

Запишемо вираз для адсорбції:

$$\begin{aligned}\Gamma &= A = [\overline{AB}] + 2[\overline{AB}_2] + 3[\overline{AB}_3] + \dots = \\ &= A_0 Cx + 2A_0 Cx^2 + 3A_0 Cx^3 + \dots = \\ &= A_0 Cx(1 + 2x + 3x^2 + \dots)\end{aligned}\quad (\text{II.46})$$

Вираз в останніх дужках – це сума членів геометричної прогресії; він є похідною попередньої прогресії. Тому:

$$A = A_0 \frac{Cx}{(1-x)^2} . \quad (\text{II.47})$$

Тоді:

$$A/A_\infty = V/V_m = \theta = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} , \quad (\text{II.48})$$

де  $V$  – об'єм газу, адсорбованого на одиницю маси адсорбенту, приведений до нормальних умов ( $p = 1,013 \cdot 10^5$  Па,  $T = 273,15$  К),  $V_m$  – значення при повному заповненні моношару. Величина  $\theta$  при полімолекулярній адсорбції може бути більшою за одиницю.

Останнє рівняння носить назву *рівняння БЕТ*. Фактично, це – узагальнена теорія Ленгмюра. При  $p \rightarrow 0$  рівняння перетворюється в рівняння Генрі; при  $p \ll p^0$  рівняння перетворюється в рівняння Ленгмюра. Якщо в області утворення мономолекулярного шару величина  $A$  істотно сповільнює своє зростання із збільшенням тиску пари  $p$ , то в області тиску, близького до тиску насиченої пари  $p^0$ , вона починає різко зростати, і адсорбція закінчується об'ємною конденсацією пари при  $p = p^0$ .

Рівняння БЕТ дозволяє пояснити різні типи ізотерм адсорбції, які спостерігаються практично (рис. II.7):

I – випадок, що описується рівнянням мономолекулярної теорії Ленгмюра;

II – найбільш загальний тип ізотерм (формування полішару);

III – полішар, в якому немає відмінностей між енергією утворення першого і всіх подальших шарів (зустрічається рідко, наприклад, при адсорбції  $\text{Br}_2$  на силікагелі);

IV, V – характерні для пористих адсорбентів (аналогічні II і III); відображають також додаткову адсорбцію за рахунок капілярної конденсації

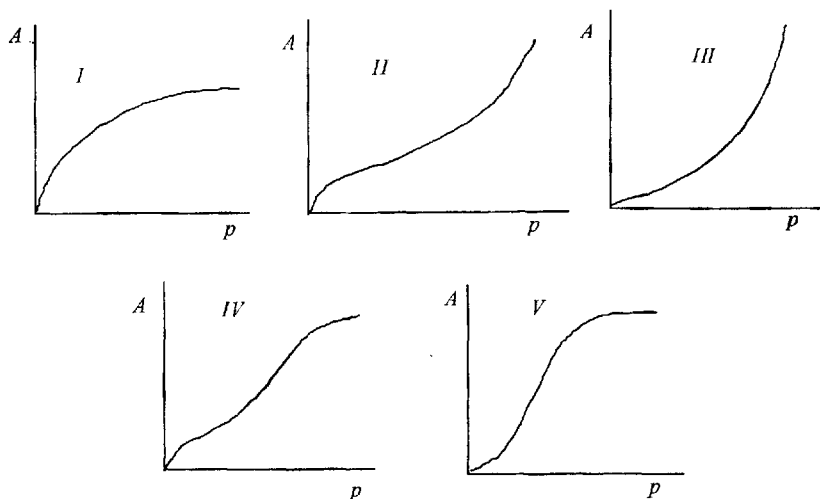


Рис. II.7. Ізотерми полімолекулярної адсорбції

Рівняння БЕТ тим краще описує експериментальні ізотерми, чим більший параметр  $C$ , тобто, чим більша різниця в енергіях при безпосередньому контакті з адсорбентом та при конденсації пари.

Рівняння (II.48) може бути перетворене до виду:

$$\theta = \frac{1}{1-x} - \frac{1}{1-x+Cx} \quad (\text{II.49})$$

Якщо, наприклад,  $C = 1$  ( $K_p = K_L$ ), то рівняння БЕТ приймає вид:

$$\theta = \frac{1}{1-x} - 1 \quad (\text{II.50})$$

Ця гіпербола відповідає випадку III на рис. II.7. При високих значеннях  $C$  ізотерми мають абсолютно інший характер (рис. II.8).

Рівняння БЕТ використовується для визначення питомої поверхні адсорбентів  $s_0$ . У простих випадках

$$s_0 = \frac{V_m}{22,4 \cdot 10^{-3}} N_A s_m, \quad (\text{II.51})$$

де  $s_m$  – площа, яку займає одна молекула ( $T = 273 \text{ K}$ ). Ця площа прийнята рівною  $16,2 \text{ \AA}^2$  для азоту і  $13,8 \text{ \AA}^2$  для аргону. Для збіль-

шення адсорбції таких газів досліди часто проводять при низьких температурах, тому метод БЕТ часто називають *методом низькотемпературної адсорбції*.

Область значень  $p/p^0$ , в якій виконується рівняння БЕТ, звичайно від 0,05 до 0,3:

тут починає позначатися неоднорідність поверхні	← $0,05 < p/p^0 < 0,3$ →	тут впливають взаємодії між адсорбованими молекулами
--	--------------------------	---

Обмеження теорії при низьких  $x$  викликані неврахуванням енергетичної неоднорідності поверхні, а при високих  $x$  – неврахуванням капілярної конденсації.

Рівняння БЕТ задовольняє трьом критеріям Брунауера. Зокрема, залежність в координатах  $x/A(1-x)$  від  $x$  лінійна.

Теорія БЕТ заснована на уявленнях про конденсацію і не придатна для опису адсорбції газів, які не можуть існувати при заданих умовах у рідкому стані.

У теорії приймається рівність загальної площі всіх шарів. У дійсності ж часто по мірі заповнення пор доступна площа стає все меншою і меншою.

Крім того, теорія БЕТ припускає сталість площі, що доводиться на одну молекулу, і не враховує змін агрегатного стану речовини в поверхневому шарі.

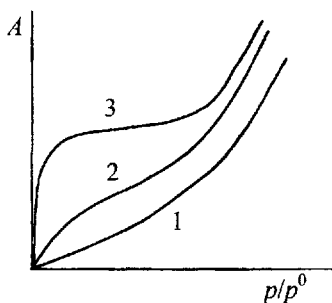


Рис. II.8. Різні ізотерми БЕТ:  
 $C = 1$  (1),  $10$  (2) і  $1000$  (3)

## II.9. Розвиток теорії БЕТ. Характеристична ізотерма

Подальший розвиток теорії БЕТ пов'язаний з більш детальним розглядом структури полімолекулярного адсорбційного шару. Сюди можна віднести:

- 1) облік відмінностей констант  $K_1$ ,  $K_2$  і інших;
- 2) облік кількості шарів;

3) припущення, що кожен шар поводить як незалежна плівка Ленгмюра, адсорбційна здатність якої визначається площею попереднього шару. Останнє припущення дозволило Хюттігу (1948) вивести рівняння ізотерми адсорбції:

$$\theta = \frac{Cx}{1 + Cx} \quad (\text{II.52})$$

Ми бачимо, що адсорбцію в широкому інтервалі тиску порівняно непогано описують різні рівняння. Можна припустити, що в області полімолекулярної адсорбції форма ізотерми визначається природою адсорбату і практично не залежить від природи твердого адсорбенту. І дійсно, при високому тиску ( $0,3 < p/p^0 < 0,95$ ) дуже добре виправдовується наступна закономірність: значення  $V/V_m$  залежать від  $p/p^0$  абсолютно однаково при використанні будь-яких адсорбентів. Наприклад, це має місце при адсорбції азоту (при 78 K) на таких різних за своєю природою адсорбентах як KCl,  $\text{TiO}_2$ , графит (графітована сажа), поліетилен, яєчний альбумін, бичачий альбумін.

Така крива, на яку укладаються значення  $\theta$ , отримані для різних адсорбентів при одних і тих же значеннях  $x$ , схематично зображена на рис. II.9, називається *характеристичною ізотермою адсорбції*.

При більш низьких значеннях  $x$  ізотерми починають розходитися – можливо, починає відігравати все більшу роль природа твердого тіла. У цьому випадку значення  $\theta$  можуть бути вищими за одиницю.

Взагалі, потрібно відзначити, що поняття “фізична адсорбція” відноситься до самих різних як за природою міжмолекулярних взаємодій, так і за своїм механізмом явищ. Для їх опису можуть використовуватися різні моделі. За

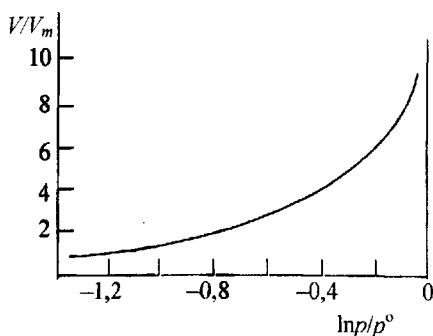


Рис. II.9. Характеристична ізотерма

М. М. Дубініним, всі реальні випадки адсорбції являють собою більш або менш складне накладення одна на одну двох крайніх типів адсорбції: (а) адсорбції на непористих, однорідних поверхнях і (б) адсорбції в мікропорах ( $d < 20 \text{ \AA}$ ).

Прикладом однорідної поверхні може служити сажа, прожарена при  $3000^\circ\text{C}$  – поверхня її частинок складається з базисних граней графіту (так звана графітована сажа). Адсорбція пари бензолу на такій поверхні підпорядковується рівнянню Ленгмюра.

Однак більшість адсорбентів є неоднорідними і в значній мірі пористими. Згідно М. М. Дубініну, для мікропористого адсорбенту поняття “поверхня” втрачає сенс, і адсорбція відбувається шляхом об'ємного заповнення мікропор. Відповідно і математичний апарат, що застосовується для опису такої адсорбції, вже зовсім інший.

Часто адсорбція проходить за змішаним механізмом. Наприклад, після утворення мономолекулярного шару за рахунок хемісорбції лаурату на сульфаті барію (рівняння II.1) другий шар лаурату на поверхні утворюється вже за рахунок фізичної адсорбції.

## II.10. Потенціальна теорія Полянї. Адсорбційний потенціал

У протилежність теорії Ленгмюра і близькій до неї теорії БЕТ, у підході Полянї (1915) не розглядаються уявлення про активні центри на поверхні адсорбенту. У теорії Полянї припускається, що адсорбент створює поблизу своєї поверхні деяке силове поле, на зразок поля, що створюється, наприклад, силами тяжіння Землі. Молекули адсорбтива як би “падають” на поверхню хімічно інертного адсорбенту.

У цьому значенні адсорбований полімолекулярний шар нагадує атмосферу Землі. Таким чином, тут розглядаються ван-дер-ваальсові сили нелокалізованої полімолекулярної адсорбції, які діють на порівняно великих відстанях – принаймні, більших, ніж розміри молекул, що адсорбуються. Як результат, молекули адсорбату займають деякий адсорбційний об'єм.

Припускається, що для окремих молекул адсорбату адсорбційні сили не залежать від наявності інших молекул, тобто дія поля не ек-

ранується. Вважається також, що між адсорбентом і адсорбатом діють в основному дисперсійні сили, що не залежать від температури.

У теорії Поляні вводиться поняття про *адсорбційний потенціал*  $\varepsilon$  – ізотермічну роботу стиснення пари при переході від рівноважного тиску  $p$  вдалині від поверхні в область поверхневого шару з тиском пари  $p^0$ :

$$\varepsilon = RT \ln(p^0/p). \quad (\text{II.53})$$

Таким чином, адсорбційний потенціал характеризує роботу проти дії адсорбційних сил.

$$\varepsilon = \int_{\text{газ. фаза}}^{\text{поверхн.}} V dp. \quad (\text{II.54})$$

Такий підхід дозволяє зобразити так звані профілі еквіпотенціальних поверхонь (рис. II.10). Кожна крива відповідає певному значенню потенціальної енергії, яка зменшується по мірі віддалення від поверхні. На деякій відстані від поверхні  $\varepsilon = 0$ .

Адсорбтив (адсорбат) розглядається як однокомпонентна система. Пари адсорбуються, перетворюючись в рідину. Тоді заповнена нею частина об'єму на одиницю маси адсорбенту дорівнює:

$$V = \frac{nM}{\rho} = \frac{A}{\rho}, \quad (\text{II.55})$$

де  $n$  – число молів адсорбату на одиницю маси адсорбенту,  $M$  – молярна маса адсорбтиву,  $\rho$  – густина речовини в рідкому стані,  $A$  – адсорбція.

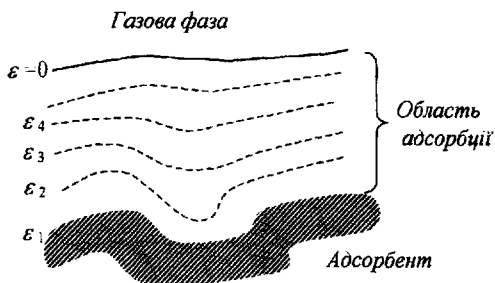


Рис. II.10. Профілі еквіпотенціальних поверхонь

Потенціальна теорія Поляні може розглядатися як окремий випадок гіббсового підходу до адсорбції; вона також не дає можливості безпосередньо вивести теоретичну ізотерму.

Звичайно з експериментальних даних про



залежність  $A$  від  $p/p^0$  отримують залежність адсорбційного потенціалу  $\varepsilon$  (рівн. II.53) від адсорбційного об'єму  $V$ . Таким чином, з експериментальної ізотерми можна побудувати потенціальну криву адсорбції. При цьому виходять з уявлення про рідкий стан адсорбату на поверхні адсорбенту.

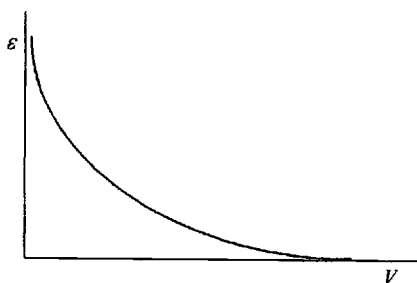


Рис. II.11. Характеристична крива

Оскільки припущення про рідкий стан адсорбату в значній мірі реалізується у разі пористих адсорбентів, то і теорія Полянї виявилася прийнятною саме для таких випадків.

Також вважається, що діють тільки дисперсійні сили – адитивні і незалежні від температури, – тому і потенціальні криві адсорбції не повинні залежати від  $T$ . При цьому зниження адсорбції при підвищенні температури пояснюється посиленням десорбції у зв'язку з посиленням теплового руху молекул адсорбату.

Виявилось, що крива  $\varepsilon - V$  дійсно не залежить від температури для адсорбентів певного типу; таким чином, постулат Полянї ( $d\varepsilon/dT = 0$ ) правдоподібний. Очевидно, що тоді і  $dV/dT = 0$ . Крива  $\varepsilon - V$  називається *характеристичною* (рис. II.11).

Таким чином, маючи експериментальну ізотерму хоча би при одній температурі, можна знайти ізотерми і при всіх інших температурах.

Отримані експериментально залежності  $\varepsilon$  від  $V$  підтверджують далекодію адсорбційних сил. Згідно з сучасним підходом, еквіпотенціальні поверхні можна замінити еквіпотенціальними лініями; при цьому отримують “карти” на зразок топологічних.

В той же час теорія Полянї має два істотні недоліки: 1) у теорії припускається, що дуже тонка адсорбційна плівка має такі ж фізичні властивості, як і об'ємна рідина, що не підтверджується експериментально; 2) температурна незалежність адсорбційного потенціалу від адсорбційного об'єму спостерігається тільки для високодисперсних адсорбентів.

М. М. Дубинін зі співробітниками виявив, що

$$V = V_p \exp(-B\varepsilon^2), \quad (\text{II.56})$$

де  $V_p$  – об'єм пор;  $B$  – константа, що характеризує енергію адсорбції.

Було також показано, що для одного і того ж адсорбенту та різних адсорбтивів при всіх об'ємах справедливе рівняння Дубиніна–Радушкевича:

$$\varepsilon/\varepsilon_0 = \beta, \quad (\text{II.57})$$

де  $\varepsilon_0$  – адсорбційний потенціал стандартного адсорбтиву,  $\beta$  – коефіцієнт афінності.

Таким чином, з характеристичної кривої для одного з адсорбтивів (вибраного за стандарт) і його значення  $\beta$  по відношенню до іншого можна обчислити характеристичну криву для другого адсорбтиву.

## II.11. Типи адсорбентів

У розглянутих вище теоріях поверхня адсорбентів вважається суцільною і гладкою. В дійсності реальні тверді поверхні мають дефекти різного типу, а також їх скопичення (дислокації). Більшість адсорбентів мають пори різної форми та розміру. Крім того, найбільший практичний інтерес становлять адсорбенти з високою питомою поверхнею, що досягається застосуванням їх у високодисперсному та пористому стані.

В залежності від питомої поверхні та структури запропонована класифікація адсорбентів, наведена в таблиці II.1.

Таблиця II.1

Типи адсорбентів

Тип частинок	$s_0, \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Дисперсність і структура	Приклади
Непористі	$10^4 - 10^5$	грубодисперсні (макропористі структури)	оксиди, солі ( $\text{TiO}_2$ , $\text{BaSO}_4$ )
	$10^6$	високодисперсні (мікропористі структури)	графітована сажа, біла сажа, аеросил
Пористі	$10^6 - 10^7$	корпускулярні	силікагель, алюмогель
		губчасті	активне вугілля, пористе скло
		кристалічні	цеоліти

Треба зауважити, що поняття “питома поверхня” стає дещо невизначеним у разі високодисперсних адсорбентів, коли кількість атомів адсорбенту на поверхні приблизно дорівнює їх кількості в об’ємі, як, наприклад, в активованому вугіллі.

Характеристики адсорбентів в значній мірі залежать від способу їх одержання. Розроблені численні спеціальні методи, які дають можливість отримувати адсорбенти з необхідними властивостями для їх використання в різних адсорбційних процесах.

Наприклад, аеросил одержують гідролізом  $\text{SiCl}_4$  або  $\text{SiF}_4$  у газовій фазі водяною парою. З виникаючого диму  $\text{SiO}_2$  утворюється порошок з розміром частинок біля 10 нм. Силікагель отримують при реакції силікатів калію або натрію з кислотою в розчині; утворюються драглі полікремніевої кислоти, які після видалення води перетворюються в пористі зерна  $\text{SiO}_2$ . Аналогічно отримують алюмогель  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Внаслідок вилугування зі скла спеціального складу іонів лужних і лужноземельних металів одержують пористе скло. Термічною обробкою при температурі  $3000^\circ\text{C}$  одержують так звану графітовану сажу з однорідною поверхнею. “Білі сажі” одержують при неповному згорянні кремнійорганічних сполук.

Широко використовуються як адсорбенти цеоліти – природні та штучні алюмосилікатні матеріали, що містять у кристалічній ґратці трубчаті порожнини певного діаметру (декілька молекулярних розмірів). Вони застосовуються, зокрема, для осушення органічних розчинників від води, яка поглинається в порожнинах цеоліту. Сама назва цеоліту (грецькою – “киплячий камінь”) пов’язана з тим, що при нагріванні вода бурхливо виділяється, створюючи враження кипіння.

В останній час широко розвитку набув метод синтезу мезопористих силікатних і алюмосилікатних адсорбентів, заснований на оригінальному прийомі, який особливо детально розроблений співробітниками фірми “Mobil Research and Development Corporation” (США). Цей метод спрощено можна представити у вигляді наступної схеми. У водний міцелярний розчин колоїдної ПАР вводиться неорганічний електроліт, який містить іони  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Силікат-аніон заміщує іони хлору чи бром у шарі Штерна міцел. Потім систему нагрівають. Вода випаровується, а силікатні частинки полімеризуються, поступово утворюючи тривимірний каркас. При пода-

льшому підвищенні температури органічні молекули випалюються (останнім часом випалювання замінюють вимиванням етанолом). Утворюється високопориста упорядкована структура, що нагадує бджолині щільники, з товщиною стінок меншою за 1 нм, яка зберігає “пам’ять” про міцели ПАР, які її породили. У залежності від типу ПАР і режиму синтезу розмір каналів може змінюватися від 3 до 10 нм; питома поверхня досягає при цьому  $10^6 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ . За цим показником такі мезопористі матеріали перевершують навіть цеоліти.

Останнім часом виявилось, що надзвичайно ефективними адсорбентами є фуллерени ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ).

Пори адсорбентів мають різноманітні форми, але спрощено всі ці форми можна звести до кількох основних типів (рис. II.12): конусоподібні (а), циліндричні закриті (б), циліндричні відкриті (в), пляшкоподібні (г).

За розмірами пори поділяють (М. М. Дубинін) на:

- а) макропори ( $d > 50 \text{ нм}$ );
- б) перехідні, або мезопори ( $2 \text{ нм} < d < 50 \text{ нм}$ );
- в) мікропори ( $d < 2 \text{ нм}$ ).

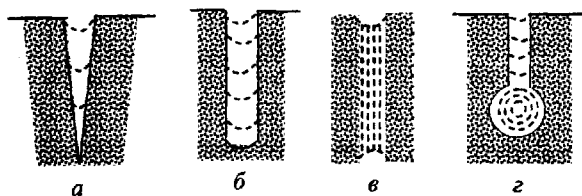


Рис. II.12. Розріз пор різної форми

Зрозуміло, що в реальних пористих тілах існує певний розподіл пор за розмірами. Розроблені спеціальні методи визначення такого розподілу,

наприклад, ртутна порометрія. Взагалі для вивчення поверхні існують різноманітні методи дослідження: профілометрія, застосування потоків електронів або іонів, електромагнітного випромінювання та інші.

## II.12. Капілярна конденсація

При оборотній адсорбції ізотерми адсорбції та десорбції співпадають. Але у багатьох випадках, особливо при адсорбції на пористих адсорбентах з мезопорами, ці ізотерми відрізняються – виникає петля гістерезису. Це можна пояснити процесом капілярної конденсації пари адсорбату в порах адсорбенту.

Внаслідок попередньої адсорбції всередині капілярів утворюється рідкий адсорбційний шар з певною кривизною. Якщо поверхня змочується рідким адсорбатом, то виникає угнутий меніск. На поверхні угнутого меніска, тобто при негативній кривизні, пара конденсується при тиску, нижчому за тиск насиченої пари над рівною поверхнею  $p_s$ . Відповідно до рівняння Кельвіна:

$$\ln(p/p_s) = -2\sigma V_M/(rTR). \quad (\text{II.58})$$

Радіус меніска  $r$  пов'язаний з радіусом пори  $r_n$  співвідношенням:

$$r = r_n / \cos \theta.$$

Очевидно, що радіус меніска можна прирівняти радіусу пори тільки при повному змочуванні ( $\cos \theta = 1$ ).

Чим менший радіус пір, тим сильніше капілярне утримання (навпаки, якщо поверхня не змочується, то має місце капілярне виштовхування). Таким чином, передусім заповнюються тонкі пори. Адсорбція на перехідно-пористих тілах відбувається головним чином за механізмом капілярної конденсації.

Значення адсорбції  $A$ , що експериментально вимірюється, завжди є сумарною величиною. Конденсація відбувається при тиску поблизу  $p_s$ , коли поверхнева енергія адсорбенту практично повністю скомпенсована мономолекулярним шаром. Можна вважати, що капілярний потенціал дорівнює адсорбційному потенціалу (рівн. II.53). Отже рівняння (II.58) можна привести до виду:

$$\varepsilon = 2\sigma V_M / r. \quad (\text{II.59})$$

Виникнення гістерезису залежить від природи адсорбенту та адсорбату. У конусоподібних порах (рис. II.12а) конденсація починається зі дна пір, де кривизна меніску найбільша (радіус найменший). При поступовому заповненні кривизна зменшується (радіус збільшується), отже, для подальшої конденсації потрібно збільшувати тиск. При десорбції процес проходить у зворотному напрямі, тому гістерезис не спостерігається (рис. II.13а).

У закритій з одного кінця циліндричній порі конденсація також починається на дні зі сферичною кривизною, яка не змінюється при заповненні пори. Тому заповнення пори та зворотний процес

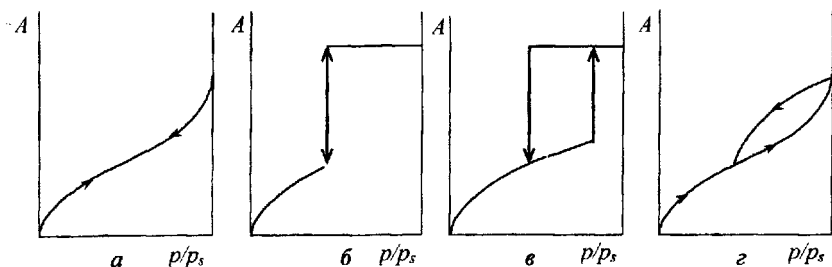


Рис. II.13. Ізотерми адсорбції і десорбції

десорбції відбуваються при постійному тиску (рис. II.13б).

У відкритій з двох боків циліндричній порі конденсація починається на стінках циліндра, кривизна яких удвічі менша за кривизну сферичного меніску з тим же радіусом (рівн. I.7, I.8); отже і конденсація починається при більших тисках. При конденсації діаметр пори зменшується (збільшується кривизна), і для подальшої конденсації потрібен менший тиск, що призводить до миттєвого заповнення пори. Зворотний процес десорбції при зниженні тиску проходить на сферичних поверхнях менісків, що утворилися на кінцях пори. Оскільки їхня кривизна більша за кривизну циліндричної поверхні, то десорбція починається при меншому тиску, що і зумовлює гістерезис (рис. II.13в).

Оскільки пори реальних адсорбентів відрізняються від наведених "ідеальних" і мають різні розміри, то в різних системах одержують різноманітні петлі гістерезису (рис. II.13г). Іноді спостерігаються відкриті петлі. Їх виникнення можна пояснити двома обставинами. По-перше, це може бути зумовлено існуванням в адсорбенті "пляшкоподібних" пір. Подібний ефект спостерігається, наприклад, при вимірюванні зворотного ходу кривих протискування ртуті у ртутній порометрії. У разі адсорбції більш прийнятним є друге припущення: при адсорбції відбуваються необоротні зміни пористої структури адсорбенту, внаслідок чого умови адсорбції та десорбції значно відрізняються.

Гістерезис адсорбції може бути зумовлений також кінетичними причинами, наприклад, гістерезисом змочування. Згідно з теорією Зігмонді, на сухих стінках капілярів є сліди адсорбованого повітря, яке перешкоджає повному змочуванню. Тому при адсорбції тиск

повинен бути дещо більшим за рівноважний. При десорбції повітря вже витіснене, тому кут змочування менший, а тиск пари також менший при тому ж самому ступені адсорбції.

### II.13. Теорія об'ємного заповнення мікропор

Окрім відносно великих пор в тілах існують мікропори молекулярних розмірів ( $< 0,6 - 0,7$  нм). У мікропорах молекули, в протилежність ленгмюрівському моношару, розташовані так, що контактують одна з одною (тобто вздовж пор), але все ж ще не утворюють полімолекулярний шар, оскільки є контакт зі стінками. Для таких систем характерне різке збільшення адсорбції в області малого тиску, а також можливий ситовий ефект – дуже великі молекули не адсорбуються.

За Дубиніним, мікропори уявляються як області простору в твердому тілі, сумірні за розмірами з молекулами, що адсорбуються. Виходячи з цього, можна стверджувати, що за будь-якої природи адсорбційних взаємодій, що зумовлюють фізичну адсорбцію, в усьому просторі мікропор проявляється адсорбційне поле, яке створене твердим тілом.

Обмеженість адсорбційного простору таких мікропор призводить до того, що молекули у процесі адсорбції не створюють адсорбційних шарів. Адсорбція в мікропорах характеризується об'ємним заповненням адсорбційного простору. Тому основним геометричним параметром мікропористого адсорбенту є об'єм макропор, а не їх "поверхня".

Використовуючи потенціальну теорію, М. М. Дубинін із співробітниками розробив теорію об'ємного заповнення мікропор (ТОЗМ).

Гранична величина адсорбції  $A_0$  при температурі  $T$  відповідає заповненню всього адсорбційного простору мікропор молекулами адсорбтива і залежить від температури:

$$A_0 = A_0^0 - \alpha(T - T_0), \quad (\text{II.60})$$

де  $A_0^0$  – значення  $A_0$  при  $T = T_0$ ,  $\alpha$  – температурний коефіцієнт граничної адсорбції:

$$\alpha = -\frac{1}{A_0} \cdot \frac{dA_0}{dT} = -\frac{d \ln A_0}{dT}. \quad (\text{II.61})$$

Основною термодинамічною функцією є максимальна диференціальна робота адсорбції  $W$ , яка дорівнює зміні енергії Гіббса при адсорбції:

$$W = \Delta G = RT \ln \frac{p^0}{p}, \quad (\text{II.62})$$

де  $p$  – рівноважний тиск пари при температурі  $T$ ,  $p^0$  – тиск насиченої пари над об'ємною рідкою фазою.

Використовуючи експоненціальну функцію розподілу заповнення мікропор за диференціальною роботою адсорбції, було одержано рівняння ізотерми адсорбції:

$$A = A_0 \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln(p^0/p)}{E} \right)^n \right], \quad (\text{II.63})$$

де  $E$ ,  $n$  – параметри, які практично не залежать від температури. Величину  $E$  називають характеристичною енергією адсорбції. Для більшості випадків  $n \approx 2$ .

У реальних адсорбентах існують мікропори різних розмірів, тому для них рівняння (II.63) ускладнюється.

Оскільки в адсорбційній техніці найбільше розповсюдження мають мікропористі адсорбенти (активоване вугілля, цеоліти, тонкопористі ксерогелі тощо), ТОЗМ використовується не тільки у фізико-хімічних дослідженнях, але і для інженерних розрахунків.

## II.14. Швидкість адсорбції газів

Адсорбція – процес динамічний. Для середнього часу  $\tau$  перебування молекули газу на поверхні адсорбенту Я. І. Френкель у 1924 р. вивів рівняння:

$$\tau = \tau_0 \exp [-Q_a/RT], \quad (\text{II.64})$$



де  $Q_a$  – теплота адсорбції,  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  с.

У таблиці II.2 наведені значення  $Q_a$  та відповідні їм величини  $\tau$  для різних типів адсорбції при кімнатній температурі.

Таблиця II.2

**Середній час перебування молекул газу на поверхні адсорбенту як функція теплоти адсорбції**

$-Q_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\tau$	тип адсорбції
10	$6 \cdot 10^{-12}$ с	фізична адсорбція
40	$1,5 \cdot 10^{-6}$ с	фізична адсорбція
72	$\approx 1$ с	хемісорбція
100	$\approx 1$ доба	хемісорбція
120	$\approx 10$ років	хемісорбція

У залежності від природи системи адсорбційна рівновага досягається в деяких системах швидко, в інших – досить повільно. Для швидкості процесу адсорбції  $v$  справедливий вираз:

$$v = dA/dt = k (A_{\text{рівн}} - A_t), \quad (\text{II.65})$$

де  $A_{\text{рівн}}$  – рівноважне значення адсорбції при даній концентрації адсорбтива і температурі  $T$ ;  $A_t$  – значення адсорбції для часу  $t$ ;  $k$  – константа швидкості. Значення  $k$  залежать від температури, природи адсорбтива та адсорбенту, наявності пор в адсорбенті, їх розмірів і форми.

При фізичній адсорбції найбільш істотним чинником є швидкість дифузії. Чим вища  $T$ , тим вища швидкість дифузії, і тим швидше досягається рівновага (хоч саме значення  $A_{\text{рівн}}$  із зростанням  $T$  знижується):

Лише в тому випадку, коли значення тиску  $p$  досить велике, можна чекати, що  $A_{\text{рівн}}(T_1) = A_{\text{рівн}}(T_2) = A_{\infty}$ .

У разі хемісорбції, яка аналогічна хімічним реакціям, швидкість наближається до швидкості хімічної реак-

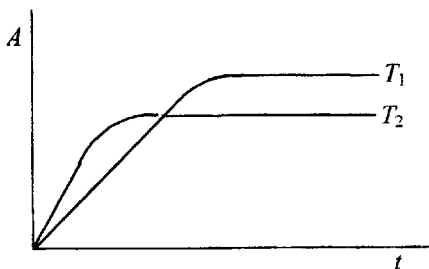


Рис. II.14. Залежність адсорбції від часу при різних температурах ( $T_1 < T_2$ )

ції і описується рівнянням Арреніуса:

$$v = v_0 \exp(-E_{\text{акт}}/RT), \quad (\text{II.66})$$

де  $E_{\text{акт}}$  – енергія активації хемісорбції.

З підвищенням температури швидкість хемісорбції підвищується. У свою чергу, завдяки явищу адсорбції можливе прискорення хімічних реакцій (гетерогенний каталіз). Адсорбент, згущуючи і орієнтуючи біля своєї поверхні молекули одного або декількох учасників реакції, сприяє тим самим перебігу реакції, сам в неї не вступаючи. Так у 1929 р. Ленгмюр відкрив каталітичне окислення оксиду вуглецю на поверхні платини.

Наведемо тут також “кінетичне” виведення рівняння ізотерми Ленгмюра.

Знайдемо вирази для швидкостей адсорбції  $v_1$  і десорбції  $v_2$  газу. Розглянемо площу  $s$ , на якій знаходяться  $n$  молекул адсорбату, кожна з яких займає площу  $s_M$ . Тоді для швидкостей справедливо:

$$v_1 = k_1 p(s - s_M n). \quad (\text{II.67})$$

(швидкість адсорбції пропорційна вільній площі на поверхні і початковому тиску адсорбтива в об’ємній фазі  $p$ , який зрештою прирівняємо рівноважній концентрації);

$$v_2 = k_2 s_M n \quad (\text{II.68})$$

(швидкість десорбції пропорційна зайнятій площі).

У рівновазі  $v_1 = v_2$ :

$$k_1/k_2 = K = \frac{s_M n}{p(s - s_M n)}, \quad (\text{II.69})$$

$$n = \frac{Kps}{s_M(1 + Kp)}. \quad (\text{II.70})$$

Очевидно,  $\Gamma \approx A = n/(N_A s)$ , де  $N_A$  – число Авогадро. При цьому  $N_A s_M$  – площа, яку займає один моль адсорбату на поверхні адсорбенту, а величина, зворотна цьому добутку, є  $\Gamma_\infty$ . Тоді:

$$\Gamma = \frac{Kp}{N_A s_M(1 + Kp)} = \Gamma_\infty \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (\text{II.71})$$

Таким чином, отримуємо рівняння Ленгмюра, виведене раніше з розгляду рівноваги для квазіхімічної “реакції адсорбції”.

## II.15. Молекулярна адсорбція з розчинів

Розглянемо тепер молекулярну адсорбцію з розчинів на твердій поверхні. Для колоїдної хімії адсорбція з розчинів виключно важлива, оскільки вона лежить в основі утворення, стійкості і руйнування ліозолів.

Молекулярна адсорбція з розчинів має багато спільного з адсорбцією на межі поділу тверде тіло – газ, але вона має і свої особливості. Так, наприклад, час встановлення рівноваги звичайно значно більший, оскільки залежить від дифузії.

Ми вже розглянули межу тверде тіло – рідина при вивченні процесів змочування. Присутність розчинника створює можливість конкуренції – адсорбуватися може не тільки розчинена речовина, але й розчинник. При цьому властивості рідини можуть значно змінюватися поблизу поверхні твердого тіла. Особливо сильно змінюється структура у разі полярних рідин. Адсорбція є ущільненням; і хоча рідина – це конденсована фаза, все ж її густина в адсорбованому стані зростає, як правило, на декілька десятків відсотків. Товщина поверхневого шару становить всього 3 – 5 молекулярних діаметрів.

Кількість адсорбованої речовини на одиницю маси адсорбенту виражається формулою:

$$A = \frac{n^s}{m} = \frac{c_0 - c_{\text{рівн}}}{m} V. \quad (\text{II.72})$$

Тут  $c_0$  – початкова, а  $c_{\text{рівн}}$  – рівноважна молярні концентрації,  $V$  – об’єм розчину.  $A$  виражають звичайно в моль/кг або в ммоль·г<sup>-1</sup>. Якщо ж відома питома поверхня адсорбенту (в м<sup>2</sup>·кг<sup>-1</sup>), то можна обчислити адсорбцію  $A$  в моль·м<sup>-2</sup>. При сильній адсорбції відмінністю між абсолютною і гіббсовою (надлишковою) адсорбцією можна знехтувати.

Взагалі кажучи, за деякими даними адсорбція на межі поділу тверде тіло – рідина нагадує адсорбцію на межі поділу газ – рідина.

Отримаємо тепер вираз для гіббсової адсорбції з розчинів. По-значимо, як звичайно, індексами 1 і 2 розчинник і адсорбтив. Тоді фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса запишеться таким чином:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2. \quad (\text{II.73})$$

Вважаємо, що всі місця на поверхні адсорбенту спочатку зайняті розчинником, а адсорбція молекули адсорбтива зводиться до заміни нею молекули розчинника (тобто  $\Gamma_1 = -\Gamma_2$ ). Запишемо рівняння Гіббса – Дюгема для бінарного розчину:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0,$$

де  $x_1$  і  $x_2$  – мольні частки.

Виражаючи звідси  $d\mu_1$  і враховуючи, що  $x_1 + x_2 = 1$ , перетворюємо рівняння (II.73) до виду:

$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) \frac{d\sigma}{d\mu_2}, \quad (\text{II.74})$$

або

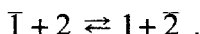
$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) \frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2}. \quad (\text{II.75})$$

Таким чином, ми отримали більш загальний варіант раніше виведеного рівняння Гіббса (при  $x_2 \ll 1$  воно перетворюється в рівняння (I.93)). Однак у цьому випадку рівняння використати важче, ніж при описі адсорбції на межі поділу рідина – газ, оскільки важко визначити величину  $\sigma_{\text{та/рід}}$  та її зміни в ході адсорбції. Більш прийнятним є метод опису адсорбції з використанням констант адсорбційної рівноваги.

Для молекулярної адсорбції з розчинів існує безліч видів ізотерм. Нижче розглянемо деякі з них.

## II.16. Рівняння ізотерми молекулярної адсорбції з розчинів

Нехай обидва компоненти бінарної суміші можуть адсорбуватися на поверхні твердого тіла. Встановлюється адсорбційна рівновага:



Верхня риска означає належність до поверхневого шару (адсорбтив перетворюється в адсорбат).

Вираз закону дії мас для цієї рівноваги запишеться так:

$$K_a = \frac{\bar{a}_2 a_1}{\bar{a}_1 a_2} = \frac{\bar{x}_2 x_1}{\bar{x}_1 x_2} \cdot \frac{\bar{\gamma}_2 \gamma_1}{\bar{\gamma}_1 \gamma_2} = K \frac{\bar{\gamma}_2 \gamma_1}{\bar{\gamma}_1 \gamma_2} . \quad (\text{II.76})$$

Концентраційна константа обміну  $K$  у цьому випадку є відношенням коефіцієнтів розподілу  $F_i$  компонентів 1 і 2 між розчином та адсорбційним шаром:

$$K = \frac{F_2}{F_1} , \quad (\text{II.77})$$

де  $F_i = \bar{x}_i / x_i$ .

Оскільки  $x_1 + x_2 = 1$ , то:

$$K = \frac{\bar{x}_2 (1 - x_2)}{x_2 (1 - \bar{x}_2)} . \quad (\text{II.78})$$

Звідси рівняння ізотерми з константою обміну:

$$\bar{x}_2 = \frac{K x_2}{1 + (K - 1) x_2} . \quad (\text{II.79})$$

У залежності від значення константи  $K$  (більш доступної вимірюванню, ніж  $K_{обм}$ ) виникають різні типи ізотерм. Якщо  $x_2 \rightarrow 0$ , то рівняння (II.79) перетворюється в рівняння ізотерми Генрі:

$$\bar{x}_2 = K x_2 . \quad (\text{II.80})$$

Якщо  $K \gg 1$ , то маємо рівняння ізотерми Ленгмюра:

$$\bar{x}_2 = \frac{K x_2}{1 + K x_2} . \quad (\text{II.81})$$

Якщо ж  $K \ll 1$ , то

$$\bar{x}_2 = \frac{Kx_2}{1-x_2} \quad (\text{II.82})$$

Різні типи залежності  $\bar{x}_2$  від  $x$  представлені на рис II.15.

### II.17. Закономірності молекулярної адсорбції з розчинів

Із наведених рівнянь випливає, що при будь-якому значенні  $K$  ізотерма адсорбції спочатку лінійна (при  $x_2 \rightarrow 0$ ) і проходить вище ( $K > 1$ ) або нижче ( $K < 1$ ) діагоналі за рівнянням (II.80) (прямі  $l$  та  $l'$  на рис. II.15).

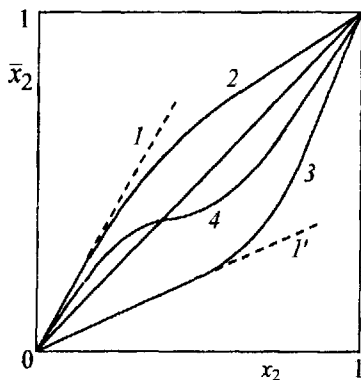


Рис. II.15. Ізотерми молекулярної адсорбції з розчинів

При подальшому збільшенні концентрації компонента 2 у розчині ізотерма набуває виду опуклої кривої при  $K > 1$  (крива 2 на рис. II.15). Із рівняння (II.79) видно, що знаменник при цьому збільшується, отже зростання адсорбції дещо уповільнюється у порівнянні з початковим зростанням. Якщо ж  $K < 1$ , то знаменник рівняння (II.79) зменшується, а величина адсорбції зростає швидше – ізотерма набуває виду угнутої кривої (крива 3).

У цьому випадку концентрація речовини 2 в адсорбційному шарі менша за її об'ємну концентрацію, тобто спостерігається явище негативної адсорбції.

Більш точно константу адсорбційної рівноваги треба виражати через активності компонентів  $a_i = x_i \gamma_i$ . Тоді рівняння (II.76) буде мати вид:

$$K_a = K K_\gamma, \quad (\text{II.83})$$

де  $K_\gamma$  – коефіцієнт, який враховує зміни коефіцієнтів активності зі зміною концентрації.

Якщо константа  $K$  мало відрізняється від одиниці, то на форму

ізотерми може впливати зміна коефіцієнта  $K_y$  у рівнянні (II.83). Може так статися, що внаслідок цього величина  $(K_a - 1)$  у рівнянні (II.79) змінить знак при зміні концентрації  $x_2$ . Тоді ізотерма адсорбції проходить спочатку вище (або нижче), а потім – нижче (вище) діагоналі. При деякому складі розчину ізотерма перетинає діагональ (крива 4 на рис. II.15). У цій точці  $x_2 = x_2$ , тобто склади адсорбційного шару та розчину співпадають – спостерігається явище так званої *адсорбційної азеотронії*.

Значення  $\bar{x}_i$  визначити важко. Однак, якщо один із компонентів адсорбується значно краще за інший, то можна прийняти, що  $A_i \approx \Gamma_i$ .

Якщо в розчині знаходяться дві розчинені речовини, то загалом величини їх адсорбції із розчину на будь-якому адсорбенті розрізняються, тобто адсорбція є селективною. Мірою селективності є *коефіцієнт розділення* – відношення коефіцієнтів розподілу компонентів, які розділяються. Якщо коефіцієнт розподілу компонента  $F$  виражати через поверхневу  $A$  та об'ємну  $c$ , концентрації, то

$$F = A/c, \quad (\text{II.84})$$

а коефіцієнт розділення компонентів 1 та 2 буде дорівнювати

$$\beta_{1/2} = F_1/F_2 = A_1 c_2 / (A_2 c_1). \quad (\text{II.85})$$

Коефіцієнт розділення показує, у скільки разів розрізняються коефіцієнти розподілу компонентів 1 та 2, або в скільки разів розрізняється відношення величин їх адсорбції від відношення їх рівноважних концентрацій у розчині.

Коефіцієнти розподілу та розділення компонентів не залежать від кількості адсорбенту (чи величини його поверхні) та розчину, отже вони не можуть характеризувати розподіл маси речовин між двома фазами. Цей розподіл характеризується *ступенем витягання* та *ступенем розділення*. Ступінь витягання (в частках або відсотках) – це відношення кількості речовини в одній із рівноважних фаз до її загальної кількості. Наприклад, ступінь витягання речовини із розчину об'ємом  $V$  в поверхневий шар з площею  $s$  дорівнює

$$\varphi = \frac{As}{As + cV}. \quad (\text{II.86})$$

Ступінь розділення речовин визначається як відношення їх ступенів витягання в ту чи іншу фазу. Наприклад, в адсорбційному шарі ступінь розділення дорівнює

$$\varphi_1 / \varphi_2 = \frac{F_1}{F_2} \cdot \frac{1 + F_2 s / V}{1 + F_1 s / V}. \quad (\text{II.87})$$

Звідси можна зробити висновок, що коли коефіцієнти розподілу  $F_1$  і  $F_2$  зменшуються та наближаються до нуля, то ступінь розділення прямує до максимальної величини, яка дорівнює коефіцієнту розділення.

На селективність адсорбції в першу чергу впливає спорідненість компонентів розчину до розчинника і до адсорбенту. У ряді випадків для твердих адсорбентів виконується правило Дюкло – Траубе (див. розд. III.2): значення  $K$  збільшується в 3 – 3,5 рази для адсорбції членів гомологічного ряду при збільшенні вуглеводневого радикала на одну метиленову групу.

Іншою важливою закономірністю є встановлене Ребіндером *правило зрівнювання полярності фаз*:

“Процес адсорбції йде у бік вирівнювання полярності фаз, і тим сильніше, чим більша первинна різниця полярності”

Якщо полярність у першому наближенні характеризувати значенням діелектричної проникності  $\varepsilon$ , то можна вважати, що адсорбція речовини С адсорбентом А з фази В буде йти, якщо

$$\varepsilon_A > \varepsilon_C > \varepsilon_B \quad \text{або} \quad \varepsilon_A < \varepsilon_C < \varepsilon_B$$

Наприклад, силікагель або глини адсорбують ПАР із неполярних середовищ, а вугілля адсорбує ПАР із полярних середовищ у відповідності з рядом полярності:

$$\text{вугілля} < \text{неполярна рідина} < \text{діфільна органічна речовина} < \\ < \text{вода} < \text{силікагель}$$

Якщо для екстракції органічної кислоти з водного розчину потрібно застосовувати вугілля, то для її екстракції з толуолу потрібно застосовувати силікагель (рис. II.16).

На селективність адсорбції істотно впливає зміна температури. Спорідненість адсорбату до адсорбенту зменшується з підвищенням температури в більшій мірі для компонента з більш від’ємною теплотою змочування. Це призводить до вирівнювання констант ад-



сорбції компонентів та наближенню константи обміну до одиниці.

При адсорбції з розчинів важливу роль можуть відігравати геометричні фактори,

зокрема, пористість адсорбенту. Наприклад, із суміші гексан – бензол на цеолітах з вузькими порами адсорбується переважно гексан, а на широкопористих – бензол.

Загалом можна сказати, що адсорбція з розчинів являє собою складний процес, який залежить як від взаємодій між молекулами компонентів у розчині, так і з молекулами адсорбенту.

При адсорбції з неводних розчинів адсорбція зменшується при збільшенні вуглеводневого радикала, а зменшення поверхневої активності на одну групу  $-\text{CH}_2-$  відрізняється від величин 3 – 3,5 (на відміну від правила Дюкло – Траубе для водних розчинів).

Вище були розглянуті лише найбільш прості види ізотерм адсорбції з розчинів. Однак і тут, подібно адсорбції газів на твердій поверхні, можлива полімолекулярна адсорбція, причому використовується рівняння типу БЕТ. Відмічені навіть випадки капілярної конденсації, наприклад, при адсорбції води на силікагелі з розчину в *n*-гептиловому спирті. Можливий також підхід подібний до теорії Поляні, якщо адсорбцію з розчинів розглядати як осадження під дією адсорбційних сил. У цьому випадку для адсорбційного потенціалу справедливий вираз:

$$\varepsilon = RT \ln(c^0/c), \quad (\text{II.88})$$

де  $c^0$  - розчинність адсорбтива.

У ряді випадків добре виконується і емпіричне рівняння Фройндліха. Можлива також хемісорбція з розчинів.

У разі пористих адсорбентів велику роль можуть грати і розміри пор. Можлива вибіркова адсорбція при адсорбції з розчинів по-

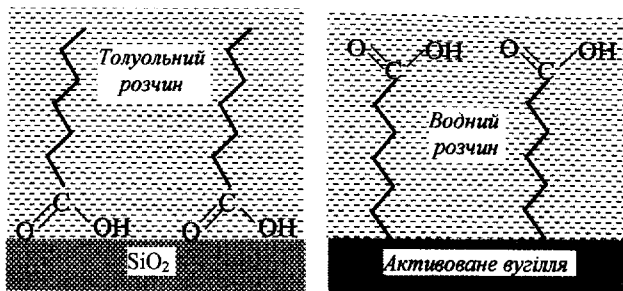


Рис. II.16. Орієнтація молекул ПАР на межі твердого тіла з рідиною

ристими адсорбенту ми. Наприклад, при використанні цеолітів (тобто при наявності мікропор) можлива адсорбція води з органічних рідин ("осушення" органічних розчинників). При описі адсорбції в таких випадках можна використовувати теорію об'ємного заповнення мікропор.

При подовженні вуглеводневих радикалів при досягненні деякого критичного розміру ці радикали вже не можуть розміщуватися в порах адсорбенту – починають виявлятися стеричні перешкоди. В таких випадках також може спостерігатися обернення правила Дюкло–Траубе.

Таким чином, адсорбція є складним процесом, що може проходити за різними механізмами. Для отримання достовірних даних про адсорбцію звичайно проводять комплексні дослідження, які можуть включати наступні елементи:

- отримання надійних характеристик адсорбенту, що використовується (при виконанні адсорбційних експериментів з недостатньо охарактеризованими поверхнями часто спостерігається розходження результатів, отриманих в різних лабораторіях для здавалося б однакових об'єктів);
- надійне встановлення часу, необхідного для досягнення адсорбційної рівноваги;
- перевірка відтворювання результатів;
- дослідження оборотності адсорбції (оскільки можливий гістerezис: неспівпадання кривих адсорбції і десорбції);
- аналіз форми ізотерм;
- дослідження температурної залежності адсорбції;
- дослідження адсорбційного шару при допомозі ІЧ спектроскопії і інших спектральних методів;
- дослідження ролі хімічної природи адсорбтива, для чого у разі органічних адсорбтивів бажано вивчати адсорбцію в гомологічних рядах.

## **II.18. Експериментальні методи визначення адсорбції та техніка використання адсорбційних процесів**

При вивченні адсорбційної рівноваги в будь-якій системі треба визначати як величину адсорбції, так і рівноважний тиск або кон-

центрацію адсорбтиву в об'ємній фазі.

На величину адсорбції газів на твердих адсорбентах суттєво впливає наявність на поверхні адсорбентів раніше адсорбованих газів та пари (наприклад, газів та пари води з повітря). Тому, перш за все, їх видаляють за допомогою вакуумних насосів.

Всі методи визначення адсорбції можна поділити на три групи: об'ємні, вагові та динамічні.

В об'ємних методах (рис. П.17) у колбу 1 з адсорбентом послідовно вводять визначені порції газу. Після встановлення рівноваги манометром 2 вимірюють тиск газу та розраховують кількість адсорбованого газу.

У вагових методах ампули с з адсорбентом підвішують до терезів а та спостерігають за зміною ваги b безпосередньо під час експерименту. Використовують коромислові та пружинні ваги (рис. П.18).

Із динамічних методів найбільш поширеним є метод газової хроматографії (див. розд. П.19).

При вивченні адсорбції із розчинів на твердих поверхнях частіше визначають концентрацію адсорбтиву в розчині до адсорбції та після встановлення рівноваги.

На явищі адсорбції засновано багато технологічних процесів – розділення компонентів газових

та рідких сумішей; очистка повітря та води від шкідливих домішок; очистка цукрових сиропів, соків та інших рідин в харчовій промисловості; рекуперація пар летючих речовин (ацетон, бензол та інші) із повітря промислових підприємств, яка заснована на

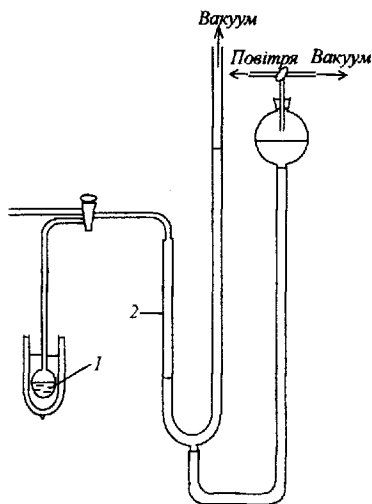


Рис. П.17. Схема приладу для визначення адсорбції

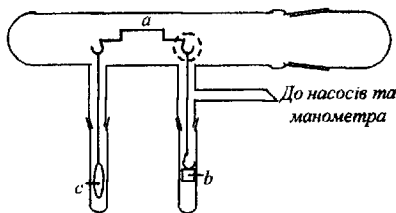


Рис. П.18. Схема терезів Мак-Бена – Адамсона

явищі капілярної конденсації; осушення газів, наприклад, для запобігання утворення “льодових пробок” у трубопроводах. Важливу роль відіграє адсорбція в процесах гетерогенного каталізу.

У природі перетворення діоксиду вуглецю рослинами при фотосинтезі пов’язане з попередньою адсорбцією  $\text{CO}_2$  листям. Попередня адсорбція кисню поверхнею легень відбувається при диханні.

У технологічних процесах розповсюджені установки періодичної дії з нерухомим шаром адсорбенту. Колона (адсорбер) заповнена адсорбентом, через який пропускається потік газу чи рідини.

В пристроях з рухомим шаром адсорбенту він повільно опускається під дією сили тяжіння вниз, звідки подається потік повітря, який підіймає адсорбент вгору колони. Робоча газова суміш подається в середню частину колони і рухається вгору протитоком до адсорбенту.

Іншим засобом істотного підвищення ефективності масообміну між адсорбентом і газом є застосування так званого “киплячого” шару адсорбенту, який виникає при подачі робочого газового потоку в адсорбер знизу. У цьому випадку, поряд з іншими вимогами до адсорбенту (велика питома поверхня, хімічна та термічна стійкість, можливість регенерації, доступність тощо) потребується висока механічна стійкість.

## II.19. Хроматографія

*Хроматографія* – це метод розділення речовин у сумішах, заснований на різній адсорбційній здатності речовин, яка залежить від природи адсорбтиву й адсорбенту. Відкриття хроматографічного методу належить російському ботаніку М. С. Цвету, який у 1903 р. провів розділення хлорофілу в адсорбційній колонці, використавши як адсорбент оксид алюмінію.

Різні речовини адсорбуються по-різному на одному і тому ж адсорбенті. В умовах адсорбційної рівноваги час перебування молекул різних адсорбтивів в адсорбційному шарі неоднаковий – речовини, які адсорбуються краще, довше перебувають на поверхні адсорбенту. При повільному переміщенні газової суміші чи розчину удовж нерухомої поверхні адсорбенту безперервно відбуваються процеси адсорбції – десорбції. У результаті речовини, що адсор-

буються сильніше, “відстають” від речовин із меншою адсорбційною здатністю, тобто йде процес розділення компонентів суміші. Таким чином, можна сказати, що хроматографія – це метод розділення компонентів рухомої фази (газової суміші, розчину) при її переміщенні відносно іншої, нерухомої фази – адсорбенту.

Хроматографія являє собою досить універсальний метод, який можна використовувати для розділення будь-яких речовин, навіть досить близьких за своїми властивостями, аналізувати макро- та мікрокількості речовин. Підбором відповідних адсорбентів та умов проведення можна регулювати хроматографічний процес, його легко автоматизувати. У промисловості хроматографію застосовують для отримання високочистих речовин, виділення рідкоземельних елементів, актиноїдів тощо. Хроматографію широко використовують як метод фізико-хімічного аналізу – при вивченні термодинаміки сорбції, визначення молекулярних мас, коефіцієнтів дифузії, питомої поверхні адсорбентів та інших властивостей. Хроматографія є одним з найбільш поширених методів аналізу різних сумішей.

У залежності від агрегатного стану рухомої фази розрізняють газову та рідинну хроматографії. У *газовій хроматографії* рухомою фазою є газова суміш; цей метод використовують для розділення летючих термічно стійких речовин з молекулярною масою приблизно до 300. *Рідинна хроматографія*, в якій рухомою фазою є розчин, застосовується для розділення нелетючих органічних речовин з молекулярною масою від 300 до 1000 – 2000, неорганічних іонів, термічно нестійких речовин.

Нерухомою фазою може бути як твердий адсорбент, так і рідина, нанесена на інертний твердий пористий носій. У залежності від цього хроматографію поділяють на газоадсорбційну та газорідинну.

У залежності від механізму сорбції рідинну хроматографію поділяють на *молекулярно-адсорбційну* (відбувається молекулярна адсорбція), *іонообмінну* (іонообмінна адсорбція), *розділювальну* (заснована на різній розчинності розділюваних компонентів у рідинах рухомої та нерухомої фаз), *осадочну* (осаджувач у нерухомій фазі утворює з розділюваними компонентами сполуки різної розчинності в рухомій фазі), *гель-хроматографію* (заснована на різній проникненості молекул розділюваних речовин у нерухому фазу гелю).

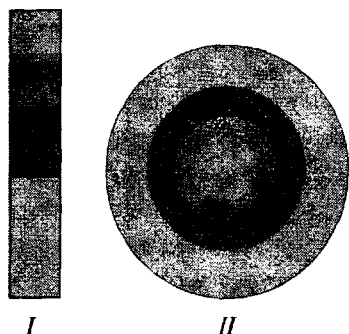


Рис. II.19. Хроматограми:  
I – колоночна; II – площинна

За способами оформлення хроматографію поділяють на *колоночну* та *площинну*. У колоночній хроматографії, яка є найбільш поширеною, суміш проходить через колонку, заповнену адсорбентом. Площинну хроматографію, в свою чергу, поділяють на паперову та тонкошарову (яка вперше запропонована харківськими вченими М. А. Ізмайловим та М. С. Шрайбер у 1938 р.). У паперовій хроматографії як адсорбент використовується спеціальний однорідний папір, на який наноситься розчин. У площинній хроматографії тонкий шар адсорбенту наноситься на пластинку з інертного матеріалу. Під дією капілярних сил та дифузії компоненти розчину рухаються з різною швидкістю в об'ємі адсорбенту (колоночна хроматографія) або на поверхні (площинна хроматографія), внаслідок цього відбувається розділення компонентів суміші (рис. II.19).

Хроматографічне розділення можна здійснювати різними способами. Перший спосіб полягає у тому, що газову суміш чи рідину постійного складу пропускають через адсорбційну колонку. У цьому випадку на виході з колонки з'являється спочатку компонент, який адсорбується (чи розчиняється) найслабкіше (наприклад, повітря при аналогічній роботі протигазу). Далі виходить суміш цього компоненту з другим компонентом, який адсорбується краще за перший, потім – суміш цих двох компонентів з іншим і так далі до виходу суміші початкового складу. Цей метод хроматографічного розділення називають *фронтальним аналізом*. Його недоліком є те, що таким методом можна одержати лише один чистий компонент.

Другий спосіб розділення полягає в тому, що через колонку пропускають безперервно потік газу (чи рідини), який практично не адсорбується. В цей газ-носіє біля входу в колонку вводять невелику порцію суміші, яка аналізується. На виході в потоці газу-носія спочатку з'являється компонент суміші, який адсорбується найслабкіше. Далі виходить газ-носіє, потім – другий компонент, знову чи-

стий газ-носіій, за ним – третій компонент і так далі. Таким чином, отримують зони виходу компонентів, відділені газом-носієм. Цей метод називають *проявним (промивним)*, або *елюентним*.

Третій, *витиснювальний* спосіб відрізняється від елюентного тим, що замість інертного газу-носія для промивання колонки після введення проби використовують потік речовини, яка сорбується сильніше, ніж компоненти суміші. Тому, очевидно, ця речовина буде витискати із колонки компоненти введеної проби.

Результати хроматографічного розділення одержують у вигляді *хроматограм* – послідовного розподілу зон компонентів суміші вздовж нерухомої фази та на її виході.

Принципова  
схема газового  
хроматографа на-  
ведена на рис.  
II.20. Газ-носіій із  
балону через сис-  
тему фільтрів та  
осушувачів пода-



Рис. II.20. Принципова схема газового хроматографа

ється на хроматографічну колонку 2. Перед входом за допомогою дозатора 1 в газ вводять пробу для аналізу. Після виходу із колонки газ проходить в детектор 3, де фіксується поява компонентів суміші. Посилений сигнал детектора подається на самозаписувач 4. Як детектори застосовують катарометри (реєструють зміну теплопровідності газу), іонізаційні детектори, детектори густини, полум'яні детектори та інші.

Детектування може бути інтегральним або диференційним. При інтегральному детектуванні реєструється загальна кількість компонентів, наприклад, їх загальний об'єм. Хроматограма являє собою ряд ступенів (рис. II.21). Інтегральний метод використовується рідко

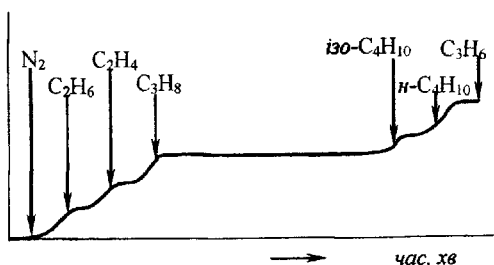


Рис. II.21. Інтегральна хроматограма розділення вуглеводнів на цеоліті

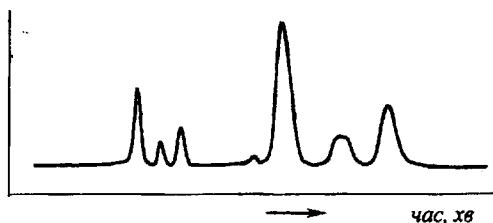


Рис. П.22. Диференціальна хроматограма розділення суміші

внаслідок його інерційності та малої чутливості.

Більш чутливим є диференціальний метод, в якому порівнюється деяка фізична властивість газу, що виходить із колонки, з такою ж властивістю чистого газу-носія.

Хроматограма при цьому

має вигляд ряду смуг та піків (рис. П.22). Час виходу піку при певному режимі роботи колонки є однозначною характеристикою компонента, який виходить. Площа смуги або висота піка пропорційні кількості компонента, що дозволяє проводити також кількісний хроматографічний аналіз.

## П.20. Основне рівняння рівноважної газової хроматографії

У хроматографічній колонці газ проходить із скінченною швидкістю, отже, не встановлюється точно термодинамічна рівновага. Треба мати на увазі процеси дифузії вздовж потоку газу, навкруги зерен адсорбенту та всередину пор, кінетику масообміну, тобто адсорбції і десорбції та інші. Врахувати усі ці процеси дуже важко, але можна створити певні умови, при яких хроматографічні процеси наближаються до рівноважних. У такому найпростішому випадку можна вважати, що на кожній ділянці хроматографічної колонки встановлюється рівновага. На основі такого припущення

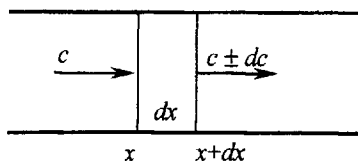


Рис. П.23. До виведення рівняння рівноважної хроматографії

розроблена проста теорія рівноважної газової хроматографії, як деяке наближення для опису реальних процесів.

Розглянемо хроматографічну колонку, через яку проходить газ (рис. П.23). Виділимо тонкий шар товщиною  $dx$ . Концентрація  $c$  даного компонента в газовій фазі є скла-



дною функцією часу  $t$  та відстані  $x$  шару від входу до колонки. Якщо об'ємна швидкість газу, який проходить через виділений шар,  $w$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>, то в шарі товщиною  $dx$  за одиницю часу накопичується (або зменшується) компонент у кількості

$$m = w(dc/dx)dx \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (\text{II.89})$$

де  $dc/dx$  – градієнт концентрації у шарі  $dx$ , який сформувався на момент часу  $t$ . Ця кількість речовини в шарі розподіляється між газовою фазою та нерухомою фазою (на поверхні адсорбенту). Позначимо через  $v$  об'єм газової фази, а через  $v_a$  – об'єм адсорбційного шару в розрахунку на одиницю довжини колонки. Тоді кількість даного компонента на одиницю довжини шару при постійній концентрації становить

$$vc + v_a c_a, \quad (\text{II.90})$$

де  $c_a$  – концентрація цього компонента в нерухомому шарі. Швидкість зміни кількості цього компонента в поперечному шарі товщиною  $dx$  на відстані  $x$  від входу до колонки становить

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} (vc - v_a c_a) \right]_x dx, \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (\text{II.91})$$

За умовами матеріального балансу швидкість накопичення компонента в цьому шарі (тобто різниця між швидкостями надходження в шар та виходу з нього) повинна дорівнювати швидкості розподілу компонента між газовою фазою та фазою адсорбенту. Тому

$$-w \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t dx = \left[ \frac{\partial}{\partial t} (vc - v_a c_a) \right]_x dx \quad (\text{II.92})$$

або

$$-w \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t = v \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x - v_a \left( \frac{\partial c_a}{\partial t} \right)_x. \quad (\text{II.93})$$

Детектор вимірює концентрацію даного компонента в газовій

фазі, тому замість швидкості зміни його концентрації в нерухомій фазі  $(\partial c_a / \partial t)_x$  треба в рівнянні (II.93) перейти до швидкості зміни концентрації в газовій фазі  $(\partial c / \partial t)_x$ . Це можна зробити на основі рівняння

$$\left( \frac{\partial c_a}{\partial t} \right)_x = \left( \frac{\partial c_a}{\partial c} \right)_x \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x \quad (\text{II.94})$$

Похідна  $(\partial c_a / \partial t)_x$  являє собою залежність концентрації компонента в нерухомій фазі від його концентрації в газовій фазі. Оскільки в теорії вважається, що адсорбція в колонці є рівноважним процесом, то залежність  $c_a = f(c)$  – це ізотерма адсорбції. Вид ізотерми адсорбції не залежить а ні від часу  $t$ , а ні від відстані  $x$ , тому рівняння (II.94) можна записати у вигляді

$$\left( \frac{\partial c_a}{\partial t} \right)_x = \frac{dc_a}{dc} \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x. \quad (\text{II.95})$$

Підставивши це рівняння в рівняння (II.93), отримаємо:

$$-w \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t = \left( v + v_a \frac{dc_a}{dc} \right) \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x. \quad (\text{II.96})$$

Концентрація  $c$  у газовій фазі залежить від  $t$  і  $x$ , тому її повний диференціал дорівнює

$$dc = \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t dx + \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x dt. \quad (\text{II.97})$$

При постійній концентрації  $c$  (коли  $dc = 0$ )

$$\left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = - \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)_c. \quad (\text{II.98})$$

У цьому рівнянні

$$\left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)_c = u_c, \quad (\text{П.99})$$

тобто це лінійна швидкість переміщення концентрації компонента газової фази впродовж колонки. Після підстановки

$$\left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = - \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t u_c, \quad (\text{П.100})$$

в рівняння (П.96) одержимо основне рівняння рівноважної (ідеальної) газової хроматографії:

$$u_c = \frac{w}{v + v_a \frac{dc_a}{dc}}. \quad (\text{П.101})$$

Із цього рівняння випливає, що загалом лінійна швидкість переміщення компонента залежить від похідної ( $dc_a/dc$ ), тобто від виду ізотерми адсорбції. Можна виділити три основні типи ізотерм адсорбції (рис. П.24) – лінійна (1), опукла (2) або угнута (3) відносно осі концентрацій. У випадку лінійної залежності (ізо-терма Генрі) похідна постійна,  $dc_a/dc = K$ , отже

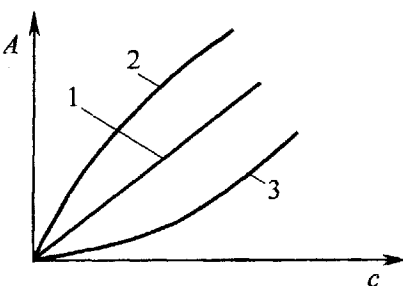


Рис. П.24. Типи ізотерм адсорбції

$$u_c = \frac{w}{v + v_a K}, \quad (\text{П.102})$$

тобто швидкість руху компонента не залежить від концентрації. Форма хроматографічної зони також не змінюється, тому що елементи об'єму з будь-якою концентрацією рухаються з однаковою швидкістю. На рис. П.25 показана така хроматографічна смуга (1). У реальних умовах внаслідок подовжньої дифузії концентрація

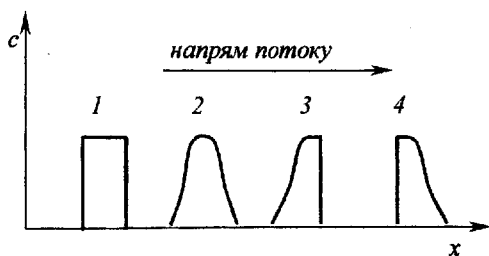


Рис. П.25. Хроматографічні зони

компонента вздовж потоку дещо змінюється, а хроматографічна зона розмивається (крива 2). Із рівняння (П.102) видно, що лінійна швидкість переміщення зони визначається величиною константи Генрі  $K$  – ця швидкість тим більша, чим менша  $K$ .

Оскільки ця величина різна для різних компонентів при адсорбції на певному адсорбенті, то з часом проходить поділення зон компонентів (рис. П.25).

Для ізотерми Ленгмюра (крива 2 на рис. П.24) похідна зменшується при збільшенні концентрації, тобто при малих концентраціях величина більша, ніж при великих. Отже, швидкість переміщення малих концентрацій менша за швидкість переміщення великих концентрацій. В результаті спостерігається переважне розмиття тилу хроматографічної зони, що рухається більш повільно (крива 3 на рис. П.25). Для ізотерми типу 3 (рис. П.24) похідна  $dc_d/dc$  збільшується при рості концентрації, отже лінійна швидкість руху компонента зменшується. Це призводить до переважного розмиття передньої частини зони (її фронту), як це показано на рис. П.25, крива 4.

Розмивання хроматографічних зон погіршує якість розділення компонентів. Отже, для кращого розділення бажано проводити хроматографічний аналіз в області, де виконується закон Генрі.

## Глава III. ПОВЕРХНЕВІ ШАРИ І ПЛІВКИ НА МЕЖІ ПОДІЛУ РІДИНА – ГАЗ

### III.1. Поверхнева активність. Поверхнево-активні речовини

Розглянемо адсорбцію з бінарного розчину на межі поділу рідина – газ. Згідно з рівнянням Гіббса (I.99):

$$d\sigma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0. \quad (\text{III.1})$$

Оскільки Гіббс показав, що для будь-якої системи можна провести розділовальну поверхню таким чином, щоб  $\Gamma_1 = 0$ , то для двокомпонентної системи можна записати:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2. \quad (\text{III.2})$$

Нижній індекс 1 означає розчинник, 2 – розчинену речовину; іноді для спрощення у разі двокомпонентної системи, при  $\Gamma_1 = 0$ , індекс "2" опускають. Оскільки  $\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2$ , то

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{da_2} \cdot \frac{a_2}{RT}. \quad (\text{III.3})$$

Замість активності адсорбтивів можна використати рівноважні концентрації, особливо у разі розведених розчинів неелектролітів. На рис. III.1 наведені типові криві залежності поверхневого натягу (*a*) і гіббсової адсорбції (*б*) на межі поділу вода – повітря.

Значення гіббсової адсорбції  $\Gamma$  для кожної концентрації  $c$  можна знайти з відповідного значення  $\sigma$  з використанням рівняння (III.3), у найпростішому випадку графічно (див. далі).

Поверхневою активністю називається здатність деяких речовин зменшувати міжфазний натяг (у цьому випадку – поверхневий натяг води). Чим більш різко зменшується значення  $\sigma$  води вже при малих добавках таких речовин, тим вища їх поверхнева актив-

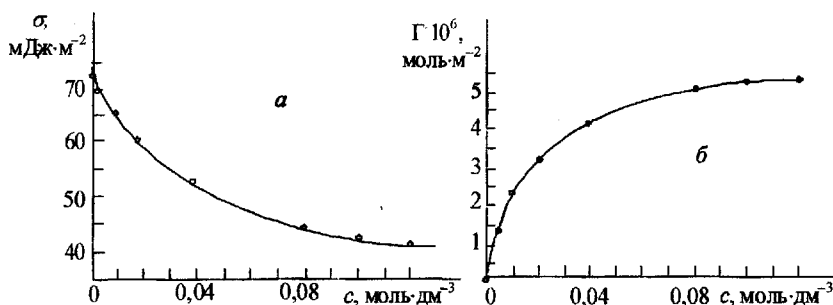


Рис. III.1. Ізотерма поверхневого натягу водних розчинів ізоамілового спирту (а) та ізотерма адсорбції спирту (б) при 19°C

ність. Кількісною мірою здатності різних речовин змінювати значення  $\sigma$  води є величина:

$$g = - \left( \frac{d\sigma}{dc_2} \right)_{c_2 \rightarrow 0} \quad (\text{III.4})$$

яка називається, за П. О. Ребіндером (1924), *поверхневою активністю*. Речовини, для яких  $g > 0$ , називаються *поверхнево-активними* (ПАР), а речовини, для яких  $g < 0$  – *поверхнево-інактивними*. Так, водний розчин етанолу з концентрацією 5 моль·дм<sup>-3</sup> має поверхневий натяг  $\sigma$  на 35 мДж·м<sup>-2</sup> нижчий, а водний розчин NaCl тієї ж концентрації на 10 мДж·м<sup>-2</sup> вищий, ніж у чистої води. Більшість типових ПАР мають діфільні молекули – вуглеводневий радикал і гідрофільну групу, наприклад: –COOH, –OH, –NH<sub>2</sub>, –SO<sub>3</sub>H, –OSO<sub>3</sub>H.

Зрозуміло, що при заміні води на іншу рідину поверхнева активність тієї або іншої речовини може зазнавати істотних змін. Так, якщо розчин водний, то *n*-додeciламін (*n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub>) є ПАР; для чистого *n*-додeciламіну  $\sigma = 22,5$  мДж·м<sup>-2</sup>. Якщо ж як розчинник взяти гексан ( $\sigma = 17,8$  мДж/м<sup>2</sup>), то додeciламін є вже поверхнево-інактивною речовиною. Неорганічні солі (наприклад, сульфат натрію) сильніше взаємодіють з водою, ніж молекули води між собою. Внаслідок цього для них характерна *негативна величина адсорбції* ( $\Gamma < 0$ ), тобто концентрація солі в поверхневому шарі мен-

ша за концентрацію в об'ємі розчину. Значення  $\sigma$  підвищується, але оскільки на поверхню переходить вода, то  $\sigma$  збільшується зі зростанням  $c$  незначно. Далі буде показано, що в подібних системах зменшення концентрації адсорбтива в об'ємній фазі надто мале, щоб його можна було б надійно виміряти і використати для розрахунку  $\Gamma$ .

Далі ми будемо говорити про ПАР у вузькому значенні слова, стосовно води, хоча поверхневу активність у широкому значенні слова можуть виявляти самі різні речовини. Так, малі добавки натрію, калію і особливо цезію різко знижують поверхневий натяг рідкої ртуті. Наприклад, при вмісті Cs 0,001% (в атомних частках) значення  $\sigma$  ртуті знижується на третину, і амальгама набуває здатності проникати в досить тонкі капіляри.

Механізм зниження поверхневого натягу відомий – він зводиться до концентрування ПАР на межі поділу фаз. У результаті, наприклад, межа поділу вода – повітря після введення в розчин достатньої кількості ПАР буде швидше нагадувати межу поділу ПАР – повітря. Цей експериментальний факт має принципове значення, оскільки ілюструє самочинне розходження концентрацій, всупереч звичайному для об'ємних фаз вирівнюванню, підтверджуючи тим самим адсорбційне рівняння Гіббса. На відміну від звичайних процесів, що йдуть у бік вирівнювання інтенсивних чинників, процес адсорбції, що відбувається, зокрема, в колоїдно-хімічних і біологічних системах, направлений у бік самочинного збільшення градієнтів концентрацій на міжфазних межах, і така система в процесі зменшення дисперсності завжди може здійснити корисну (осмотичну) роботу за рахунок градієнта хімічного потенціалу.

Концентрування ПАР на межах поділу має велике значення для біологічних процесів, оскільки при адсорбції білків, хольових кислот і інших сполук збільшується їх концентрація і в багато разів зростає швидкість ферментативних процесів, які йдуть на межах поділу.

### III.2. Ізотерми мономолекулярної адсорбції на межі рідина – газ

Розглянемо типовий випадок: адсорбцію серії органічних речовин, що належать одному гомологічному ряду, на межі вода – повітря.

Ще в 1908 р. (до появи рівняння Ленгмюра) київський професор Б. Шишковський виявив, що в таких випадках зниження поверхневого натягу описується емпіричним рівнянням, яке отримало назву *рівняння Шишковського*:

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln(c\alpha^{-1} + 1), \quad (\text{III.5})$$

де  $\sigma_0$  і  $\sigma$  – поверхневі натяги чистого розчинника і розчину відповідно,  $b$  – константа для усього гомологічного ряду, а параметр  $\alpha$  залежить від числа груп  $\text{CH}_2$ . Величина  $\alpha^{-1}$  називається *адсорбційною активністю*, або *питомою капілярною сталою*.

Важливо, що при досить великих концентраціях для всіх членів одного і того ж гомологічного ряду спостерігається одне і те ж граничне значення  $\Gamma_\infty$ . Як було сказано вище, для малих концентрацій ПАР значення  $-(d\sigma/dc)$  спрямовується до граничного значення – поверхневої активності. Для гомологічних рядів, що розглядаються, виконується так зване *правило Дюкло–Граубе*:

*Введення кожної метиленової групи ( $-\text{CH}_2-$ ) збільшує поверхневу активність  $g$  в 3 – 3,5 рази.*

Для інтерпретації цих принципово важливих даних Ленгмюр припустив, що при адсорбції утворюється лише мономолекулярний шар, і що для опису адсорбції придатне рівняння (II.28) мономолекулярної адсорбції, раніше виведене в припущенні наявності

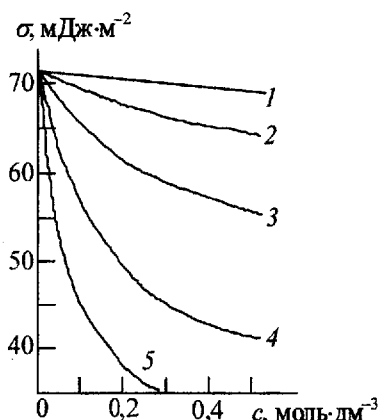


Рис. III.2. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів мурашиної (1), оцтової (2), пропіонової (3), масляної (4) і валеріанової (5) кислот



на поверхні поділу активних центрів:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (\text{III.6})$$

Для розчинів як такі активні центри можна розглядати всі точки на рідкій поверхні. Саме існування *граничної* адсорбції ( $\Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty}$ ) вказує на обмеженість вільних місць на поверхні. І дійсно, перетворення рівн. (III.6) до виду

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} Kc} \quad (\text{III.7})$$

показує, що треба очікувати лінійної залежності  $1/\Gamma$  від  $1/c$ , що і спостерігається експериментально (рис. III.3). Вільний член залежності дозволяє оцінити значення  $\Gamma_{\infty}$  – значення адсорбції, при якому досягається повне заповнення моношара.

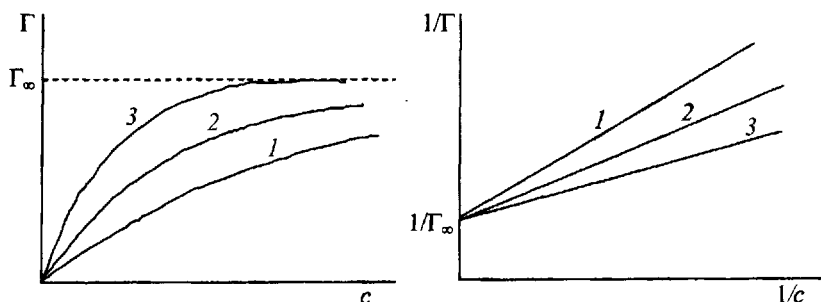


Рис. III.3. Ізотерми адсорбції з водних розчинів пропіонової (1), масляної (2) і валеріанової (3) кислот

Істотно, що рівняння Шишковського можна отримати, виходячи з рівнянь Гіббса і Ленгмюра. Дійсно, запишемо рівняння Гіббса, справедливе для будь-якого вигляду адсорбції, для випадку межі поділу вода – повітря:

$$d\sigma = -\Gamma RT d \ln c, \quad (\text{III.8})$$

підставимо значення  $\Gamma$  із рівняння Ленгмюра (III.6):

$$d\sigma = -\Gamma_{\infty} RT \frac{Kc}{1 + Kc} d \ln c. \quad (\text{III.9})$$

Інтегруємо в межах від  $\sigma_0$  до  $\sigma$  і від нульової концентрації до  $c$ :

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -\Gamma_{\infty} RT \int_0^c \frac{Kc}{1+Kc} \frac{dc}{c}, \quad (\text{III.10})$$

звідки маємо:

$$\sigma - \sigma_0 = -\Gamma_{\infty} RT \ln(Kc + 1). \quad (\text{III.11})$$

Таким чином, ми отримали рівняння, аналогічне тому, яке було отримане Шишковським на основі аналізу дослідних даних; при цьому  $b = \Gamma_{\infty} RT$ , а  $\alpha^{-1}$  відповідає ленгмюрівській константі адсорбції  $K$ . Очевидно, що можна вивести рівняння Ленгмюра, користуючись рівняннями Гіббса і Шишковського, а також прийти до рівняння Гіббса, виходячи з рівнянь Ленгмюра і Шишковського. Це підкреслює фундаментальний характер всіх трьох рівнянь і справедливість припущень, покладених в їх основу, для широкого кола об'єктів. Тому ізотерми поверхневого натягу (рис. III.1а, III.2) можна обробляти аналітично за допомогою рівн. (III.11) і безпосередньо обчислювати значення  $\Gamma_{\infty}$  і  $K$ .

Фундаментальне рівняння Гіббса було виведене теоретично. Примітно однак, що це рівняння було підтверджено експериментально саме для випадку адсорбції з розчинів на межі поділу вода – повітря, хоча зменшення концентрації ПАР в об'ємній фазі незначне. Історично першою була спроба американського дослідника Мак-Бена, який сконструював спеціальний прилад для зрізання дуже тонких поверхневих шарів рідини. У таблиці III.1 представлені деякі типові дані, отримані Мак-Беном: значення  $\Gamma$ , що знайдені експериментально, порівнюються зі значеннями, розрахованими з ізотерм поверхневого натягу, з використанням рівняння Гіббса.

Незважаючи на великі експериментальні труднощі, згода загалом задовільна. Надалі застосування більш довершених прийомів, зокрема, методу радіоактивних індикаторів, також дозволило виміряти значення  $\Gamma$  при різних  $c$  і отримати ще краще підтвердження правильності фундаментального адсорбційного рівняння Гіббса.

Таблиця III.1

Адсорбція деяких речовин із водних розчинів

Речовина	Концентрація у водному розчині, моль·дм <sup>-3</sup>	$\Gamma \cdot 10^6$ , моль·м <sup>-2</sup>	
		Експеримент	Розраховано за рівн. (III.8)
<i>n</i> -Толуїдин	0,0187	5,7	5,6
<i>n</i> -Толуїдин	0,0164	4,3	4,6
Фенол	0,218	4,4	5,1
Капронова кислота	0,0223	4,4	5,4
Капронова кислота	0,0259	5,9	5,6

### III.3. Будова заповненого мономолекулярного шару

Для діфільних ПАР Ленгмюр сформулював *принцип незалежності поверхневої дії*: внесок молекул у поверхневу енергію адитивно складається з локальних внесків окремих їх частин. Цей принцип пояснює характер орієнтації молекул в поверхневому шарі (зокрема, на поверхні води): припускається, що силове поле навколо даної групи або радикала у великій органічній молекулі є характерним саме для даної групи. Інша частина молекули в першому наближенні не впливає на вказане силове поле.

Згідно з Гарді та Харкінсом, на поверхні поділу фаз молекули повинні орієнтуватися таким чином, щоб забезпечити найбільш плавний перехід з однієї фази у другу, тобто молекули орієнтуються у поверхневому шарі таким чином, що їх енергія взаємодії максимальна.

При дуже малих концентраціях ПАР в об'ємній фазі місця на поверхні ще в

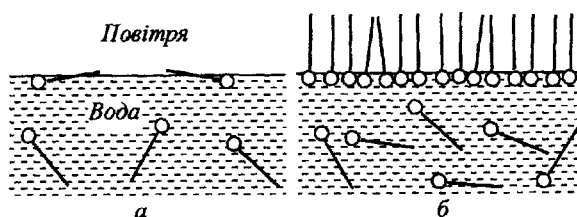


Рис. III.4. Будова мономолекулярного шару ПАР на поверхні води: а) при адсорбції з дуже розведеного розчину ПАР; б) при повному заповненні моношару ( $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ )

основному вільні. Ленгмюр запропонував для цієї області концентрації ПАР модель “якірного ланцюга, що лежить на поверхні”. Можна сказати трохи інакше: вуглеводневі ланцюги “плавають” на поверхні води. При цьому гідрофільна частина занурена у воду. Треба зауважити, що вуглеводневі радикали не відштовхуються від води (гідрофобність не виявляється настільки буквально, ван-дер-ваальсові сили діють завжди), просто молекули води взаємодіють одна з одною сильніше, ніж з ланцюжком метиленових груп. Групи  $C_nH_{2n+1}$ , що знаходяться на поверхні, знижують значення  $\sigma$  поверхні. Очевидно, що при цьому кожна додаткова метиленова група підвищує значення  $g$ , що якісно пояснює правило Дюкло – Траубе. Чим більший вуглеводневий радикал, тим сильніше він “виштовхується” з води внаслідок гідрофобних ефектів (див. гл. I), і тим сильніше зміщена адсорбційна рівновага у бік адсорбата. Все це справедливо лише при малих концентраціях ПАР, тобто саме в тих умовах, коли і визначається  $g$  і коли тільки і виправдовується правило Дюкло–Траубе.

При великих концентраціях ПАР поверхня повністю заповнюється, значення  $\sigma$  спрямовується до значення, притаманного даній ПАР у рідкому стані. Зрештою радикалам не вистачає місця на поверхні води, і вони витискаються в газову фазу, утворюючи так званий “частокіл Ленгмюра”. Згодом Бреґг підтвердив цю гіпотезу рентгенографічними даними. У рамках гіпотези про мономолекулярний характер адсорбції це – найщільніша упаковка молекул ПАР на поверхні.

Тому відмінність у здатності різних ПАР знижувати значення  $\sigma$  води можна недооцінити, якщо порівняння провести при високих концентраціях цих речовин у водній фазі, оскільки практично повністю заповнений моношар може сформуватися як у випадку більш поверхнево-активної, так і у випадку менш поверхнево-активної речовини. Лише при малих концентраціях ПАР у воді відмінність в їх адсорбційній здатності буде помітною (див. рівн. III.4): речовина з порівняно низьким значенням  $g$  буде лише трохи знижувати значення  $\sigma$  води, в той час як речовина з високим значенням  $g$  в цих же умовах відчутно знизить значення  $\sigma$  води.

Модель заповненого моношару за Ленгмюром дозволяє зрозуміти, чому значення  $\Gamma_\infty$  у гомологічному ряду одне і те ж, а зна-

чення  $K$  (або  $\alpha$ , за Шишковським) різні. Дійсно, в “частоколі Ленгмюра” (рис. III.45) площа, яку займає на поверхні одна молекула ПАР, не змінюється, якщо лінійний вуглеводневий радикал довшає на одну або декілька метиленових груп  $-\text{CH}_2-$ . Здатність же до адсорбції ПАР з води на поверхні поділу вода – повітря, що характеризується константою  $K$  (або  $\alpha$ ), посилюється із збільшенням гідрофобності молекули ПАР, що і має місце, зокрема, при подовженні вуглеводневого радикала.

Знання параметра  $\Gamma_\infty$  дозволяє оцінити площу, яку займає молекула ПАР на поверхні води в умовах найщільнішої упаковки, а також товщину поверхневого мономолекулярного шару. Дійсно, якщо  $\Gamma_\infty$  показує число молів адсорбата на одиниці площі поверхні поділу, то  $1/\Gamma_\infty$  – це площа, що припадає на 1 моль адсорбата, а площа, що припадає на одну молекулу, дорівнює:

$$s_M = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}, \quad (\text{III.12})$$

де  $N_A$  – число Авогадро ( $6,022 \cdot 10^{23}$ ).

За експериментально знайденими значеннями  $\Gamma_\infty$  були розраховані величини  $s_M$  для багатьох ПАР. Для гомологічного ряду жирних кислот  $s_M = 0,20 \text{ нм}^2$ , для спиртів  $s_M = 0,25 \text{ нм}^2$ . Великі молекули, наприклад, молекули білків, займають на поверхні набагато більшу площу (див. далі).

Знання  $\Gamma_\infty$  дозволяє обчислити товщину мономолекулярного адсорбційного шару. Дійсно, число молів адсорбата на одиницю площі поверхні дорівнює масі, поділеній на молярну масу  $M$ , або:

$$\Gamma_\infty = \frac{\rho \delta}{M}, \quad (\text{III.13})$$

де  $\rho$  – густина (приймається рівною густині ПАР у рідкому стані),  $\delta$  – товщина мономолекулярного шару. Звідси:

$$\delta = \Gamma_\infty M / \rho. \quad (\text{III.14})$$

Нарешті, виходячи із значення  $\delta$  для ПАР з радикалом  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$  можна розрахувати відстань між двома атомами вуглецю в моношарі по вертикалі ( $\delta_{\text{C-C}}$ ):

$$\delta_{C-C} = \frac{\delta}{n-1} \quad (\text{III.15})$$

Для радикалів вказаного типу значення  $\delta_{C-C}$  звичайно становить 0,126 нм, а відстань між атомами вуглецю вздовж валентного зв'язку  $\delta' = 0,154$  нм (рис. III.5).

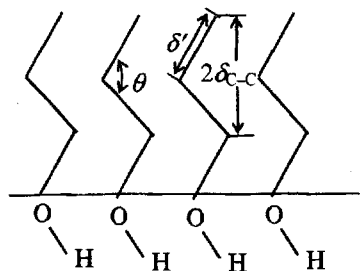


Рис. III.5. Розташування молекули ПАР у “частоколі Ленгмюра”

Нескладні геометричні виклади приводять до значення кута  $\theta$ , який співпадає із звичайним кутом між двома зв'язками С–С для  $sp^3$  гібридизації атома вуглецю, що знаходиться в центрі тетраедра ( $109^\circ 28'$ ).

Тепер спробуємо оцінити концентрацію ПАР в тонкому поверхневому шарі ( $c^s$ ) при найщільнішій упаковці молекул ПАР. Якщо, наприклад,  $\Gamma_\infty = 7 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  м $^{-2}$ , а  $\delta = 1$  нм, то

$$c^s = 7 \cdot 10^{-6} / 1 \cdot 10^{-9} = 7000 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} = 7 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \quad (\text{III.16})$$

Однак, як неважко оцінити, навіть при такій щільній упаковці лише дуже мала частка ПАР “виходить” з товщі розчину на поверхню. Візьмемо, наприклад, 1 літр налитого в склянку розведеного водного розчину ПАР з концентрацією ПАР в об'ємній фазі  $10^{-4}$  моль  $\cdot$  дм $^{-3}$ ; площа поверхні – 500 см $^2$  (включаючи і стінки судини, тобто межу поділу вода – скло). Якщо навіть припустити, що при цьому моношар вже заповнений цілком, і прийняти, що  $\Gamma_\infty = 7 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  м $^{-2}$ , знаходимо, що тоді в поверхневому шарі знаходиться  $3,5 \cdot 10^{-7}$  молів, або всього лише 0,35% від загальної кількості ПАР у системі. Це дозволяє при обробці даних з мономолекулярної адсорбції ПАР за допомогою рівнянь (III.5, III.6 та інших) вважати рівноважну концентрацію рівною початковій концентрації.

Проте, дані про значення  $\Gamma$  на межі поділу повітря – розчин (які отримують, як правило, із значень  $\sigma$  розчинів) мають виняткове значення для розуміння процесів, що відбуваються у товщі розчинів.

У тих випадках, коли розчинена речовина є електролітом, зокрема, сильним, що практично повністю дисоціює у воді на  $\nu$  каті-

онів і  $\nu$ -аніонів, питання про спосіб запису наведених вище рівнянь ускладнюється. У цьому випадку хімічний потенціал, що фігурує в рівнянні (III.2), виглядає як

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)}. \quad (\text{III.17})$$

а адсорбційне рівняння Гіббса (III.1) може бути представлене наступним чином:

$$-d\sigma = RT\Gamma_2 d \ln a_2 + RT\Gamma_3 d \ln a_3 = 2RT\Gamma_2 d \ln a_{\pm}, \quad (\text{III.18})$$

де індекси 2 та 3 позначають катіон та аніон. Сильно гідратовані неорганічні іони є поверхнево-інактивними або індиферентними. Як з практичної, так і з теоретичної точки зору важливим є випадок, коли один з іонів є поверхнево-активним. Наприклад, це має місце у разі розчинів сильних електролітів типу хлориду *n*-додецилтриметиламонію або *n*-додецилсульфату натрію. Численні дослідження дозволили дійти висновку, що в таких системах утворюється моношар поверхнево-активних іонів, в значній мірі (але не повністю) нейтралізований неорганічними протиіонами (наприклад,  $\text{Cl}^-$  або  $\text{Na}^+$ ). Утворюється подвійний електричний шар (див. розділ IV), причому решта адсорбованих протиіонів концентрується у дифузійній області подвійного електричного шару, а концентрація поверхнево-активних іонів в цій області менша ніж у об'ємній водній фазі, тобто гіббсівська адсорбція тут від'ємна. В цілому для поверхнево-активного іону гіббсівська адсорбція є сумою двох складових:

$$\Gamma_i = \Gamma_i^m + \Gamma_i^d, \quad (\text{III.19})$$

причому  $\Gamma_i^m > 0$ , а  $\Gamma_i^d < 0$ . Суттєвим є те, що навіть при граничному заповненні моношару  $\Gamma_i$ , строго кажучи, не співпадає з  $\Gamma_i^m$ , і тому використання рівняння (III.12) є умовним.

Взагалі, внаслідок розділення зарядів в приповерхневій області поверхнева активність іонних ПАР нижча за таку для неіонних з тією ж довжиною вуглеводневого ланцюга, хоча і для іонних ПАР рушійною силою їх адсорбції на межі поділу вода/повітря є зниження поверхневого натягу за рахунок появи гідрофобних фрагментів в моношарі на поверхні води.

### III.4. Робота адсорбції і правило Дюкло–Траубе

Спробуємо тепер дати теоретичне обґрунтування емпіричного правила Дюкло–Траубе. Значення роботи адсорбції ПАР можна виразити через константу адсорбційної рівноваги,  $K$ :

$$W_{adc} = \Delta G_{adc}^0 = -RT \ln K. \quad (\text{III.20})$$

З іншого боку, для малих концентрацій ПАР можна записати:

$$g = - \left( \frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} \cong \frac{\sigma_0 - \sigma}{c}. \quad (\text{III.21})$$

Якщо при фіксованій концентрації  $c$  подовження вуглеводневого радикала підвищує чисельник (тобто різницю  $\sigma_0 - \sigma$ ) у 3 – 3,5 рази, то можна записати:

$$RT \ln(K_{n+1}/K_n) \cong 8,31 \cdot 293 \cdot 2,3 \lg 3,25 \cong 2,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (\text{III.22})$$

Тут  $K_{n+1}$  і  $K_n$  – константи адсорбційної рівноваги (константи рівняння Ленгмюра) для ПАР одного і того ж гомологічного ряду з вуглеводневими радикалами  $C_{n+1}$  і  $C_n$  відповідно. Таким чином, дотримання правила Дюкло–Траубе відповідає факту збільшення роботи адсорбції приблизно на 3 кДж·моль<sup>-1</sup> при подовженні вуглеводневого радикала на одну групу  $-\text{CH}_2-$ . Потрібно зазначити, що ця закономірність справедлива не тільки для лінійних, але і для розгалужених радикалів. Більше того, збільшення вуглеводневих радикалів на одну метиленову групу або заміщення атома водню в ароматичному кільці на групу  $-\text{CH}_3$  аналогічним чином змінює значення  $\Delta G$  екстракції органічної сполуки з води в розчинник, який з нею практично не змішується.

Існування подібного постійного внеску (інкременту) групи  $-\text{CH}_2-$  прийнято пояснювати тим, що робота розсування диполів води, необхідна для проникнення цієї гідрофобної групи, дає адитивний внесок в збільшення загальної роботи, і навпаки, робить настільки ж енергетично вигідним видалення молекули з води. Постійність вказаного інкременту, незалежність його від іншої частини молекули служить експериментальним підтвердженням принципу незалежності поверхневої дії Ленгмюра. З урахуванням



відомостей про гідрофобні ефекти, їх зв'язку зі структурою води (гл. I) вказане чисельне значення інкременту ( $\sim 3$  кДж·моль<sup>-1</sup>) вірно лише для адсорбції з води.

### III.5. Рівняння стану поверхневого шару

Оскільки для розведених розчинів  $\ln(1 + Kc) \cong Kc$ , то рівняння Шишковського в цьому випадку можна записати так:

$$\sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\infty} RT K c. \quad (\text{III.23})$$

Диференціюючи, маємо:

$$-d\sigma = \Gamma_{\infty} RT K dc. \quad (\text{III.24})$$

З іншого боку, з фундаментального рівняння Гіббса випливає, що:

$$-d\sigma = \Gamma RT \frac{dc}{c}. \quad (\text{III.25})$$

Порівняння (III.24) і (III.25) дозволяє знайти:  $c = \Gamma/(\Gamma_{\infty}K)$ . Тоді, підставляючи цей вираз для  $c$  в рівняння (III.23), одержуємо:

$$(\sigma_0 - \sigma) \cdot \frac{1}{\Gamma} = RT. \quad (\text{III.26})$$

Позначимо різницю  $(\sigma_0 - \sigma)$  через  $\pi$ , а  $1/\Gamma N_A$  – через  $\omega$ . Остання величина є площа поверхні, що доводиться на 1 молекулу адсорбата. У загальному випадку (коли  $\Gamma < \Gamma_{\infty}$ ) значення  $\omega$  набагато більше значення  $s_M$  – площі, яку займає молекула ПАР в заповненому мономолекулярному шарі (в умовах утворення частокоту Ленгмюра). Тоді, замінюючи  $R/N_A$  на сталу Больцмана  $k_B$ , маємо:

$$\pi\omega = k_B T. \quad (\text{III.27})$$

Це рівняння і є *рівнянням стану поверхневого шару* розведених розчинів. Воно нагадує рівняння Менделєєва–Клапейрона для одного моля ідеального газу ( $pV = RT$ ). Замість об'єму газу тут фігурує площа, і тому величина  $\pi$  аналогічно з тиском  $p$  називається *двомірним тиском*. Продовжимо аналогію. Газ давить на стінки; в поверхневому шарі сила діє на периметр, що обмежує поверхню, де адсорбована речовина.

Пригадаємо дослід Дюпре: поверхневий натяг відображає здатність речовини зменшувати свою поверхневу енергію і проявляється в тангенціальному стисненні поверхневого шару рідини. Адсорбційна плівка ПАР виявляє прагнення до тангенціального розтягнення поверхневого шару рідини під плівкою.

Двовірний тиск можна виміряти в спеціальній “кюветі ПЛАВМ” (за іменами вчених, що досліджували цю проблему: По-кельс–Ленгмюра–Адама–Вільсона–Мак-Бена), де розчинник з речовиною і чистий розчинник поділені тонкою гофрованою мембраною (що зрівнює різницю рівнів в об’ємі). До верхньої частини мембрани прикріплений поплавков,

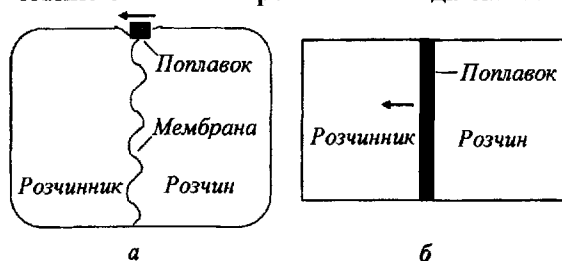


Рис. III.6. Схема кювети ПЛАВМ: а) вигляд збоку; б) вигляд зверху

зроблений зі слюди (суміш різних силікатів) або тальку  $[Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4]$ .

Поверхневий тиск зміщує поплавок у бік розчинника (рис. III.6).

Поверхневий шар, що описується рівнянням (III.26), називається *двовимірним газом*, в якому адсорбовані молекули рухаються вільно, безладно, в усіх напрямках, абсолютно незалежно від рідини під плівкою. Аналогії із звичними тримірними системами йдуть і далі. Як відомо, стан реального газу описується вже не рівнянням Менделєєва–Клапейрона, а рівнянням ван-дер-Ваальса  $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ , в якому враховується об’єм, що займають молекули газу ( $b$ ), а також збільшення тиску за рахунок міжмолекулярних взаємодій. Виявилось, що і для двовірного стану речовини при помітному заповненні поверхневого шару справедливо аналогічне рівняння – *рівняння Фольмера–Фрумкіна* (в деяких підручниках його називають рівнянням Хіла–де Бура):

$$\left( \pi + \frac{\alpha}{\omega^2} \right) (\omega - s_0) = k_B T \quad (III.28)$$

Величину  $s_0$  називають виключеною площею.

### III.6. Поверхневі плівки. Двовимірний стан речовини

Мономолекулярний шар може сформуватися як внаслідок адсорбції молекул ПАР з розчину (що було розглянуто вище), так і при нанесенні розчину ПАР безпосередньо на поверхню підкладки з подальшим його розтіканням. Якщо наноситься речовина, нерозчинна в рідині (тут ми розглядаємо поверхню води), то моношар, що утворюється, незалежно від міри його заповненості, називають поверхневою плівкою.

Згідно з прийнятим визначенням, *поверхнева плівка – це такий поверхневий шар, окремі компоненти якого (або хоча б один компонент) відсутні в об'ємних фазах.*

Рідина під плівкою називається підлягаючою рідиною. ПАР може наноситися на водну поверхню у вигляді розчину в летючому розчиннику (*n*-пентан, бензол). Розчинник випаровується, а ПАР самочинно розтікається по поверхні. При цьому може виникнути “двовимірна рідина” (наприклад, у разі олеїнової кислоти) або “двомірне тверде тіло” (наприклад, камфора).

Можливість самочинного утворення плівки на поверхні тіл визначається співвідношенням між роботою адгезії плівки до поверхні підкладки і роботою когезії речовини плівки, або коефіцієнтом розтікання за Харкінсом (див. I.76). Плівка може утворитися тільки в тому випадку, коли робота адгезії більша за роботу когезії речовини, що розтікається:  $f = W_a - W_c > 0$ . Якщо підкладка рідка і спостерігається взаємне насичення фаз, розтікання може перейти в нерозтікання, плівка збереться в лінзу, як це відбувається, наприклад, при нанесенні бензолу на поверхню води. Загалом можна вважати, що розтікаються головним чином діфільна речовини.

Що стосується умови нерозчинності у воді, то вона практично спостерігається, наприклад, для жирних кислот, починаючи з  $C_{12}$  і вище; вищі спирти і аміни також практично нерозчинні.

Класичні досліди спочатку Франкліна, потім Релея, Покельс і інших показали, що розтікання відбувається дуже швидко. Тому спостерігати поширення плівкоутворюючого шару масла можна лише на великих поверхнях води; перші досліди виконувалися на морі і в ставках.

Якщо початковий об'єм масла відомий, і масло повністю покрило дану площу, то можна оцінити товщину шару. Якщо ж при-



Таким способом були отримані численні криві стиснення (рис. III.8) плівок. У наш час за допомогою вдосконалених терезів Ленгмюра вдається виміряти значення  $\pi$  з похибкою до  $\pm 0,001 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Плівки досліджують не тільки механічними методами, але і оптичними (що дозволяє, зокрема, виявити наявність лінз, якщо вони все ж утворюються), а також електричними методами. Останнє можливе, оскільки дипольний характер молекул зумовлює виникнення потенціалів плівок; потенціал же в свою чергу залежить від характеру орієнтації молекул в плівці.

Накопичений матеріал дозволяє стверджувати, що при достатній площі плівка являє собою моношар, в якому немає крапель (лінз) “зайвого” масла. Якщо плаваючий бар’єр зміщується під дією ударів “гарячих” молекул, кінетична енергія яких перевищує роботу адгезії, то робота сили молекулярних ударів на одиницю довжини контуру становить  $\int dx = \pi l dx$  (рис. III.9).

Ця робота дорівнює зміні поверхневої енергії при заміні чистої води (з поверхневим натягом  $\sigma_0$ ) на поверхню плівки (з поверхневим натягом  $\sigma$ ):

$$\pi dx = (\sigma_0 - \sigma) dx; \quad ds = l dx, \quad (\text{III.29})$$

звідси  $\pi = \sigma_0 - \sigma$ . Таким чином, розгляд реальних молекулярних ударів вказує на еквівалентність формально введеної величини  $\pi$  (як аналога звичайного, “тривимірного” тиску) і величини  $\pi$  як різниці двох поверхневих натягів. Все це дозволяє розглядати плівки як двовірний стан речовини. Нижче розглянуті криві стиснення, які для різних речовин можуть виглядати по-різному, в залежності

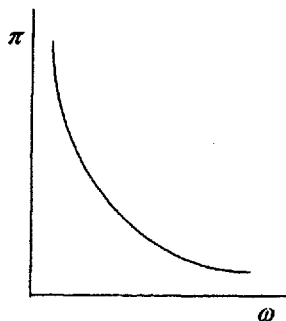


Рис. III.8. Крива стиснення поверхневої плівки

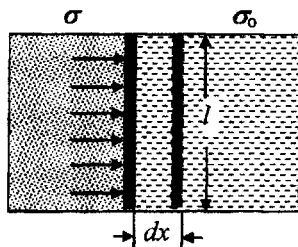


Рис. III.9. Поверхневий тиск нерозчинної плівки (вид зверху)

від будови, головним чином від числа вуглецевих атомів у вуглеводневому радикалові.

### III.8. Класифікація та властивості плівок нерозчинних речовин

Існує декілька класифікацій плівок, однак багато в чому вони співпадають. Розрізняють плівки *газоподібні* і *суцільні*. На рис. III.10 схематично представлена крива стиснення, на якій речовина проходить всі найбільш типові стани. Такі об'єкти іноді зустрічаються на практиці, наприклад *n*-тетрадеканова, або міристинова, кислота ( $n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ ) над  $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  розчином  $\text{HCl}$ .

За класифікацією Ленгмюра існують наступні стани плівки:

**G** (газоподібна плівка; gaseous): рівняння ідеального двовимірного газу приблизно виконується; цей тип плівок спостерігається при великих значеннях  $\sigma$ ;

**L<sub>1</sub>** (розтягнута рідка; liquid): хоча колективні взаємодії і мають місце, стисливість все ж досить висока;

**L<sub>2</sub>** (конденсована рідка): стисливість досить низька;

**S** (тверда; solid): тут вже є структура; такі плівки практично не течуть.

Ділянка кривої стиснення між **G** і **L<sub>1</sub>** нагадує область фазового переходу пар – рідина в

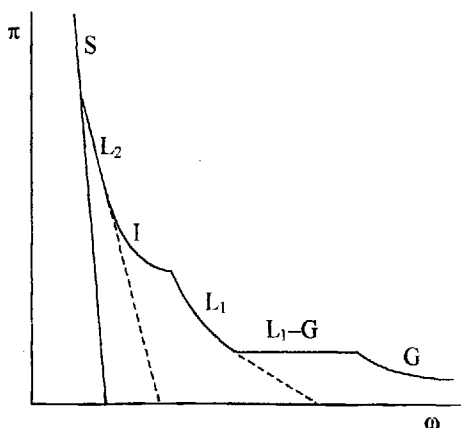


Рис. III.10. Крива стиснення двовірної плівки

звичайному, тривимірному стані. Область між **L<sub>1</sub>** і **L<sub>2</sub>** Ленгмюр характеризував особливим станом плівки, **I** (intermediate, проміжна), вважаючи, що тут виникають “острівці” (“рої”, “кластери”, “міцели”, або точніше, “геміміцели”, тобто “напівміцели”), які, видимо, рухаються по поверхні води повільніше, ніж окремі молекули. Поверхневий натяг при пере-

ході від  $L_1$  до I все ж падає, і значення двовірного тиску,  $\pi$ , росте (рис. III.10). Схема на рис. III.11 відображає можливий стан плівок. Двом рідким станам плівок (конденсовані або розтягнуті) відповідають, за А. А. Трапезніковим, *рідкокристалічний* (анізотропний) і *рідкоізотропний* стани відповідно.

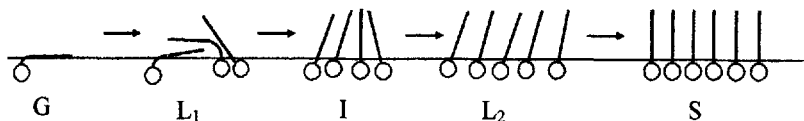


Рис. III.11. Схематичне зображення різних станів поверхневої плівки

При стисненні твердих плівок вище певної межі відбувається *колапс* плівок. Він зводиться, зокрема, до утворення “складок” на зразок торосів і до виникнення полішарів (рис. III.12).

Однак конденсацію двовірного газу в двовірну рідину (при  $\pi = \text{const}$ ) іноді і не вдається спостерігати. У той час як крива стиснення для лауринової кислоти ( $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ ) близька до ідеальної і лише при дуже малих значеннях  $\omega$  виходить, минаючи горизонтальну ділянку, на вертикальну пряму (що відповідає конденсованій плівці), крива для пальмітинової кислоти ( $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ) йде паралельно осі площ (двовірний тиск “насиченої двовірної пари” при цьому:  $\pi = \text{const} = 0,04 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ ) і потім раптово виявляє різке зростання  $\pi$ , пов'язане з переходом в конденсований стан.

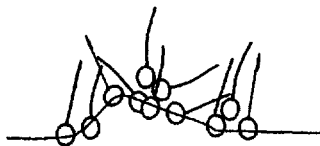


Рис. III.12. Колапс поверхневої плівки

Навіть у газоподібних плівках двовірний тиск досить великий. Так, з урахуванням товщини плівок у перерахунку на тривірний тиск значення  $\pi = 0,3 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$  відповідає приблизно 6 атм.

Значення  $s_M$  прийнято називати “молекулярними площинками”. Можна вважати, що у разі звичайних ПАР вони відповідають раніше згаданих точці Покельс. У таблиці III.2 представлені значення  $s_M$  як для практично нерозчинних у воді, так і для розчинних ПАР.

Рис. III.13 ілюструє вплив особливостей будови гідрофобної частини ПАР на значення  $s_M$ .

Таблиця III.2

## Значення молекулярних площинок на поверхні води

ПАР	$s_M$ , нм <sup>2</sup>
Стеаринова кислота	0,203
Ізостеаринова кислота	0,316
Три- <i>n</i> -крезилфосфат	0,95
Додецилсульфат натрію	0,52
$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$	0,64
Фосфоліпіди	від 0,4 до 1,0
Білки (сироваточний, бичачий альбумін, $\alpha$ -хімотрипсин)	$\approx 10$

Товщина поверхневої плівки білків часто складає всього біля 1 нм. Це свідчить про те, що макромолекули білків на поверхні води розгортаються, тобто відбувається “поверхнева денатурація”. Полярні групи амінокислот при цьому занурюються у воду, а неполярні радикали орієнтовані в газову фазу. У загальному випадку площа, що припадає на молекули біополімерів на поверхні води ( $s_M$ ), залежить від рН водної фази, що свідчить про конформаційні зміни.

Всі нерозчинні плівки несуть електричні заряди, що, в свою чергу, істотно впливає на перебіг поверхневих хімічних процесів з участю іонів. До таких реакцій відносяться ферментативний синтез, протеоліз, лактонизація кислот, омилення жирів та інші. Швидкість хімічних реакцій в плівках сильно залежить від знаку і значення електричного потенціалу  $\phi$ . Для поверхні рідини можна записати:

$$\phi = \Psi + \chi, \quad (\text{III.30})$$

тут потенціал  $\Psi$  зумовлений електростатичним зарядом на поверхні, а поверхневий потенціал  $\chi$  – наявністю диполів на поверхні. Плівки спиртів, жирних кислот, складних ефірів, фенолів несуть позитивний заряд з боку газової фази, а солі жирних кислот – негативний.

Для біології великий інтерес являють плівки, утворені декількома компонентами, наприклад, коли компоненти розчинні один в одному, але нерозчинні у воді. Багатокомпонентні плівки – це наступна, після звичайних плівок, стадія наближення до біологічних мембран. Як відомо, клітинні мембрани складаються з двох фосфоліпідних шарів, звернених назовні полярними групами. Останні,



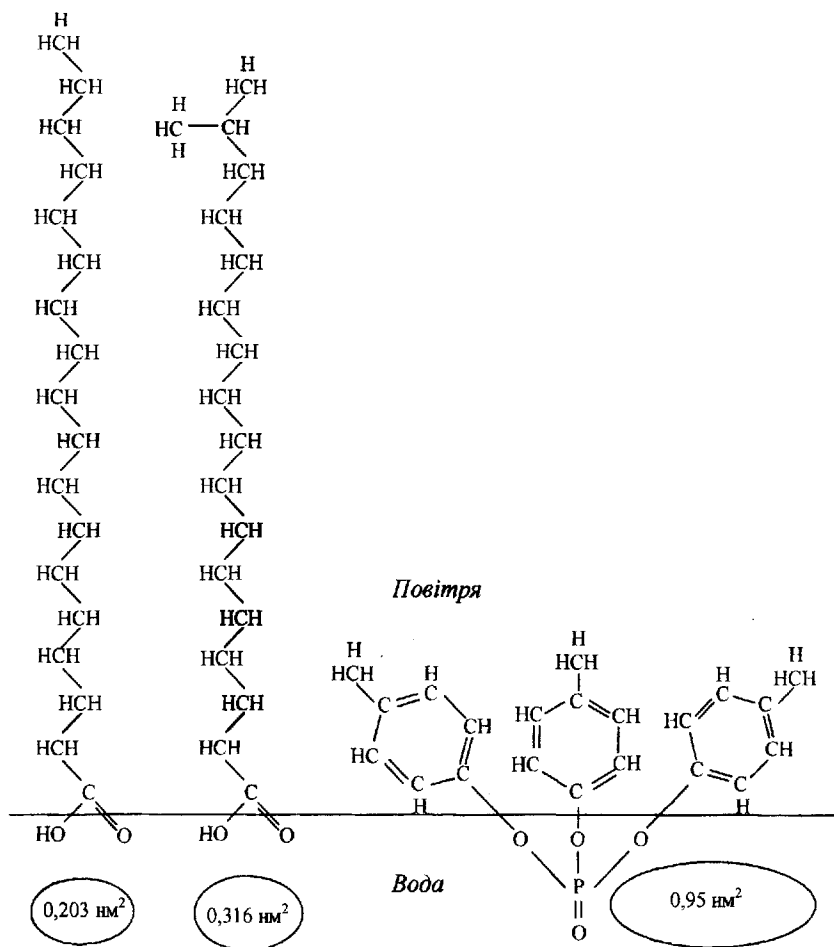


Рис. III.13. Розташування на поверхні води молекул стеаринової та ізостеаринової кислот і три-*n*-крезилфосфату (за А. Адамсоном)

в свою чергу, пов'язані з полярними групами поліпептидного ланцюга білкових молекул.

Багато речовин, нерозчинних у воді, самі не утворюють плівок, але можуть розчинятися в плівках, що вже є. Наприклад, деякі канцерогени (бензпирен і інші) “двовірно розчиняються” у плівках стеролів – речовин, що входять до складу гормонів. Наявністю таких “паразитичних” плівок, що мають двовірну розчинність, пояс-

нюються деякі випадки метастазів.

Крім мономолекулярних шарів і поверхневих плівок, велике значення мають полімолекулярні і мультимолекулярні шари. Ще в 1935 р. Блоджетт показала, що регулярні *мультимолекулярні* шари на твердих пластинах (зі скла, кварцу або металевих) можуть бути отримані порівняно легко таким чином. Підніmemo, наприклад, скляну пластинку з розчину, на поверхні якого є моношар ПАР,

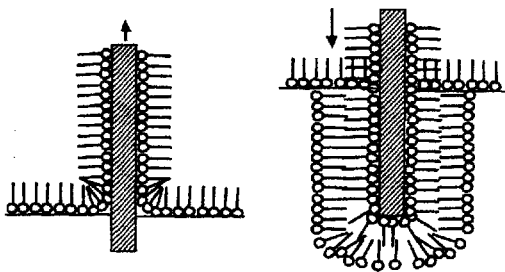


Рис. III.14. Утворення плівок Ленгмюра–Блоджетт

наприклад, стеарата барію. Гідрофільна поверхня скла покривається моношаром, в якому молекули орієнтовані так, як показано на рисунку III.14 (поверхня стає гідрофобізованою).

Потім пластинку занурюють знову; другий шар орієнтується проти-

лежно першому (правило зрівнювання полярності фаз Ребіндера і характер орієнтації молекул ПАР в поверхневому шарі); в результаті поверхня стає гідрофільною і так далі. Таким чином виникають регулярні мультишари, так звані Y-плівки (в протилежність X-плівкам, в яких моношари орієнтовані однаково, а також полішарам, в яких можна припустити безладне розташування молекул); *фільність* плівки залежить від напрямку останнього руху. Такі плівки отримали назву *плівок Ленгмюра–Блоджетт*, скорочено ПЛБ. Вони знаходять сьогодні широке застосування, наприклад, в елементах логічної пам'яті та інших пристроях.

Практичне застосування плівок на рідких і твердих поверхнях різноманітне. Так, масляні плівки використовувалися для гасіння морських хвиль ще з древніх часів. Розтікання відбувається дуже швидко; так, плівка олеїнової кислоти розтікається зі швидкістю 20 см за секунду. Із сучасних застосувань донедавна найбільш важливим було нанесення плівок на поверхню води з метою запобігання випаровування водних басейнів (зокрема, озер).

При нанесенні тонкого шару мастила між твердими тілами різко знижується коефіцієнт тертя, виникає плавність ходу при пере-

міщенні тіл і значно зменшується знос тіл, що труться. З розвитком вчення про поверхневі явища встановлено, що матеріальним носієм змащуючої здатності є *орієнтований шар*, який виникає на поверхні твердого тіла. Спрощено змащуючу дію можна зобразити схемою, показаною на рис. III.15. Звичайно товщина граничних шарів насправді складає десятки моношарів.

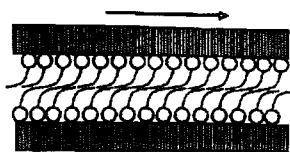


Рис. III.15. Роль мастил у запобіганні тертю двох твердих поверхонь

Інтенсивне силове поле твердого тіла, взаємодіючи з молекулами води, сприяє утворенню водних плівок на поверхні і змінює структуру і властивості води в порівнянні із звичайною водою в об'ємі. Водні плівки утворюються або при стіканні води з твердих поверхонь, або в процесі адсорбції пари води; звичайно товщина водних плівок порядку 1 нм.

Утворення плівок можливо і за рахунок адсорбції на рідких поверхнях із газової фази. Так, можливе утворення поверхневих плівок бензолу, гексану і інших органічних речовин на поверхні рідкої ртуті.

Двовимірний стан речовини можливий і на межі поділу двох рідин. Як адсорбція ПАР, так і характер орієнтації діфільних молекул на межі поділу вода – масло (рис. III.16) пояснюються правилом зрівнювання полярності фаз Ребіндера: *процес адсорбції йде у бік вирівнювання полярності фаз і тим сильніше, чим більша первинна різниця полярності*.



Рис. III.16. Орієнтація молекул ПАВ на межі вода – масло

Тут також “працює” рівняння Шишковського. Взагалі, є багато загального між адсорбцією ПАР на межах вода – повітря і вода – масло. Наприклад, за даними А. Б. Таубмана, значення молекулярних площинок  $\pi$ -толуїдина на межі поділу вода – повітря становить  $0,254 \text{ нм}^2$ , а на межах поділу вода – гексан і вода – бензол –  $0,262$  і  $0,258 \text{ нм}^2$ .

---

## Глава IV. ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР І ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

### IV.1. Механізми виникнення подвійного електричного шару

Виникнення подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі поділу фаз і, як наслідок цього, різниці електричних потенціалів – явище універсальне і дуже важливе при визначенні деяких властивостей гетерогенних систем. Подвійний електричний шар виникає внаслідок перерозподілу зарядів на межі поділу, а механізми його виникнення можуть бути різними. Оскільки будь-яка гетерогенна система має надлишкову поверхневу енергію, то вона проявляє тенденцію до зменшення цієї енергії. В результаті на межі поділу фаз виникає розподіл іонів або/та електронів і певна орієнтація полярних молекул. Внаслідок цього межуючі фази набувають електричні заряди, однакові за величиною, але протилежні за знаком. При цьому збільшується енергія міжфазних взаємодій. В той же час збільшуються сили відштовхування між зарядами одного знаку, що сконцентровані на поверхні кожної фази, отже, зменшуються сили стягування в поверхневому шарі, тобто зменшується поверхневий натяг. Отже можна сказати, що утворення ПЕШ зменшує роботу утворення поверхні поділу фаз.

Розглянемо основні чинники, які призводять до виникнення ПЕШ на межі поділу фаз.

1. ПЕШ утворюється внаслідок *поверхневої іонізації* – переходу заряджених частинок (електронів або іонів) з однієї фази в іншу. Наприклад, на межі поділу метал – повітря частина електронів із металу переходить в газову фазу. Отже, поверхня металу заряджається позитивно, а електрони утримуються поблизу поверхні; в результаті газова фаза заряджається негативно. Виникає різниця потенціалів, яка гальмує подальший перехід електронів, і встановлюється рівновага, тобто формується ПЕШ.

Якщо метал (наприклад, у вигляді пластинки або дроту) занурити у воду, то на межі поділу метал – вода також виникне ПЕШ. Будову металу можна собі уявити таким чином: у вузлах кристалічних ґрат знаходяться катіони, а між ними “електронний газ”. У воді катіони металів можуть гідратуватися (що енергетично вигідно), тому вони переходять з твердої поверхні в рідку фазу. Як наслідок цього, поверхня заряджається негативно, а катіони орієнтуються у воді поблизу поверхні металу, нейтралізуючи її заряд. В умовах рівноваги значення електрохімічного потенціалу іона металу  $\bar{\mu}_i$  в металі та розчині однакові:

$$\mu_i^{\circ,ms} + RT \ln a_i^{ms} + z_i \Psi^{ms} F = \mu_i^{\circ,pid} + RT \ln a_i^{pid} + z_i \Psi^{pid} F. \quad (IV.1)$$

Враховуючи, що  $a_i^{ms} = 1$ , маємо:

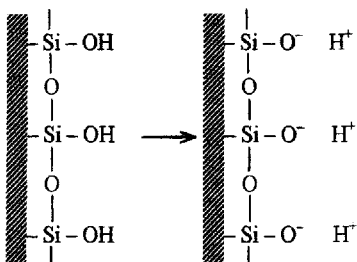
$$\Delta \Psi = \Psi^{ms} - \Psi^{pid} = \frac{\mu_i^{\circ,pid} - \mu_i^{\circ,ms}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{pid}. \quad (IV.2)$$

Різницю потенціалів  $\Delta \Psi$ , яка дорівнює потенціалу зарядженої поверхні відносно водної фази, іноді називають просто потенціалом зарядженої поверхні. Останнє рівняння, яке зв'язує потенціал поверхні (потенціал електрода) з активністю іона металу у воді, називається *рівнянням Нернста*.

Подібний механізм утворення ПЕШ спостерігається також при розчиненні малорозчинних електролітів. Розглянемо, наприклад, поверхню йодиду срібла на межі з водною фазою. Іони  $\text{Ag}^+$  гідратуються краще, ніж іони  $\Gamma$ . Тому при контакті твердого  $\text{AgI}$  з водою в розчин переходять переважно іони срібла. Поверхня з боку твердої фази набуває негативного заряду через надлишок на ній іонів  $\Gamma$ ; такі іони називаються *потенціалвизначаючими*. Іони  $\text{Ag}^+$  розташовані в прилеглому шарі – це *протиіони*. Тут, як і у вищеперелічених випадках, виникає конденсатор: “внутрішня обкладка” в поверхневому шарі, з боку твердої фази, та “зовнішня обкладка” – з боку рідкої фази. З умови рівноваги (IV.1) для іонів  $\text{Ag}^+$  легко отримати:

$$\Delta\Psi = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{pid}} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{mv}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}^{\text{pid}}. \quad (\text{IV.3})$$

ПЕШ може утворитися також внаслідок кислотно-основної дисоціації функціональних груп, що знаходяться на поверхні. Як потенціалвизначаючі іони і протиіони можуть виступати іони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ .



Наприклад, у полікремнійовій кислоти дисоціюють силанольні групи. Ця ситуація виникає на поверхні кремнезему при контакті з водою. Чим вища величина рН розчину, тим більший негативний заряд поверхні.

Наведені приклади виникнення ПЕШ ілюструють механізм повер-

хневої дисоціації. Ці процеси поверхневої дисоціації можуть також розглядатися і як процеси адсорбції. В обох випадках мова йде про перехід речовини від більш високого значення хімічного потенціалу до більш низького. Тому адсорбцію можна вважати ще одним механізмом утворення ПЕШ. Адсорбцію потенціалвизначаючих іонів у внутрішній обкладинці та специфічну адсорбцію можна розглядати як хемісорбцію. Подібні процеси підпорядковуються правилу Панета-Фаянса-Гана:

*Структуру кристалічної ґратки можуть добудовувати лише ті іони, які входять до її складу, або ізоморфні їм.*

Наприклад, по відношенню до іонів  $\Gamma^-$  ізоморфними є іони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  та  $\text{CNS}^-$ , а іони  $\text{Pb}^{2+}$  ізоморфні іонам  $\text{Ba}^{2+}$ .

Іони зовнішньої обкладинки можуть бути будь-якими, оскільки тут діють лише кулонівські сили. Єдина вимога при цьому – електронейтральність системи в цілому. Іони у зовнішній обкладинці мають високу рухливість, енергія їх взаємодії з твердою фазою становить лише кілька  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Тому цей шар, який знаходиться під впливом теплового руху молекул розчинника, називають *дифузним*, тобто розмитим. У цьому шарі є не тільки протиіони, але і іони із зарядами того ж знаку, що і заряд поверхні – так звані *коіони*.

2. Подвійний електричний шар може виникнути внаслідок *селективної адсорбції іонів* електролітів, які не входять до складу речовин межуючих фаз. Це можуть бути іони різних домішок, що присутні в одній із фаз. Наприклад, якщо в систему метал – вода додати хлорид натрію, то іони хлору будуть селективно адсорбуватися на поверхні металу, оскільки гідратація хлорид-іонів слабша за гідратацію іонів натрію. Таким чином, на поверхні металу виникає шар з надлишковим негативним зарядом, який компенсується позитивним зарядом іонів натрію, що утворюють поблизу другий шар.

На межі двох рідин, які практично не змішуються, при наявності іоногенних (здатних до іонізації) ПАР також виникає ПЕШ за рахунок адсорбції поверхнево-активних іонів, які орієнтуються гідрофобною частиною в бік органічного розчинника, а гідрофільною частиною – до води. Гідрофільні протиіони створюють протилежну обкладинку з боку води.

3. В системах, які не містять речовин, здатних до обміну зарядами, ПЕШ виникає внаслідок *орієнтування полярних молекул* фаз. Наприклад, на межі поділу вода – повітря спостерігається орієнтація поверхневих молекул води. Таким же чином виникає ПЕШ при адсорбції різних полярних молекул, які не дисоціюють. Навіть неполярні молекули можуть утворити ПЕШ, якщо вони здатні поляризуватися у силовому полі поверхневого шару. Якщо в системі відсутні електроліти, то при контакті двох фаз виправдовується *правило Коена*: фаза з більшою діелектричною сталою заряджається позитивно.

Таким чином, можна прийти до висновку, що подвійний електричний шар виникає на межі поділу фаз практично в будь-якій гетерогенній системі. В залежності від природи фаз переважає один із наведених механізмів утворення ПЕШ або діють одночасно різні механізми. Від цього залежить також і величина поверхневого потенціалу.

## IV.2. Ізоелектрична та ізоіонна точки

Переважаючий перехід іонів з однієї фази в іншу чи їх селективна адсорбція залежать від природи іонів та тих фаз, між якими відбувається обмін. У наведеному вище прикладі для системи  $\text{AgI}$  – вода ми вважали, що переходять в розчин переважно іони  $\text{Ag}^+$ , які гі-

дратовані краще за іони Г. Але якщо вихідний водний розчин вже містив іони срібла (у вигляді якої-небудь розчинної солі, наприклад, нітрату срібла), то з фази AgI у водну фазу будуть переходити саме йодид-іони, і поверхня з боку твердої фази буде заряджена позитивно. Це відбувається тому, що хімічний потенціал іонів срібла у воді і без того високий. При деякій певній активності (концентрації) іонів срібла  $a_{\text{Ag}^+}^{\text{pid}}$  ці іони не будуть переходити ні в розчин, ні з розчину. Сумарний електричний заряд поверхні дорівнює нулю і стрибка потенціалу не буде ( $\Delta\psi = 0$ ) – система знаходиться в *ізоелектричному стані*. Такому ізоелектричному стану відповідає *ізоелектрична точка* (ІЕТ) – показник активності потенціалвизначаючих іонів, при якій електричний заряд поверхні дорівнює нулю. Для розглянутого випадку в ІЕТ активність іонів срібла  $p\text{Ag} = -\lg a_{\text{Ag}^+} = 5,5$ .

При цьому виконується, звичайно, і закон дії мас, у цьому випадку в формі виразу для добутку розчинності ( $K_{sp}$ ). Так, для електрoхімічного потенціалу електроліту загалом справедливо:

$$\tilde{\mu}_{\text{AgI}}^{\text{ms}} = \tilde{\mu}_{\text{AgI}}^{\text{pid}}, \quad (\text{IV.4})$$

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{ms}} + \mu_{\text{I}^-}^{\circ, \text{ms}} + \Delta\psi F - \Delta\psi F = RT \ln(a_{\text{Ag}^+}^{\text{pid}} a_{\text{I}^-}^{\text{pid}}) + \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{pid}} + \mu_{\text{I}^-}^{\circ, \text{pid}}. \quad (\text{IV.5})$$

Звідси

$$\ln(a_{\text{Ag}^+}^{\text{pid}} a_{\text{I}^-}^{\text{pid}}) = \ln K_{sp} = \frac{1}{RT} \left( \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{ms}} + \mu_{\text{I}^-}^{\circ, \text{ms}} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ, \text{pid}} - \mu_{\text{I}^-}^{\circ, \text{pid}} \right), \quad (\text{IV.6})$$

(верхній індекс “pid” надалі для простоти опускається). Таким чином, добуток розчинності дійсно не залежить від потенціалу зарядженої поверхні; для йодиду срібла  $K_{sp} = 10^{-16,1}$ . Тому ізоелектричній точці відповідає також цілком певна активність іонів Г: значенню  $\Delta\psi = 0$  відповідає  $p\text{Ag} = 5,5$  і  $p\text{I} = 16,1 - 5,5 = 10,6$ . При активності (для розбавлених розчинів – концентрації) іонів  $\text{Ag}^+$  понад  $3 \cdot 10^{-6}$  моль·дм<sup>-3</sup> поверхня йодиду срібла буде заряджатися позитивно, а нижче – негативно. Як впливає з рівняння (IV.3), при  $p\text{Ag} = 0,5$   $\lg K_{sp} = 8,05$   $\Delta\psi = -150$  мВ.

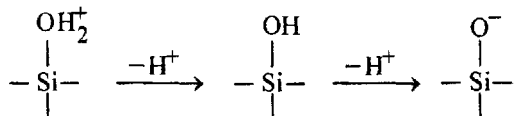


Відмінність значення  $pI_{\text{он}}$  в ІЕТ від  $0,5 \text{ } pK_{\text{сп}}$  відображає відмінність в здатностях катіона і аніона перейти в розчин. Так, для іонів  $\text{Ag}^+$  і  $\Gamma^-$  ці відмінності становлять  $-2,6$  і  $+2,6$  логарифмічних одиниць відповідно. Для  $\text{AgCl}$  у воді ІЕТ відповідає значенням  $p\text{Ag} = 4$ ,  $p\text{Cl} = 5,7$ ; для  $\text{AgBr}$  —  $p\text{Ag} = 5,4$ ,  $p\text{Br} = 6,9$ .

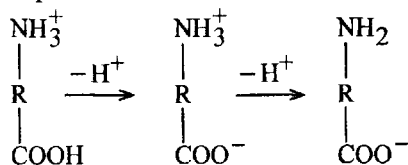
Добавки до води органічних розчинників можуть впливати істотним чином на ІЕТ. Так, у разі йодиду срібла добавки ацетону помітно знижують значення  $p\text{Ag}$ . Можливо, це пов'язано з утворенням на поверхні шару адсорбованих молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .

У багатьох випадках, особливо для речовин кислотного чи основного характеру, потенціалвизначаючими іонами є іони  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$ . В таких системах ІЕТ визначається величиною  $p\text{H}$ , при якій електричний заряд поверхні дорівнює нулю (на поверхні  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ) при відсутності сторонніх іонів. Очевидно, що значення ІЕТ залежить від сили кислоти (чи основи), тобто константи дисоціації речовини в поверхневому шарі. Чим сильніша кислота, тим менша величина  $p\text{H}$  розчину, при якій досягається ізоелектричний стан.

Багато речовин можуть проявляти як кислотні, так і основні властивості, тобто являють собою амфотерні електроліти. Для них зміна  $p\text{H}$  суттєво впливає на заряд поверхні. Наприклад, оксиди алюмінію, титану, кремнію та інші гідролізуються з утворенням поверхневих  $\text{OH}$ -груп. В залежності від  $p\text{H}$  водної фази заряд поверхні може змінюватися. Так, для оксиду кремнію при підвищенні  $p\text{H}$  заряд поверхні змінюється від позитивного через ІЕТ до негативного:



Амфотерними речовинами є також і деякі органічні високомолекулярні сполуки, наприклад, білки. Амфотерність білків відображає наступна спрощена схема:



Загалом молекули білків містять велику кількість різних кислотних та основних груп у бокових ланцюгах амінокислот, з яких утворений білок. Всі ці групи мають різні константи дисоціації, отже, іонний стан білкової молекули у розчині з певною величиною рН визначається складною протолітичною рівновагою. Тому для різних білків  $pH_{\text{ІЕТ}}$  змінюється в дуже широкому інтервалі (табл. IV.1).

Якщо розчин містить крім кислот або лугів ще інші електроліти, то специфічне зв'язування іонів може істотно вплинути на поглинання білками іонів  $H^+$  і  $OH^-$ . Тому для білків важлива так звана *ізоіонна точка* (ІТ) – те значення рН, при якому кількість іонізованих кислотних та основних груп макромолекули однакова.

Таблиця IV.1

## Ізоелектричні точки деяких речовин у водних розчинах

Речовина	$pH_{\text{ІЕТ}}$	Речовина	$pH_{\text{ІЕТ}}$
Пепсин	2,0	Клупеїн	12,5
Казеїн	4,6		
Желатин	4,7	Гідроксифторапатит $Ca_5(PO_4)_3(F, OH)$	6
Ячний альбумін	4,8	Гідроксиапатит $Ca_5(PO_4)_3(OH)$	7
Гемоглобін	6,7	Глинозем $Al_2O_3$	9
Рибонуклеаза	9,7	Кальцит $CaCO_3$	9,5

У відсутності електролітів ізоіонна і ізоелектрична точки співпадають. Але при введенні іонів, здатних до адсорбції, ІЕТ та ІТ зміщуються у протилежних напрямках відносно їх значень у чистому розчиннику. Наприклад, при адсорбції катіонів на макромолекулі, яка перебувала в ізоелектричному (ізоіонному) стані, на ній виникає надлишковий позитивний заряд. В результаті зміщується рівновага дисоціації кислотних та основних груп: відштовхування іонів  $H^+$  від позитивно зарядженої макромолекули сприяє дисоціації кислотних груп, а притягання іонів  $OH^-$  зменшує дисоціацію основних груп. Це частково компенсує позитивний заряд макромолекули, який виник при адсорбції катіонів. Щоб повернути молекулу в ізоелектричний стан за рахунок зміни рН, необхідно *збільшити концентрацію іонів  $OH^-$  у розчині* – їх адсорбція повністю

скомпенсує надлишковий позитивний заряд. Таким чином, ІЕТ зміщується в лужну область при специфічній адсорбції катіонів. Щоб повернутися в ізоіонний стан, треба скомпенсувати збільшення ступеня дисоціації кислотних груп, тобто *підкислити* розчин. При специфічній адсорбції аніонів ІЕТ зміщується в кислотну, а ІІТ – в лужну області.

### IV.3. Теорії будови подвійного електричного шару

#### IV.3.1. Теорія Гельмгольца–Перрена

Існування ПЕШ на межі поділу фаз обумовлює всі електричні властивості поверхні та характер перебігу процесів на ній. Кількісний зв'язок між параметрами ПЕШ можна встановити, виходячи з уявлень про будову ПЕШ.

Вперше схема будови ПЕШ була запропонована Гельмгольцем та Перреном. Згідно з цими уявленнями ПЕШ аналогічний плоскому конденсатору: заряди на поверхні фаз розташовані у вигляді двох рядів з протилежними знаками (рис. IV.1). Одна обкладинка конденсатора утворена потенціалвизначаючими іонами. Друга обкладинка складається з протіонів на відстані, яка приблизно дорівнює радіусу іона, а її заряд за абсолютною величиною дорівнює заряду першої обкладинки. Таким чином, загальна товщина  $\delta$  ПЕШ має порядок молекулярних розмірів, а потенціал в межах цього шару лінійно зменшується до нуля.

Поверхневий заряд одиниці площі  $q_s$  розраховується за законами електростатики для плоского конденсатора:

$$q_s = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\delta} \Psi_0, \quad (IV.7)$$

де  $\epsilon_r$  – відносна діелектрична проникність розчинника,  $\epsilon_0$  – електрична стала ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф·м<sup>-1</sup>),  $\Psi_0$  – потенціал поверхні.

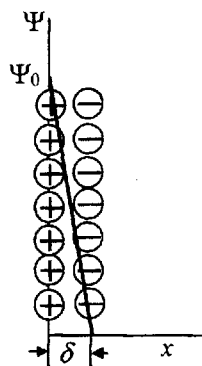


Рис. IV.1. Будова ПЕШ за Гельмгольцом

Але така проста модель не могла пояснити багатьох відомих електричних властивостей поверхні, таких, наприклад, як електрокінетичні явища (див. розд. VI.5). Кількісні розрахунки електричних параметрів також не співпадали з експериментально визначеними величинами.

### IV.3.2. Теорія будови ПЕШ Гуї–Чепмена

Чіткий розподіл зарядів в ПЕШ, запропонований в теорії Гельмгольца–Перрена, можливий лише при відсутності теплового руху іонів. В дійсності це може бути лише при дуже низьких температурах. В реальних умовах розподіл іонів визначається співвідношенням між енергіями міжіонної взаємодії та теплового руху. Такий розподіл і розглядається в теорії Гуї–Чепмена (1910 – 1913).

За цією теорією, потенціалвизначаючі іони утворюють перший, щільний шар – шар Гельмгольца (рис. IV.2). Основна відмінність від теорії Гельмгольца – Перрена складається в уявленні про розмитість (дифузність) зовнішньої обкладинки конденсатора, яка складається з протиіонів. Іони в цьому дифузному шарі (шар Гуї) розподіляються у вигляді “хмари”, “атмосфери” (як молекули газів в атмосфері). Розподіл іонів визначається співвідношенням потенціальної енергії притягання протиіонів до зарядженої поверхні (кулонівські взаємодії) та кінетичною енергією їх теплового руху.

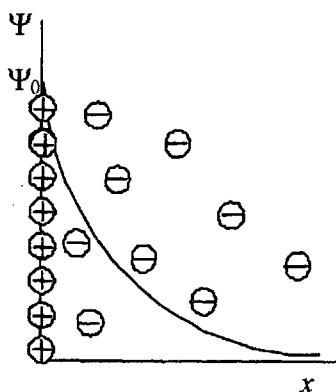


Рис. IV.2. Будова ПЕШ за теорією Гуї–Чепмена

При цьому робляться наступні припущення: ПЕШ вважається плоским; іони розглядаються як точкові заряди, що знаходяться в суцільному середовищі, діелектрична проникність якого дорівнює макроскопічному значенню  $\epsilon$  розчинника. Зауважимо, що значно пізніше аналогічні уявлення про іонну атмосферу були використані Дебаєм і Хюккелем в їх теорії розчинів сильних електролітів.

Концентрація іонів  $c_i$  у дифузному шарі на відстані  $x$  від межі поділу фаз описується законом Больцмана:

$$c_i(x) = c_i^0 \exp\left[-\frac{z_i F \Psi(x)}{RT}\right], \quad (\text{IV.8})$$

де  $c_i^0$  – концентрація іонів в об'ємі розчину (за межами дифузного шару);  $\Psi(x)$  – електричний потенціал на відстані  $x$ ;  $F$  – число Фарадея;  $z$  – заряд іона;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура. Граничні умови: при  $x \rightarrow \infty$   $\Psi \rightarrow 0$ ,  $d\Psi/dx = 0$ ; при  $x \rightarrow 0$   $\Psi \rightarrow \Psi_0$ .

Об'ємна густина заряду в дифузному шарі ( $\text{Кл} \cdot \text{м}^{-3}$ ) дорівнює

$$\rho(x) = \sum_i z_i F c_i(x), \quad (\text{IV.9})$$

причому в кожній точці заряд фактично дорівнює:

$$(c_{i+} - c_{i-}) F z_i. \quad (\text{IV.10})$$

Зв'язок між  $\Psi$  та  $\rho$  дається рівнянням Пуассона:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0}, \quad (\text{IV.11})$$

де  $\nabla^2$  – оператор Лапласа:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}. \quad (\text{IV.12})$$

Рівняння (IV.11) не має загального рішення, і його розв'язують для конкретних умов.

Якщо радіус кривизни набагато більший за товщину дифузного шару, тобто ПЕШ можна вважати плоским, то зміна потенціалу йде лише за однією координатою ( $x$ ). Отже, рівняння (IV.11) набуває виду:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} = -\frac{F}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i z_i c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right). \quad (\text{IV.13})$$

Якщо потенціал малий, то експоненту можна розкласти в ряд і обмежитися двома першими членами ряду. Тоді

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r\varepsilon_0} = -\frac{F}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \sum_i z_i c_i^0 \left(1 - \frac{z_i F \Psi}{RT}\right). \quad (\text{IV.14})$$

За умовами електронейтральності розчину  $\sum_i z_i c_i^0 = 0$ , отже

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{F^2}{\varepsilon_r\varepsilon_0 RT} \sum_i z_i^2 c_i^0 \Psi = \kappa^2 \Psi, \quad (\text{IV.15})$$

де

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum_i z_i^2 c_i^0}{\varepsilon_r\varepsilon_0 RT}}. \quad (\text{IV.16})$$

Рівняння (IV.15) можна записати у вигляді:

$$\frac{d\Psi}{dx} d\left(\frac{d\Psi}{dx}\right) = \kappa^2 \Psi d\Psi. \quad (\text{IV.17})$$

Інтегруємо це рівняння з урахуванням граничних умов:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 \Big|_{x \rightarrow \infty}^x = \frac{1}{2} \kappa^2 \Psi^2 \Big|_0^x, \quad (\text{IV.18})$$

звідки одержуємо:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 = \frac{1}{2} \kappa^2 \Psi^2 \quad \text{або} \quad \frac{d\Psi}{dx} = \pm \kappa \Psi. \quad (\text{IV.19})$$

Оскільки зі збільшенням відстані потенціал зменшується, то фізичний зміст рівняння (IV.19) має лише при  $d\Psi/dx < 0$ , тоді останнє рівняння можна записати у вигляді

$$\frac{d\Psi}{\Psi} = -\kappa dx, \quad (\text{IV.20})$$

інтегрування якого дає:

$$\ln \Psi \Big|_{\Psi_0}^{\Psi_x} = -\kappa x \Big|_{x=0}^x, \quad (\text{IV.21})$$

звідки одержуємо залежність потенціалу від відстані:

$$\Psi(x) = \Psi_0 \exp(-\kappa x). \quad (\text{IV.22})$$

Із рівняння (IV.22) видно, що на відстані  $x = 1/\kappa = \lambda$  від зарядженої поверхні потенціал зменшується за абсолютним значенням в  $e$  ( $= 2.718\dots$ ) разів. Це так звана “*приведена товщина*” дифузного шару. Можна сказати, що тут знаходиться “центр тяжіння” об’ємного заряду.

В зв’язку з прийнятими спрощеннями рівняння (IV.22) виправдовується при невеликих значеннях потенціалу поверхні ( $|\Psi_0| < 25$  мВ). Якщо ж  $\Psi_0 \gg 25$  мВ, а  $x \gg 1/\kappa$  (тобто на великій відстані від поверхні), то з хорошою точністю справедливе рівняння:

$$\Psi(x) = \frac{4RT}{zF} \gamma \exp(-\kappa x), \quad (\text{IV.23})$$

де

$$\gamma = \frac{\exp[zF\Psi_0/(2RT)] - 1}{\exp[zF\Psi_0/(2RT)] + 1}. \quad (\text{IV.24})$$

При  $|\Psi_0| \geq 100$  мВ коефіцієнт  $\gamma \approx 1$  і потенціал  $\Psi_x$  практично не залежить від потенціалу  $\Psi_0$ . Формально при цьому виконується рівняння (IV.22) з  $\Psi_0 \approx 100$  мВ, навіть якщо потенціал поверхні насправді вищий.

З рівняння (IV.16) видно, що зростання іонної сили розчину, що відбувається за рахунок збільшення концентрації електролітів і зростання зарядів іонів, тобто зростання  $\kappa$ , призводить до стиснення дифузної частини ПЕШ, оскільки  $\lambda = 1/\kappa$ , і більш різкого падіння потенціалу  $\Psi(x)$  з відстанню від поверхні.

Виходячи з рівняння (IV.13) для об’ємної густини заряду, можна розрахувати густину поверхневого заряду.

За умовами електронейтральності поверхневий заряд за абсолютним значенням дорівнює об’ємному заряду з протилежним знаком, тобто для одиниці поверхні можна записати, що поверхнева

густина заряду дорівнює  $q_s = -\int_0^{\infty} \rho dx$ . Виходячи з рівнянь

(IV.14 та IV.15),  $\rho = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \Psi$ , та враховуючи рівняння (IV.22), отримуємо:

$$q_s = \int_0^{\infty} \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \Psi dx = \int_0^{\infty} \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \Psi_0 e^{-\kappa x} dx. \quad (\text{IV.25})$$

Після інтегрування одержимо вираз для густини поверхневого заряду:

$$q_s = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0 = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \Psi_0}{\lambda}. \quad (\text{IV.26})$$

Це рівняння встановлює зв'язок між густиною поверхневого заряду, концентрацією електроліту та потенціалом поверхні.

Теорія Гуї–Чепмена розглядає іони як точкові заряди, що не мають розмірів, а розподіл іонів згідно з рівнянням (IV.8) розпочинається безпосередньо від поверхні поділу фаз. Розрахунки при високих (за абсолютною величиною) значеннях  $\Psi$  дають непомірно великі значення локальних концентрацій. Наприклад, при  $c^0 = 0,001$  моль·дм<sup>-3</sup> ( $T = 298$  K):

$\Psi$ , мВ	$c_{\pm}$ , моль·дм <sup>-3</sup>
10	0,0015
50	0,007
100	0,049
150	0,344
200	2,41
250	16,9
300	118

Тому очевидно, що безпосередньо у внутрішній обкладинці розподіл іонів згідно із законом Больцмана не здійснюється. З метою модифікації теорії Гуї–Чепмена вводиться поняття щільного шару іонів, товщина якого близька до суми радіусів гідратованих іонів, тобто становить декілька ангстремів. Вважається, що в цьому щільному конденсаторі відбувається лінійне падіння потенціалу (за абсолютною величиною) від  $\Psi_0$  до  $\Psi_\delta$  і лише за межами щільного шару починається експоненційне падіння потенціалу. Таким чином, у рівняннях (IV.22) і (IV.26) відбувається заміна  $\Psi_0$  на  $\Psi_\delta$ ,  $\Psi_x = \Psi_\delta \exp(-\kappa x)$  і поверхневий заряд  $q_s = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_\delta = \varepsilon_r \varepsilon_0 \Psi_\delta / \lambda$ .



Між поверхневою  $q_s$  та об'ємною  $\rho_\delta$  густиною заряду дифузної частини ПЕШ існує співвідношення  $q_s = -\rho_\delta \lambda$ . Тоді розрахунки за цими рівняннями приводять до правдоподібних результатів.

У теорії розглядається тільки вплив концентрації та заряду іонів електролітів на зміну потенціалу, але не пояснюється дія іонів різної природи. Ця дія зумовлена не тільки електростатичними силами, а і специфічною адсорбцією іонів на міжфазній поверхні. Адсорбція за рахунок некулонівських (ван-дер-ваальсових) сил може відігравати важливу роль у багатьох системах. Специфічна адсорбція характерна при адсорбції іонів ПАР, алкалоїдів, барвників, багатозарядних іонів.

### IV.3.3. Теорія будови ПЕШ Штерна

Специфічна адсорбція, а також розмір іонів враховуються теорією будови ПЕШ Штерна.

Штерн запропонував розглядати шар протиіонів як такий, що складається з двох частин: щільного шару, який прилягає до твердої поверхні (*шар Штерна-Гельмгольца*) та дифузного шару (рис. IV.3). Отже, теорію Гуї-Чепмена можна використовувати лише для опису дифузної частини ПЕШ. Щільний шар, в свою чергу, складається з адсорбційного моношару, сформованого специфічно адсорбованими іонами (*внутрішня поверхня шару Гельмгольца*), та шару протиіонів, які притягаються до поверхні як за рахунок електростатичних сил, так і завдяки специфічним взаємодіям (*зовнішня поверхня шару Гельмгольца*). У щільному шарі знаходяться також орієнтовані диполі молекул розчинника.

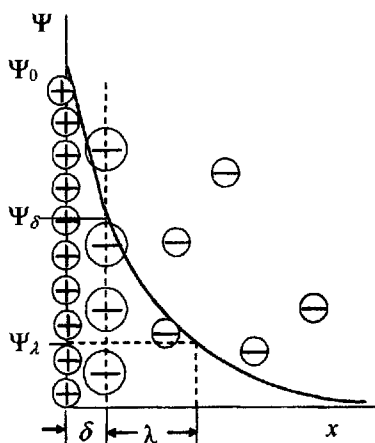


Рис. IV.3. Будова ПЕШ за теорією Штерна ( $\delta$  – товщина адсорбційного шару,  $\lambda$  – товщина дифузного шару)

У щільній частині ПЕШ (рис. IV.3) потенціал змінюється з відстанню лінійно від потенціалу поверхні  $\Psi_0$  до потенціалу  $\Psi_\delta$  на межі між щільною та дифузною частинами.

Штерн ввів поняття адсорбційного потенціалу (*адсорбційний потенціал Штерна*) іона  $\Phi_i$ : це зміна потенційної енергії системи при перенесенні 1 моля іонів із глибини розчину (де  $\Psi = 0$ ) в поверхневий шар при  $\Psi = 0$ . При  $\Phi_i < 0$  має місце притягіння, а при  $\Phi_i > 0$  відштовхування.

Для густини заряду зовнішньої обкладинки, виходячи з умов електронейтральності, справедливо

$$-q_0 = q_1 + q_2, \quad (\text{IV.25})$$

де  $q_1$  – густина заряду, що зумовлена щільним моношаром проти-іонів,  $q_2$  – густина заряду дифузного шару.

Уявлення Штерна багато в чому засновуються на застосуванні теорії Ленгмюра для адсорбції іонів:

$$\Gamma_i = \Gamma_\infty \frac{K_i x_i}{1 + K_i x_i}, \quad (\text{IV.26})$$

де константа адсорбційної рівноваги

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Phi_i + z_i F \Psi}{RT}\right), \quad (\text{IV.27})$$

Уявлення про “найщільнішу упаковку” моношарів внаслідок електростатичного відштовхування набуває дещо іншого значення. Величина  $(\Gamma_\infty N_A)^{-1}$  оцінювалося з кристалографічних даних і відповідає 1–30 нм<sup>2</sup> на один іон. Мольна частка іонів у розбавленому водному розчині пов’язана з молярною концентрацією співвідношенням:

$$x_i = c_i / 55,5 = 0,018 c_i. \quad (\text{IV.28})$$

Нехтуючи адсорбцією коіонів, маємо:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = x_i \exp\left(-\frac{\Phi_i + z_i F \Psi}{RT}\right). \quad (\text{IV.29})$$

Теорія Штерна та теорія Гуї–Чепмена дають можливість розрахувати величину заряду в щільному та дифузному шарах відповідно. При цьому в розрахунках потенціалу дифузного шару замість потенціалу поверхні  $\Psi_0$  треба брати величину  $\Psi_\delta$ . Розраховані значення ємності ПЕШ для різних концентрацій електролітів задовільно співпадають з експериментально визначеними величинами.

Оскільки теорія Штерна враховує існування щільного адсорбційного шару, вона дає можливість пояснити вплив гідратації іонів на густину заряду, а також вплив специфічної адсорбції протиіонів на потенціал поверхні. Краще адсорбуються і ближче підходять до поверхні менш гідратовані іони (звичайно менше гідратуються іони з великим кристалографічним радіусом). Вони в значній мірі компенсують поверхневий потенціал, і їх буде менше в дифузному шарі.

Згідно з уявленнями Фаянса–Панета–Гана добре адсорбуються на кристалах іони, які утворюють з іонами кристала нерозчинні або малодисоційовані сполуки, а також іони, які легше поляризуються в полі потенціалвизначаючого шару. Наприклад, якщо потенціалвизначаючий шар містить іони  $S^{2-}$ , то з розчину, що містить іони  $K^+$ ,  $Na^+$  і  $H^+$ , будуть витягуватися в адсорбційний шар іони водню.

Якщо потенціалвизначаючими є іони  $Ag^+$ , то з розчину, що містить іони  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  і  $CH_3COO^-$ , будуть витягуватися ацетат-іони.

Добре адсорбуються багатозарядні іони ( $Th^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ), органічні іони. Вони здатні не тільки повністю скомпенсувати поверхневий заряд, а навіть викликати *перезаряд-*

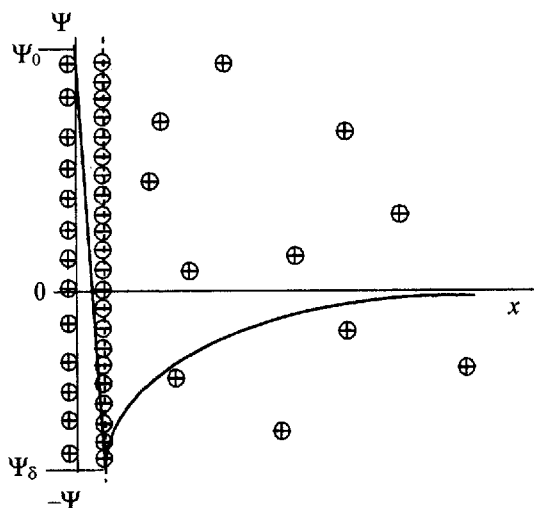


Рис. IV.4. Перезарядження поверхні

дження поверхні, тобто створити надлишковий заряд з тим же знаком, що і у протиіонів (рис. IV.4). Внаслідок перезарядки протиіони дифузного шару замінюються іонами з іншим знаком заряду.

Подальший розвиток теорії ПЕШ пов'язаний з більш детальним уточненням структури шару та енергії взаємодій в ПЕШ – врахування об'єму гідратованих іонів, діелектричного насичення поблизу іонів, дискретність зарядів, кривизни поверхні, виділення в шарі Штерна внутрішньої площини Гельмгольца тощо.

#### IV.4. Електроповерхневі явища. Рівняння Ліппмана

До електроповерхневих явищ відносяться всі явища, зумовлені наявністю ПЕШ. Це електродні процеси, електрокапілярні і електрокінетичні явища, масо- і енергообмін в капілярнопористих тілах, поляризаційні явища, а також електростатичні взаємодії колоїдних частинок, що визначають їх стійкість.

Електроповерхневі явища практично завжди дають певний внесок у властивості дисперсних систем. Проте, іноді внесок членів  $\Psi dq$  або  $q d\Psi$  у відповідних рівняннях для поверхневого шару може бути малим, і тоді ним нехтують. Але часто цей внесок особливо важливий. Такі випадки будуть розглянуті нижче. Ключовими співвідношеннями для розуміння електроповерхневих явищ є рівняння Ліппмана.

Як впливає з рівняння для поверхневого шару (I.98), в ізотермічних умовах у відсутності хімічних перетворень ( $d\mu_i = 0$ ) справдливе рівняння:

$$sd\sigma + qd\Psi = 0; \quad (IV.30)$$

звідси маємо:

$$\frac{d\sigma}{d\Psi} = -\frac{q}{s} = -q_s, \quad (IV.31)$$

де  $q_s$  – заряд одиниці поверхні, або густина поверхневого заряду.

Це – *перше рівняння Ліппмана* (1875).

Із рівняння випливає, що в тому випадку, коли знаки заряду і потенціалу співпадають, то похідна  $d\sigma/d\Psi$  негативна, і поверхне-

вий натяг знижується із зростанням потенціалу. Якщо ж знаки протилежні, то із зростанням потенціалу значення  $\sigma$  росте. В звичайних умовах, коли немає підводу електричної енергії іззовні, знаки заряду та потенціалу ПЕШ співпадають. Якщо система прямує до стану рівноваги внаслідок самочинного зменшення поверхневої енергії, то зменшення поверхневого натягу супроводжується збільшенням електричного потенціалу за абсолютною величиною. Залежність поверхневого натягу від потенціалу тим сильніша, чим більша абсолютна величина густини заряду.

Диференційна ємність ПЕШ визначається рівнянням:

$$C_d = dq_s/d\Psi. \quad (\text{IV.32})$$

Продиференціювавши рівняння (IV.31) за  $\Psi$  та підставивши в нього (IV.32), одержимо друге рівняння Ліппмана:

$$d^2\sigma/d\Psi^2 = -(dq_s/d\Psi) = -C_d. \quad (\text{IV.33})$$

Якщо розглядати ПЕШ як плоский конденсатор, то його інтегральну ємність

$$C = q_s/\Psi \quad (\text{IV.34})$$

можна вважати сталою величиною, яка не залежить від потенціалу. Тоді

$$d\sigma/d\Psi = -C\Psi; \quad d\sigma = -C\Psi d\Psi. \quad (\text{IV.35})$$

Проінтегруємо це рівняння в межах від  $\sigma$  до  $\sigma_{\text{макс}}$  (максимальне значення) та від  $\Psi$  до  $\Psi(0)$  (заряд дорівнює нулю – точка нульового заряду, ТНЗ):

$$\int_{\sigma}^{\sigma_{\text{макс}}} d\sigma = -C \int_{\Psi}^{\Psi(0)} \Psi d\Psi, \quad (\text{IV.36})$$

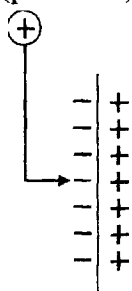
звідки

$$\sigma_{\text{макс}} - \sigma = C \left[ \frac{\Psi^2}{2} - \frac{\Psi^2(0)}{2} \right]. \quad (\text{IV.37})$$

Якщо за точку відліку прийняти потенціал у точці нульового заряду, тобто  $\Psi(0)$ , то

$$\sigma = \sigma_{\max} - C\Delta\Psi^2/2. \quad (\text{IV.38})$$

Рівняння (IV.37) і (IV.38) називають *рівняннями електрокапілярної кривої*. Це рівняння параболи, вершина якої відповідає максимальному поверхневому натягу. У цій точці поверхневий шар має нульовий заряд, але потенціал поверхні не дорівнює нулю. Розглянемо, наприклад, поверхню металу на межі з розчином електроліту (рис. IV.5). Нехай поверхня з боку металу заряджена негативно, а



до неї прилягає шар позитивно заряджених іонів електроліту, тобто ми маємо ПЕШ. Якщо поляризувати метал позитивно від зовнішнього джерела струму, то поступово заряд металу буде нейтралізуватися, отже і концентрація протиіонів буде зменшуватися. При деякому значенні потенціалу заряд металу буде дорівнювати нулю, ПЕШ зникає, а поверхневий натяг досягає максимуму.

Рис. IV.5. Залежність між поверхневим натягом та потенціалом зручно спостерігати на прикладі металу, що легко поляризується, та для якого легко вимірювати поверхневий натяг на межі поділу з розчинами. Цим вимогам найкраще задовольняє рідка ртуть. Ртуть майже ідеально поляризується, тобто зміна заряду електрода до певних значень спричиняє тільки зміну потенціалу (струм не проходить); визначення поверхневого натягу також не складає особливих труднощів.

На рис. IV.6 зображений капілярний електрометр Ліппмана, за допомогою якого і встановлюють залежності  $\sigma = f(\Psi)$ .

Скляна трубка 1 з капілярним кінцем 2 сполучається гнучким шлангом з судиною 3, яка заповнена ртуттю. Трубка занурена в розчин 4, який досліджується. Поляризують ртуть зовнішнім джерелом струму 5, один полюс якого приєднаний до трубки, а другий – до допоміжного електрода 6, який практично не поляризується (наприклад, каломельний), відносно якого і вимірюється потенціал ртуті. Напругу регулюють реостатом 7 і вимірюють вольтметром  $V$ . При контакті ртуті з розчином електроліту на межі поділу виникає електричний потенціал, який можна змінювати

за допомогою зовнішнього джерела струму. При цьому змінюється поверхневий натяг на межі ртуть – розчин, внаслідок чого змінюється також рівень стовпчика ртуті в капілярі. Підіймаючи чи опускаючи судину 3, суміщають нижній меніск ртуті з рискою на капілярі, і визначають висоту  $h$ . Як впливає з

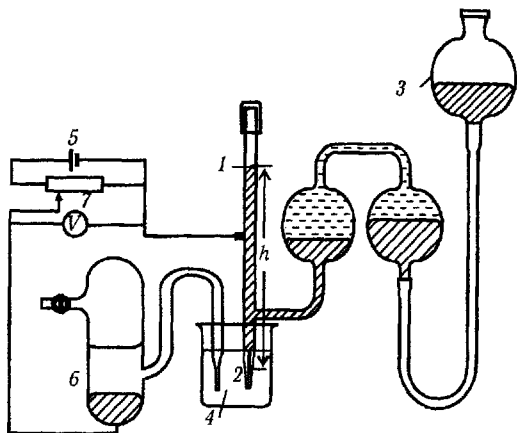


Рис. IV.6. Електрометр Ліппмана

теорії капілярності, висота ртутного стовпчика в капілярі є мірою поверхневої енергії на межі ртуть – розчин. Це співвідношення можна записати у вигляді:

$$2\pi\sigma = \pi hr^2\rho g, \quad (\text{IV.39})$$

звідки

$$\sigma = \frac{h}{2}r\rho g, \quad (\text{IV.40})$$

де  $r$  – радіус капіляра,  $g$  – прискорення сили тяжіння,  $\rho$  – густина ртуті.

Вимірюючи висоту при різних потенціалах і розраховуючи відповідні значення  $\sigma$ , можна побудувати електрокапілярну криву (рис. IV.7). При цьому прийнято відкладати значення потенціалів на осі абсцис від більш позитивних до більш негативних. В такому разі ліву гілку кривої називають анодною, а праву – катодною.

Для розбавлених розчинів деяких електролітів (наприклад,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) форма електрокапілярних кривих дуже близька до параболи і майже не залежить від природи електроліту; поверхневий натяг у точці максимуму також майже однаковий. Потенціал у ТНЗ дорівнює  $\Psi(0) = -0,48$  В відносно насиченого кало-

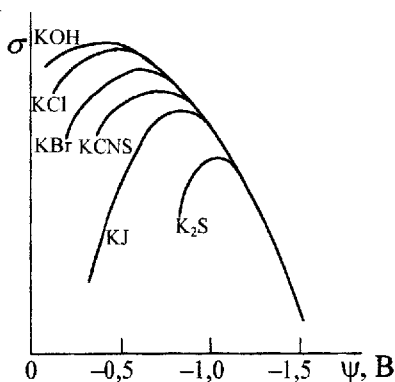


Рис. IV.7. Вплив аніонів на електрокапілярні криві

ють аніони. При наявності у розчині таких іонів як  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , які здатні адсорбуватися на поверхні ртуті, позитивний заряд поверхні немов би збільшується відносно заряду протиіонів. Щоб досягти точки нульового заряду, треба збільшити негативний потенціал (катодна поляризація), тому максимум електрокапілярних кривих зміщується в бік більш негативних значень потенціалу, а величина цього зміщення залежить від природи аніону (рис. IV.7). Поверхневий натяг в точці максимуму також зменшується. Лише при значних негативних потенціалах вплив цих аніонів зникає, а електрокапілярні криві зливаються в одну. При специфічній ад-

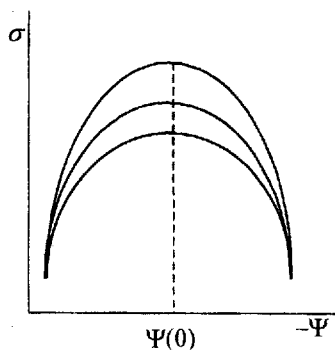


Рис. IV.8. Вплив неіонних ПАР на електрокапілярні криві

мельного електрода.

В той же час електрокапілярні криві, отримані в розчинах інших електролітів, значно відрізняються за формою від параболи. Вони не симетричні, а положення їх максимумів залежить від природи електроліту. Ці відхилення пояснюються специфічною адсорбцією іонів. При позитивному заряді електрода (анодна гілка) шар протиіонів у розчині утворюють аніони. При наявності у розчині таких іонів як  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , які здатні адсорбуватися на поверхні ртуті, позитивний заряд поверхні немов би збільшується відносно заряду протиіонів. Щоб досягти точки нульового заряду, треба збільшити негативний потенціал (катодна поляризація), тому максимум електрокапілярних кривих зміщується в бік більш негативних значень потенціалу, а величина цього зміщення залежить від природи аніону (рис. IV.7). Поверхневий натяг в точці максимуму також зменшується. Лише при значних негативних потенціалах вплив цих аніонів зникає, а електрокапілярні криві зливаються в одну. При специфічній адсорбції катіонів (наприклад,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ , іонів тетрабутиламонію) поверхневий натяг зменшується, а точка нульового заряду зміщується в бік більш позитивних потенціалів. Специфіка іонів нівелюється при достатньо великих потенціалах, де криві зливаються.

Якщо в розчині містяться неіонні (молекулярні) поверхнево-активні речовини, вони краще адсорбуються на слабо зарядженій поверхні. Тому вони зменшують



поверхневий натяг в області поблизу точки нульового заряду і практично не порушують симетрію електрокапілярної кривої та не зміщують положення максимуму (рис. IV.8).

Таким чином, аналіз електрокапілярних кривих може дати цінну інформацію про подвійний електричний шар.

## IV.5. Адсорбція іонів і іонний обмін

### IV.5.1. Обмінна адсорбція

Адсорбція електролітів на твердій поверхні відбувається звичайно в формі обміну з іонами подвійного електричного шару. Особливо детально вивчені процеси адсорбції електролітів на поверхні іонних кристалів. В таких випадках адсорбцію можна розглядати як процес добудови кристалічної ґратки іонами, що входять до складу кристалів або ізоморфними, згідно правилом Панета–Фаянса–Гана.

Адсорбції іонів, як правило, властива еквівалентність, на відміну від молекулярної адсорбції. Якщо на поверхні адсорбенту вже є адсорбовані іони, то при добавках іншого електроліту в тій чи іншій мірі проходить обмін іонів між подвійним електричним шаром і розчином – *обмінна адсорбція*. Адсорбент поглинає при цьому деяку кількість іонів електроліту і виділяє в розчин еквівалентну кількість інших іонів з тим же знаком заряду. Але іноді має місце і так званий надеквівалентний обмін.

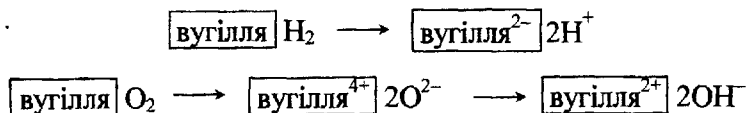
На обмінну адсорбцію значний вплив виявляють природа твердої фази та подвійного електричного шару, а також природа іонів, які адсорбуються.

Обмінна адсорбція не завжди оборотна. Це разом зі специфічністю адсорбції вказує на те, що вона за своєю природою наближається до хімічних явищ.

Обмінна адсорбція спостерігається також на неполярних адсорбентах, наприклад, на активованому вугіллі.

За О. Н. Фрумкіним, при одержанні, активації чи в процесі зберігання на поверхні вугілля можуть адсорбуватися водень або кисень. В результаті таке вугілля може поводити себе як газовий водневий або кисневий електрод. При контакті з водою на поверхні

утворюються іони водню або кисню:



В розчині електроліту вугілля здатне обмінювати іони  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$  на інші катіони або аніони.

М. О. Шилов пояснює обмінну адсорбцію на вугіллі тим, що при його активації на поверхні виникають дуже тонкі шари оксидів, які не утворюють нової фази і міцно зв'язані з кристалічною ґраткою. У залежності від умов одержання ці оксиди в подальшому при взаємодії з водою можуть утворювати карбоксильні групи або гідроксильні групи. В результаті іонного обміну в розчин надходять іони  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$ , що призводить до зміни рН середовища. Таку адсорбцію називають *гідролітичною*.

Гідролітична адсорбція має місце також на поверхні малорозчинних солей, наприклад,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$  тощо.

Основні закономірності іонного обміну не залежать від дисперсності. З одного боку, іонний обмін відбувається на активованому вугіллі та цеолітах, коли саме поняття про межу поділу частково “вироджується”. З іншого боку, іонний обмін проходить і на молекулах ВМС, тобто у формально гомогенних системах.

#### IV.5.2. Синтетичні і природні іонообмінники

Широко розповсюджені так звані *іоніти* – речовини, здатні до іонного обміну, які використовуються для адсорбції іонів. Ці речовини складаються з жорсткої матриці (“каркаса”, або “скелета”) – високомолекулярної сітки, в якій зафіксовані іони одного знаку (наприклад, іонізовані функціональні групи, хімічно пов'язані з каркасом полімеру), і просочені розчином, що містить в основному рухливі протиіони (рис. IV.9). Іонний обмін в таких системах проходить у дифузійній частині ПЕШ.

Іоніти можуть бути як природні, так і синтетичні, органічні та неорганічні. У залежності від здатності до обміну катіонами або аніонами іоніти поділяють відповідно на *катіоніти* або *аніоніти*.

Природними неорганічними іонітами є різні силікати типу цеолітів. Їх каркас утворює правильна структурна сітка алюмосилікату, в порах якої знаходяться протиіони – іони лужних чи лужноземельних металів. Синтетичні неорганічні іоніти одержують на основі комплексних сполук сурми, фосфору, цирконію та інших

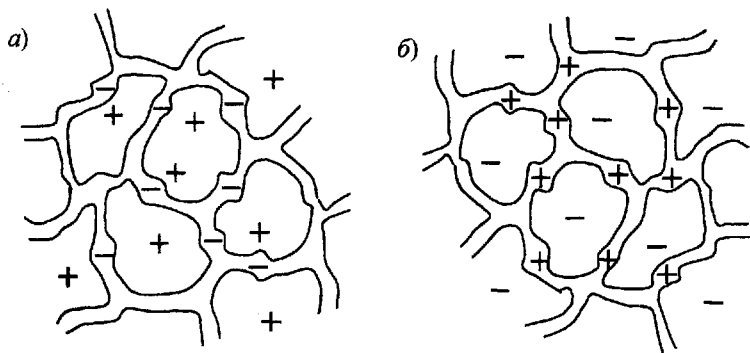


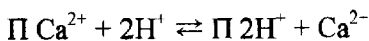
Рис. IV.9. Схематичне зображення іоніту: а – катіоніт; б – аніоніт

елементів, які також утворюють високомолекулярну матрицю з фіксованими в ній іонами та рухливими протиіонами в порах.

Системи з фіксованими іонами і рухливими протиіонами називають *обмінним комплексом*. Процеси, що проходять у системах типу високодисперсних гетерогенних адсорбентів і у високомолекулярних іонітах, загалом позначають терміном *сорбція*.

Основою природних іонітів органічного походження є гумінові кислоти, які знаходяться в ґрунті. Гумінові кислоти належать до групи гумусових кислот – класу високомолекулярних органічних азотовмісних оксикислот з бензоїдним ядром, які входять до складу гумусу й утворюються у процесі гуміфікації.

Ґрунт є яскравим прикладом системи, де відбувається іонний обмін. Гедройц встановив, що в ґрунтах відбуваються процеси іонного обміну: аніони обмінюються слабо, головним же чином обмінюються катіони. За Гедройцем, *ґрунтовий обмінний комплекс* формується з високодисперсної суміші нерозчинних алюмосилікатів і солей гумінових кислот (гуматів). Умовно матрицю можна позначити буквою П:



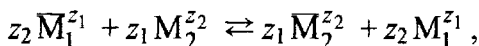
У чорноземних ґрунтах “обмінними” є головним чином іони  $\text{Ca}^{2+}$ .

Найбільшого поширення набули синтетичні високомолекулярні органічні іонообмінники – *іонообмінні смоли* – які вперше були синтезовані Адамсом і Холмсом у 1934 р.

Іонообмінні смоли є поліелектролітами і являють собою нерозчинні гелі з обмеженим набуханням. Їх одержують у реакціях конденсації або полімеризації. У матрицю ВМС вводять різні функціональні групи, в залежності від природи яких смола буде катіонітом або аніонітом. Наприклад, при обробці смоли концентрованою сірчаною кислотою одержують катіоніт типу  $\text{R}(\text{SO}_3^-)_n | n\text{H}^+$  (тут R – матриця ВМС). Якщо в матрицю введені основні групи, то одержують аніоніти, наприклад, типу  $\text{R}(\text{NH}_3^+)_n | n\text{OH}^-$ . Зараз в усьому світі виробляється велика кількість найрізноманітніших іонообмінних смол, призначених для використання в різних технологічних процесах. Оптимальні характеристики іонітів досягаються варіюванням функціональних груп та інших властивостей матриці. Іоніти використовують у вигляді зерен (гранул) відносно великого розміру. Тому швидкість обмінної адсорбції невелика і в значній мірі визначається швидкістю дифузії іонів вглиб адсорбенту та дифузії з адсорбенту в розчин.

### IV.5.3. Іонообмінна рівновага

Внаслідок іонного обміну між іонітом та розчином електроліту через деякий час у системі встановлюється іонообмінна рівновага, при якій загальні еквівалентні концентрації іонів в іоніті та розчині залишаються незмінними. Рівняння реакції іонного обміну між іонами  $\text{M}_1^{z_1}$  і  $\text{M}_2^{z_2}$  можна записати у вигляді:



де  $z_1$  і  $z_2$  – заряди іонів (катіонів або аніонів), риска вгорі означає, що іон знаходиться у фазі іоніту.

Константа рівноваги цієї реакції, яку називають *константою іонного обміну*, дорівнює

$$K_a = \frac{\bar{a}_2^{z_1} a_1^{z_2}}{\bar{a}_1^{z_2} a_2^{z_1}}, \quad (\text{IV.41})$$

де  $\bar{a}_i$  і  $a_i$  – рівноважні активності іонів у фазі іоніту та розчині відповідно.

Якщо припустити, що відношення коефіцієнтів активності близьке до одиниці, то замість термодинамічної константи рівноваги можна записати концентраційну константу – *коефіцієнт іонного обміну*:

$$K_c = \frac{\bar{c}_2^{z_1} c_1^{z_2}}{\bar{c}_1^{z_2} c_2^{z_1}}, \quad (\text{IV.42})$$

де  $c_i$  – рівноважні концентрації.

Константу рівноваги представляють також у формі

$$K = K_c^{1/(z_1 z_2)} = \frac{\bar{c}_2^{1/z_2} c_1^{1/z_1}}{\bar{c}_1^{1/z_1} c_2^{1/z_2}}. \quad (\text{IV.43})$$

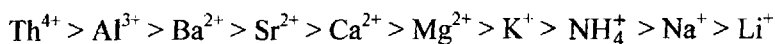
Це рівняння носить назву *рівняння Нікольського*.

#### IV.5.4. Селективність іонного обміну. Ліотронні ряди

Константа іонного обміну залежить як від природи та будови іоніту, так і від природи іонів, які обмінюються, і відображає їх відносну спорідненість до іоніту, тобто селективність іоніту до того чи іншого іона. Якщо іони мають однаковий заряд, то константа (IV.42) являє собою коефіцієнт поділення іонів.

Селективність загалом залежить від різних факторів. Пружна сітка матриці перешкоджає набухання, тому іоніт в більшій мірі сорбує менш гідратовані іони. Наприклад, незважаючи на приблизно однакову поширеність натрію та калію в земній корі, в океанській воді містяться головним чином іони  $\text{Na}^+$ . Внаслідок іонного обміну на ґрунтах річкова вода по мірі руху до моря збагачується іонами натрію, а іони  $\text{K}^+$  фіксуються на іонообміннику. Взагалі, різні

катіони можуть бути розташовані в ряд за здатністю витіснити один одного при іонному обміні. Типовий приклад наведений нижче:



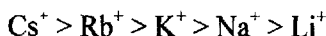
Подібні послідовності отримали назву *ліотропних рядів*, або *рядів Гофмейстера*. Аналогічні ряди існують і для аніонів. Істотно, що послідовність іонів у рядах, або інакше, спорідненість іоніту до іонів, в багатьох випадках мало залежить від природи іонообмінника. Як для неорганічних іонітів, так і для органічних іонообмінних смол або навіть для міцел іонних ПАР (див. гл. VIII) справедливі одні і ті ж ліотропні ряди. Це наводить на думку про те, що вирішальним чинником є енергія гідратації іонів (табл. IV.2).

Таблиця IV.2

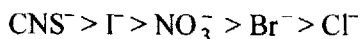
## Енергії гідратації деяких іонів при 298 К

Іон	$-\Delta G$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Іон	$-\Delta G$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Іон	$-\Delta G$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Li <sup>+</sup>	506	F <sup>-</sup>	448	Ba <sup>2+</sup>	1297
Na <sup>+</sup>	406	Cl <sup>-</sup>	330	Sr <sup>2+</sup>	1427
K <sup>+</sup>	330	Br <sup>-</sup>	301	Ca <sup>2+</sup>	1561
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	314	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	289	Mg <sup>2+</sup>	1883
Rb <sup>+</sup>	310	I <sup>-</sup>	268	Cu <sup>2+</sup>	2054
Cs <sup>+</sup>	276	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	209	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1042

Очевидна роль кулонівських сил, а також розмірів іона, оскільки для іонів з однаковим зарядом адсорбція тим краща, чим менший радіус гідратованого іона, а цей радіус тим менший, чим більший власний радіус негідратованого іона. Ліотропний ряд для іонів лужних металів тому, як правило, наступний:



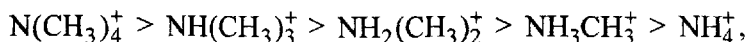
Аналогічно для однозарядних аніонів:



Якщо іони мають різні за величиною заряди, то з розведених розчинів краще сорбуються протіони з більшим зарядом.

Іон водню (гідроксоній-іон) не займає постійного місця, оскільки його адсорбція залежить від основності аніонних груп.

Ліотропний ряд у разі сорбції катіонітом амонієвих іонів наступний:



що ілюструє роль іонних об'ємів для органічних іонів.

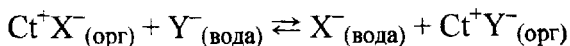
М. А. Ізмайлов і С. Х. Мушинська показали, що адсорбція органічних катіонів на катіоніті має "гібридний" характер, поєднуючи в собі риси іонного обміну і молекулярної адсорбції; утримання адсорбата відбувається як за рахунок електростатичних сил, так і за рахунок сил фізичної адсорбції.

У ряду тетраалкіламонієвих іонів збільшення вуглеводневих радикалів, тобто підвищення гідрофобності, сприяє значному підвищенню сорбційної здатності іонів.

У деяких випадках відбувається обернення традиційних ліотропних рядів, що може свідчити про дегідратацію у процесі адсорбції. Певні особливості властиві і біологічним системам, наприклад, клітинним мембранам з протеїно-фосфоліпідним обмінним комплексом.

У значній мірі селективність залежить від хімічної спорідненості протиіонів до іоніту. В цьому відношенні селективність іонітів тим вища, чим більш міцну іонну пару утворюють фіксований іон матриці з даним протиіоном. Слабокислотні катіоніти краще сорбують іони  $\text{H}^+$ , ніж іони лужних металів, у протилежність сильнокислотним катіонітам. Іоніти, що містять групи  $\text{SH}$ , селективно сорбують катіони, що утворюють нерозчинні сульфіді.

Останнім часом великого значення, зокрема при створенні іоноселективних електродів, набули рідкі іонообмінники. Їх функціонування ілюструє наступний приклад. У деякому органічному розчиннику, який практично не змішується з водою, знаходиться електроліт  $\text{Ct}^+\text{X}^-$  з гідрофобним катіоном  $\text{Ct}^+$ . У водний розчин вноситься інший електроліт, наприклад,  $\text{Na}^+\text{Y}^-$ . При контакті двох фаз проходить обмін іонів  $\text{X}^-$  та  $\text{Y}^-$ :



Рівновага зміщується вправо в тим більшій мірі, чим слабша гідратація іонів  $Y^-$  у порівнянні з іонами  $X^-$ . Катіон  $St^+$  при цьому залишається в органічній фазі.

#### IV.5.5. Обмінна ємність іонообмінників

Поглинаюча здатність іоніту визначається числом молів еквівалентів іонів, що поглинаються одиницею маси (1 кг або 1 г) або одиницею об'єму іоніту. Цю величину називають *ємністю обміну*, або *обмінною ємністю*. Ємність іоніту визначається кількістю іоногенних груп у ньому, тому теоретично вона повинна бути сталою величиною, в дійсності ж вона залежить від різних факторів. Наприклад, при контакті з водою сухий іоніт набухає, що сприяє на перших порах поліпшенню іонообмінних властивостей. Якщо іоніт являє собою сильнозшитий полімер, то набухання його низьке, і іоногенні групи, розташовані в глибині зерен іоніту, стають недоступними для іонного обміну. У подібних випадках обмінна ємність залежить від ступеню дисперсності іоніту. Обмінна ємність залежить також від природи розчинника та температури.

Розрізняють *статичну обмінну ємність* (СОЄ) та *динамічну обмінну ємність* (ДОЄ).

Статична обмінна ємність визначається в умовах досягнення рівноваги, тобто це повна обмінна ємність. Вона характеризує загальну кількість іоногенних груп, що беруть участь в іонному обміні. СОЄ визначають в еквівалентах (або міліеквівалентах) іонів на одиницю маси сухого іоніту або на одиницю об'єму набухлого іоніту. Природні іоніти мають невелику СОЄ, звичайно вона не перевищує  $0,2 - 0,3 \text{ екв} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Для синтетичних іонообмінних смол СОЄ становить  $3 - 5 \text{ екв} \cdot \text{кг}^{-1}$ , а іноді досягає навіть  $10 \text{ екв} \cdot \text{кг}^{-1}$ .

Якщо іоніти містять сильні кислотні або основні групи, то їх обмінна ємність практично не залежить від рН розчину у широкому інтервалі рН. У випадку ж, коли іоніти містять слабо кислотні або слабо основні іоногенні групи (наприклад, якщо катіоніт містить групи  $CO_2^-$  замість  $SO_3^-$ ), то значення рН водного розчину впливає істотним чином на обмінну ємність. Оскільки іони  $H^+$  і  $OH^-$  є в будь-якому водному розчині, то вводять поняття умовної



ємності обміну, тобто ємності при певному значенні рН. У ґрунтознавстві, наприклад, прийнято визначати умовну ємність обміну при  $\text{pH} = 6,5$ .

Динамічна обмінна ємність визначається в нерівноважних умовах, при проходженні розчину через шар іоніту, тому вона залежить від швидкості протікання розчину, розмірів колонки та деяких інших особливостей проведення процесу. Оскільки в динамічних умовах стан рівноваги не досягається, то динамічна ємність завжди менша за статичну.

#### ***IV.5.6. Застосування іонітів. Зм'якшення та опріснення води***

Явища іонного обміну широко розповсюджені в природі, використовуються в різних промислових процесах та наукових дослідженнях.

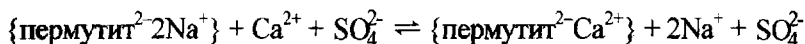
Глинисті мінерали, які являють собою шарові алюмосилікати, здатні до іонного обміну. Цей обмін на глинах відіграє важливу роль в утворенні так званих вторинних родовищ. Гідротермальні води, які містять іони важких металів, попадають у пласти глинистих мінералів і вимивають із них іони більш легких металів, залишаючи важкі.

Здатністю до іонного обміну визначається родючість ґрунтів. У зонах з високою вологістю при малій кількості органічних залишків (недостатня кількість тепла) проходить вимивання оксидів лужних та лужноземельних металів та гумінових кислот і пептизація оксидів тривалентних металів. Все це призводить до збідніння ґрунтів на органічні речовини та збагачення їх кремнеземом, підвищення питомого вмісту глини в Н-формі. Такі ґрунти кислі і мають малу родючість.

При помірній кількості опадів та достатній кількості тепла утворюється чорнозем, в якому значна частина органічних залишків зв'язана в гумати двовалентних металів (Ca або Mg). Колоїдні частинки гуматів при взаємодії з алюмосилікатами утворюють високодисперсні пористі структури, які містять значну кількість цінних катіонів та різних поживних речовин, добре утримують вологу за рахунок капілярних сил.

Важливою областю застосування іонітів є зм'якшення та опріснення води. Використання ґрунтів для опріснення води було відоме ще в старовині. Жорсткість воді надають іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Жорстка вода утворює накип в парових котлах, зменшує миючу дію мил, часто буває непридатна для питва та приготування їжі тощо. Зм'якшення води, в тому числі морської, здійснюється так: переводять катіоніт у Na-форму і пропускають через нього воду. Іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  замінюються на іони  $\text{Na}^+$ . Аналогічно позбуваються різних аніонів, замінюючи їх на хлорид-іон при пропусканні води через аніоніт, переведений в Cl-форму. А для опріснення води її пропускають ще і через катіоніт в H-формі і аніоніт в OH-формі. Після регенерації іоніти знову готові до використання.

Для пом'якшення (але не демінералізації) води може бути застосований алюмосилікат пермутит – синтетичний неорганічний іонообмінник ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ):



Замість пермутиту можливе використання глауконіту – більш дешевого природного мінералу.

Взагалі іонний обмін використовують там, де необхідно виділити, сконцентрувати або видалити певні іони чи замінити їх на інші. Наприклад, за допомогою іонітів поділяють рідкоземельні елементи, виділяють продукти радіоактивного розпаду тощо. При фарбуванні тканин іони  $\text{Ca}^{2+}$  на рослинному волокні замінюються на катіони барвника.

На явищі іонного обміну засновано застосування скляного та інших мембранних електродів, іонообмінна хроматографія.

У сучасній медицині іонний обмін використовують при захворюваннях, пов'язаних з порушеннями іонного балансу в органах та тканинах (виразка шлунку, гіпертонічні набряки тощо): змістити іонний баланс організму вдається введенням вискодисперсних порошків із іонообмінних смол.

---

## Глава V. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ: КЛАСИФІКАЦІЯ ТА СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

### V.1. Виникнення, взаємоперетворення та руйнування дисперсних систем

Приступаючи до систематичного розгляду класифікації, способів одержання, а потім властивостей і стійкості дисперсних систем, розглянемо коротко деякі основні поняття і терміни.

Займаючи проміжне положення між макротілами і молекулярно-дисперсними системами (наприклад, істинними розчинами), дисперсні системи можуть виникати двома способами:

- а) шляхом дроблення великих тіл;
- б) шляхом агрегування окремих молекул.

Відповідно і методи одержання поділяються на *диспергаційні* та *конденсаційні*. Для реалізації диспергаційних методів потрібні спеціальні прийоми, але все ж диспергуванням макротіл як правило практично неможливо досягти “істинно-колоїдного” ступеня дисперсності (тобто розмірів частинок від 100 до 1 нм). Таких розмірів вдається добитися, застосовуючи конденсаційні методи, засновані на ефекті зародження нової фази в пересиченій метастабільній вихідній фазі; остання стає дисперсійним середовищем.

У дисперсних системах значна частина всієї маси та вільної енергії зосереджена в міжфазних поверхневих шарах. Надлишок поверхневої енергії робить багато (але не всі!) дисперсних систем термодинамічно нестійкими.

Найбільш поширеними на практиці є дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем. Саме серед цих систем зустрічаються такі, в яких сольватація настільки “згладжує” межу поділу фаз (знижує значення міжфазного натягу  $\sigma$ ), що диспергування вихідної речовини в рідині проходить самочинно. Такого роду системи прийнято називати *ліофільними*; для них, за визначенням, зміна енергії Гіббса утворення шляхом диспергування є негатив-

ною. Вони термодинамічно стійкі, і багато що із сказаного в цьому розділі їх не стосується.

Однак більшість дисперсних систем, з якими доводиться зустрічатися (в тому числі систем з рідким дисперсійним середовищем) не такі, і їх прийнято називати *ліофобними*. Для них характерні самочинні процеси зниження надлишкової поверхневої енергії шляхом *адсорбції*, або зменшення поверхні поділу шляхом зниження дисперсності в ході *коагуляції*, *коалесценції* і *ізотермічної перегонки* (всі ці процеси зрештою можуть призводити до руйнування дисперсних систем).

Коагуляцією (від латинського *coagulation* – згортання, згущення) прийнято називати об'єднання частинок дисперсної фази (звичайно твердої) в агрегати внаслідок зчеплення при зіткненнях, що відбуваються внаслідок броунівського руху в рідкому дисперсійному середовищі. Явищу коагуляції сприяють різні чинники, але особливо – додання електролітів. Іноді коагуляція проявляється у вигляді збільшення мутності колоїдного розчину внаслідок виникнення більш великих агрегатів, але розмір і форма “первинних” частинок, що зв'язалися в агрегат, при цьому не змінюється. Пару колоїдних частинок, зв'язаних через прошарок розчинника, називають *флокулою*. Такий шлях коагуляції, що веде звичайно до виділення рихлого, подібного до пластівців, осаду, називають *флокуляцією*.

Навпаки, коалесценцією (*coalesco* – зростаюся, сполучаюся) означають злиття крапельок рідкої дисперсної фази або бульбашок газової фази зі зменшенням  $D$ , з втратою інформації про форму і розміри вихідних частинок.

Ізотермічна перегонка (ефект Томсона–Кельвіна, див. розд. I.16) полягає в зростанні великих частинок дисперсної фази за рахунок дрібних, оскільки для останніх характерний більш високий тиск насиченої пари або більша розчинність. Ефект стає особливо помітним при  $d < 10^{-6}$  м, причому він сильніше виражений для колоїдних розчинів речовин, “звичайна”, тобто не колоїдна розчинність яких не дуже мала (наприклад, колоїдні розчини  $\text{AgCl}$  і  $\text{BaSO}_4$  у воді, для яких розчинність  $\approx 10^{-5}$  моль·дм<sup>-3</sup>); цим пояснюється їх нестійкість.

У всіх випадках потрібно пам'ятати, що термодинаміка вказує лише на спрямованість процесів, однак не дає інформації про шви-

дкість їх проходження. Все це визначає своєрідність колоїдних об'єктів.

Крім того, під дією сили тяжіння в рідкому або газовому дисперсійному середовищі може відбуватися *седиментація* (осідання, від латинського *sedimentum* – осадок) не зв'язаних між собою частинок дисперсної фази. У колоїдних розчинах, частинки дисперсної фази яких малі ( $d < 10^{-6}$  м), ефект седиментації починає нівелюватися тепловим рухом молекул розчинника, і навіть термодинамічно нестійкі системи інколи осідають роками. Коли частинки дисперсної фази дуже малі, то виникає *седиментаційно-дифузійна рівновага*: дифузія компенсує осідання. Такі системи мають, за М. П. Песковим, *кінетичну*, або *седиментаційну* стійкість. Більш крупні частинки осідають на протязі доби, годин або навіть хвилин.

Однак кінетично стійкі дисперсні системи можуть і не мати *агрегативної* стійкості, тобто здатності зберігати форму та розмір частинок дисперсної фази. При втраті агрегативної стійкості виникають точкові контакти, потім “фазові” контакти. Процеси коагуляції і коалесценції призводять зрештою до втрати седиментаційної стійкості і до виділення дисперсної фази у вигляді макроскопічної фази (випадіння осадка – *коагуляту*, сплиття “вершків”, розшарування рідин).

Іноді як окремий вид виділяють стійкість дисперсної системи по відношенню до розшарування фаз – *фазову* стійкість. Розшаруванню може передувати *коацервація* (*coacervatio* – збирання, накопичення), тобто виділення в розчині крапель, збагачених розчиненою речовиною. Подальше злиття цих крапель веде до поділення рідин на дві макрофази: *коацерват* – фазу, збагачену розчиненою речовиною, – і *рівноважну рідину*. Явище особливо характерне для розчинів високомолекулярних сполук (ВМС).

При наявності агрегативної стійкості в рідкому дисперсійному середовищі між колоїдними частинками, кожна з яких оточена сольватною оболонкою (ліосферою) і *подвійним електричним шаром*, немає безпосереднього контакту – зчепленню перешкоджає рівнодіюча різноманітних *поверхневих сил*.

Розрізняють щонайменше чотири основні типи сил: *молекулярні* (сили ван-дер-ваальсівського притягання), *іонно-електростатичні*

*тичні* (для однакових поверхонь частинок зумовлюють відштовхування), *структурні* (можуть обумовлювати як відштовхування, так і притягання, і грають особливо помітну роль при малій – в декілька нм – товщині прошарку) і *адсорбційні* (виникають за рахунок перепаду концентрацій молекул і іонів, що знаходяться в сольватних оболонках колоїдних частинок, при перекритті цих оболонок). Ці сили, за Б. В. Дерягінін, створюють *розклинювальний тиск* у прошарку рідини, яка знаходиться між двома колоїдними частинками при їх зближенні в ході теплового руху. Розклинювальний тиск може бути як позитивним, так і негативним. У першому випадку забезпечується агрегативна стійкість, а у другому – спостерігається тенденція до стоншення прошарку.

Поверхневі сили виявляють значну діалекцію – до сотень нанометрів. Цікавим виявом такої діалекції можна вважати достовірно встановлене багатьма вченими виникнення *періодичних колоїдних структур* (ПКС), особливо детально розглянутих І. Ф. Єфремовим. Одним з прикладів таких структур може служити впорядковане, регулярне розташування в об'ємі розчину частинок дисперсної фази, що не контактують одна з одною безпосередньо. Це може розглядатися як результат діалекції – наслідок взаємодії через прошарок дисперсійного середовища. Подібні “квазікристалічні” ґрати можуть утворювати, наприклад, деякі глини. Спостерігаються також *біоколоїдні* ПКС: регулярні структури з грибків, бактерій і вірусів.

*Іонно-стабілізовані* колоїдні системи захищені лише ПЕШ і гідратними (сольватними) оболонками. Стійкість їх невелика. Набагато більш висока стійкість до дії електrolітів забезпечується за допомогою *стабілізаторів*: добавок ПАР різних типів, в тому числі ВМС і особливо білків. Адсорбуючись на поверхні частинок твердої фази або на крапельках рідини, стабілізатори істотно модифікують поверхневі шари, створюючи нову, позитивну за знаком, складову розклинювального тиску – *стеричну* (просторову), близьку за своєю природою до адсорбційної. Прикладом може служити захисна дія білків, яка перешкоджає утворенню “каменів” в нирках, печінці і відкладенню “солей” в суглобах. Ці небажані процеси відбуваються при зниженні вмісту захисного білка в орга-

нізмі.

У той же час, додання деяких ВМС (*флокуюлантив*) у невеликих кількостях спричиняє, навпаки, осадження колоїду. Тут молекула ВМС служить “містком”, який створює флокулу.

Зворотний процес, тобто перетворення коагуляту в колоїдний розчин означається укоріненим, хоч і неточним терміном *пептизація* (оскільки зовні нагадує гідроліз і розчинення білків, що відбувається під дією ензиму пепсину). Тому іноді застосовують термін *деагрегація*. Пептизація проводиться різними способами, і її здійснення можливе не на будь-якій стадії коагуляції і не для всіх зкоагулюваних систем. Іноді як *пептизатори* можуть виступати ті ж реагенти, які спричинили коагуляцію, але взяті у надлишку (наприклад, деякі ПАР).

У певних умовах (в тому числі при високому вмісті частинок дисперсної фази) коагуляція веде до затвердіння всього об'єму внаслідок утворення просторової сітки коагуляційної структури. Відбувається *структурування* – зчеплення частинок дисперсної фази в просторові каркаси. Виникають *гелі* і *драглі*. За деяких умов можливі оборотні переходи типу колоїдний розчин  $\rightleftharpoons$  гель.

Коагуляція і седиментація, виникнення ПКС і структурування схематично представлені на рис. V.1.

Якщо у воді диспергована практично нерозчинна в ній рідина, то спеціальними прийомами, наприклад, впливом певних реагентів, можна викликати не тільки коагуляцію, коалесценцію, коацервацію і поділення фаз, але і *обернення* фаз: дисперсна фаза і дисперсійне середовище можуть помінятися місцями.

Стан тонких рідких плівок відіграє визначальну роль у проце-

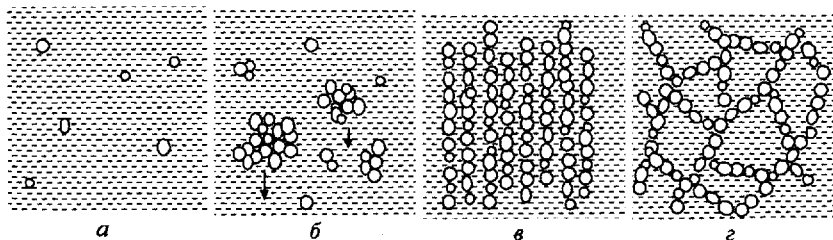


Рис. V.1. Схематичне зображення перетворень колоїдної системи з рідким дисперсійним середовищем: а – вихідна система; б – коагуляція і седиментація; в – утворення ПКС; г – структурування

сах розтікання, змочування, а також виникнення добре знайомих кожному з нас своєрідних колоїдних об'єктів – *пін*.

Руйнування піни з рідким дисперсійним середовищем відбувається завдяки стоншенню і прориву рідких плівок, зростанню газових бульбашок (ефект Томсона–Кельвіна) і стіканню рідини під дією сили тяжіння. Стійкість такої піни визначається головним чином стійкістю прошарків рідини. Розрізняють динамічні і статичні чинники стійкості плівок; важливе значення має в'язкість рідини. І тут вирішальна роль належить ПАР як регулювальникам властивостей поверхневих шарів. За їх допомогою вдається отримати досить стійкі рідкі плівки товщиною всього  $\sim 4$  нм.

Для інтерпретації стійкості тонких плівок рідини також використовується уявлення про розклинювальний тиск.

Для частинок, диспергованих в газовій фазі, багато які стабілізуючі чинники вже не діють. Так, відсутність розчинника не дозволяє створити поверхневий шар, що знижує  $\sigma$ . Хоч однакові електричні заряди частинок і додають агрегативну стійкість, однак частинки можуть мати заряди і різного знаку (газове середовище, на відміну від рідкого, не забезпечує встановлення рівноваги). Тому для туманів і димів ефективні способи стабілізації відсутні, агрегативна стійкість надто низька, і має місце головним чином кінетична стійкість. Стійкі концентровані дисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем створити не можна.

Великий вміст вологи над задимленими промисловими центрами призводить до конденсації пари на твердих частинках. У результаті в атмосфері виникає так званий *смог* [англійське слово *smog* виникло зі сполучення слів *smoke* (дим) і *fog* (туман)]. Для боротьби з туманами і димами застосовують різні специфічні методи уловлювання і руйнування, в тому числі фільтрацію, штучну конденсацію, використання електричного поля.

## V.2. Способи класифікації дисперсних систем

Існує кілька основних способів класифікації дисперсних систем за різними ознаками:

- 1) за агрегатним станом фаз;
- 2) за ступенем дисперсності;



- 3) за формою частинок;
- 4) за ступенем структурованості;
- 5) за енергією взаємодії фаз.

Розглянемо їх послідовно.

### ***V.2.1. Класифікація за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища***

Ця класифікація, запропонована Во. Оствальдом, з урахуванням сучасних даних наведена в таблиці V.1. Там же пояснюється значення скорочень типу Р/Г, Т/Р та інших. Емульсії (Р/Р) поділяють на прямі, типу масло/вода (м/в), і зворотні, або обернені, типу вода/масло (в/м). Те ж відноситься і до мікроемульсій. Природні рослинні і тваринні масла складаються, головним чином, із складних ефірів гліцерину та різних органічних кислот. Але в колоїдній хімії словом “масло” позначають будь-яку органічну рідину, яка практично не змішується з водою, тобто яка має дуже малу істинну, молекулярну розчинність у воді (наприклад, гексан, гептан, бензол, толуол тощо).

Обернення фаз можна розуміти і ширше, вважаючи, наприклад, пористі тверді тіла, заповнені рідиною або газом, оберненими системами у порівнянні з “прямими” дисперсіями твердих тіл у рідині або газі.

Іноді вважають, що дисперсії типу Г/Г неможливі, однак доказом на користь існування таких систем може служити колір неба: якби в атмосфері Землі не було флуктуацій густини, то вона була б практично однорідною, оптично пустою, і небо мало б скоріше чорний, а не блакитний колір.

Зустрічаються несподівані дисперсні системи. Так, блакитне забарвлення кам'яної солі в природі викликане тим, що у NaCl диспергований в дуже малих кількостях ( $\sim 0,0001\%$ ) металевий натрій, що утворюється внаслідок дефектів кристалічних ґрат ( $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$ ). Можливий і незвичний для нас випадок однокомпонентної дисперсної системи. Прикладом такої є місячний пил ( $d$  від 1 до 100 мікрон), оскільки у Місяця немає газової атмосфери.

За Гіббсом, фаза повинна бути однорідною і відокремленою від інших фаз тонким неоднорідним шаром. У такому сенсі всі ди-

сперсні системи з розмірами частинок дисперсної фази порядку 100 нм і нижче не мають в повній мірі властивостей фази. На тонкі поверхневі шари припадає значна частина атомів диспергованої речовини; крім того, як буде показано далі, їх термодинамічні властивості залежать від кривизни поверхні, а значить, і від дисперсності.

Таблиця V.1

## Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом фаз

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення	Тип системи	Приклади
Тверда	Рідина	T/P	Суспензії, золі	Суспензії в природних водах, золі металів, пасти, мул, бактерії
Рідина	Рідина	P/P	Емульсії	Сира нафта, молоко, креми, мастила, латекс
Газ	Рідина	G/P	Газові емульсії, піни	Мильна піна, проти-пожежні піни
Тверда	Газ	T/G	Аерозолі	Пил, дими, порошки
Рідина	Газ	P/G	Аерозолі	Тумани, хмари
Газ	Газ	G/G	Системи з флуктуаціями густини	Атмосфера Землі
Тверда	Тверде	T/T	Тверді колоїдні системи	Мінерали, бетон, ситали, сталь, чавун, самоцвіти, тверде ракетне паливо
Рідина	Тверде	P/T	Пористі тіла, капілярні системи, гелі	Адсорбенти, вологі ґрунти
Газ	Тверде	G/T	Пористі і капілярні системи, ксерогелі	Пемза, силікагель, активоване вугілля

Спочатку вважалося, що із зменшенням розміру частинок починає втрачатися уявлення про агрегатний стан дисперсної фази в звичайному об'ємному значенні, і що тому для систем з дуже високою дисперсністю має значення лише агрегатний стан дисперсійного середовища. Дійсно, коли в колоїдній частинці число ато-

мів, що знаходяться всередині і на поверхні, сумірні, то вимога *однорідності* не виконується.

Однак виявилось, що все ж можна умовно говорити про фазу диспергованої речовини і навіть про її певний агрегатний стан. Так, загально-прийнято вважати частинки золота в золі Au твердими, а стан колоїдних ПАР в утворених ними міцелах – рідким. Тому скоріше можна говорити про особливості агрегатного стану дисперсної фази (вживаючи до того ж термін “мікрофаза” або, у разі міцел колоїдних ПАР, “псевдофаза”). Наприклад, золото при формуванні частинок гідрозолу знаходиться спочатку в аморфному стані, але дуже швидко перетворюється у кристалічне, а *n*-додецилсульфат натрію в своїх маленьких сферичних міцелах знаходиться у *рідкокристалічному* стані.

У деяких випадках класифікація є досить умовною, оскільки одна фаза, будучи безперервною, проникає в об’єм іншої фази, і вже неможливо відрізнити дисперсну фазу від дисперсійної середовища. Наприклад, у капілярно-пористих тілах обидві фази часто є безперервними і тим самим задовольняють вимозі, яка пред’являється до дисперсійного середовища. У цих випадках системи можна класифікувати як “Т/Г”, так і “Г/Г”, і як “Т/Р”, так і “Р/Г”.

Можливі і більш складні колоїдні системи типу Т/Р. Наприклад, колоїдні частинки кремнезему, які покриті шаром ще дрібніших частинок золота, платини або інших металів, є представниками великої групи так званих гетеронаночастинок, які називають також *core-shell*-частинками, від англійських слів “серцевина” (або “ядро”) і “оболонка”. В сучасних нанотехнологіях широко застосовуються також такі *core-shell*-частинки, як ядро металу, покриті кремнеземом, ядро PbS покриті CdS або CdSe, та інші.

### V.2.2. Класифікація за ступенем дисперсності

За розмірами частинок дисперсної фази дисперсні системи поділяють на *грубодисперсні* з розмірами частинок дисперсної фази  $d$  від  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  м ( $\lg D = 4 - 6$ ) та *високодисперсні* з  $d < 10^{-6}$  м ( $\lg D > 6$ ).

Існує і більш детальна класифікація: *грубодисперсні* системи – частинки мають розмір понад  $10^{-5}$  м ( $\lg D < 5$ ); *мікрогетерогенні* –

від  $10^{-5}$  до  $10^{-6}$  м ( $\lg D = 5 - 6$ , наприклад: емульсії, суспензії) і ультрамікрогетерогенні, або нанодисперсні ("істинно-колоїдні") –  $10^{-7} - 10^{-9}$  м ( $\lg D = 7 - 9$ : золі, міцели колоїдних ПАР).

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

Крім того, всі дисперсні системи можна поділити на *монодисперсні* (частинки дисперсної фази мають однаковий розмір) і *полідисперсні* (частинки мають різні розміри). Хоча важко уявити собі ідеально монодисперсну систему, досить монодисперсними у певному діапазоні концентрацій є міцелярні розчини багатьох колоїдних ПАР. Спеціальними методами можна отримати практично монодисперсні золі (наприклад, гідрозолі золота, отримані "зародковим" методом Зігмонді) і деякі інші системи. Для багатьох дисперсних систем, наприклад, для промислових порошків, розподіл частинок за розмірами часто є одним з основних показників якості. В особливих випадках можуть також виникати *бідисперсні* системи (наприклад, при змішенні двох монодисперсних систем з різними розмірами частинок дисперсної фази).

Полідисперсність багатьох природних і синтетичних об'єктів часто утруднює класифікацію конкретних систем за значеннями  $D$ . Дисперсність оцінюють за усередненим показником (середній розмір частинок, питома поверхня), або за *дисперсійним складом*, дані про який дає *дисперсійний аналіз*.

У таблиці V.2 наведені приклади деяких дисперсних систем і їх ступінь дисперсності,  $D$  ( $\text{м}^{-1}$ ), виражений у логарифмічній шкалі. Для полідисперсних систем наведені середні значення  $D$ ; для протяжних частинок значення  $D$  характеризують найбільший розмір. Дані для суспензій, золів і міцел ПАР відносяться до водного дисперсійного середовища.

Існує ряд систем, в яких утворення невеликих кластерів носить характер, проміжний між комплексоутворенням і міцелоутворенням. Це водні розчини солей жовчних кислот (наприклад, холату натрію), які утворюють маленькі міцели з 3 – 10 молекул, і танінів (органічних речовин рослинного походження, які містять велику кількість груп  $-\text{OH}$ ), що утворюють міцели з 10 – 20 молекул, та інші.

Таблиця V.2

Приклади систем з різним ступенем дисперсності (значення  $D$  в м<sup>-1</sup>)

Дисперсна система	lg $D$
Порошок какао	3,7–4,0
Піщані ґрунти	< 4,3
Еритроцити крові людини	5,2
Кишкова паличка	5,5
Дим з $P_4O_{10}$	6,0
Порошок титанових білил	6,3
Водяний туман	6,3
Суспензія гумігуту	6,6
Дим з $ZnO$	7,3
Гідрозоль золота (синій)	7,3
Стержнеподібні міцели броміду цетилтриметиламонію	7,3
Дим (деревне вугілля)	7,5
Гідрозоль золота (червоний)	7,7
Вірус ящуру	8,0
Сферичні міцели Тритона X-100	8,0
Сферичні міцели броміду цетилтриметиламонію	8,3
Сферичні міцели <i>n</i> -додецилсульфату натрію	8,4
Гідрозоль золота (зародковий)	8,5
Тонкі пори вугілля	8 – 9

В органічних розчинниках, особливо з низьким значенням діелектричної проникності  $\epsilon$ , багато електrolітів, особливо здатних до утворення водневих зв'язків, можуть формувати не тільки асоціати типу АВ (або  $A^+B^-$ ) і “квадруполи” типу  $A_2B_2$ , але також і більш складні частинки, які іноді розглядають вже як міцели.

Є дані про асоціацію фуллеренів в органічних розчинниках. Як відомо, фуллерени в цілому погано розчиняються в рідинах. Наприклад, розчинність  $C_{60}$  в 1-фенилнафталіні дорівнює 0.07 моль·дм<sup>-3</sup>, у толуолі – 0.003 моль·дм<sup>-3</sup>. У більшості інших ароматичних розчинників розчинність становить, як правило, від 0.001 до 0.01 моль·дм<sup>-3</sup>. Наприклад, молекули  $C_{60}$ , які мають форму “футбольного м'яча”, в бензольних розчинах вже при  $c = 0,001$  моль·дм<sup>-3</sup> при стоянні утворюють агрегати розміром у декілька сотен нанометрів, які руйнуються навіть при струшуванні.

Розсіювання світла, малокутове розсіювання нейтронів та інші методи вказують на можливість виникнення досить великих ( $\lg D \approx 7$ ) колоїдних агрегатів молекул як  $C_{60}$ , так і  $C_{70}$  у бензонітрилі,  $CS_2$  та інших рідинах. Складається враження, що тепловий рух не в змозі подолати агрегацію фуллеренів.

Окрім здатності утворювати асоціати в органічних розчинниках (у воді також були отримані гідрозолі  $C_{60}$  з середнім розміром частинок до декількох десятків нанометрів), молекула  $C_{60}$  являє собою найбільш вдалий приклад жорсткої ізодіаметричної молекули, яка знаходиться на межі колоїдного ступеня дисперсності ( $d = 1$  нм). Відповідно, і молекулярні розчини  $C_{60}$  є “проміжною ланкою” між розчинами істинними та колоїдними.

Тому можна вважати, що мова йде про хімічну сполуку, яка навіть у молекулярному вигляді є колоїдною частинкою. Можна очікувати, що розчини більших молекул фуллеренів, наприклад,  $C_{180}$ , тим більше будуть виявляти колоїдний характер. Такі системи повинні принципово відрізнятися від уже давно відомих “мономолекулярних колоїдів” – розчинів ВМС, у яких статистичний клубок гігантської молекули в “хорошому розчиннику” утворює ліофільну систему завдяки можливості численних конформацій, а також сольватації окремих сегментів, ланок і функціональних груп, які поводять себе в значній мірі автономно.

Як було сказано раніше, до дисперсних систем відносять мікропористі тіла, в яких пори за розмірами поділяють на макропори ( $d > 50$  нм), перехідні, або *мезопори* ( $50 \text{ нм} > d > 2 \text{ нм}$ ) і мікропори ( $d < 2 \text{ нм}$ ).

### V.2.3. Класифікація за формою частинок

Для одних систем характерні кубічні частинки дисперсної фази, для інших – сферичні, але форма буває і іншою. Встановлено, наприклад, що крапельки латексу іноді грушовидні; бувають колоїдні частинки навіть у формі морської зірки. Форма частинок може змінюватися з “віком” дисперсної системи в залежності від способу її одержання або від концентрації і служить джерелом інформації про процеси, які проходять в системі (наприклад, при її *старінні*).

Останнім часом виявилось, що частинки дисперсної фази бага-

тьох колоїдних систем, які неодноразово вивчалися раніше, таких, як гідрозолі золота, срібла, кремнезему, аерозолі сажі, і інші мають так звану *фрактальну будову*. Асоціація первинних агрегатів у цьому випадку проходить не хаотично, але шляхом багаторазового повторення первинної структури. Таке “гілкування” призводить до того, що число первинних частинок  $N$  з радіусом  $r$ , які попадають в уявно виділену сферу радіуса  $R$ , визначається співвідношенням:

$$N \sim (R/r)^{D_f}, \quad (V.1)$$

де  $D_f$  – величина, постійна для даної дисперсної системи і яка називається *фрактальною розмірністю*. У граничних випадках всі частинки шикуються в пряму лінію ( $D_f = 1$ ) або повністю заповнюють простір ( $D_f = 3$ ).

Великий інтерес являють системи, частинки яких подовжені. Так, частинки “двотижневого” золю  $V_2O_5$  мають форму тонких паличок або голок (1 – 2 нм у поперечнику і  $\sim 15$  нм у довжину). За деяким даними, азобарвник бензопурпурин 4Б у присутності солей утворює колоїдний розчин, який містить паличкоподібні частинки. У грубодисперсному стані  $PbI_2$  утворює пластинчаті частинки. У концентрованих розчинах колоїдних ПАР броміду цетилтриметиламонію, хлориду цетилпіридинію, *n*-додецилсульфату і олеату натрію утворюються циліндричні, паличкоподібні або “червоподібні”, а також пластинчаті міцели. Подібна форма міцел дає про себе знати при дослідженні в’язкості і оптичних властивостей колоїдних розчинів.

При сильному зростанні розмірів по одному або двом вимірам можна говорити про одно- і двовірнопротяжні системи (згадувані раніше фібрилярні системи і тонкі шари, відповідно). До числа одновимірно-протяжних колоїдних частинок треба віднести також вуглецеві нанотрубки, які інтенсивно досліджуються в наш час.

Як двовірно-протяжні системи можна також розглядати частинки нещодавно відкритого графену – моноатомного шару карбону. Цей наноматеріал має унікальні властивості – надзвичайно високу міцність та електричну провідність (остання у 100 разів перевищує таку для кремнія).

Сконцентровані (наприклад, за рахунок процесу адсорбції) на

межі поділу двох макрофаз молекули ПАР можуть утворювати суцільний шар. Однак при недостатці ПАР на міжфазній межі, наприклад, на межі вода – повітря або тверде тіло – розчин, можуть виникати лише окремі асоціати, або “рої”, – свого роду двовимірні міцели (І. Ленгмюр), або *геміміцели* (тобто “напівміцели”).

#### ***V.2.4. Класифікація за ступенем структурованості***

За Ребіндером, усі дисперсні системи можна поділити на безструктурні і структуровані.

*Безструктурні системи* – це дисперсні системи, в яких частинки дисперсної фази не пов’язані одна з одною в одну суцільну сітку і здатні незалежно переміщатися під дією сили тяжіння і броунівського руху в дисперсійному середовищі. Такими є, наприклад, золі, розбавлені емульсії і суспензії. Їх механічні властивості визначаються дисперсійним середовищем; в’язкість порівняно мало відрізняється від в’язкості розчинника.

*Структуровані системи* – це дисперсні системи, в яких частинки дисперсної фази зв’язані одна з одною за рахунок міжмолекулярних сил і здійснюють лише коливальні рухи (рис. V.1, з). Як результат, утворюється суцільна просторова сітка – матриця, або своєрідний каркас. При досить міцній просторовій сітці структуровані дисперсні системи набувають ряд властивостей твердих тіл, незалежно від агрегатного стану дисперсійного середовища і дисперсної фази нарізно. Так виникають *гелі* (від латинського *gelo* – застигаю) – дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем, в яких частинки дисперсної фази утворюють просторову структурну сітку. Гелі відносяться до твердоподібних (“студенистих”) тіл, здатних зберігати форму, і мають властивості пружності і пластичності. Дисперсна фаза стає практично нерухомою. Структуровані системи, утворені розчинами ВМС, прийнято називати *драглями*.

Очевидно, що структуровані дисперсні системи можуть бути різноманітними. Гранично структурованими системами є мембрани. До структурованих дисперсних систем відносяться ґрунти, спресовані порошки, капілярні тіла. Сюди ж відносяться ксерогелі або аерогелі з системою тонких пор (або з порами, заповненими



рідиною), що сполучуються між собою, а також системи, в яких тонкі прошарки твердої фази поділяють зрощені частинки другої твердої фази.

За іншою класифікацією системи поділяють на вільнодисперсні (які співпадають з безструктурними) та зв'язанодисперсні, в яких частинки дисперсної фази не можуть вільно пересуватися у дисперсійному середовищі.

До зв'язанодисперсних систем відносять піни – *комірково-плівкові* системи, в яких бульбашки газу відокремлені одна від одної тонкими плівками рідкої фази, яка створює безперервний каркас.

Зв'язанодисперсні системи потрібно відрізнити від дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем, у яких дисперговані частинки не здатні до переміщення відносно одна одної не через наявність зв'язків і контактів, а через величезну в'язкість дисперсійного середовища.

Можна уявити собі два шляхи переходу від безструктурних систем до структурованих:

а) через коагуляцію, шляхом зчеплення частинок дисперсної фази;

б) при зростанні концентрації дисперсної фази.

У зв'язку з цим розрізняють *коагелі* (утворюються внаслідок коагуляції) і *ліогелі* (виникають за рахунок зростання концентрації дисперсної фази).

Коагелі можуть виникати навіть з досить розбавлених колоїдних розчинів. Наприклад, 0,05%-ний (за масою) гідрозоль  $V_2O_5$  можна перетворити в гель, додаючи NaOH, NaCl і ацетон. Такий процес гелеутворення іноді називають желатинуванням (слово "гель" можна вимовляти на французький лад "желе"). Щоб уникнути плутанини, потрібно мати на увазі, що в цьому випадку мова зовсім не йде про введення в систему желатину; навпаки, сама назва цієї суміші білків обумовлена її схильністю утворювати структуровані, зв'язанодисперсні системи.

Деякі автори вважають, що подовження частинок у ході старіння золю і є початком структурування. Інші вважають, що більш загальне значення має виникнення далекодії між частинками через прошарок розчинника, одним з виявів якого є утворення періодичних колоїдних структур (ПКС). Передусім мова йде про ПКС першого

роду (ПКС-1), коли області з добре вираженою періодичністю в розташуванні паралельно орієнтованих довгастих частинок дисперсної фази (тактоїди) чергуються з нерегульованими областями.

У висококонцентрованих дисперсних системах, де частинки дисперсної фази знаходяться як би в “обмежених” умовах, виникнення між ними контактів (безпосередніх або через прошарки розчинника) цілком природно. Тому до структурованих систем відносяться висококонцентровані емульсії, висококонцентровані суспензії (пасти), а також водні розчини колоїдних ПАР у тому діапазоні концентрацій, де різко зростає в’язкість. Підвищення концентрацій у білково-ліпідних системах веде до утворення клітинних мембран.

Одним з варіантів взаємодії частинок у висококонцентрованих дисперсних системах є утворення ПКС, причому в цьому випадку мова йде про періодичні колоїдні структури другого роду (ПКС-2), які виникають тільки за рахунок сил відштовхування і розподілені у всьому “обмеженому” об’ємі рівномірно; саме така структура і була зображена на рис. V.1, в.

### ***V.2.5. Класифікація за енергією взаємодії фаз (для систем з рідким дисперсійним середовищем)***

Як було сказано вище, якщо дисперсійне середовище рідке, то можливо поділити дисперсні системи за характером взаємодії фаз на ліофільні і ліофобні або у випадку води на гідрофільні і гідрофобні системи (Ж. Перрен, Г. Фройндліх). Як нам вже відомо, для ліофільних систем характерна велика енергія взаємодії дисперсної фази із середовищем. Тому цей спосіб класифікації здається особливо важливим.

### **V.3. Деякі відомості про ліофобні і ліофільні дисперсії**

Зрозуміло, що поверхневі шари частинок дисперсної фази завжди взаємодіють з прилеглими шарами рідкого середовища, і мова йде лише про ступінь цих взаємодій. Ліофільними вважаються термодинамічно стійкі дисперсні системи, які знаходяться в стані термодинамічної рівноваги. Отже, диспергування в даному рідко-

му середовищі є процес самочинний, енергетично вигідний ( $\Delta G_{дисп} = (\Delta H_{дисп} - T\Delta S_{дисп}) < 0$ ) і оборотний. Очевидно, що ліофільні системи повинні бути агрегативно стійкими. Неструктуровані ліофільні системи, як правило, високодисперсні і тому вони також стійкі і кінетично.

Ліофобність дисперсних систем розглядається як синонім їх термодинамічної нестійкості. Це потрібно розуміти в тому значенні, що гідратація (у загальному випадку сольватація) загалом енергетично не настільки вигідна, щоб компенсувати витрати на виникнення поверхні поділу, і тому такі системи самочинно не утворюються ( $\Delta G_{дисп} > 0$ ). Зміни, які відбуваються в ліофобних системах, як правило, необоротні. Але термодинамічна нестійкість мало говорить про кінетику руйнування тієї або іншої системи. Вискодисперсні (ультрамикрогетерогенні) ліофобні системи, в певній мірі стабілізовані, наприклад, наявністю ПЕШ на міжфазній межі (іонно-стабілізовані), можуть існувати десятиліттями.

При диспергуванні твердого тіла в рідині умова  $\Delta G_{дисп} < 0$  визначається не тільки параметрами виникаючої дисперсної системи, але ще і міцністю ґрат твердої фази. Це частково пояснює недосконалість існуючої термінології: поверхня може бути гідрофільною, але самочинного диспергування не відбувається (наприклад, кристал гірського кришталю у воді).

### V.3.1. Ліофобні дисперсні системи

До типових ліофобних систем відносяться гідрозолі металів, їх малорозчинних солей (сульфідів, йодидів), а також халькогенів, наприклад: Pt, Cu, Au, Ag, Hg, AgI, ZnS, CdS, HgS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, S, Se. Їх коагуляція відбувається при малих концентраціях електролітів, причому осаді виходять досить компактними і практично не пептизуються. За різними оцінками значення міжфазного натягу на межі поділу тверде тіло – рідина коливаються від десятих до одиниць Дж·м<sup>-2</sup>. Такі системи агрегативно нестійкі (іонно-стабілізовані), але стійкі кінетично.

Гідрофобними є також дисперсії деяких нерозчинних у воді органічних речовин (гідрозолі каніфолі, мастики, суспензії та золі “дисперсних” і “кубових” барвників, дисперсії фуллеренів у воді).

Ліофобними є емульсії (Р/Р, Г/Р); без стабілізатора вони зовсім нестійкі. Стабілізатори ж у деяких випадках можуть навіть перетворити дисперсію Р/Р в ліофільну (мікроемульсії).

Ліофобними є поширені різновиди емульсій латексу (наприклад, водяні дисперсії каучуку, стабілізовані білками); завжди ліофобні піни.

Ознакою термодинамічної нестійкості таких систем є зміна дисперсності з часом.

### V.3.2. Ліофільні дисперсні системи

Ліофільні системи можна приготувати, як правило, з набагато більшою концентрацією дисперсної фази, ніж ліофобні.

Для ліофільних систем характерним є рівноважний розподіл частинок за розмірами.

У той час як гідрофобні дисперсні системи коагулюють під дією дуже малих добавок електролітів, гідрофільні системи *висолюються* лише під дією великих концентрацій солей.

Ліофільні дисперсії колоїдних ПАР утворюють як у водних, так і в неводних розчинах агрегати (міцели), що складаються з десятків, сотень або навіть тисяч мономірних молекул (іонів). Виникнення і розпад цих агрегатів цілком описуються в термінах закону дії мас. Міжфазна межа за розмірами сумірна з розміром самих міцел. По мірі збільшення концентрації ПАР міцели можуть дещо перебудовуватися (також оборотно), а гранично можуть виникати дисперсні системи з рідкокристалічною дисперсною фазою та гелі.

Іншу групу ліофільних систем складають розчини високомолекулярних сполук (ВМС) у “хороших” розчинниках так звані *молекулярні колоїди*. На відміну від “істинно-колоїдних” систем (“суспензій”, тобто дисперсій, схожих на суспензії, але з більш високими  $D$  ( $\lg D = 7 - 9$ )) ці системи є істинними молекулярними розчинами, однофазними, термодинамічно стійкими й оборотними. Прикладом можуть служити водні розчини природних ВМС: полісахаридів, желатину та інших білків, ДНК і РНК (рис. V.2, а).

До колоїдно-хімічних такі об’єкти відносять також тому, що багато їх властивостей – малий осмотичний тиск, повільність ди-

фузії, затримка на ультрафільтрах, оптичні і електричні властивості, здатність до структуроутворення (концентровані розчини ВМС можуть давати драгли) – нагадують аналогічні властивості колоїдних розчинів, що пов'язано з великими розмірами полімерної молекули.

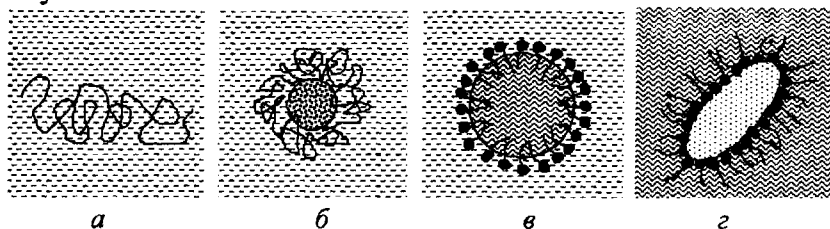


Рис. V.2. Схематичне зображення статистичного клубка макромолекули ВМС в “хорошому” розчиннику (а); частинки гідрозолу, стабілізованого ВМС (б); краплі емульсії типу м/в (в); частинки суспензії в маслі, стабілізованих ПАР (г)

Іноді до ліофільних колоїдних систем відносять критичні системи. Дійсно, при наближенні системи до критичного стану (наприклад, при наближенні температури двофазної рідкої системи до температури, при якій відбувається необмежене змішування) значення  $\sigma$  спрямовується до нуля. Теорія критичних емульсій була розроблена М. Фольмером і вдосконалена в роботах П. О. Ребіндера, Є. Д. Щукіна, А. В. Перцова. Однак Б. В. Дерягін вважає, що крапельки цих емульсій за своєю нестабільністю більше схожі з асоціатами молекул у полярних рідинах, ніж зі стійкими колоїдними частинками. Тому навряд чи їх можна віднести до ряду колоїдних систем.

Більш докладно ліофільні системи будуть розглянуті в главі VIII.

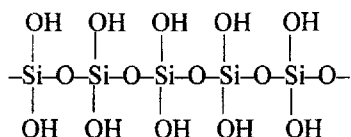
### V.3.3. Дисперсні системи проміжного типу

Є цілий ряд “проміжних” за своєю ліофільністю дисперсних систем. Так, гідрозолі оксиду і гідроксиду заліза  $[\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}(\text{OH}), \text{Fe}(\text{OH})_3]$  явно більш ліофільні, ніж перераховані вище типові гідрофобні золі металів, їх сульфідів тощо. Розміри гідросфери частинок цього золю набагато більші, ніж золю сульфиду миш'яку. При коагуляції утворюються пухкі, подібні до пластиліну, об'ємисті ко-

агуляти, які містять велику кількість розчинника і порівняно легко пептизуються (хоча це і не говорить про оборотність у точному термодинамічному значенні). Схожим чином поведуться гідрозолі інших оксидів і гідроксидів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  тощо.

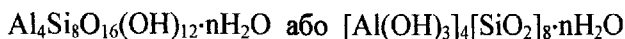
Гідрозоль  $\text{SiO}_2$  при  $\text{pH} = 7 - 8$  стійкий (не коагулює навіть при концентраціях деяких солей  $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ), а при більш високих і більш низьких значеннях  $\text{pH}$  менш стійкий, причому спостерігається дуже складна залежність стійкості від умов одержання, головним чином від  $\text{pH}$ . У залежності від способу одержання частинки колоїдного кремнезему можуть мати самі різні розміри: від  $d = 1 - 2$  нм до  $d \sim 300$  нм. Існують методи приготування стабільних прозорих гідрозолів  $\text{SiO}_2$  з концентрацією до 50% за масою при розмірі частинок  $d \sim 20 - 25$  нм.

Для кремнезему у воді характерні процеси полімеризації з утворенням ланцюжків:



Як відмічав ще Г. Фройндліх, важко визначити, що власно утворюється при виникненні частинок такого золю: міцела або макромолекула. Утворенням неорганічних полімерів і існуванням ланцюжкових макромолекул у щойно приготованих колоїдних розчинах  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і алюмосилікатів пояснює їх відносну ліофільність С. С. Воюцький.

“Розпускаються” у воді (набухають і самочинно диспергуються) літєві і натрієві бентонітові глини – мінерали групи монтморилоніту, насичені хлоридами літію та натрію (вони на дотик “миляться”; мабуть, це самі старовинні миючі засоби). Склад вказаного мінералу наведений нижче в “хімічній” і “геохімічній” формах запису, відповідно:



Дисперсії бентонітових глин іноді наводять як приклад ліофільних неорганічних систем, а іноді кажуть, що серед останніх це найбільш гідрофільні. Проте, хоча такі системи і вимагають для

коагуляції більш великих концентрацій електролітів, ніж типово гідрофобні системи, вони все ж коагулюють.

Взагалі, якщо віднесення якої-небудь дисперсної системи тільки до ліофобних або тільки до ліофільних може викликати дискусію, то простіше вирішується питання про відносну ліофільність (-фобність) при порівнянні двох або декількох дисперсних систем. Так, гідрозоль  $\text{TiO}_2$  вважається менш гідрофільним, ніж золь кремнезему, але більш гідрофільним, ніж золь  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

### *V.3.4. Ліофілізація ліофобних дисперсних систем*

Розрізняють істинно-ліофільні (розглянуті вище) і поверхнево-ліофільні дисперсні системи. Деякі ліофобні системи (наприклад, гідрозоль гідроксиду заліза), залишаючись термодинамічно нестійкими, можуть бути все ж в значній мірі ліофілізовані гідратними шарами. Ще більш радикальна ліофілізація досягається шляхом адсорбції відповідних ПАР і ВМС на поверхні частинок дисперсної фази. Як результат поверхня частинки дисперсної фази набуває властивостей доданої ПАР або ВМС (рис. V.2, б-г).

У разі дисперсій типу Р/Р це призводить навіть до виникнення термодинамічно стійких оборотних ліофільних мікроемульсій, якщо в систему введена достатня кількість ПАР.

Останнім часом з'являється багато повідомлень про "афрони" – дисперсії мікробульбашок повітря у воді, стабілізованих ПАР або білками. Іноді такі системи практично монодисперсні і, крім того, стабільні протягом багатьох місяців.

Давно відомо, що гідрозолі срібла, які застосовуються в медицині, стабілізовані білками, при видаленні води осідають у вигляді порошку, але при доданні  $\text{H}_2\text{O}$  знову розпускаються зовсім як ліофільні мила (рис. V.2, б). Цей факт пояснює, чому введенню класифікації колоїдів на ліофільні і ліофобні передував розподіл колоїдів на "оборотні" і "необоротні", тобто на здатні і не здатні знову перейти в колоїдний стан після видалення і подальшого додання розчинника.

За допомогою добавок полівінілпіролідону і інших ВМС вдається досягти порівняно великих концентрацій дисперсій фуллеренів  $\text{C}_{60}$  і  $\text{C}_{70}$  у воді – до  $0,4 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ .

Для суспензій ліофілізація може призводити лише до сповільнення коагуляції і седиментації. Наприклад, суспензію сажі у воді можна стабілізувати добавками колоїдних ПАР до такої міри, що вона навіть не осідає в звичайній центрифугі. Як відомо, частинки нерозчинного у воді фосфату кальцію, які містяться в молоці, стабілізовані білками молока.

Білки і ПАР стабілізують природні і синтетичні латекси, які, незважаючи на свою ліофобність, можуть бути дуже концентрованими (наприклад, до 50%). Застосовуючи деякі барвники як стабілізатори, П. О. Ребіндеру вдалося добитися емульгування ртуті у воді (розмір крапельок Hg – від 0,5 до 2 мікрон).

Кажучи про ліофільність і ліофобність дисперсій у рідкому середовищі, завжди потрібно вказувати, про який розчинник йде мова. Так, дисперсія каучуку у воді ліофобна, а в бензолі ліофільна; ліофільний розчин білка у воді перетворюється в золь при добавці етанолу. За даними Ю. Г. Фролова, сіль  $N(n-C_5H_{11})_4I$  дисоціює у воді і в ацетоні на іони, у хлороформі існує в недисоційованому стані, а колоїдний розчин утворює лише в тетрахлорметані.

Зазначимо, що всі класифікації в тій або іншій мірі умовні..

Умови ліофільності ( $\Delta G_{дисп} < 0$ ; самочинність диспергування) нічого не кажуть про швидкість процесу. Тому ліофільні везикулярні розчини фосфоліпідів готують як ліофобні дисперсні системи: методом “заміни розчинника” або зі застосуванням ультразвуку.

З іншого боку, ліофобні системи можуть виникати внаслідок явища “квазісамочинного” диспергування, якщо поверхнева енергія меж зерен у полікристалічному твердому тілі більша або рівна подвоєній енергії межі поділу тверде тіло – рідина.

Незважаючи на певну умовність різних способів класифікації, вони дуже важливі у зв'язку з винятковою різноманітністю дисперсних систем. Якщо будь-яку дисперсну систему характеризувати за всіма існуючими способами класифікації, то можна вже в значній мірі передбачити її властивості, поведінку і “долю”.

#### V.4. Диспергаційні методи одержання дисперсних систем

Спочатку розглянемо диспергаційні методи одержання дисперсних систем. Лише при виникненні термодинамічно стійких, обо-



ротних дисперсних систем диспергування проходить самочинно. У цьому випадку надлишкова поверхнева енергія частинок дисперсної фази, які утворюються, компенсується енергією теплового руху та енергією взаємодії з середовищем.

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

- 1) роботи об'ємного диспергування (тобто з роботи пружного і пластичного деформування);
- 2) роботи створення нових поверхонь.

Перша складова пропорційна об'єму тіла, тобто  $d^3$ , а друга – площі поверхні, тобто  $d^2$ :

$$W = W_{\text{def}} + W_{\text{нов}} = kV + \sigma \Delta s = d^3(k_1 d + k_2 \sigma), \quad (\text{V.2})$$

де  $\sigma$  – міжфазний натяг,  $d$  – лінійний розмір.

Результуюче співвідношення називається *рівнянням Ребіндера*. При великих розмірах тіла  $W \cong k_1 d^3$ ; при малих  $d$ :  $W \cong k_2 \sigma d^2$ . У результаті при великих розмірах тіла, що дробиться, переважає внесок першої складової, а при малих розмірах – другої. І дійсно, на практиці розрізняють два етапи диспергування: перший – подрібнення, другий – подолання когезійних сил.

Зниження поверхневої енергії полегшує деформування і руйнування твердого тіла. Якщо диспергування здійснюється в присутності ПАР, то має місце так званий *ефект Ребіндера* – адсорбційне

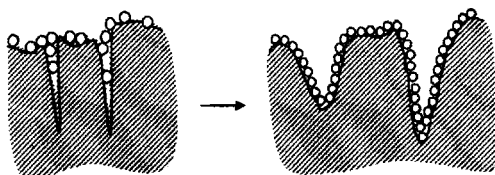


Рис. V.3. Ефект Ребіндера – адсорбційне зниження міцності

зниження міцності твердих тіл. ПАР адсорбуються на поверхні мікрошпарин, знижуючи міжфазний натяг, зменшуючи роботу, необхідну для створення нових поверхонь (рис. V.3).

Так, дроблення кварцу полегшується у вологій атмосфері: вода тут виступає в ролі поверхнево-активної речовини.

При диспергаційному способі одержання дисперсних систем спочатку в кульових млинах (рис. V.4, а) здійснюється грубий по-

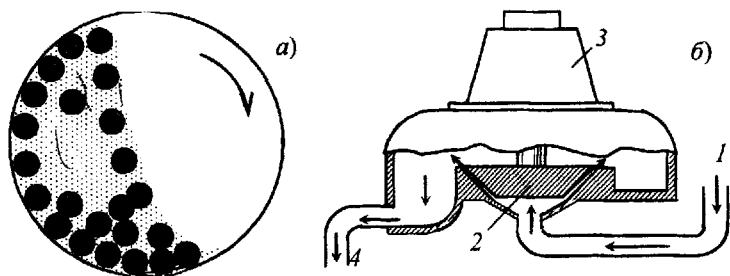


Рис. V.4. Схеми кульового (а) та колоїдного (б) млинів: 1 – труба для подачі суспензії; 2 – ротор; 3 – електричний мотор; 4 – вихідна труба

мел до розмірів  $10^{-4} - 10^{-5}$  м, а потім – більш тонке подрібнення під величезними силовими навантаженнями в так званих колоїдних млинах (рис. V.4, б), в рідкому середовищі і з добавками ПАР.

Диспергуванням отримують також дисперсії типу Р/Р, Р/Г, Т/Г і інші. У залежності від виду енергії, що витрачається на дроблення, методи поділяються на механічні, електричні, акустичні (використання ультразвукових частот) та інші.

Однак у більшості випадків можливості диспергаційних методів обмежені – вони дозволяють отримувати частинки дисперсної фази з розмірами близько 100 нм. Іншими словами, “істинно-колоїдного” ступеню дисперсності важко досягти шляхом диспергування.

Застосування ультразвука придатне головним чином для руйнування вторинних агрегатів, які утворилися зі зчеплених між собою більш дрібних первинних агрегатів. Дещо несподіваним виглядає той факт, що гідрозолі фуллерену  $C_{60}$  виявилося можливим одержати за допомогою диспергування. Так, Дегучі у 2006-2010 роках запропонував “античну техніку”: зразки твердого фуллерену декілька хвилин розтирали в агатовій ступці, а потім змішували з водою та обробляли ультразвуком протягом 30 хвилин в атмосфері аргону (щоб запобігти окиснення, якому сприяє ультразвук). Причиною відносно легкого диспергування ймовірно є існування порожнин у вихідній твердій фазі, що виникають внаслідок видалення органічних розчинників, в яких під час їхнього випаровування формувалися фрактальні кластери  $C_{60}$ . Механічний вплив розриває слабкі зв'язки між первинними агрегатами. Певну роль відіграє

ізотропне обертання та сферична форма молекул  $C_{60}$ . Таким же чином було виготовлено золі  $C_{60}$  у спиртах, ацетоні та ацетонітрилі. Системи є полідисперсними, зі значною фракцією частинок менших за 100 нм.

Розпилення матеріалу металевих електродів у розчині за допомогою електричної дуги (метод Бредіга) дозволяє отримувати золі благородних металів, однак цей спосіб є одночасно і конденсаційним, оскільки колоїдні частинки виникають внаслідок конденсації металу, який “випарувався” у вигляді атомів, у рідкому середовищі, яке охолоджується (рис.V.5). Деякі органозолі можна отримувати випаровуванням металу при нагріванні змінним електричним струмом.

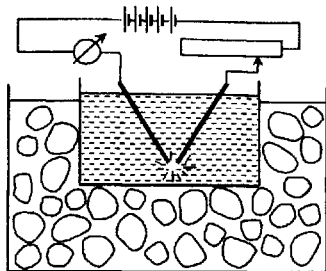


Рис. V.5. Одержання колоїдних розчинів методом Бредіга

Лише умовно можуть бути віднесені до диспергаційних методів способи одержання колоїдних систем, засновані на пептизації. При цьому раніше зкоагульовані частинки дисперсної фази знову переходять в розчин, утворюючи золь. Однак витрати енергії на таке “відродження” колоїдного розчину незмірно менші, ніж при диспергуванні твердого тіла, оскільки частинки твердої фази все ще поділені прошарками розчинника. Теоретичні основи і практичні прийоми пептизації будуть розглянуті в главі IX разом з явищами коагуляції.

Пептизація тим більше вірогідна, чим більш ліофілізований вихідний золь, і чим менше часу пройшло з моменту коагуляції, оскільки згодом при ближній взаємодії відбувається зрощення частинок із зменшенням поверхневої енергії.

## V.5. Термодинаміка конденсаційного утворення нової фази

Розглянемо спочатку в загальному вигляді конденсаційне утворення нової фази, яке може відбуватися як внаслідок хімічної реакції (наприклад, при змішуванні розчинів  $AgNO_3$  і  $KI$ ), так і внаслідок фазових переходів (наприклад, рідина поблизу критич-

ної температури). При *гетерогенній конденсації* утворення нової фази може відбуватися на стінках посудини. Нижче розглянемо найбільш простий випадок – *гомогенну конденсацію* на зародках. Розглянемо пересичену пару або розчин. Пересиченням ( $\gamma$ ) при цьому називається величина:

$$\gamma = p/p_0 \quad \text{або} \quad \gamma = c/L, \quad (\text{V.3})$$

де  $p$  і  $p_0$  – тиск пересиченої і насиченої пари відповідно,  $c$  – концентрація пересиченого розчину,  $L$  – розчинність речовини.

Зародки утворюються внаслідок флуктуацій концентрації. Відповідно до рівняння Томсона–Кельвіна ( $\ln(p/p_0) = 2\sigma V_M / RT r$ ) зародки мають високу реакційну здатність у зв'язку з малістю їх розмірів  $r$ . Однак термодинаміка не дає прямих вказівок відносно швидкості проходження процесів; у відсутності так званої затравки система може перебувати в метастабільному стані – стані пересичення – тривалий час. Явище пересичення і його усунення за допомогою затравки були відкриті російським академіком Т. Є. Ловіцем у 1794 р. Так, виникнення кристала в пересиченому розчині солі вчений наочно уявляв таким чином: “Мені здалося, що всі частинки солі, які знаходяться в розчині, сперечаються за першість відділення від води, і що та частина солі, якій це спочатку вдається, нагадує того полководця, який подає іншим сигнал слідувати за собою... Розглядаючи явище з цієї точки зору, я припустив, що, можливо, одне просте вкидання кристалу солі у цілком охолоджений розчин, який кристалізується, може послужити подібним же мотивом до кристалізації. Я провадив дослід і успіх виправдав мої очікування”.

Для колоїдної хімії, однак, являють інтерес не просто умови появи нової фази, а умови утворення високодисперсної фази. Для цього можуть застосовуватися різні штучні прийоми. Так, спостерігаючи процес кристалізації сульфату барію з водних розчинів, П. П. Веймарн ще в 1909 році виявив, що додавання желатину або іншої ВМС може припинити процес зростання частинок твердої фази на стадії утворення ультрамікрогетерогенної дисперсії.

У загальному випадку  $\Delta G_{\text{конд}}$  включає декілька складових:

$$dG_{\text{конд}} = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma ds + \Psi dq \quad (\text{V.4})$$

Ентропійна складова ( $-SdT$ ) без стабілізатора незначна. Механічна ( $Vdp$ ) – істотна для твердих тіл. Поверхнева ( $\sigma ds$ ) і хімічна ( $\sum \mu_i dn_i$ ) складові є головними для рідких і газових систем. Електрична складова ( $\Psi dq$ ) важлива у присутності електролітів і в електричному полі.

Розглянемо процес конденсації пари. Для цього процесу хімічна складова утворення зародку в об'ємній фазі становить:

$$\Delta G^V = n(\mu_i^{\text{pid}} - \mu_i^{\text{nap}}) = \frac{V_{\text{зар}}}{V_M} (\mu_i^{\text{pid}} - \mu_i^{\text{nap}}), \quad (\text{V.5})$$

тут  $n$  – число молів у зародку;  $\mu_i^{\text{pid}}$  і  $\mu_i^{\text{nap}}$  – хімічні потенціали речовини в рідкій і газовій фазах відповідно. Повна зміна енергії Гіббса:

$$\Delta G = \Delta G^V + \Delta G^s = \frac{V_{\text{зар}}}{V_M} (\mu_i^{\text{pid}} - \mu_i^{\text{nap}}) + \sigma s, \quad (\text{V.6})$$

при цьому значення першого доданку правої частини пропорційне кубу, а другого – квадрату лінійного параметра зародка (рис. V.6). Якщо  $p < p_0$ , то нова фаза самочинно не утворюється ( $\Delta G^V > 0$ ). Якщо ж  $p > p_0$ , то  $\mu_i^{\text{pid}} < \mu_i^{\text{nap}}$ , і можливе утворення зародків певного розміру.

Нехай зародок має сферичну форму з радіусом  $r$ . Тоді:

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3 (\mu_i^{\text{pid}} - \mu_i^{\text{nap}})}{3V_M} + 4\pi r^2 \sigma. \quad (\text{V.7})$$

Знайдемо екстремум залежності  $\Delta G$  від  $r$ , що відповідає критичному значенню,  $r_{\text{кр}}$ :

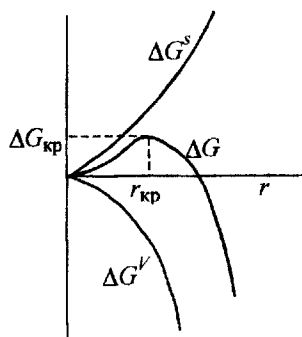


Рис. V.6. Залежність  $\Delta G^s$ ,  $\Delta G^V$  і  $\Delta G$  від  $r$

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right)_{екстр} = 4\pi r_{кр}^2 \frac{\mu^{pid} - \mu^{nap}}{V_M} + 8\pi r_{кр} \sigma = 0, \quad (V.8)$$

звідси отримуємо:

$$\mu_i^{pid} - \mu_i^{nap} = -\frac{2\sigma V_M}{r_{кр}}; \quad (V.9)$$

$$\ln \gamma_{кр} = \ln(p/p_0) = \frac{2\sigma V_M}{r_{кр} RT}, \quad (V.10)$$

де  $\gamma_{кр}$  – критична ступінь пересичення.

Таким чином, ми отримали вираз, який співпадає з формулою Томсона–Кельвіна. Для того, щоб з'ясувати, є даний екстремум максимумом чи мінімумом, необхідно знайти другу похідну  $\Delta G$  за  $r$  у даній точці ( $r_{кр}$ ): якщо вона від'ємна, то екстремум є максимумом.

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2} = 8\pi r_{кр} \frac{\mu^{pid} - \mu^{nap}}{V_M} + 8\pi \sigma; \quad (V.11)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2} = -8\pi r_{кр} \frac{2\sigma V_M}{r_{кр} V_M} + 8\pi \sigma = -8\pi \sigma. \quad (V.12)$$

Оскільки права частина останнього рівняння від'ємна, у випадку  $r = r_{кр}$  функція має максимум ( $\Delta G$  максимальна).

Якщо  $r < r_{кр}$ , то зародки самочинно випаровуються (розчиняються); якщо ж  $r > r_{кр}$ , то відбувається самочинне зростання. Знайдемо вираз для  $\Delta G_{кр}$ :

$$\Delta G_{кр} = -\frac{4}{3} \pi r_{кр}^2 \frac{2\sigma V_M}{r_{кр} V_M} + 4\pi r_{кр}^2 \sigma = 4\pi r_{кр}^2 \left( \sigma - \frac{2}{3} \sigma \right), \quad (V.13)$$

таким чином:

$$\Delta G_{кр} = \frac{1}{3} \sigma s_{кр}, \quad (V.14)$$

тобто зміна енергії Гіббса, що відповідає критичному радіусу,

складає одну третину поверхневої енергії. Отже,  $\Delta G_{кр} = (4/3)\pi r_{кр}^2 \sigma$ . З іншого боку, як випливає з рівняння (V.10), для  $r_{кр}$  справедливо:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln \gamma_{кр}}. \quad (V.15)$$

Підставляючи це значення у вираз для  $\Delta G_{кр}$ , знаходимо:

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi \sigma^3 V_M^2}{3R^2 T^2 (\ln \gamma_{кр})^2}. \quad (V.16)$$

Звідси видна роль поверхневого натягу, пересичення  $\gamma$  і температури. Треба мати на увазі, що при малих значеннях  $\sigma$  ентропійна складова може забезпечити самочинне диспергування, що і спостерігається в ліофільних системах. Поява заряду в метастабільній системі також знижує значення  $\Delta G$  утворення зародків (див. рівняння Ліппмана IV.31). Смути туману, які виникають на шляху іонізуючого радіоактивного випромінювання у камері Вільсона, служать ілюстрацією цьому.

## V.6. Кінетика конденсаційного утворення нової фази

Теорія кінетики утворення нової фази надзвичайно складна. Основи її закладені роботами Гіббса, Веймарна, Фольмера, Я. І. Френкеля та інших авторів.

Для виникнення дисперсної системи необхідно, щоб швидкість утворення зародків перевершувала швидкість їх зростання.

Згідно з теорією Веймарна, швидкість утворення центрів кристалізації  $\omega$  пропорційна величині відносного пересичення:

$$\omega = K \frac{c - L}{L}, \quad (V.17)$$

де  $c$  – концентрація речовини в момент осадження,  $L$  – істинна розчинність.

Якщо  $c$  лише трохи перевищує  $L$ , то зародків в перший момент

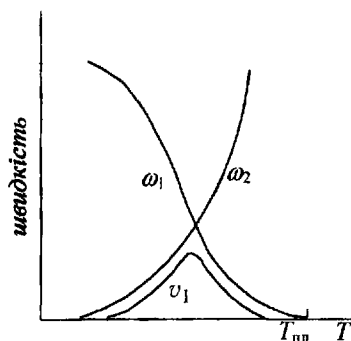


Рис V.7. Залежності  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  і  $v_1$  від температури

утвориться мало. Інша частина твердої фази поступово виділяється на них, і відбувається утворення великих кристалів. Ця теорія розглядає передусім концентраційні умови, не враховуючи, наприклад, дифузії.

Більш детальний розгляд враховує вплив різних чинників, зокрема, температури і в'язкості середовища, що впливають на швидкість утворення зародків і на їх зростання.

Розглянемо дві стадії: утворення зародків і їх зростання (рис. V.7). Імовірність виникнення центрів конденсації визначається величиною енергії Гіббса утворення зародків  $\Delta G_1$  (рівн. V.14), а швидкість їх виникнення пропорційна цій імовірності:

$$\omega_1 = A_1 \exp(-\Delta G_1/RT). \quad (V.18)$$

Швидкість доставки подальших порцій речовини до цих центрів залежить від в'язкості середовища і пропорційна імовірності їх "виживання":

$$\omega_2 = A_2 \exp(-E_\eta/RT), \quad (V.19)$$

де  $E_\eta$  – енергія активації в'язкої течії. Оскільки в'язкість

$$\eta = \eta_0 \exp(E_\eta/RT), \quad (V.20)$$

то  $\omega_2$  зворотно пропорційна значенню в'язкості  $\eta$ . Таким чином, швидкість утворення зародків можна прирівняти до добутку двох швидкостей:

$$v_1 = \omega_1 \cdot \omega_2 = A \exp\left(-\frac{\Delta G_1 + E_\eta}{RT}\right), \quad (V.21)$$

де  $A = A_1 \cdot A_2$ .

Друга стадія – зростання зародків – складається з процесів ви-



никнення двовимірних центрів конденсації на поверхні зародків і доставки речовини до цих центрів. У результаті для швидкості цього процесу отримують вираз:

$$v_2 = B \exp\left(-\frac{\Delta G_2 + E_\eta}{RT}\right), \quad (\text{V.22})$$

де  $\Delta G_2$  – енергія Гіббса утворення двовимірних центрів конденсації.

На рис. V.8 показані дві метастабільні зони: зона високої в'язкості і зона переохолодження. Вплив температури на швидкості  $v_1$  і  $v_2$  дозволяє управляти дисперсністю системи. При високому ступені пересичення  $v_1$  велика, а  $v_2$  мала, тому утворюється безліч дрібних частинок. Низька розчинність сприяє такій ситуації. Для регулювання ступеня дисперсності застосовуються також різні добавки, що впливають на пересичення.

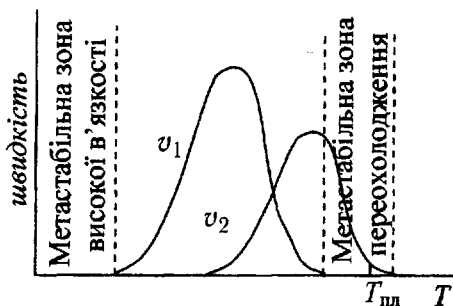


Рис. V.8. Залежності  $v_1$  і  $v_2$  від температури

У залежності від факторів, що спричиняють появу зародків нової фази, конденсаційні методи поділяються на фізичні і хімічні.

## V.7. Конденсаційні методи одержання вільнодисперсних систем

### V.7.1. Одержання дисперсних систем способом фізичної конденсації

Фізичні методи використовують фазовий перехід розчиненої речовини. Широко розвинуті методи синтезу органозолів металів – золів, в яких дисперсійним середовищем є органічні розчинники. Одним із найбільш важливих показників якості органозолів є сту-

пінь їх наближеності до монодисперсної системи.

Прикладом виникнення колоїднодисперсної системи внаслідок фізичної конденсації є утворення золів лужних металів у бензолі, що відбувається при конденсації суміші пари цих металів і бензолу.

Одним із різновидів способу фізичної конденсації є досить зручний *метод заміни розчинника*. Беруть тверду речовину, практично нерозчинну у воді, і готують концентрований або навіть насичений істинний (не колоїдний!) її розчин в органічному розчиннику (наприклад, в етиловому спирті або в ацетоні). Декілька крапель такого розчину вносять в набагато більший (50 – 100 мл) об'єм води. У результаті в багатьох випадках утворюється гідрозоль. Таким шляхом можна легко отримати гідрозолі P, S, Se, каніфолі (суміш смолистих речовин, головним чином кислот складу  $C_{19}H_{29}COOH$ ), мастики, гумігуту, пальмітинової кислоти, парафіну, антрацену, холестерину і багатьох інших. Вливанням декількох крапель одеколону або парфумів у воду можна отримати гідрозоль ефірних масел. Ці золі звичайно мутнуваті і опалесцюють, а частинки заряджені, як правило, негативно.

Схожим чином можна приготувати органозолі. Наприклад, вливаючи спиртовий розчин хлориду натрію в етер, можна отримати світлий опалесцюючий етерозоль NaCl.

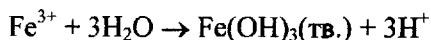
### ***V.7.2. Хімічні методи одержання гідрозолів. Радіаційно- та фотохімічні методи***

Розглянемо цей спосіб одержання дисперсних систем головним чином на прикладі одержання різних гідрозолів. Незважаючи на велику різноманітність запропонованих для цієї мети хімічних реакцій, загальним для них всіх є одне – результатом реакції є утворення твердої фази. А умови проведення реакції (зокрема, концентрації реагентів) підбираються таким чином, щоб вони максимально сприяли виникненню саме високодисперсної (ультрамікрогетерогенної) системи, але не призводили до випадання твердої фази в осад (або до сплиття “у вершки”). Слід підкреслити, що властивості золів можуть залежати від порядку зливання розчинів і співвідношення концентрацій реагентів.

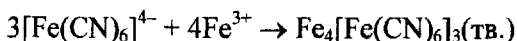
Розглянемо на конкретних прикладах основні типи хімічних

реакцій, які застосовуються.

1) *Реакції гідролізу* (одержання гідрозолу гідроксиду заліза)



2) *Реакції утворення нерозчинних комплексів* (одержання гідрозолу берлінської блакиті):



У цьому випадку формула продукту реакції – берлінської блакиті – записується умовно; в залежності від умов проведення цієї реакції тверда фаза містить також більшу або меншу кількість іонів калію (сполуку  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  називають “розчинною берлінською блакиттю”). Аналогічні рівняння можна записати для реакцій утворення  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  і  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

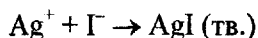
Так само одержують колоїдні розчини фосфатів  $\text{Ag}(\text{I})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  і  $\text{Al}(\text{III})$ .

3) *Реакції обміну* (одержання гідрозолу сульфід у миш'яку):



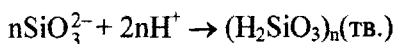
Іноді формулу продукту реакції записують у вигляді  $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot n\text{H}_2\text{S}$ , підкреслюючи тим самим, що газоподібний сірководень, який пропускається через розчин, частково адсорбується на поверхні частинок дисперсної фази.

4) *Реакції утворення малорозчинних солей* (одержання гідрозолу йодиду срібла):



(Аналогічні рівняння можна записати для реакцій утворення  $\text{AgBr}$  і  $\text{AgCl}$ ).

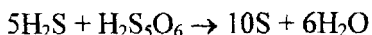
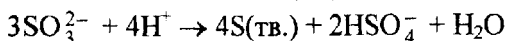
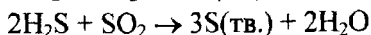
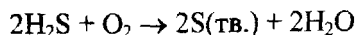
5) *Реакції утворення малорозчинних кислот* (одержання гідрозолу полікремніевої кислоти):



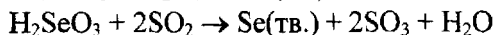
Цю реакцію можна, наприклад, провести шляхом прилиття сірчаної кислоти до розчину силікату натрію.

6) *Редокс-реакції*. Мабуть, найбільш різноманітні способи хімі-

чної конденсації, засновані на процесах окислення-відновлення. До них відносяться, наприклад, різні способи одержання гідрозолу сірки:

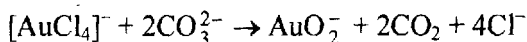


Відновленням селенистої кислоти гідрaziном або діоксидом сірки можна отримати гідрозоль селену:

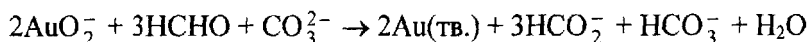


(Потрібно пам'ятати, що сполуки селену, подібно сполукам миш'яку, дуже отруйні).

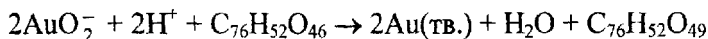
Існує декілька способів одержання гідрозолу золота із сполук золота (III). Звичайно останні спочатку переводять в аурат:



і далі додають формальдегід:



Можливе також відновлення аурату за допомогою таніну; відновник при цьому окислюється до флобафену:

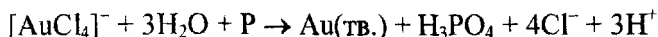


(Відновленням іона  $\text{Ag}^+$  таніном можна отримати і золь срібла). Інший варіант – відновлення пероксидом водню:



Ультрафіолетове опромінення виявляє сильний вплив на перебіг цієї та інших реакцій одержання гідрозолу Au.

Як відновник може застосовуватися фосфор:



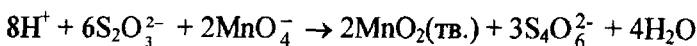
Фосфор можна вводити в систему у вигляді ефірного розчину;

так в середині XIX століття отримував гідрозолі золота Фарадей.

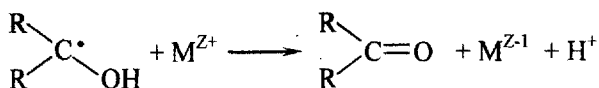
Гідрозолі металів можна також одержати відновленням осадів оксидів:



Редокс-реакції застосовуються і для одержання гідрозолів оксидів металів:



В наш час успішно використовуються радіаційно-хімічні методи колоїдного синтезу. Гамма-радіоліз проводиться за допомогою “кобальтової гармати” ( $^{60}\text{Co}$ ). Наприклад, вільний радикал, який утворюється при відщепленні атому водню від молекули 2-пропанола, є відновником катіона металу:



і далі, до утворення електронейтральних атомів металів. Імпульсний радіоліз дозволяє отримати частинки срібла розміром від 1 до 10 нм, паладію – від 1 до 4 нм, і так далі. Водночас на різних стадіях утворюються так звані *субколоїдні* частинки, наприклад,  $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_4^{2+}$ ,  $\text{Ag}_4^+$ , і так далі – утворення, проміжні між іонами (або малими групами атомів) і колоїдними частинками.

Синтези колоїдних частинок металів доцільно проводити у присутності стабілізаторів – високомолекулярних сполук або колоїдних ПАР.

Особливо цікаві методи, в яких катіони металів вводяться у розчин у вигляді міцел ПАР. Наприклад, якщо на водний міцелярний розчин *n*-додецилсульфату міді подіяти відновником:

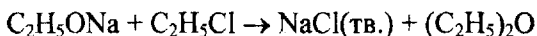


то кількість атомів міді в агрегаті, що утворюється, буде визнача-

тися числом агрегації міцел *n*-додецилсульфату міді, тобто становитиме не більше декількох десятків. При цьому аніони ПАР  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-$  будуть адсорбуватися на поверхні нановимірних частинок гідрозолу міді, знижуючи надлишкову поверхневу енергію та стабілізуючи систему.

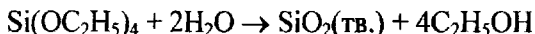
Найбільш вузького розподілу частинок за розміром удається досягти шляхом фотовідновлення металів.

Приготування колоїдних розчинів методом хімічної конденсації можливе і в неводних середовищах. Наприклад, колоїдний розчин хлориду натрію в бензолі (бензозоль) можна одержати при реакції між етилатом натрію і хлористим етилом в цьому розчиннику:



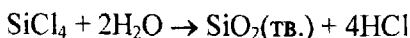
Розроблено багато методів одержання золів металів у органічних розчинниках; в деяких випадках створення органозолів металів, напівпровідників тощо, потребує використання ефективних стабілізаторів, здебільшого полімерної природи.

Останнім часом дуже поширеними стали методи хімічної конденсації з використанням не тільки міцел ПАР у воді, але, в першу чергу, обернених міцел (точніше, мікроемульсій) в неполярних розчинах, наприклад, у гексані, октані тощо. Звичайні хімічні реакції перебігають у невеличких “калюжах” води, диспергованої в органічному розчиннику, це обумовлює нанорозмірність нової твердої фази, що виникає під час реакції, наприклад:



Таким чином, мікроемульсії діють як “мікро-” та “нанореактори” (див. також розділ VIII.10).

Широко застосовуються прийоми хімічної конденсації і для одержання високодисперсних порошків, що використовуються, зокрема, як адсорбенти. Для одержання аеросилу проводять гідроліз  $\text{SiCl}_4$  або  $\text{SiF}_4$  водяною парою у газовій фазі:



Виникає дим  $\text{SiO}_2$ , з якого утворюється порошок із розміром частинок порядку 10 нм.

### **V.7.3. Вплив умов одержання дисперсних систем на ступінь дисперсності**

При конденсаційному утворенні дисперсних систем спочатку відбувається утворення зародків твердої фази, а потім – зростання цих зародків. Чим менша розчинність речовини дисперсної фази, тим більше зародків – центрів кристалізації – утворюється в системі. Якщо при цьому розчин не дуже концентрований, то швидкість росту цих зародків мала, а вся речовина, яка утворилася, зосереджена в найдрібніших частинках. Система залишається високодисперсною – виникає золь.

Крім того, як виявилось, в більшості випадків частинки гідрозолів, які утворюються при конденсації, виявляються аморфними і досить великими, а потім з них виділяються маленькі кристалічні частинки. Для золів з явно вираженими гідрофобними властивостями цей процес проходить швидко (наприклад, для гідрозолів золота – протягом декількох хвилин). Навпаки, для добре гідратованих частинок гідрозолів (наприклад, кремнезему) аморфна структура зберігається і через рік після приготування.

Реакції, в ході яких в системі нарівні з частинками дисперсної фази, що утворилися, зберігаються досить високі концентрації електrolітів, можуть виявитися несприятливими для одержання гідрозолів, оскільки електrolіти викликають коагуляцію ліофобних колоїдних систем.

Спосіб приготування золю часто дуже сильно впливає на його властивості. Так, гідрозоль сірки, одержаний способом хімічної конденсації, містить сірку в значній мірі в аморфному вигляді, і набагато гідрофільніший, ніж золь, одержаний способом заміни розчинника (у цьому випадку частинки складаються переважно з кристалічної сірки).

У залежності від умов можна один і той же золь отримати як полідисперсним, так і практично монодисперсним.

## **V.8. Структура частинок дисперсної фази**

Структурною одиницею колоїдних систем є *міцела*. Це складний комплекс з атомів, молекул, іонів, розподілених у певному порядку.

Розглянемо будову типової міцели ліюфобного колоїду золю металу, гідроксиду металу або солі.

Загальноприйнятою є наступна форма зображення міцели:



Основою такої колоїдної частинки (на рис. V.9 представлена міцела AgI) є *електронейтральний агрегат*. Він складається, як правило, з декількох сотень або тисяч атомів або молекул і являє собою звичайно кристали малорозчинної сполуки. Саме в агрегаті зосереджена основна маса ліюфобної міцели. Забарвлення агрегату визначає колір колоїдного розчину, а розмір – характер розсіяння світла.

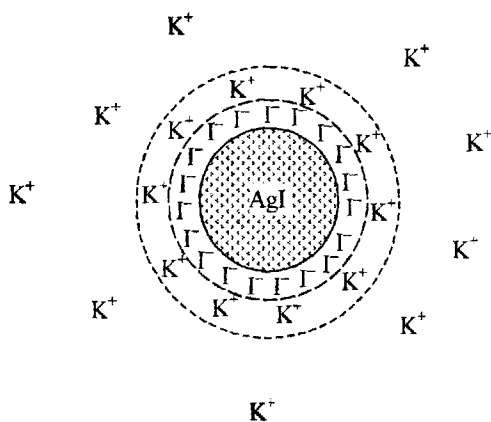


Рис. V.9. Приклад будови міцели ліюфобного золю (умовно – міцела сферична, без точного дотримання масштабу)

На поверхні агрегату адсорбуються потенціалвизначаючі аніони. Як було показано вище, виникнення потенціалвизначаючих іонів можна розглядати і як результат поверхневої дисоціації. Формування шару потенціалвизначаючих іонів підпорядковується правилу Панета–Фаянса–Гана (див. розділ IV.1). Як впливає з самої назви, ці іони визначають заряд і потенціал поверхні. Агрегат разом з потенціалвизначаючими іонами називається *ядром* ко-

гат разом з потенціалвизначаючими іонами називається *ядром* ко-



лоїдної частинки.

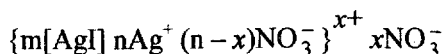
Для ліофобних золів кількість потенціалвизначаючих іонів  $p$  звичайно приблизно на порядок менша за  $m$ . Для золю йодиду срібла, виходячи з даних про  $\Phi_{Ag^+}$  і  $\Phi_{I^-}$  (розд. IV.3.3) і про значення  $p_{Ag}$  і  $p_I$  в ІЕТ, переважає адсорбція іонів  $I^-$ , але при надлишку в розчині іонів  $Ag^+$  адсорбуються вони, і поверхня заряджається позитивно. Взагалі ж для утворення золів галогенідів срібла та подібних ним колоїдів, що виникають, наприклад, при зливанні розчинів  $AgNO_3$  і  $KX$ , надлишок одного з компонентів небажаний, тому що він може призвести до повного осадження  $AgX$ . Якщо колоїдний розчин отриманий *пептизацією* раніше зкоагульованого золю, то умови пептизації можуть вплинути на заряд поверхні.

Безпосередньо на межі ядра шикується шар протиіонів, частково нейтралізуючих заряд поверхні. Утворюється тонкий адсорбційний шар, або шар Штерна-Гельмгольца (див. розд. IV.3.3), в якому відбувається різке падіння (за абсолютною величиною) потенціалу від  $\Psi_0$  до  $\Psi_\delta$ . Тут же є і диполі води. Ядро колоїдної частинки разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою*. У шарі Штерна можуть специфічно адсорбуватися іони, що знаходяться в розчині. Вид протиіонів (як і потенціал-визначаючих іонів) залежить від умов приготування гідрозолу: від складу вихідних розчинів, від порядку зливання, від добавок, що вносяться (наприклад, стабілізаторів). У деяких випадках внаслідок специфічної адсорбції може статися перезарядження поверхні (у цьому випадку гранули).

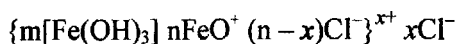
При цьому гранула є компактною частинкою, а інші протиіони, які нейтралізують заряджену поверхню, розосереджені в дифузійній частині ПЕШ. Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ і називається міцелою.

Таким чином, міцела загалом електронейтральна. Іноді термін *частинка* використовується замість терміну гранула; тоді кажуть про "заряд колоїдних частинок". Іноді, керуючись знаком заряду гранули, колоїди ділять на *негативні* і *позитивні*.

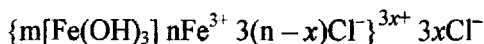
Умови проведення реакцій одержання гідрозолів методом хімічної конденсації визначають тип протиіона і навіть потенціалвизначаючого іона. Так, якщо при одержанні гідрозолу йодиду срібла в розчині є надлишок іонів срібла, то будова міцели буде наступною:



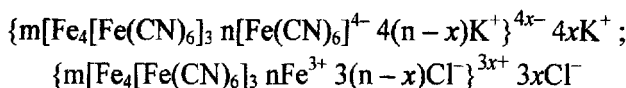
Будову міцел золю гідроксиду заліза можна зобразити так:



Або



У залежності від порядку зливання розчинів  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  і  $\text{FeCl}_3$  можуть виникати “негативні” або “позитивні” гідрозолі берлінської блакиті:



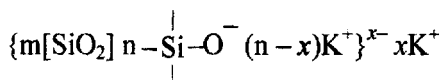
За деякими даними, до складу агрегату можуть входити іони калію (див. V.7.2):



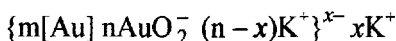
Гідрозоль гексаціанофероату міді:



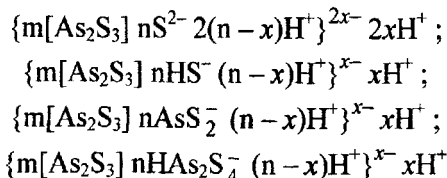
Гідрозоль кремнезему:



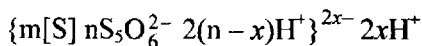
Гідрозоль золота:



Іноді точно буває невідомо, які саме іони є потенціалвизначаючими, і припускається декілька варіантів, наприклад:



До числа гідрозолів, склад яких точно невідомий, відноситься і гідрозоль сірки. При одержанні золя хімічною конденсацією з  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{SO}_2$  імовірно є структура:



Наведені структури міцел являють приклад дисперсної фази так званих іонностабілізованих систем. Такі золі є найменш стійкими по відношенню до коагуляції, оскільки вони захищені лише ПЕШ на поверхні частинок.

Стійкість значно підвищується при введенні ПАР, особливо ВМС. Це може призводити до виникнення поверхнево-ліофілізованих систем (див. розд. IV).

Такі системи, як емульсії і піни, взагалі практично не можуть існувати без стабілізаторів. На рис. V.10 наведено схематичне зображення крапель стабілізованих ПАР прямих і зворотних емульсій. Схема не передає істинних співвідношень розмірів, оскільки розмір крапель у тисячі разів перевершує розмір молекул ПАР.

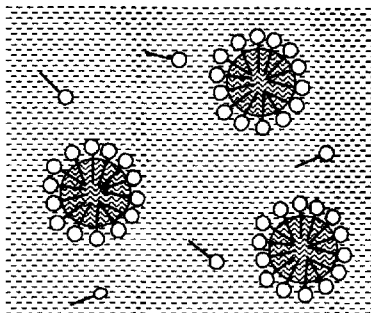


Рис. V.10. Краплі емульсії типу м/в, стабілізовані ПАР

## V.9. Очищення колоїдних розчинів

У більшості випадків колоїдні розчини, отримані тим чи іншим методом, містять різні низькомолекулярні домішки, які утворюються при хімічних реакціях або потрапляють у розчин внаслідок забруднення вихідних реагентів. Наприклад, гідрозоль йодиду срібла, одержаний при реакції нітрату срібла з йодидом калію, містить нітрат калію, а також надлишок  $\text{AgNO}_3$  або  $\text{KI}$ , що не прореагували. Домішки знижують стійкість колоїдних систем, тому виникає потреба в очищенні отриманих розчинів, для чого використовують діаліз, електродіаліз або ультрафільтрацію.

Очищення методом *діалізу* засноване на тому, що колоїдні час-

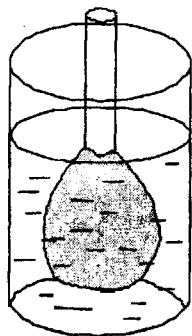


Рис. V.11.  
Діалізатор

тинки не можуть проходити крізь напівпроникні мембрани, через які проходять іони електролітів чи молекули низькомолекулярних речовин. Найпростіший діалізатор (рис. V.11) – це мішечок із напівпроникного матеріалу, заповнений колоїдним розчином і занурений у посудину з водою. Раніше як мембрани використовували бичачий міхур або пергамент. У наш час найчастіше використовують мембрани, виготовлені з колодію – розчину нітрату целюлози. Їх легко виготовити з порами будь-якого діаметру підбором розчинника та умов висушування одержаної плівки. Використовують також плівки з целофану та з денітрово-

ного колодію.

У різних конструкціях сучасних діалізаторів досягають більшої швидкості діалізу за рахунок збільшення поверхні, через яку проходить діаліз, частою або безперервною зміною зовнішньої рідини, нагріванням.

Треба зауважити, що при тривалому діалізі з розчину видаляються не лише домішки, але й електроліт-стабілізатор, що може призвести до зниження стійкості і навіть до коагуляції золю (так зване “перечищення”).

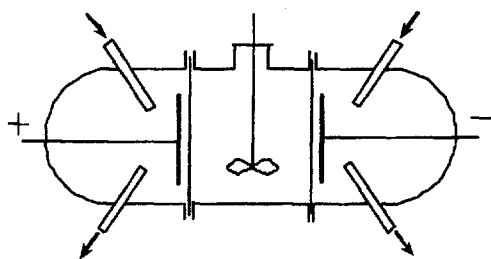


Рис. V.12. Схема електродіалізатора

*Електродіаліз.* Най-

частіше низькомолекулярними домішками в колоїдних розчинах є електроліти, тому процес діалізу можна прискорити за допомогою електричного поля. Схема електродіалізатора зобра-

жена на рис. V.12. Електродіалізатор складається з трьох камер, які відокремлені одна від одної напівпроникними мембранами. У бокових камерах встановлені електроди. У ці камери через трубки безперервно подається дистильована вода, яка витікає через другі трубки. Золь знаходиться в середній камері з мішалкою. Електродіаліз використовують не тільки в лабораторних дослідженнях, але

і в промисловості. Наприклад, його застосовують для видалення солей з молочної сироватки. Очищена сироватка містить велику кількість лактози та протеїнів і використовується для виготовлення продуктів харчування. Простий діаліз призводить до значних втрат лактози.

*Ультрафільтрацію* можна розглядати як фільтрацію через напівпроникні фільтри під тиском. Це по суті не метод очищення золь, а метод їх концентрування. При цьому підвищується концентрація тільки дисперсної фази, а склад дисперсійного середовища залишається практично незмінним. Після ультрафільтрації золь можна знову розвести розчинником до вихідної концентрації. Такий золь буде містити меншу кількість не тільки низькомолекулярних домішок, але й електроліту-стабілізатора.

Іноді ультрафільтрацію застосовують для одержання міжміцелярної рідини, а також для розділення колоїдних систем на більш монодисперсні фракції при використанні фільтрів з порами різного діаметра.

## Глава VI. КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

### VI.1. Молекулярно-кінетичні властивості вільнодисперсних систем

Достатньо малі частинки дисперсної фази знаходяться під значним впливом теплового руху молекул дисперсійного середовища. Вперше це явище спостерігав англійський ботанік Роберт Броун у 1827 р. За допомогою мікроскопа він виявив, що спори папороті, суспендовані в воді, знаходяться в безперервному хаотичному русі. Броун провів дослідження з високодисперсними частинками інших мінеральних та органічних речовин і встановив наявність такого руху незалежно від природи речовини. Він також встановив, що рух частинок не слабшає з часом, а коливання та зміщення частинок підсилюються при зменшенні їх розміру та підвищенні температури і не залежать від будь-яких зовнішніх механічних впливів. Це явище хаотичного руху частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі одержало назву *броунівського руху*.

Лише наприкінці XIX ст. на основі нових досліджень були зроблені припущення про зв'язок броунівського руху з тепловим рухом молекул (Гуї, 1888; Екснер, 1900). Теорія броунівського руху була розроблена незалежно Ейнштейном (1905) та Смолюховським (1906).

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

$$E = \frac{m\bar{u}^2}{2} = \frac{3}{2}k_B T, \quad (\text{VI.1})$$

де  $m$  і  $\bar{u}$  – маса та середня швидкість руху частинки,  $k_B$  – стала Больцмана,  $T$  – абсолютна температура.

Екснер розраховував, що частинки гумігутової суспензії, маси яких в  $1,33 \cdot 10^9$  разів більші за маси молекул води, повинні мати швидкість приблизно  $0,4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Експеримент же (спостереження в мікроскоп) дає  $\approx 4 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$ . Причина цих розходжень полягає в тому, що за секунду відбувається приблизно  $10^{20}$  ударів молекул води об частинку гумігута з різних боків, у результаті напрям руху частинок весь час змінюється. При зростанні розміру частинок, отже і площі їх поверхні, число зіткнень з усіх боків стає приблизно однаковим, і броунівський рух для таких частинок вже не спостерігається. Таким чином, броунівський рух є наслідком теплового руху молекул дисперсійного середовища. Молекулярно-кінетична теорія встановлює закономірності, які характерні для величезної кількості частинок, а тепловий рух молекул виявляється у вигляді відхилень від цих закономірностей. Він ілюструє відхилення від другого закону термодинаміки в мікросистемах і підтверджує його статистичний характер.

Для кількісної характеристики броунівського руху вводиться поняття про *середній зсув* частинки. Зміщення будь-якої частинки за деякий проміжок часу  $\Delta t$  можна спроектувати на довільно орієнтовану у просторі вісь  $x$  (рис. VI.1). Зміщення кожної частинки є випадковим як за напрямом, так і за величиною, тому і їх проекції  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots$  випадкові за знаком і величиною. При достатньо великій кількості частинок (або при достатньо великому числі вимірів для однієї частинки) середній зсув дорівнює нулю (при відсутності градієнта концентрації чи спрямованого потоку рідини). Тому усереднення треба провести так, щоб зміщення в різних напрямках додавались, тобто усереднюють квадрати проекцій зсуву. Отже, за міру зміщення частинок за час  $\Delta t$  вибирається *середній квадратичний зсув*

$$\bar{\Delta} = \left( \sum_i \frac{\Delta_i^2}{N} \right)^{1/2}, \quad (\text{VI.2})$$

де  $\Delta_i$  – величини окремих проекцій зсуву,  $N$  – число вимірів.

Дисперсна фаза, яка складається з великої кількості частинок, підпорядковується тим же статистичним законам молекулярно-

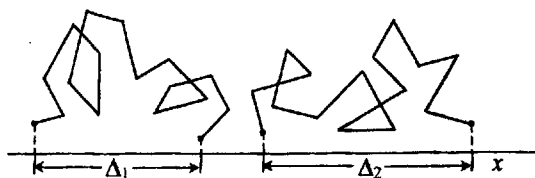


Рис. VI.1. Схема броунівського руху

ня концентрації частинок дисперсної фази у всьому об'ємі дисперсійного середовища. На основі цього положення можна встановити кількісний зв'язок між середнім зсувом частинок та їх коефіцієнтом дифузії.

Розглянемо стовпчик золю (рис. VI.2) з площею поперечного перетину  $s$ . По обидва боки від лінії перетину АВ виділимо два малих стовпчика 1 і 2, довжина яких дорівнює  $\bar{\Delta}$  – середньому зсуву частинок за час  $t$ .

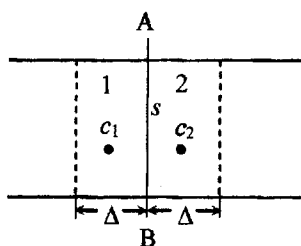


Рис. VI.2. До виведення рівняння Ейнштейна-Смолуховського

Нехай концентрація частинок зменшується зліва направо від  $c_1$  до  $c_2$  ( $c_1 > c_2$ ); в цьому ж напрямку проходить дифузія. Оскільки броунівський рух хаотичний, то переміщення частинок зліва направо та в протилежному напрямі однаково ймовірні, тому половина частинок переміститься направо від лінії АВ, а друга половина – наліво. Маса дисперсної фази, що перемістилася з об'єму 1 направо, дорівнює

$$Q_1 = \frac{1}{2} c_1 \bar{\Delta} s, \quad (\text{VI.3})$$

а з об'єму 2 наліво

$$Q_2 = -\frac{1}{2} c_2 \bar{\Delta} s, \quad (\text{VI.4})$$

Оскільки  $c_1 > c_2$ , то  $Q_1 > Q_2$ , а загальна маса речовини, перенесеної зліва направо за час  $t$ , дорівнює

$$Q = \frac{1}{2} c_1 \bar{\Delta} s - \frac{1}{2} c_2 \bar{\Delta} s = \frac{1}{2} (c_1 - c_2) \bar{\Delta} s, \quad (\text{VI.5})$$

кінетичної теорії, що і гази та розчини. Одним з таких законів є закон дифузії, згідно з яким броунівський рух повинен призводити до вирівнювання



У той же час, згідно з першим законом Фіка для стаціонарної дифузії

$$Q = -D \frac{dc}{dx} st, \quad (\text{VI.6})$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $dc/dx$  – градієнт концентрації в напрямку дифузії.

Різниця концентрацій на малій відстані  $\bar{\Delta}$  також мала, тому градієнт концентрації

$$-dc/dx \approx (c_1 - c_2)/\bar{\Delta}, \quad \text{або} \quad (c_1 - c_2) = -\bar{\Delta} dc/dx, \quad (\text{VI.7})$$

а маса речовини

$$Q = -\frac{1}{2} \bar{\Delta}^2 \frac{dc}{dx} s. \quad (\text{VI.8})$$

Порівнюючи рівняння (VI.6) та (VI.8), одержуємо *рівняння Ейнштейна–Смолуховського*:

$$\bar{\Delta}^2 = 2Dt \quad \text{або} \quad \bar{\Delta} = \sqrt{2Dt}, \quad (\text{VI.9})$$

з якого випливає, що квадрат середнього зсуву частинок пропорційний коефіцієнту дифузії та часу спостереження.

За рівнянням Ейнштейна коефіцієнт дифузії

$$D = \frac{k_B T}{B} = \frac{RT}{N_A B}, \quad (\text{VI.10})$$

де  $B$  – коефіцієнт тертя.

Після підстановки  $D$  в рівняння (VI.9) закон Ейнштейна–Смолуховського можна записати у вигляді:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{2k_B T}{B} t = \frac{2RT}{N_A B} t. \quad (\text{VI.11})$$

Таким чином, для даної системи середній зсув залежить від температури та часу.

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

$$B = 6\pi r\eta, \quad (\text{VI.12})$$

тоді

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{k_B T t}{3\pi r\eta}, \quad (\text{VI.13})$$

де  $\eta$  – в'язкість середовища.

Справедливість теоретичних положень була експериментально підтверджена класичними дослідями Перрена та Сведберга на ліо-золях, а де Бройля та Міллікена – на аерозолях у 1909 – 1910 р.р. Сведберг за допомогою ультрамікроскопа вимірював середній зсув частинок золу золота в залежності від часу та в'язкості середовища. Його результати задовільно співпадали з розрахунками за рівнянням (VI.13). Перрен досліджував броунівський рух колоїдних частинок гумігуту в воді і визначив число Авогадро, яке близьке до прийнятого тепер значення. Це були перші експериментальні визначення числа Авогадро. В дослідях Зеддіга була підтверджена температурна залежність середнього зсуву.

Справедливість закону Ейнштейна–Смолуховського по відношенню до аерозолів була доведена в дослідях де Бройля. Він вимірював швидкість руху частинок тютюнового диму у горизонтальному електричному полі та середній зсув при броунівському русі. Міллікен застосував вертикальне електричне поле при дослідженнях масляного тумана і експериментально визначив коефіцієнт тертя  $B$ . За методом Міллікена одержане сучасне значення величини заряду електрона.

## VI.2. Осмотичні властивості дисперсних систем

Осмотичний тиск виникає в системах, де розчин та розчинник поділені такою напівпроникною мембраною, яка пропускає тільки молекули розчинника.

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

кінетичним законам.

Осмотичний тиск  $\Pi$  у розчині чи золі дорівнює

$$\Pi = -\frac{RT}{V_{M_1}} \ln a_1, \quad (\text{VI.14})$$

де  $V_{M_1}$  – середній парціальний мольний об'єм розчинника;  $a_1$  – активність розчинника у розчині.

Для розведених розчинів замість активності можна взяти мольні частки:

$$\Pi = -\frac{RT}{V_{M_1}} \ln x_1 = -\frac{RT}{V_{M_1}} \ln(1 - x_2), \quad (\text{VI.15})$$

де  $x_1$  і  $x_2$  – мольні частки розчинника та розчиненої речовини (дисперсної фази) у розчині (золі).

При малих  $x_2$  можна розкласти  $\ln(1 - x_2)$  в ряд та обмежитися першим членом розкладання, тоді ми одержимо відоме рівняння Вант-Гоффа:

$$\Pi = \frac{RTx_2}{V_{M_1}} = \frac{RT}{M_2} c \quad (\text{VI.16})$$

де  $M_2$  – молярна маса частинок,  $c$  – масова концентрація частинок ( $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$ ).

Якщо концентрацію виражати через кількість частинок дисперсної фази в одиниці об'єму  $\nu$ , то

$$\Pi = \frac{\nu}{N_A} RT = \nu k_B T. \quad (\text{VI.17})$$

Таким чином, осмотичний тиск у дисперсних системах пропорційний масовій або частинковій концентраціям золю. При однаковій масовій концентрації число частинок у золях або розчинах ВМС у сотні і тисячі разів менше, ніж у молекулярному розчині. Якщо ми маємо два золя однакової природи, але з різними частинковими концентраціями, то з рівнянь (VI.16) і (VI.17) випливає, що

$$\Pi_1/\Pi_2 = c_1/c_2 \quad \text{або} \quad \Pi_1/\Pi_2 = \nu_1/\nu_2. \quad (\text{VI.18})$$

Якщо загальні масові концентрації двох золів однакові, але розмір частинок різний, то  $\nu = c/m$ , де  $m$  – маса частинки, звідки

$$\Pi_1/\Pi_2 = m_2/m_1. \quad (\text{VI.19})$$

При однаковій густині  $\rho$  частинок дисперсної фази та різних радіусах  $r$  маса частинки  $m = 4/3 \pi r^3 \rho$ , отже

$$\Pi_1/\Pi_2 = r_2^3/r_1^3. \quad (\text{VI.20})$$

Звідси видно, що осмотичний тиск сильно залежить від розміру частинок – зворотно пропорційно радіусу в третьому степені. З часом розміри колоїдних частинок можуть змінюватися (коагуляція), а тому осмотичний тиск також буде змінюватися.

Наведені вище рівняння одержані в припущенні, що через напівпроникну мембрану можуть проходити лише молекули розчинника, а молекули розчиненої речовини через мембрану не проходять. В дійсності ж через будь-які мембрани можуть проходити також інші низькомолекулярні речовини або іони. В цьому випадку на межі двох розчинів, поділених мембраною, встановлюється *мембранна (доннанівська) рівновага*.

Розглянемо систему (рис. VI.3), яка складається з золю (або розчину полімолекулярного електроліту), який через напівпроникну мембрану сполучається з розчином низькомолекулярного електроліту. Наприклад, перший розчин містить частинки  $R^{z+}$  і  $Cl^-$  (де  $R^{z+}$  – частинки золю або катіони поліелектроліту), а другий розчин містить іони  $Na^+$  та  $Cl^-$ . Через мембрану, окрім молекул розчинника, можуть проходити іони  $Na^+$  і  $Cl^-$  (іони, які діалізуються), але не проходять колоїдні частинки чи іони  $R^{z+}$  (іони, які не діалізуються).

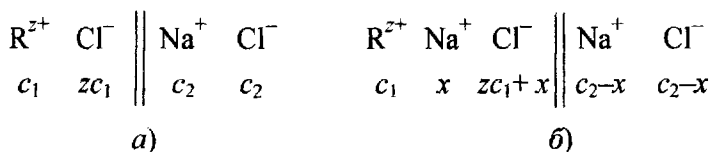


Рис. VI.3. Схема мембранної рівноваги:

а) вихідний стан; б) рівноважний стан

Нехай вихідні концентрації іонів у першому розчині дорівнюють  $c_1$  (для  $R^{z+}$ ) і  $zc_1$  (для  $Cl^-$ ) та  $c_2$  (для іонів  $Na^+$  і  $Cl^-$ ) у другому розчині.

Оскільки іони  $Na^+$  знаходяться лише в одному розчині, то вони будуть проходити через мембрану в другий розчин. Для збереження умови електронейтральності разом з ними буде проходити така ж кількість іонів  $Cl^-$ . Цей перехід відбувається доти, доки хімічні потенціали іонів, які діалізуються в обох розчинах не зрівняються. Запишемо умову рівноваги:

$$\mu_{NaCl}^I = \mu_{NaCl}^{II}, \quad (VI.21)$$

або

$$\mu_{NaCl}^\circ + RT \ln(a_{Na^+} a_{Cl^-})^I = \mu_{NaCl}^\circ + RT \ln(a_{Na^+} a_{Cl^-})^{II}. \quad (VI.22)$$

Звідси одержуємо загальну умову мембранної рівноваги Доннана:

$$(a_{Na^+} a_{Cl^-})^I = (a_{Na^+} a_{Cl^-})^{II}, \quad (VI.23)$$

тобто, в умовах рівноваги добуток активностей частинок, які діалізуються, у розчинах по обидва боки мембрани однакові.

Для спрощення надалі замість активностей будемо використовувати концентрації (розведені розчини). Для нашого прикладу в стані рівноваги відповідні концентрації будуть становити  $c_1$ ,  $x$ ,  $(zc_1 + x)$ ,  $(c_2 - x)$ , де  $x$  — зміна концентрації внаслідок переходу іонів. Тоді у рівновазі

$$(zc_1 + x)x = (c_2 - x)^2. \quad (VI.24)$$

Звідки зміна концентрації

$$x = \frac{c_2^2}{zc_1 + 2c_2}. \quad (VI.25)$$

Якщо концентрація в першому розчині значно перевищує концентрацію у другому розчині, тобто  $zc_1 \gg 2c_2$ , то

$$x = \frac{c_2^2}{zc_1} \quad \text{або} \quad \frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{zc_1}. \quad (VI.26)$$

Отже, співвідношення між зміною концентрації іонів, які діалізуються, та їх початковою концентрацією визначається співвідношенням вихідних концентрацій розчинів.

У протилежному випадку, коли  $zc_1 \ll 2c_2$ ,

$$x = \frac{c_2}{2}, \quad (\text{VI.27})$$

тобто електроліт рівномірно розподіляється між двома розчинами.

Осмотичний тиск у системі дорівнює різниці осмотичних тисків двох розчинів, і згідно з рівнянням Вант-Гоффа

$$\Pi = RT[c_1 + zc_1 + 2x - 2(c_2 - x)]. \quad (\text{VI.28})$$

Після підстановки в це рівняння значення  $x$  із рівняння (VI.25) одержимо

$$\Pi = RT \frac{c_1[z^2 c_1 + (zc_1 + 2c_2)]}{zc_1 + 2c_2}. \quad (\text{VI.29})$$

Якщо  $zc_1 \gg 2c_2$ , то

$$\Pi = RT \frac{c_1(z^2 c_1 + zc_1)}{zc_1} = RT(z+1)c_1, \quad (\text{VI.30})$$

тобто осмотичний тиск визначається концентрацією  $c_1$ , оскільки вплив дуже малої концентрації  $c_2$  на осмотичний тиск незначний.

Якщо  $zc_1 \ll 2c_2$ , то

$$\Pi = RT \frac{c_1(z^2 c_1 + 2c_2)}{2c_2} = RTc_1. \quad (\text{VI.31})$$

У цьому випадку осмотичний тиск також визначається концентрацією  $c_1$ , тому що при великих концентраціях  $c_2$  електроліт розподіляється рівномірно, а осмотичні тиски за рахунок цього з обох боків мембрани практично однакові і взаємно компенсуються.

### VI.3. Седиментаційно-дифузійна рівновага

У звичайних умовах будь-яка система знаходиться в полі тяжіння, під дією якого частинки будуть осідати. Сила тяжіння дорівнює

$$F_g = mg = v\rho g, \quad (\text{VI.32})$$

де  $m$  і  $v$  – маса і об'єм частинки,  $\rho$  – густина дисперсної фази,  $g$  – прискорення вільного падіння.

З іншого боку, на кожну частинку діє виштовхуюча (під'ємна) сила Архімеда, спрямована проти сили тяжіння ( $\rho_0$  – густина дисперсійного середовища):

$$F_A = v\rho_0 g. \quad (\text{VI.33})$$

Рівнодіюча цих сил – сила седиментації  $F_{\text{сед}}$  – дорівнює

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = v(\rho - \rho_0)g. \quad (\text{VI.34})$$

Якщо  $F_g > F_A$ , то частинки осідають – цей процес називають *седиментацією*; якщо  $F_g < F_A$ , то частинки дисперсної фази спливають, спостерігається *зворотна седиментація*.

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

$$F_m = Bu, \quad (\text{VI.35})$$

де  $B$  – коефіцієнт тертя.

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

$$F = F_{\text{сед}} - F_m = v(\rho - \rho_0)g - Bu. \quad (\text{VI.36})$$

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

$$u = \frac{v(\rho - \rho_0)g}{B}. \quad (\text{VI.37})$$

За законом Стокса (VI.12) для частинок сферичної форми з радіусом  $r$  коефіцієнт тертя  $B = 6\pi\eta r$ . Якщо підставити це значення в рівняння (VI.37) та виразити об'єм через радіус ( $v = 4\pi r^3/3$ ), то

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} \quad (\text{VI.38})$$

Рівняння показує, що постійна швидкість седиментації пропорційна квадрату радіуса частинки, різниці густин частинок дисперсної фази та дисперсійного середовища і зворотно пропорційна в'язкості середовища.

Рівняння (VI.38) додержується при умові, що частинки дисперсної фази осаджуються незалежно одна від одної, тобто в розведених системах, у ламінарному режимі. У багатьох реальних системах форма частинок відрізняється від сферичної. Тому для таких частинок при розрахунках часто використовують *еквівалентний радіус* – радіус сферичної частинки, яка осідає з тією ж швидкістю, що і реальна частинка. Крім того, існують також обмеження за дисперсністю частинок. Частинки з розміром  $>100$  мкм можуть осідати з прискоренням та створювати турбулентний режим потоку, в таких випадках закон Стокса не виправдовується. Ультрамیکрогетерогенні частинки з розміром  $< 0,1$  мкм осідають дуже повільно, на швидкість осідання впливають механічні, теплові та інші зовнішні фактори. Для газового дисперсійного середовища формула може бути застосована лише у тому випадку, коли лінійний розмір частинок більший за середній шлях пробігу молекул, тобто при виконанні вимоги суцільності середовища.

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

$$S_{\text{сед}} = u/g. \quad (\text{VI.39})$$

Для сферичних частинок

$$S_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}. \quad (\text{VI.40})$$

Із цього рівняння випливає, що константа седиментації залежить як від розміру частинок, так і від природи фаз. За одиницю



виміру цієї константи прийнято сведберг ( $1 \text{ Сб} = 10^{-13} \text{ с}$ ). При великих значеннях константи (аерозолі, суспензії та емульсії в середовищах з низькою в'язкістю) її виміряють також в мегасведбергах ( $1 \text{ МСб} = 10^6 \text{ Сб}$ ) та гігасведбергах ( $1 \text{ ГСб} = 10^9 \text{ Сб}$ ).

Рівняння (VI.38) виправдовується при осіданні частинок суспензій, аерозолів, емульсій, тобто в грубодисперсних системах з відносно великими частинками. Для вискодисперсних систем треба брати до уваги також тепловий рух, їх дифузію. При осіданні частинкова концентрація змінюється по висоті стовпа – у верхніх шарах вона зменшується, а в нижніх – збільшується. В результаті виникає градієнт концентрації  $dv/dx$  ( $v$  – частинкова концентрація), що викликає *дифузійний потік*  $i_{\text{диф}}$ , спрямований знизу вгору. Визначимо дифузійний потік як кількість речовини, що дифундує через одиницю площі поверхні за одиницю часу. З урахуванням рівняння Ейнштейна (VI.10)

$$i_{\text{диф}} = -D \frac{dv}{dx} = -\frac{k_B T}{B} \cdot \frac{dv}{dx}. \quad (\text{VI.41})$$

*Седиментаційний потік* – кількість речовини, що проходить за одиницю часу через одиничну поверхню при седиментації. Враховуючи рівняння (VI.38), маємо:

$$i_{\text{сед}} = u v = \frac{vg(\rho - \rho_0)v}{B}. \quad (\text{VI.42})$$

Співвідношення між двома потоками

$$\frac{i_{\text{диф}}}{i_{\text{сед}}} = -\frac{k_B T}{vg(\rho - \rho_0)v} \cdot \frac{dv}{dx}. \quad (\text{VI.43})$$

Якщо взяти дисперсну систему, в якій спочатку частинки рівномірно розподілені по всьому об'єму ( $dv/dx = 0$ ), то виникає седиментаційний потік. Внаслідок цього збільшується градієнт концентрації і виникає дифузійний потік. Як видно з рівняння (VI.43), співвідношення потоків залежить від розміру частинок (їх об'єму) і різниці густин частинок та середовища. Зі збільшенням розміру частинок седиментаційний потік швидко зростає (об'єм пропорцій-

ний  $r^3$ ), а дифузійний зменшується ( $i_{\text{диф}}$  пропорційний  $r^{-1}$ ), тому для грубодисперсних систем дифузією можна знехтувати. В ультрамикрогетерогенних системах звичайно  $i_{\text{диф}} > i_{\text{сед}}$ , і для них седиментацію можна не враховувати.

Із часом седиментаційний потік послаблюється, а дифузійний – посилюється. Тому через деякий проміжок часу (іноді досить великий) ці потоки можуть зрівнятися ( $i_{\text{диф}} = i_{\text{сед}}$ ), і в системі встановлюється *седиментаційно-дифузійна рівновага*. В такій системі існує градієнт концентрації, а частинки дисперсної фази певним чином розподіляються по висоті. Закон розподілу можна отримати з рівняння (VI.43) при умові рівності потоків. Замінивши  $x$  на  $h$  (відстань по висоті), залишемо:

$$-k_B T \frac{d\nu}{dh} = \nu g(\rho - \rho_0) \nu, \quad (\text{VI.44})$$

або після розділення змінних:

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{\nu g(\rho - \rho_0)}{k_B T} dh. \quad (\text{VI.45})$$

Проінтегрувавши це рівняння в межах від  $\nu_0$  до  $\nu_h$  та відповідно від  $h = 0$  до  $h$ , одержимо:

$$\ln \frac{\nu_h}{\nu_0} = -\frac{\nu g(\rho - \rho_0)}{k_B T} h \quad (\text{VI.46})$$

або

$$\nu_h = \nu_0 \exp\left(-\frac{\nu g(\rho - \rho_0) h}{k_B T}\right). \quad (\text{VI.47})$$

Це – *рівняння Лапласа*, яке називають також *гіпсометричним законом* (від грецького *hypsos* – висота). Лаплас одержав це рівняння для розподілу тиску газу за висотою, тобто в вихідній формулі замість  $\nu$  стоїть тиск  $p$ .

Рівняння Лапласа було експериментально підтверджено Перреном при дослідженнях суспензій гумігуту. У 1905–1910 р.р., використовуючи частинки гумігуту діаметром біля 0,2 мкм і застосо-

вуючи для спостереження за кількістю частинок на різних висотах мікроскоп, Перрен визначив значення числа Авогадро  $N_A = 6,82 \cdot 10^{23}$ , близьке до сучасно прийнятого ( $6,022 \cdot 10^{23}$ ). Зараз формула Лапласа використовується для рішення зворотної задачі – знаходження радіусів частинок. Взагалі, це рівняння описує розподіл частинок суспензій з розміром до 0,1 мкм та аерозолів з розміром частинок не більших за 0,05 мкм.

Очевидно, що зміна концентрації частинок золя з висотою більш різка, ніж для молекул газу. Наприклад, концентрація газів в атмосфері зменшується вдвічі на висоті 5 – 5,5 км, для частинок золя золота ( $d = 1,86$  нм) таке зменшення відбувається на висоті 2,15 м, а для частинок гумігуту ( $d = 230$  нм) – 30 мкм.

Здатність дисперсної системи протистояти осіданню характеризується *седиментаційною стійкістю*. Седиментаційна стійкість забезпечується різними факторами, і в залежності від них розрізняють *кінетичну седиментаційну стійкість (КСС)* та *термодинамічну седиментаційну стійкість (ТСС)*.

Мірою кінетичної седиментаційної стійкості є величина зворотної константи седиментації:

$$KCC = \frac{1}{S_{sed}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)}. \quad (VI.48)$$

Кінетичну седиментаційну стійкість забезпечують гідродинамічні фактори: в'язкість та густина середовища, густина та розмір частинок. При підвищенні температури в'язкість та густина зменшуються, отже КСС знижується.

Термодинамічна седиментаційна стійкість безпосередньо зв'язана з седиментаційно-дифузійною рівновагою, її мірою є *гісометрична висота*. ТСС визначають як висоту, на якій концентрація дисперсної фази зменшується в  $e$  разів:

$$h_e = \frac{k_B T}{vg(\rho - \rho_0)}. \quad (VI.49)$$

Звідси видно, що термодинамічна седиментаційна стійкість вища для частинок меншого розміру та в середовищах з більшою

густиною. В'язкість не впливає на ТСС, а підвищення температури сприяє підвищенню стійкості.

#### VI.4. Седиментаційний аналіз дисперсності. Центрифугування

Дисперсність є однією з важливих технологічних характеристик речовин у виробництві різних матеріалів та продуктів – фарб, цементу, борошна та багатьох інших. Досить простим і найбільш поширеним методом визначення дисперсності є *седиментаційний аналіз*. Метод дає можливість встановити розмір частинок дисперсної фази та розподіл частинок за розміром у системі. Це – один із методів *дисперсійного аналізу*.

При проведенні седиментаційного аналізу вимірюють швидкість осідання частинок у дисперсійному середовищі, найчастіше в рідині. Седиментаційний аналіз у гравітаційному полі застосовують при дослідженнях мікрогетерогенних та деяких грубодисперсних систем з розмірами частинок  $10^{-5} - 10^{-2}$  см – суспензій, порошків, емульсій, тобто найбільш поширених дисперсних систем.

Якщо система монодисперсна, а седиментація сферичних частинок відбувається у в'язкому середовищі в умовах дотримання закону Стокса (ламінальний потік, без турбулентності), то всі частинки осідають з однаковою швидкістю, як випливає з рівняння (VI.38). Розглянемо, наприклад, циліндр з суспензією, в якій частинки дисперсної фази в початковий момент рівномірно розподілені по висоті  $H$ . Загальна маса дисперсної фази дорівнює  $Q$ , тобто на одиницю висоти припадає маса  $Q/H$ . За час спостереження  $\tau$  при швидкості осідання  $u$  маса речовини, що осіла, становить

$$m = \frac{Q}{H} u \tau. \quad (\text{VI.50})$$

Оскільки величини  $Q$  і  $H$  сталі, то ця маса пропорційна часу осідання. Експериментально визначають зміну маси з часом і будують криву седиментації (рис. VI.4а). Точка В на рисунку відповідає моменту часу, коли вся речовина дисперсної фази повністю осіла, після чого зміна маси не спостерігається. З урахуванням фо-

рмули (VI.38) одержимо:

$$m = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_0) Q \tau}{9\eta H}. \quad (\text{VI.51})$$

Швидкість осідання частинок  $u = H/\tau$ . З урахуванням рівняння (VI.38) одержимо радіус частинок:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H m}{2g(\rho - \rho_0) \tau Q}} = \sqrt{\frac{K H m}{\tau Q}}, \quad (\text{VI.52})$$

де  $K = 9\eta/2g(\rho - \rho_0)$  – постійна, яка залежить від властивостей частинок та дисперсійного середовища.

У полідисперсних системах частинки різного розміру осідають з різними швидкостями. Якщо припустити, що полідисперсна система складається з декількох монодисперсних фракцій, то осідання частинок кожної фракції можна зобразити прямими ОА, ОВ, ОС, ... на залежностях  $m - \tau$  (рис. VI.4б). Чим менший розмір частинок, тим менша швидкість їх осідання, тим менший нахил прямих. Час повного осідання (точки А, В, С,...) залежить від маси тієї чи іншої фракції в системі.

У дійсності одержують експериментальну криву ОА'В'С'..., яка є сумою окремих прямих. Загальна маса осаду  $m$  на момент часу  $\tau$

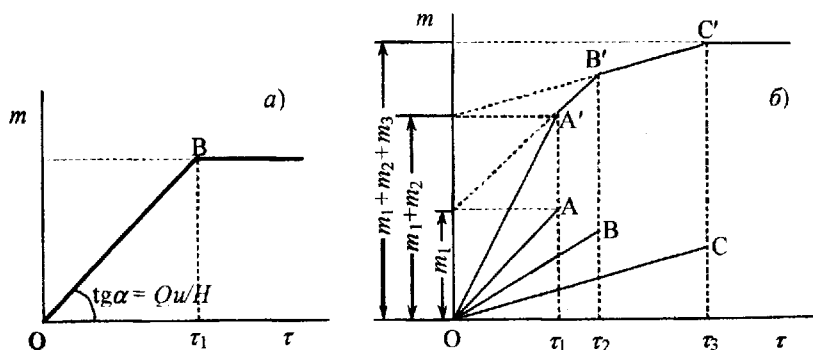


Рис. VI.4. Криві седиментації

$$m = k_1 \tau + k_2 \tau + k_3 \tau + \dots = (k_1 + k_2 + k_3 + \dots) \tau, \quad (\text{VI.53})$$

де  $k_i$  – коефіцієнти пропорційності.

Цьому співвідношенню відповідає пряма ОА'. Після осадження першої фракції це рівняння можна записати у вигляді:

$$m = m_1 + (k_2 + k_3 + \dots) \tau, \quad (\text{VI.54})$$

чому відповідає пряма А'В'. Екстраполяція прямої на  $\tau = 0$  дає величину  $m_1$ . Після осідання другої фракції

$$m = (m_1 + m_2) + (k_3 + k_4 + \dots) \tau, \quad (\text{VI.55})$$

Екстраполяція В'С' на  $\tau = 0$  дає  $(m_1 + m_2)$  і так далі. Тангенс кута нахилу окремих лінійних відрізків такої ламаної кривої  $\text{tg} \alpha = \Delta m / \Delta \tau = k$ , де  $k = \sum k_i$ . Цей коефіцієнт визначає швидкість накопичення маси осаду за даний проміжок часу.

Реальні системи складаються з дуже великого числа фракцій, тому фактично одержують плавну криву седиментації (рис. VI.5). Цю криву можна уявити як суму нескінченно великої кількості нескінченно малих лінійних відрізків для кожної фракції. У такому разі седиментацію кожної фракції описує нахил дотичної до кривої. Дотична до кривої седиментації в будь-якій точці описується рівнянням Одена:

$$m = Q_i + \frac{dm}{d\tau} \tau_i. \quad (\text{VI.56})$$

На основі рівняння Одена здійснюють *графічний аналіз* кривої седиментації. Для цього в точках кривої, які відповідають певним моментам часу ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ ) проводять дотичні до перетину з віссю ординат. Відрізки, які відсікаються на осі, відповідають масам фракцій, які повністю осіли на даний момент часу ( $Q_i$ ). Визначивши ці маси, розраховують швидкості осідання та радіус частинок за рівняннями (VI.51), (VI.52).

Звичайно визначають масу осаду у відсотках від загальної маси дисперсної фази, прийнявши її за 100%. Величини  $q_i = 100Q_i/Q_{\text{max}}$  являють собою процентний вміст фракцій з радіусом частинок  $r_i$  та більшим ( $r \geq r_i$ ). За даними цих розрахунків будують *інтегральну криву розподілу* частинок за розмірами (рис. VI.6 а). Ця крива дає

можливість визначити відносний вміст в системі окремих фракцій з розмірами частинок від  $r_i$  до  $r_{i+1}$ .

Більш наочне уявлення про розподіл частинок за розмірами в системі дає *диференціальна крива розподілу*, яка являє собою залежність  $F = \Delta q / \Delta r$  (гранично  $dq/dr$ ) від радіуса частинок. Для побудови диференціальної кривої на інтегральній кривій визначають приріст  $\Delta q$  в інтервалі  $\Delta r$  для різних фракцій.

Отриману величину  $\Delta q$  відносять до середнього значення радіуса в інтервалі  $\Delta r$  (рис. VI.6 б). Загальна площа під диференціальною кривою відповідає загальній масі всіх частинок системи (100%). Частка фракції з розмірами частинок від  $r_i$  до  $r_i + \Delta r$  визначається площею під кривою у цьому інтервалі радіусів.

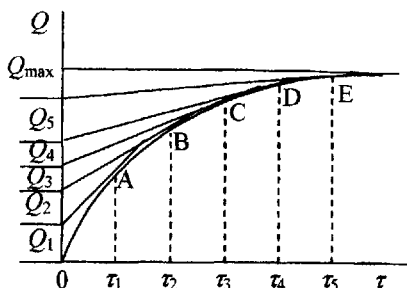


Рис. VI.5. Крива седиментації полідисперсної системи

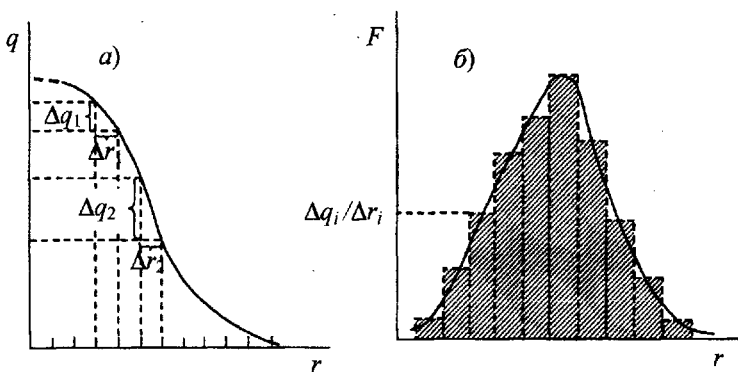


Рис. VI.6. Інтегральна (а) та диференціальна (б) криві розподілу

Описаний графічний метод аналізу кривої седиментації називають “методом дотичних”. Більш точні результати можна одержати *аналітичним методом*.

Для повільно осідаючих суспензій крива седиментації може бути описана рівнянням:

$$m = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0}, \quad (\text{VI.57})$$

де  $Q_m$  і  $\tau_0$  – деякі сталі, які мають вимір маси та часу відповідно. Якщо  $\tau \rightarrow \infty$ , то  $\tau/(\tau + \tau_0) \rightarrow 1$  і  $m \rightarrow Q_m$ , тобто  $Q_m$  – це маса частинок, які осідають за нескінченно великий проміжок часу. При  $\tau = \tau_0$   $m = Q_m/2$ , тобто  $\tau_0$  є “половинним часом седиментації”. Для визначення  $\tau_0$  і  $Q_m$  запишемо рівняння (VI.57) у вигляді:

$$\tau/m = \tau_0/Q_m + \tau/Q_m. \quad (\text{VI.58})$$

Це рівняння прямої в координатах  $\tau/m - \tau$  з тангенсом кута нахилу  $1/Q_m$ , яка відсікає на осі ординат відрізок  $\tau_0/Q_m$ . Коефіцієнти рівняння можна розрахувати за методом найменших квадратів.

За рівнянням Одена

$$Q_i = m - \tau_i \left( \frac{dm_i}{d\tau_i} \right)_{\tau_i}. \quad (\text{VI.59})$$

З урахуванням рівняння (VI.57) одержимо:

$$Q_i = Q_m \left( \frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_0} \right)^2, \quad (\text{VI.60})$$

а оскільки  $r = (KHm/\tau Q)^{1/2}$ , то

$$\frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_0} = \frac{r_0^2}{r_0^2 + r_i^2}, \quad (\text{VI.61})$$

де  $r_0 = (KHm/\tau_0 Q)^{1/2}$ . Таким чином,

$$Q_i = Q_m \left( \frac{r_0^2}{r_0^2 + r_i^2} \right)^2 \quad (\text{VI.62})$$

Останнє рівняння є аналітичним виразом інтегральної кривої розподілу. Диференціюванням рівняння (VI.62) за  $r$  можна отримати рівняння диференціальної кривої розподілу:



$$F_i = \left| \frac{dQ}{dr} \right| = 4Q_m \frac{r_i r_0^4}{(r_0^2 + r_i^2)^3}. \quad (\text{VI.63})$$

Існують різні експериментальні методи седиментаційного аналізу, з яких найбільше поширення має метод, запропонований Оденмом. Він базується на вимірюванні приросту маси осаду за певний час у чашечці, яка занурена в суспензію. Чашечка сполучена з чутливими вагами, за

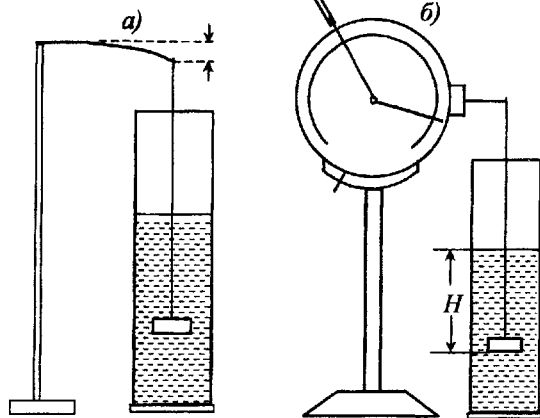


Рис. VI.7. Седиментометри

показаннями яких можна зразу будувати седиментаційну криву. М. О. Фігуровський використовував як такі ваги тонкий кварцовий стержень (рис. VI.7a). За прогинанням стержня під дією ваги осаду слідкують за допомогою відлікового мікроскопа. Зараз з цією метою використовують торсійні терези (рис. VI.7б).

Як уже згадувалося, помітна седиментація спостерігається лише в мікрогетерогенних та грубодисперсних системах, а швидкість осідання ультрамікрогетерогенних частинок дуже мала. Як випливає з рівняння (VI.38) цю швидкість можна збільшити за рахунок підвищення прискорення сили тяжіння  $g$ . Для дослідження седиментації ультрамікрогетерогенних систем А. В. Думанський ще у 1909 р. запропонував використати відцентрове поле. Цю ідею реалізував Сведберг, застосувавши сконструйовану ним ультрацентрифугу. Зараз використовуються ультрацентрифуги з частотою обертання декілька десятків тисяч оборотів за секунду; нормальне прискорення  $a$  складає до  $10^6 g$ . Для відцентрової сили, яка діє на частинку дисперсної фази в центрифугі, можна записати вираз:

$$F = v(\rho - \rho_0)a = v(\rho - \rho_0)u^2/R = v(\rho - \rho_0)\omega^2 R, \quad (\text{VI.64})$$

де  $v$  – об'єм частинки,  $R$  – радіус траєкторії,  $\omega$  – кутова швидкість, пов'язана з частотою обертання  $\nu$  співвідношенням:  $\omega = 2\pi\nu$ . Якщо змінний радіус кривизни (відстань до центра обертання) позначити через  $x$ , то для сили тертя в умовах виконання закону Стокса для сферичних частинок

$$F_m = 6\pi r \eta \frac{dx}{dt}. \quad (\text{VI.65})$$

У стаціонарному режимі, коли  $F = F_m$ , маємо:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)\omega^2 x = 6\pi r \eta \frac{dx}{dt}. \quad (\text{VI.66})$$

Це співвідношення справедливе при умові, що  $\omega^2 R \gg g$ , і без урахування дифузії. Величина  $dx/dt$  – швидкість седиментації. Інтегруючи останнє рівняння, отримуємо:

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2}{9\eta} \int_0^t dt \quad (\text{VI.67})$$

Звідси:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2}{9\eta} t, \quad (\text{VI.68})$$

що у разі сферичних частинок дозволяє отримати вираз для радіуса:

$$r = \left[ \frac{9\eta \ln(x/x_0)}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 t} \right]^{1/2} \quad (\text{VI.69})$$

За експериментальними даними будують залежність  $\ln(x/x_0)$  від  $t$ , яка є лінійною при постійній кутовій швидкості. З тангенсу кута нахилу прямої визначають сталу седиментації, а з неї – масу та радіус частинок. Седиментація в ультрацентрифузі дозволяє, наприклад, визначати молекулярну масу полімерів. Але треба мати на увазі, що в таких розрахунках частинка вважається сферичною.

## VI.5. Електрокінетичні властивості дисперсних систем

### VI.5.1. Електрокінетичні явища

У 1808 р. професор Московського університету Ф. Ф. Рейсс, досліджуючи електроліз води, відкрив два нові явища. В одному з експериментів U-подібна скляна трубка була заповнена водою, яка поділялася знизу перегородкою (діафрагмою) з кварцового піску (рис. VI.8, а). У воду були занурені два електроди, сполучені з джерелом постійного електричного струму (стовп Вольта). Під дією різниці потенціалів рівень води в одному коліні трубки підвищувався, а в другому – знижувався, тобто вода проходила через кварцову діафрагму до негативно зарядженого електрода.

При відсутності діафрагми рівень води не змінювався, отже, з цього випливав висновок про те, що вода заряджається при контакті з піском. Пізніше це явище отримало назву *електроосмос* – переміщення рідини в пористих тілах під дією електричного поля.

В іншому досліді дві скляні трубки з водою занурювались у вогку глину (рис. VI.8, б). При накладенні різниці потенціалів частинки глини підіймалися до позитивно зарядженого електрода. Отже, було виявлено, що частинки глини мають електричний заряд, протилежний за знаком заряду води. Явище переміщення частинок дисперсної фази в дисперсійному середовищі в електричному полі було назване *електрофорезом*.

Пізніше були відкриті ще два явища, зворотні електроосмосу та електрофорезу. У 1859 р. Квінке виявив, що при продавлюванні під тиском рідини через пористу діафрагму (глину, пісок, дерево, графіт) виникає різниця потенціалів (рис. VI.9, а). Це явище було назване *ефектом Квінке*, а різниця потенціалів, яка виникає при переміщенні рідини через пористе тіло, – *потенціалом течії*, або *потенціалом протікання*.

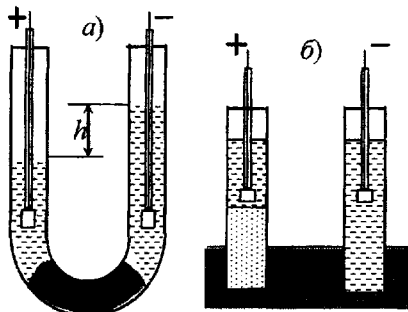


Рис. VI.8. Схема електроосмосу (а) та електрофорезу (б)

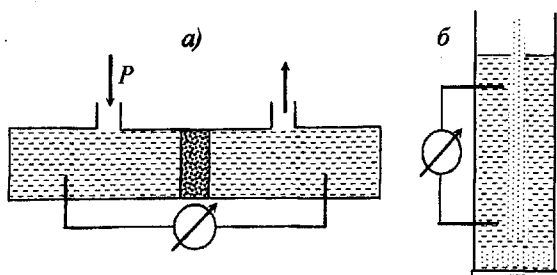


Рис. VI.9. Ефект Квінке (а) та ефект Дорна (б)

У 1878 р. Дорн встановив, що при седиментації частинок у рідині також виникає різниця потенціалів по висоті стовпа – *ефект Дорна* (рис. VI.9, б). Ця різниця потенціалів називається *потенціалом седиментації*, або *потенціалом осідання*.

Всі ці явища – відносно переміщення дисперсної фази і дисперсійного середовища в електричному полі або виникнення різниці потенціалів при такому переміщенні – загалом називаються *електрокінетичними явищами*.

Вивчення електрокінетичних явищ дозволили встановити деякі їх закономірності. Так, наприклад, Відеманн у 1852 р. виявив, що об'ємна швидкість електроосмосу пропорційна величині електричного струму  $I$ , а їх відношення не залежить від площі перетину та товщини діафрагми. Потенціал течії також не залежить від розмірів діафрагми і загальної кількості рідини, а пропорційний об'ємній швидкості рідини. Але виявлення причин виникнення електрокінетичних явищ та їх кількісний опис стали можливими лише на основі уявлень про подвійний електричний шар.

### VI.5.2. Електрокінетичний потенціал

Електрокінетичні явища можливі лише в таких дисперсних системах, де існує подвійний електричний шар на межі поділу фаз. При відносному змищенні фаз, незалежно від його причин, відбувається розрив ПЕШ по площині сковзання, яка проходить у дифузному шарі (рис. VI.10) на деякій відстані  $l$  від поверхні. Частина іонів цього шару залишається в рідині біля твердої поверхні і рухається разом з нею відносно рідини об'ємної фази. Потенціал, який виникає на поверхні сковзання відносно об'ємної фази, називається *електрокінетичним потенціалом*, або  $\zeta$  (дзета)-*потенціалом*.

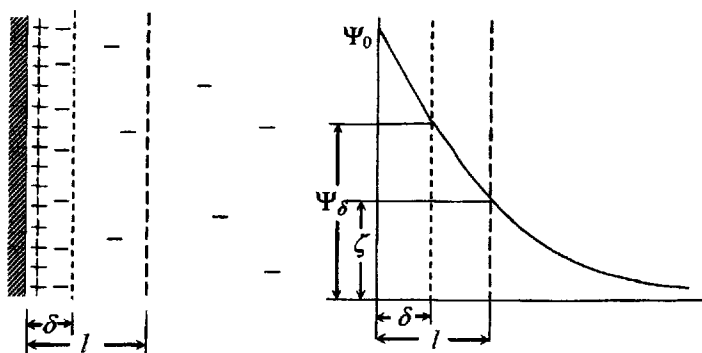


Рис. VI.10. Електрокінетичний потенціал

Площина ковзання проходить у дифузному шарі на відстані кількох молекулярних розмірів від твердої поверхні, але точно встановити цю відстань неможливо. Вона залежить від природи фаз, швидкості їх руху, в'язкості середовища та інших факторів, що буде відбиватися і на величині  $\zeta$ -потенціалу. Загалом можна стверджувати, що  $\zeta$ -потенціал менший (за абсолютною величиною) за потенціал дифузного шару. Ця різниця тим більша, чим менша товщина дифузного шару. Отже, всі ті чинники, які впливають на товщину дифузного шару, будуть впливати і на  $\zeta$ -потенціал.

### VI.5.3. Електроосмос

При електроосмосі частина протиіонів дифузного шару, які слабо зв'язані з поверхнею твердої фази, будуть зміщуватися до одного з електродів (з протилежним знаком заряду). Завдяки молекулярному тертю разом з протиіонами буде переміщатися і дисперсійне середовище (рідина). Швидкість течії рідини та її напрям при постійній напруженості електричного поля залежать від властивостей розчину та мембрани.

Для встановлення кількісного зв'язку швидкості електроосмосу з властивостями дисперсійного середовища (в'язкість, діелектрична проникність), дифузного шару ( $\zeta$ -потенціал) та зовнішнього електричного поля (напруженість) приймають певні спрощення: 1) вважається, що товщина дифузного шару значно менша за радіус

пор чи капілярів діафрагми, тобто ПЕШ вважається плоским; 2) шар рідини, який безпосередньо прилягає до твердої поверхні, нерухомий; переміщення рідини починається на деякій відстані від поверхні, а потік ламінарний; 3) величина різниці потенціалів не впливає на розподіл іонів у подвійному електричному шарі; 4) діафрагма є діелектриком, а рідина проводить електричний струм.

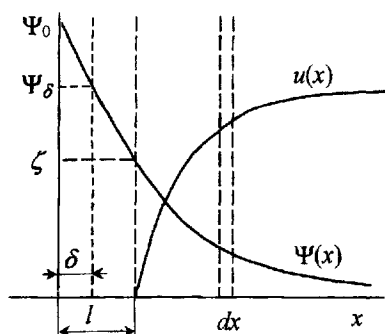


Рис. VI.11. Залежність потенціалу та швидкості від відстані

На рис. VI.11 схематично зображені залежності потенціалу та швидкості руху рідини від відстані. На цьому рисунку  $\delta$  — товщина щільного шару ПЕШ, де потенціал змінюється лінійно від  $\Psi_0$  до  $\Psi_\delta$ . Далі йде дифузний шар проти-іонів, потенціал в якому змінюється за рівнянням Гуї-Чепмена (IV.22) (крива  $\Psi(x)$ ). Площина ковзання проходить на деякій відстані  $l$  від твердої поверхні. Починаючи з цієї відстані, шари

рідини рухаються з прискоренням до досягнення стаціонарної швидкості (крива  $u(x)$ ). У стаціонарному стані загальна сила, яка діє на будь-який тонкий шар рідини, дорівнює нулю, і цей шар рухається з постійною швидкістю паралельно границі ковзання.

Виділимо в рідині, що рухається, шар товщиною  $dx$ . В розрахунку на одиницю площі на цей шар діє електрична сила

$$dF_{\text{ел}} = Edq = E\rho dx = -E\varepsilon_0\varepsilon_r \frac{d^2\Psi}{dx^2} dx, \quad (\text{VI.70})$$

де  $dq$  — заряд шару рідини;  $\rho$  — об'ємна густина заряду, яка розраховується згідно з рівнянням Пуассона (IV.11).

Сила тертя на одиницю площі та її зміни за законом Ньютона дорівнюють:

$$F_m = \eta \frac{du}{dx} \quad \text{і} \quad dF_m = \eta \frac{d^2u}{dx^2} dx, \quad (\text{VI.71})$$

де  $\eta$  – в'язкість рідини;  $du/dx$  – градієнт швидкості.

При стаціонарному русі ці сили однакові, отже

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = - \frac{E \varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \cdot \frac{d^2 \Psi}{dx^2}. \quad (\text{VI.72})$$

Для розв'язання цього рівняння встановимо границі інтегрування. При  $x = l$ , тобто на границі ковзання  $\Psi = \zeta$  і  $u = 0$ . При  $x \rightarrow \infty$ , тобто в об'ємі рідини,  $\Psi_\infty \rightarrow 0$  і  $u_\infty = u_0$ , а  $(d\Psi/dx)_\infty = 0$  і  $(du/dx)_\infty = 0$ . Таким чином, після першого інтегрування одержимо:

$$\frac{du}{dx} = - \frac{E \varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \cdot \frac{d\Psi}{dx}. \quad (\text{VI.73})$$

Інтегруючи це рівняння, остаточно маємо для лінійної швидкості переміщення рідини відносно мембрани:

$$u_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r E \zeta}{\eta}. \quad (\text{VI.74})$$

Це рівняння носить назву рівняння Гельмгольца–Смолуховського.

Швидкість руху дисперсійного середовища при одиничній напруженості електричного поля називається *електроосмотичною рухливістю*:

$$u_{eo} = u_0/E = \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta / \eta. \quad (\text{VI.75})$$

За рівнянням Гельмгольца–Смолуховського розраховують електрокінетичний потенціал

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r E}. \quad (\text{VI.76})$$

При експериментальних дослідженнях електроосмосу звичайно визначають не лінійну, а об'ємну швидкість електроосмосу  $v = u_0 s$ , де  $s$  – площа поперечного перетину всіх капілярів мембрани (на одиницю загальної площі). Оскільки визначити цю площу дуже важко, її виключають із розрахунків. Якщо відстань між електродами становить  $l$ , а зовнішня напруга –  $U$ , то напруженість поля

$E = U/l$ . За законом Ома  $U = IR$  ( $I$  – величина струму,  $R$  – електричний опір), загальна електрична провідність

$$L = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = \frac{I}{El} = \kappa \frac{s}{l} \quad \text{і} \quad \frac{1}{E} = \frac{\kappa s}{I}, \quad (\text{VI.77})$$

де  $\kappa$  – питома електрична провідність. Таким чином, електроосмотична рухливість

$$u_{eo} = \frac{u_0}{E} = \frac{v\kappa}{I}. \quad (\text{VI.78})$$

Після підстановки цього виразу в рівняння (VI.76) одержимо:

$$\zeta = \frac{\eta\kappa v}{\varepsilon_0 \varepsilon_r I}. \quad (\text{VI.79})$$

Це рівняння дає можливість розрахувати електрокінетичний потенціал за експериментально визначеними величинами  $v$ ,  $\kappa$ ,  $\eta$ ,  $I$ .

Треба пам'ятати, що рівняння Гельмгольца–Смолуховського виведено у припущенні, що вся маса рідини в капілярах переміщується зі швидкістю  $u_0$ . В дійсності швидкість рідини в подвійному електричному шарі відрізняється від швидкості в об'ємі. Отже рівняння (VI.76) виправдовується в тих системах, де розмір капілярів значно більший за товщину ПЕШ.

У мікропористих капілярних системах радіуси капілярів співрозмірні з товщиною ПЕШ, тому в значення питомої електричної провідності треба вводити поправку на *поверхневу провідність*, тобто додатковий приріст провідності в капілярі внаслідок існування ПЕШ. У формулі (VI.76) замість об'ємної питомої провідності  $\kappa$  треба брати величину  $\kappa + \kappa_s \theta/s$  (де  $\kappa_s$  – поверхнева електрична провідність;  $\theta$  – довжина кола капіляра;  $s$  – площа перетину капіляра). Величина  $\kappa_s \theta/s$  завжди позитивна, тому значення  $\zeta$ -потенціалу, розраховані з введенням поправки, більші за величини, розраховані за рівнянням (VI.76). Поправку на поверхневу провідність можна визначити при вимірюваннях електричного опору капілярів, які заповнені концентрованим та розведеним розчинами сильного електроліту.



Треба також зауважити, що в подвійному електричному шарі значення діелектричної проникності та в'язкості також відрізняються від макроскопічних величин для дисперсійного середовища.

#### VI.5.4. Електрофорез

Явище електрофорезу можна спостерігати в седиментаційно стійких дисперсних системах. Як і випадку електроосмосу, під дією зовнішнього електричного поля подвійний електричний шар розривається по площині ковзання, частинки дисперсної фази набувають певного заряду і зміщуються до відповідного електрода.

Дослідження електрофорезу проводять за допомогою приладу, схема якого наведена на рис. VI.12. Нижня частина U-подібної трубки заповнюється золь, над яким знаходиться *бокова рідина*. Бокова рідина повинна мати таку ж електричну провідність, як і золь. Це може бути дисперсійне середовище, одержане після седиментації частинок дисперсної фази. На практиці як бокову рідину часто застосовують розчини електролітів, наприклад, розчини нітрату калію чи амонію. У бокову рідину занурені електроди, на які подається різниця потенціалів від зовнішнього джерела струму. В експерименті слідкують за зміщенням рівня золь в одному з колін трубки через певні проміжки часу. Якщо золь забарвлений, то за зміщенням легко спостерігати візуально. Для досліджень незабарвлених золь застосовують інші засоби спостереження, наприклад, зміну коефіцієнту заломлення світла.

Для електрофорезу справедливе те ж рівняння (VI.76), що і для електроосмосу. Різниця полягає лише в тому, що при електроосмосі рідина зміщується відносно нерухомої твердої фази, а при електрофорезі, навпаки, частинки дисперсної фази зміщуються відносно рідкого дисперсійного середовища. Тому величина  $u_0$  для електрофорезу – це лінійна швидкість руху частинок, а *електрофоретична*

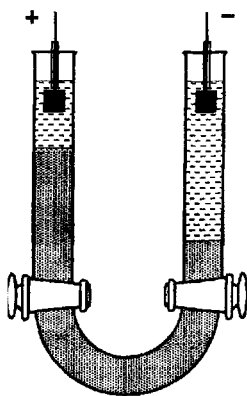


Рис. VI.12. Схема приладу для дослідження електрофорезу

рухливість

$$u_{ef} = u_0/E = \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta / \eta, \quad (\text{VI.80})$$

звідки

$$\zeta = \frac{u_0 \eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r E}, \quad \text{або} \quad \zeta = \frac{h \eta l}{\tau \varepsilon_0 \varepsilon_r V}, \quad (\text{VI.81})$$

де  $h$  – зміщення частинок дисперсної фази за час  $\tau$ ,  $V$  – різниця потенціалів між електродами,  $l$  – відстань між електродами.

Ці рівняння справедливі при тих же припущеннях, які були зроблені при розгляді електроосмосу, зокрема, розмір частинок повинен бути більшим за товщину ПЕШ. Вважається також, що частинки рухаються в однорідному електричному полі і можуть мати будь-яку форму та не проводять електричний струм.

Експериментальні значення електрофоретичної рухливості для багатьох дисперсних систем становлять біля  $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ , а електрокінетичного потенціалу  $\sim 20\text{--}100 \text{ мВ}$ .

В рівняннях Гельмгольца–Смолуховського не враховані два ефекти, які впливають на швидкість руху частинок – *електрофоретичне гальмування та релаксаційний ефект*.

Електрофоретичне гальмування є наслідком того, що при русі частинки виникає зворотний потік протиіонів, який втягує за собою рідину, і створює додатковий опір руху частинки. Гюккель, виходячи з теорії сильних електролітів, встановив, що для урахування цього ефекту в рівняння (VI.81) треба ввести множник  $2/3$ . Пізніше було доведено, що величина поправки залежить від розміру частинок та товщини дифузного шару і може мати значення від  $2/3$  до 1.

Релаксаційний ефект пов'язаний з тим, що при відносному зміщенні фаз порушується симетрія дифузного шару навколо частинки. У результаті виникає внутрішнє електричне поле (диполь), спрямоване проти зовнішнього поля. Для відновлення стану рівноваги потребується деякий час – час релаксації. Цей час відносно великий, тому ефективна електрична напруженість завжди менша за величину  $U/l$ . Тому розраховані значення електрофоретичної рухливості та  $\zeta$ -потенціалу за абсолютною величиною менші за істинні.

Таким чином, можна зробити висновок, що рівняння для обчислення  $\zeta$ -потенціалу за даними електроосмосу або електрофорезу не враховують деяких факторів, тому результати розрахунків можуть і не співпадати з істинними значеннями. Іноді можна ввести поправки в розрахункові формули, іноді це зробити неможливо. Але в багатьох випадках це не має особливого значення, оскільки практично досліджують відносні зміни  $\zeta$ -потенціалу під впливом тих чи інших факторів.

### VI.5.5. Потенціали течії та седиментації

Рідина, що рухається через капіляри при продавлюванні, втягує за собою іони дифузного шару (протиіони). Таким чином, вона стає носієм поверхневого електричного струму – *струму течії*. При переносі зарядів по капіляру на його кінцях виникає різниця потенціалів, яка в свою чергу викликає зустрічний об'ємний потік іонів протилежного знака заряду по капіляру. У стаціонарному стані ці потоки вирівнюються, а різниця потенціалів досягає сталого значення – потенціалу течії  $U$ . Потенціал течії пропорційний різниці тисків  $\Delta p$  по обидва боки мембрани. Рівняння Гельмгольца–Смолуховського для розрахунку  $\zeta$ -потенціалу в цьому випадку має вигляд:

$$\zeta = \frac{\eta \kappa U}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta p}. \quad (\text{VI.82})$$

При експериментальних дослідженнях ефекту Квінке зовнішнє електричне поле відсутнє, тому результати визначення  $\zeta$ -потенціалу більш точні, ніж при дослідженні електроосмосу.

При седиментації частинки дисперсної фази, які мають електричний заряд, осаджуються в полі тяжіння і переносять заряд. Іони дифузного шару внаслідок молекулярного тертя відстають від частинок, в результаті виникає потік заряджених частинок. Наслідком цього і є виникнення різниці потенціалів між електродами, розташованими на різній висоті – потенціалу седиментації (ефект Дорна). Потенціал седиментації залежить від  $\zeta$ -потенціалу, електричної провідності середовища та інших параметрів, від яких залежить

швидкість осідання частинок. Для розрахунку  $\zeta$ -потенціалу при дослідженнях ефекту Дорна можна використати рівняння (VI.82), замінивши в ньому різницю тисків силою седиментації  $F_{сед}$  (рівн. VI.34). Для стовпа суспензії одиночної площини з частинками сферичної форми радіусом  $r$

$$F_{сед} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \nu l, \quad (VI.83)$$

де  $\nu$  – кількість частинок в одиниці об'єму;  $l$  – відстань між електродами. Тоді

$$\zeta = \frac{3\eta k E}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^3 (\rho - \rho_0) g \nu}. \quad (VI.84)$$

Реальні системи загалом полідисперсні і містять частинки різних розмірів і різної форми. Тому  $\zeta$ -потенціал, розрахований за рівнянням (VI.84), є деякою усередненою, “ефективною” величиною.

При врахуванні всіх необхідних поправок різні методи визначення  $\zeta$ -потенціалу повинні давати однакові значення для даної твердої фази в рідині.

### VI.5.6. Практичне значення електрокінетичних явищ

Електрокінетичні явища знайшли широке застосування в різних галузях промисловості, біології та медицини, в наукових дослідженнях.

Найбільшого розповсюдження одержав електрофорез при нанесенні покриття на різні поверхні. Він забезпечує високу якість покриття навіть на деталях складної форми. При електрофоретичному методі одним з електродів є сама деталь, другим – посудина з суспензією покриття (фарбою, лаком, полімером). У залежності від того, анодом чи катодом є деталь, розрізняють анодофорез та катодофорез. Загалом процес електрофорезного покриття складається з кількох стадій: спрямоване перенесення заряджених частинок покриття до поверхні, їх коагуляція в приелектродному просторі, електродні хімічні реакції. Після формування покриття на поверхні виникає електроосмос, рідина (розчинник) виходить із шару по-

криття і він стає більш щільним. Електрофоретичним методом, наприклад, ґрунтують кузови автомобілів на автоматичних лініях. Він також застосовується для покриття катодів електроламп, напівпровідникових елементів, нагрівачів тощо. Електрофоретичним методом фракціонують полімери та мінеральні дисперсії. У медицині електрофорез використовують при лікуванні захворювань (наприклад, для транспорту лікувальних препаратів через шкіру), у біології – для виявлення біохімічної та фізіологічної ролі різних високомолекулярних речовин.

Електроосмос використовується головним чином для видалення вологи при осушуванні різних об'єктів (стін споруд, сипучих матеріалів, фарфорового посуду, деревини, при будівництві дамб, гребель) та для просочування матеріалів різними речовинами. Для осушування вводяться два електроди у вигляді металевих трубок з отворами. Під дією різниці потенціалів рідина переміщується до одного з електродів, збирається в ньому, а потім відкачується. Все більшого значення набуває електроосмотична фільтрація, в якій сполучаються два процеси: фільтрація під дією тиску та електроосмотичне перенесення рідини в електричному полі.

Потенціали течії та седиментації спостерігаються на виробництвах, які пов'язані з транспортуванням рідин та сипучих матеріалів, наприклад, при перекачці різних технологічних рідин, нафти, бензину. На кінцях трубопроводів та апаратури можуть виникати досить великі різниці потенціалів, які спричиняють іскрові розряди і викликають вибухи та пожежі. На ефекті Квінке заснований принцип дії сейсмодатчиків.

#### ***VI.5.7. Вплив електролітів та інших факторів на електрокінетичний потенціал***

Структура подвійного електричного шару і, отже, величина електрокінетичного потенціалу залежать від природи дисперсної фази та дисперсійного середовища, концентрації електролітів, температури, рН середовища.

Значний вплив на зміну  $\zeta$ -потенціалу проявляють різні електроліти, які додаються в дисперсну систему. В залежності від природи їх іонів електроліти поділяють на *індиферентні* та *неіндифе-*

рентні.

Індиферентні електроліти не мають в своєму складі іонів, які входять до кристалічних ґраток частинок дисперсної фази чи ізоморфних з ними. Неіндиферентні електроліти містять іони, які входять до складу кристалічних ґраток або ізоморфні їм іони.

Вплив індиферентних електролітів на  $\zeta$ -потенціал залежить від адсорбційної здатності іонів та їх заряду. Важливо, що положення поверхні ковзання не залежить від іонної сили розчину.

Розглянемо деякі приклади зміни електрокінетичного потенціалу при введенні в систему різних індиферентних електролітів.

1. Іони електроліту мають малу адсорбційну здатність.

а) Електроліт містить ті ж самі іони, що і протиіони ПЕШ. Наприклад, в золь  $\text{AgI}$ , одержаний в умовах надлишку  $\text{AgNO}_3$ , додається розчин  $\text{KNO}_3$ . Як впливає з рівнянь (IV.16) та (IV.22), збільшення іонної сили призводить до “стиснення” дифузного шару

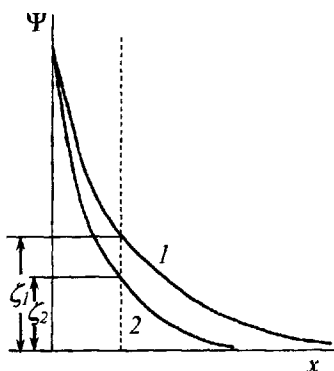


Рис. VI.13. Вплив індиферентного електроліту на електрокінетичний потенціал: 1 – без добавок електроліту; 2 – після добавки електроліту

іонний обмін між цими іонами ( $\text{K}^+$  і  $\text{Na}^+$ ) згідно з рівнянням

$$\left( \frac{c_1}{c_2} \right)_{\text{ПЕШ}} = \left( \frac{c_1}{c_2} \right)_{\text{об'єм}}, \quad (\text{VI.85})$$

та загальне збільшення іонної концентрації в дифузному шарі. Це

та більш різкого падіння потенціалу  $|\Psi|$  з відстанню. Оскільки положення поверхні ковзання лишається незмінним, це автоматично призводить до зменшення  $|\zeta|$  (рис.VI.13).

б) Електроліт не має іонів, спільних з іонами ПЕШ. Наприклад, на поверхні осаду  $\text{AgI}$  в розчині  $\text{KI}$  протиіонами ПЕШ будуть іони  $\text{K}^+$ . При додаванні в розчин однозарядних катіонів (наприклад, розчину  $\text{NaNO}_3$ ) буде проходити

також призводить до стиснення дифузного шару та зменшення  $\zeta$ -потенціалу.

в) Якщо заряд іонів введеного електроліту відрізняється від заряду протиіонів, то іонний обмін (наприклад, між іонами  $K^+$  і  $Ba^{2+}$ ) відбувається за рівнянням

$$\left( \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} \right)_{\text{ПЕШ}} = \left( \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} \right)_{\text{ОБ'ЄМ}} \quad (\text{VI.86})$$

При  $z_2 > z_1$  іони, що вводяться, помітно витискують протиіони, товщина дифузного шару зменшується,  $\zeta$ -потенціал спадає (рис. VI.14, криві 1, 2) і навіть може змінити знак (рис. VI.14, крива 3).

2. Електроліт містить іони, здатні до специфічної адсорбції. У цьому випадку іонний обмін між протиіонами дифузного шару та іонами електроліту відбувається згідно з рівнянням Нікольського:

$$\left( \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} \right)_{\text{ПЕШ}} = K \left( \frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} \right)_{\text{ОБ'ЄМ}}, \quad (\text{VI.87})$$

що також веде до зменшення  $\zeta$ -потенціалу. Для деяких іонів (багатозарядні іони, великі органічні іони) можлива надеквівалентна адсорбція. Якщо знак заряду цих іонів протилежний заряду потенціалвизначаючих іонів, то можлива навіть зміна знаку  $\zeta$ -потенціалу (рис. VI.15). Якщо ж знаки зарядів співпадають, то можливе збільшення потенціалу в щільному шарі та підвищення електрокінетичного потенціалу.

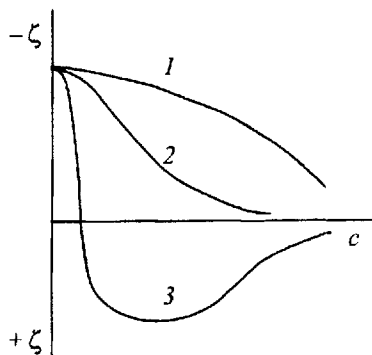


Рис. VI.14. Залежність електрокінетичного потенціалу від концентрації електроліту для одно- (1), дво- (2) та тризарядних (3) протиіонів

Характер впливу неіндиферентних електролітів на  $\zeta$ -потенціал

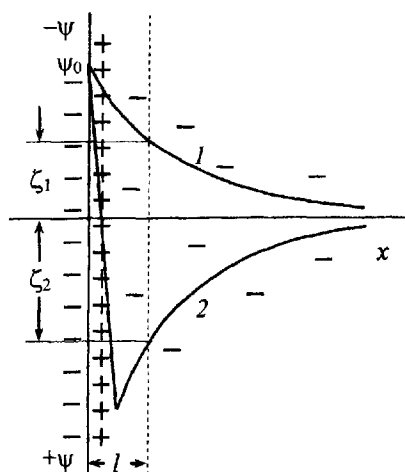


Рис. VI.15. Зміна потенціалів у ПЕШ при надеквівалентній адсорбції:

1 – до адсорбції, 2 – після адсорбції

2). З іншого боку, підвищення спричиняє стиснення дифузного шару, отже, зменшення  $\zeta$ -потенціалу (рис. VI.16, крива 3). Таким

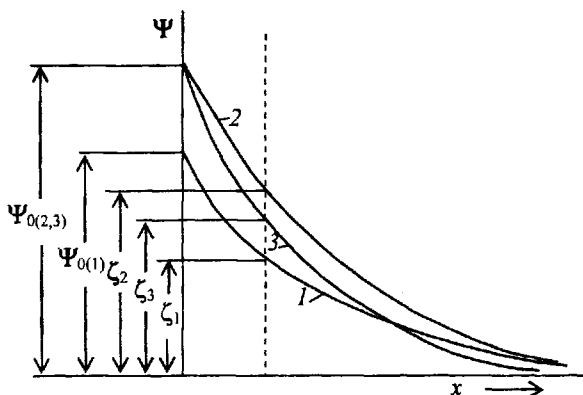


Рис. VI.16. Вплив неіндиферентних електролітів на  $\psi$ - та  $\zeta$ -потенціали:

- 1 – крива падіння потенціалу в ПЕШ до введення електроліту;
- 2 – така ж крива після введення неіндиферентного електроліту;
- 3 – така ж крива після введення значної кількості неіндиферентного електроліту

залежить від знаків зарядів потенціалвизначаючих іонів та неіндиферентних іонів електроліту.

а) Знаки зарядів іонів співпадають. Наприклад, в золь  $\text{AgI}$  з потенціалвизначаючими іонами  $\Gamma^-$  вводяться іони  $\Gamma^-$  чи  $\text{Cl}^-$  – розчин  $\text{KI}$  чи  $\text{KCl}$  або в золь  $\text{AgI}$  з потенціалвизначаючими іонами  $\text{Ag}^+$  додається розчин  $\text{AgNO}_3$ . Спочатку, внаслідок адсорбції іонів  $\Gamma^-$  (або  $\text{Ag}^+$  відповідно), збільшується загальний потенціал поверхні  $\psi_0$ , а в результаті збільшується і  $\zeta$ -потенціал (рис. VI.16, крива



чином, залежність  $\zeta$ -потенціалу від концентрації доданого електроліту зображується кривою, наведеною на рис. VI.17.

б) Знаки зарядів іонів протилежні. Наприклад, в золь  $\text{AgI}$  з потенціалвизначаючими іонами  $\Gamma$  (або  $\text{Ag}^+$ ) додається розчин  $\text{AgNO}_3$  (або  $\text{KI}$ ). Внаслідок взаємодії між іонами  $\Gamma$  і  $\text{Ag}^+$  утворюється малорозчинна нейтральна сіль  $\text{AgI}$  і загальний потенціал поверхні зменшується, товщина дифузного шару збільшується, а  $\zeta$ -потенціал зменшується (рис. VI.17, крива 2). При подальшому підвищенні концентрації електроліту досягається ізоелектрична точка, після якої проходить зміна потенціалвизначаючих іонів – замість іонів  $\Gamma$  потенціалвизначаючими будуть іони  $\text{Ag}^+$  або навпаки. Таким чином, відбувається *перезарядження поверхні*, а разом з нею – зміна знаку  $\zeta$ -потенціалу (рис. VI.14, крива 3). Загальний характер змін електричного потенціалу поверхні та  $\zeta$ -потенціалу від концентрації електроліту зображений на рис. VI.18 (крива 1 – до перезарядження поверхні, крива 2 – після перезарядження).

На  $\zeta$ -потенціал може суттєво впливати рН середовища, оскільки іони  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  мають велику адсорбційну здатність. Найбільш значний вплив рН на електрокінетичні властивості виявляється в системах з амфотерними частинками, в яких при змінах рН можливе перезарядження поверхні. Наприклад, в гідрозолях оксидів ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  та інших) внаслідок гідра-

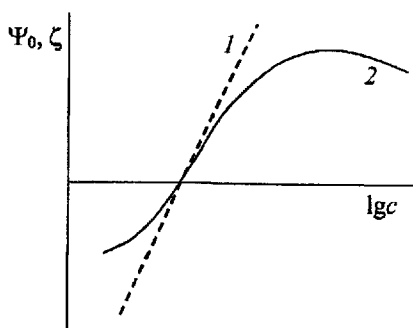


Рис. VI.17. Залежність потенціалу  $\Psi_0$  (1) та  $\zeta$ -потенціалу (2) від логарифму концентрації іонів

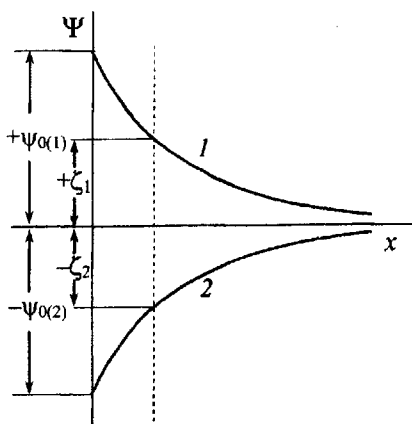
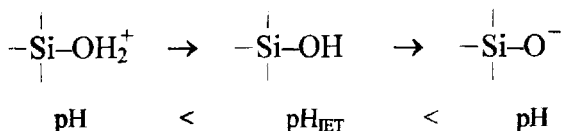


Рис. VI.18. Зміна  $\Psi$  та  $\zeta$ -потенціалів при перезарядці за допомогою неіндиферентного електроліту

тації утворюються поверхневі ОН-групи. В залежності від рН середовища поверхневий заряд змінюється:



В гідрозолях гідроксиду алюмінію при переході від кислого середовища до лужного проходять зміни:



При розбавленні золів збільшується товщина дифузного шару, що призводить до збільшення  $\zeta$ -потенціалу. В той же час розбавлення сприяє десорбції іонів, внаслідок чого зменшується потенціал поверхні і  $\zeta$ -потенціал. Таким чином, загальний результат визначається протилежною дією цих факторів і залежить від конкретної природи системи. Аналогічним чином можна оцінювати також підвищення температури.

З рівнянь для  $\zeta$ -потенціалу (VI.79, VI.81) видно, що його величина залежить від діелектричної проникності середовища —  $\zeta$ -потенціал тим більший, чим більша  $\varepsilon$ . Дійсно, досліди в різних розчинниках показують, що в неполярних середовищах (наприклад, бензолі) електрокінетичні явища практично не спостерігаються.

## Глава VII. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

### VII.1. Поглинання світла і закон Бугера

Деякі золі досить інтенсивно забарвлені. Наприклад, при товщині шару рідини 1 см присутність жовтого гідрозолу сульфиду миш'яку або червоного гідрозолу золота можна виявити візуально по їх забарвленню навіть при дуже сильному розведенні (одна частина  $\text{As}_2\text{S}_3$  в  $8 \cdot 10^5$  частин води, і одна частина  $\text{Au}$  в  $1 \cdot 10^8$  частин води). Однак існує багато безбарвних золів; в той же час істинні розчини безлічі речовин бувають інтенсивно забарвленими.

Як відрізнити синій істинний розчин мідного купоросу у воді від синього гідрозолу берлінської блакиті? Чому “білі” безбарвні гідрозолі сірки і каніфолі при спостереженні збоку мають голубуватий відтінок? Чи можна побачити окрему міцелу золя? Як помітити початкову стадію коагуляції золя – злипання первинних частинок? Як пояснити “мерехтіння” постарілого гідрозолу  $\text{V}_2\text{O}_5$  і суспензії  $\text{PbI}_2$  у воді, що відбувається при перемішуванні розчину скляною паличкою?

Відповіді на ці і багато які інші питання можна отримати, вивчаючи оптичні властивості дисперсних систем. Ці властивості колоїдних систем використовуються для визначення концентрації, розмірів і форми частинок, молекулярних мас ВМС і мас міцел колоїдних ПАР, молекулярно-масового розподілу, для дослідження конформаційного стану, надмолекулярного структуроутворення, і для багатьох інших цілей.

Оптичні дослідження дисперсних систем дозволяють виявляти деякі незвичайні явища. Так, за допомогою лазерного мікроскопа було встановлено, що заряджені частинки латексу полістиролу ( $d \approx 1$  мікрон) у воді згодом змінюють свій просторовий розподіл, і в розчині утворюються великі (діаметром 50–150 мікрон) порожнини, вільні від частинок дисперсної фази, причому така дисперсія стійка протягом багатьох годин.

Теорія оптичних властивостей дисперсних систем, і передусім розсіяння світла, в сучасній фізиці розроблена досить глибоко. Однак виявлені кількісні співвідношення досить складні, а труднощі, які виникають при описі властивостей грубодисперсних і висококонцентрованих систем, іноді і зовсім непереборні. Тому ми розглядаємо лише найпростіші випадки розсіяння світла “релеївськими” частинками, а також на якісному рівні охарактеризуємо інші, більш складні сторони проблеми.

Коли світло, що являє собою електромагнітні коливання, досягає дисперсної системи, то можливе відбиття, що описується законами геометричної оптики, заломлення, а також пропускання, що супроводиться частковим поглинанням і розсіянням. Поглинання світла, при якому енергія світла перетворюється в теплову енергію, іноді називають *консумптивним*, а явища, при яких частина енергії електромагнітних коливань знов випромінюється у вигляді електромагнітних коливань (шляхом розсіяння світла, флуоресценції, комбінаційного розсіяння світла), вважають *консервативним* поглинанням.

Як відомо з курсу фізики, тіло, що повністю поглинає падаюче на нього біле світло, виглядає чорним, що відбиває все світло – білим, а те, що пропускає всі промені, що проходять через нього, – прозорим. Забарвлення того чи іншого тіла пов'язане з вибірковою поглинанням світла з певними довжинами хвиль, внаслідок чого частина змішаного білого сонячного світла, що залишилася непоглиненою, є некомпенсованою; її наше око і сприймає як колір тіла.

У дисперсних системах спостерігаються обидва типи поглинання світла, причому найбільше значення мають консумптивне поглинання (зване далі просто “поглинанням”) і розсіяння світла. Золі можуть бути як безбарвними (золі  $\text{SiO}_2$ , сірки, каніфолі), так і забарвленими (золі берлінської блакиті – синій, сульфід миш'яку – жовтий, сульфід сурми – оранжево-червоний). І разом з тим, вони розсіюють світло.

Нехай розчин, що досліджується, міститься в кюветі спектрофотометра довжиною  $l$ . При проходженні паралельного монохроматичного світлового пучка інтенсивністю  $I$  (інтенсивність світла є енергія електромагнітних коливань, перенесена через одиницю площі за одиницю часу) через розчин на відстань  $dl$  зменшення

енергії за рахунок консумптивного поглинання складає  $dI$ . Для досить тонкого шару розведеного розчину припускається, що справедливе співвідношення:

$$-dI = kI dl, \quad (\text{VII.1})$$

де  $k$  – постійний при даній концентрації  $c$  коефіцієнт (*показник поглинання, або коефіцієнт ослаблення*).

Поділяючи змінні й інтегруючи, маємо:

$$-\int_{I_0}^{I_{np}} \frac{dI}{I} = k \int_0^l dl, \quad (\text{VII.2})$$

де  $I_0$  – інтенсивність світла, що входить в кювету (падаючого світла);  $I_{np}$  – інтенсивність світла, яке пройшло через кювету.

Звідси:

$$I_{np} = I_0 \cdot e^{-kl} \quad (\text{VII.3})$$

*Коефіцієнтом пропускання* світла називається відношення  $I_{np}/I_0$ , а *оптичною густиною*  $A$  величина:

$$A = \lg (I_0/I_{np}). \quad (\text{VII.4})$$

Ці параметри і вимірюються експериментально за допомогою спектрофотометрів і фотоколориметрів. Неважко показати, що

$$A = 0,4343 \ln(I_0/I_{np}) = 0,4343 kl. \quad (\text{VII.5})$$

Якщо вважати постійною довжину кювети, а змінною – концентрацію  $c$ , і розглянути зміну інтенсивності  $dI$  при зміні концентрації на величину  $dc$ , то для досить тонкого шару розведеного розчину в результаті отримуємо:

$$I_{np} = I_0 \cdot e^{-kl} = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl}, \quad (\text{VII.6})$$

де  $\epsilon$  – *коефіцієнт поглинання*; у спектрофотометрії його називають *молярним коефіцієнтом поглинання*, якщо концентрація  $c$  виражена в молях на літр. Рівняння (VII.3), (VII.5) – (VII.7) виражають *закон Бугера* (або *закон Бугера–Ламберта–Бера*):

$$A = \varepsilon cl. \quad (\text{VII.7})$$

Останнім часом в спектрофотометрії замість терміна “оптична густина” прийнятий термін *оптичне поглинання* (absorbance) світла, звідки і позначення “ $A$ ”, замість прийнятого раніше “ $D$ ” (density). Величину  $A$  називають також *екстинкцією*, а  $\varepsilon$  (іноді і  $k$ ) – *коефіцієнтом екстинкції*.

Якщо ослаблення світла відбувається за рахунок його розсіювання, а розчин досить розведений (частинки оптично не взаємодіють і не відбувається багаторазового розсіювання), то в співвідношенні (VII.3) коефіцієнт  $k$  замінюється на коефіцієнт  $\tau$ , який називається *показником розсіювання*, або *мутністю*:

$$I_{np} = I_0 \cdot e^{-\tau l} \quad (\text{VII.8})$$

Якщо ж має місце і поглинання, і розсіювання падаючого світла, то при вказаних вище умовах справедливе співвідношення:

$$I_{np} = I_0 \cdot e^{-(k+\tau)l} \quad (\text{VII.9})$$

Розмірність коефіцієнтів  $k$  і  $\tau$  – (довжина)<sup>-1</sup>. Параметр  $k$  (або  $\tau$  чи  $k + \tau$ ) можна визначити як величину, зворотну значенню товщини поглинаючого шару, на якій первинна інтенсивність світла меншає в  $e$  разів (тобто в 2,718... разів).

Оптичні властивості колоїдних об’єктів визначаються основними ознаками колоїдного стану – гетерогенністю і дисперсністю. У даному розділі ми даємо спрощене викладення матеріалу, що стосується поглинання і розсіювання світла, з метою дати загальні елементарні уявлення про ці явища в дисперсних системах і про їх використання для дослідження цих систем. Більш ґрунтовний виклад теорії розсіювання світла можна знайти в спеціальній фізичній літературі.

## VII.2. Розсіювання світла колоїдними системами

Явище розсіювання світла, або *опалесценції*, було виявлено на гідрозолях золота ще М. Фарадеєм у 1857 році, і далі досліджувалося Дж. Тінделом (1868 р.), який знайшов, що при спостереженні збоку колоїдних розчинів, освітлених в темряві проекційним ліхтарем,

виникає мутна світлова смуга, названа згодом “конусом Тіндела”. Цьому ж явищу зобов’язаний своїм походженням каламутний зовнішній вигляд колоїдних розчинів. Термін опалесценція походить від слова *opalus* – латинської назви мінералу опал, що має молочного-голубуватий або жовтувато-білий колір.

Це явище характерне саме для колоїдних розчинів; отже, за наявністю конуса Тіндела можна відрізнити, наприклад, синій гідрозоль берлінської блакиті  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  від схоже забарвленого синього розчину мідного купоросу  $\text{CuSO}_4$ .

Якщо світло не розсієне, то світловий промінь збоку не видний. Середовище, яке не розсієє світла, називається оптично пустим. В дійсності оптично пустих середовищ не існує: будь-яка рідина і навіть газ можуть розсіювати світло за рахунок флуктуацій густини або концентрації, не кажучи вже про розсіяння за рахунок випадкових забруднень, наприклад, найдрібніших порошочок. Світло, яке розсієне малими частинками, поширюється в різні боки від них, як би збільшуючи їх розміри. Поблизу космічних кораблів космонавти спостерігають світлові “малі зірки” – розсіюючі світло частинки, що утворюються з пального, а також через витік газів.

Було зроблено чимало спроб теоретично обчислити залежність світлорозсіюючої здатності дисперсних систем (зокрема, гідрозолів) від розміру частинок, показників заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища, довжини хвилі світла, що розсіюється, та інших факторів. При експериментальній перевірці теорій дуже важливо, щоб системи були монодисперсними, чого прагнуть досягти, застосовуючи особливі прийоми синтезу, а також ультрацентрифугування.

Пройходження світлового променя через матеріальне середовище призводить до поляризації атомів і молекул: електромагнітна хвиля спричиняє зміщення зарядів в атомах і молекулах. Під дією електромагнітного поля світлової хвилі виникає поляризація середовища, і молекули набувають змінний дипольний момент. Поляризація виникає з частотою, яка дорівнює частоті падаючого світла. Відповідно до електромагнітної теорії, такий диполь сам є джерелом нового випромінювання з такою ж частотою.

В однорідному середовищі інтерференція повторних хвиль призводить, відповідно до принципу Гюйгенса–Френеля, до по-

ширення світла тільки в первинному напрямі. У неоднорідному середовищі, що містить частинки дисперсної фази або іншу неоднорідність (наприклад, макромолекули), що поляризуються інакше, ніж молекули середовища, не виникає повного гасіння. Кожна частинка поводить ся як самостійне джерело світла, внаслідок чого виникає дифракція світла.

Розмір “істинно-колоїдних” частинок (1–100 нм) значно менший, ніж довжина хвилі видимого світла ( $\lambda = 400 - 750$  нм). При проходженні світла через дисперсну систему, дисперговані частинки якої малі в порівнянні з  $\lambda$ , виникає помітне розсіювання світла в бічних напрямках. Великі частинки грубодисперсних систем розсіюють світло в меншій мірі, але можуть помітно його відбивати (“блискітки” при проходженні сонячного променя через заповоршене повітря в темній кімнаті). При цьому світло з різними довжинами хвиль “розсіюється” (а фактично відбивається) однаково за законами геометричної оптики. Розсіювання ж світла найбільше саме для “істинно-колоїдного” діапазону розмірів частинок.

Навіть якщо падаюче світло неполяризоване, то розсіяне все ж буде поляризованим.

Якщо падаюче світло монохроматичне, то і розсіяне світло також монохроматичне з тією ж довжиною хвилі. У цьому проявляється “пружність” розсіювання світла, і цим воно відрізняється від двох інших згадуваних вище видів консервативного поглинання (біля 0,1% розсіяного світла має, проте, іншу довжину хвилі, внаслідок комбінаційного розсіювання, що тут не розглядається). Зовні опалесценція може нагадувати флуоресценцію. Поляризованість розсіяного світла є важливою його особливістю, але іноді і флуоресцентне світло поляризоване, тому по поляризації ці два явища розрізнити неможливо. Розрізнити їх можна, використовуючи, як запропоновано М. П. Песковим, світлофільтри. Справа в тому, що флуоресценція – це процес, пов’язаний з внутрішньо молекулярними явищами. Поглинаючи світло в певній області спектра, молекули можуть, нарівні з консумптивним поглинанням, випромінювати частину придбанної енергії у вигляді світла в іншій (зсунутій у червону область) частині спектра. Таке вибіркове поглинання і випромінювання відображає квантованість енергії внутрішніх електронних станів у молекулах. Можна підібрати світлофільтр, який



відсікає світло, що викликало флуоресценцію. Якщо ж в основі явища лежить опалесценція, то свічення розчину не можна погасити ніякими світлофільтрами. Крім того, якщо падаюче світло монохроматичне, то розсіяне світло буде мати ту ж довжину хвилі, а для флуоресценції, згідно з законом Стокса, довжина хвилі максимуму  $\lambda_{\text{макс}}$  буде більшою, ніж у спектрі поглинання.

Щоб закон Бугера (VII.6) записати для інтенсивності розсіяного світла  $I_{\text{роз}}$ , представимо  $I_{\text{нр}}$  як різницю  $I_{\text{нр}} = I_0 - I_{\text{роз}}$ . Тоді:

$$I_{\text{нр}}/I_0 = 1 - (I_{\text{роз}}/I_0). \quad (\text{VII.10})$$

Оскільки  $\ln(I_{\text{нр}}/I_0) = -d$ , а розсіюється незначна частина первинної інтенсивності ( $I_{\text{роз}} \ll I_0$ ), то з розкладання функції в ряд слідує:

$$\ln [1 - (I_{\text{роз}}/I_0)] \cong - (I_{\text{роз}}/I_0), \quad (\text{VII.11})$$

$$I_{\text{роз}} = I_0 \cdot d. \quad (\text{VII.12})$$

Релей у 1889 – 1894 роках розробив теорію розсіяння монохроматичного світла для невеликого об'єму розведеної дисперсної системи, утвореної малими сферичними непровідними частинками безбарвної речовини. Такі частинки прийнято називати — “релеївськими”.

Умова оптичної ізотропності частинок необхідна, щоб вектор поляризації був паралельний вектору електричної напруженості первинної хвилі. Припущення про малість розмірів необхідне, щоб можна було вважати однаковою напруженість електромагнітного поля в будь-якій точці об'єму, зайнятого частинкою. Теорія справедлива для частинок з радіусом  $r$ , пов'язаним з довжиною хвилі світла  $\lambda$  співвідношенням:

$$2\pi r < 0,3\lambda. \quad (\text{VII.13})$$

Оскільки у видимій області  $\lambda = 400\text{--}750$  нм, то необхідно, щоб виконувалася умова:  $r < 20\text{--}40$  нм. Умови малої концентрації дисперсної системи та малого об'єму необхідні, щоб можна було нехтувати вторинним розсіянням і знайти вираз для інтенсивності світла, розсіяного однією частинкою, а потім помножити на число частинок в об'ємі (тобто на частинкову концентрацію) і таким чи-

ном визначити загальну інтенсивність розсіяного світла.

Дипольний момент  $\rho$ , індукований в молекулі діелектрика, є векторною величиною і пов'язаний з вектором напруженості електричного поля  $\vec{E}$  світлової хвилі в даній точці співвідношенням:

$$\rho = \alpha \vec{E} . \quad (\text{VII.14})$$

Коефіцієнт пропорційності  $\alpha$  називається поляризовністю. Вважаючи, що для релеївських частинок сума всіх молекулярних диполів еквівалентна одному великому диполу, можна обчислити виникаючу в ізотропній сферичній частинці діелектрика сумарну поляризацію за рівнянням (VII.14), якщо для  $\alpha$  використати рівняння Мозотті:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{V_M}{N_A} , \quad (\text{VII.15})$$

де  $n$  – показник заломлення;  $V_M$  – молярний об'єм.

При розсіянні природного неполяризованого світла інтенсивність світла, розсіяного однією частинкою під кутом  $\theta$ , при спостереженні на відстані  $x$  (рис. VII.1), за теорією Релея дорівнює:

$$I_\theta = I_0 \frac{9\pi^2 (1 + \cos^2 \theta) V^2}{2x^2 \lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 , \quad (\text{VII.16})$$

де  $n_0$  і  $n_1$  – показники заломлення дисперсійного середовища і дисперсної фази відповідно;  $V$  – об'єм частинки.

Для  $\theta = 90^\circ$  (розсіяння під прямим кутом до напрямку світлового променя)

$$I_{90^\circ} = I_0 \frac{9\pi^2 V^2}{2x^2 \lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 . \quad (\text{VII.17})$$

Як відомо, неполяризоване світло може бути представлене сумою двох компонент, поляризованих у двох взаємно перпендикулярних областях. Можна вважати, що ці складові розсіюються незалежно.

Із теорії Релея випливає, що світло, розсіяне частинкою, складається з двох некогерентних плоскополяризованих компонент, площини поляризації яких взаємно перпендикулярні. Якщо через  $I(\perp)$  позначити інтенсив-

ність коливань компоненти в площині, перпендикулярній площині спостереження, то коливання компоненти з інтенсивністю  $I(\parallel)$  – паралельні останній. Величина  $I(\parallel)$  залежить від значення  $\theta$  (рівняння VII.16), у той час як величина  $I(\perp)$  від нього не залежить. При  $\theta = 90^\circ$  світло повністю поляризоване в площині, перпендикулярній площині спостереження.

Розподіл у просторі інтенсивності світла, розсіяного частинкою дисперсної системи, утворює деяку поверхню, перетини якої площинами дають так звані *індикатрис* розсіяння світла, наприклад, індикатриса  $OA$  на рис. VII.1.

Для неполяризованого променя індикатриса розсіяння є сумою двох індикатрис, відповідних двом компонентам, поляризованим у взаємно перпендикулярних площинах, якими може бути представлене неполяризоване світло. Ці індикатрис, а також сумарна індикатриса, зображені на рис. VII.2 – так звана *діаграма Мі*. Із нього видно, що в цьому випадку диполь максимально розсіює світло в напрямі, що

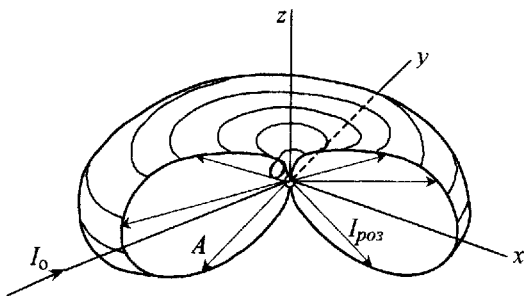


Рис. VII.1. Розсіяння світла

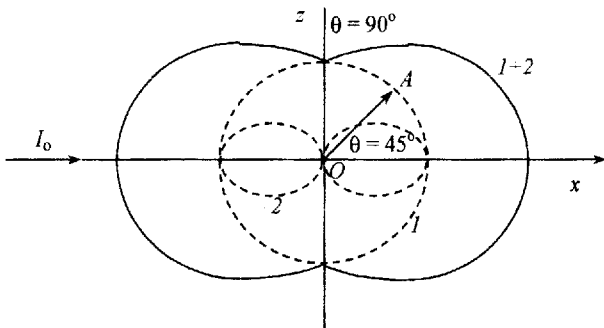


Рис. VII.2. Діаграма Мі для розсіяння неполяризованого світла: 1 –  $I(\perp)$ ; 2 –  $I(\parallel)$ ; 1 + 2 – загальна інтенсивність розсіяного світла

співпадає з напрямом первинного (падаючого) променя, а також і в протилежному напрямі. Мінімум же розсіяння світла спостерігається під кутом  $90^\circ$  до напрямку падаючого світла.

Із теорії Релея також випливає, що розсіяне світло не поляризоване в напрямках вздовж падаючого променя та повністю поляризоване в перпендикулярному напрямі. В інших напрямках має місце часткова поляризація.

Величину  $I_0$  Релей отримав, підсумовуючи компоненти  $I(\perp)$  і  $I(\parallel)$ . Повний потік енергії світла  $I$  (енергія за одиницю часу), розсіяного однією частинкою в усіх напрямках, дорівнює:

$$I = I_0 \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2. \quad (\text{VII.18})$$

Множачи значення  $I$  на частинкову концентрацію  $\nu$ , отримуємо загальну енергію світла, розсіяного за одиницю часу одиницею об'єму, що містить розсіюючі частинки. Звідси мутність, у відповідності з рівн. (VII.12), дорівнює:

$$\tau = \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda^4} \nu \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 = \frac{24\pi^3 V}{\lambda^4} c_v \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (\text{VII.19})$$

де  $c_v = \nu V$  – об'ємна частка розсіюючої дисперсної фази.

Проаналізуємо тепер рівняння Релея (VII.19), розглянувши роль різних параметрів, що містяться в ньому, в формуванні значення  $\tau$ .

1) *Показник заломлення.* Чим сильніша відмінність  $n_1$  від  $n_0$ , тим більша мутність і сильніше розсіяння світла при інших рівних умовах. Наприклад, емульсія гліцерину в  $\text{CCl}_4$ , стабілізована олеатом натрію, прозора, оскільки  $n_1 \approx n_0$ . В емульсії суміші ефірних масел (5 % об.) у воді, що містить 80% цукру (дві частини інвертованого цукру та одна частина сахарози), з желатином або гуміарабіком як емульгатором, при  $25^\circ\text{C}$   $n_0 = n_1$ . У межах  $\pm 5^\circ\text{C}$  значення  $n$  практично не змінюються, але за цими межами емульсія стає мутною. Додавання деяких речовин, наприклад, солей, змінює значення  $n_0$  і спричиняє розсіяння світла в тих емульсіях, де воно спочатку не спостерігалось.

Водні розчини ВМС і міцели колоїдних ПАР слабо розсіюють світло, оскільки вони сильно гідратовані, внаслідок чого знов-таки  $n_1 \approx n_0$  (на відміну від типових “суспензій”). Взагалі, частинки дисперсної фази, для яких виконується співвідношення

$$\left| \frac{n_1}{n_0} - 1 \right| \rightarrow 0, \quad (\text{VII.20})$$

прийнято називати “оптично м’якими”.

2) *Довжина хвилі*. У знаменнику виразу для  $\tau$  значення  $\lambda$  знаходиться в четвертій степені. Таким чином, монохроматичне світло з  $\lambda = 400$  нм буде при інших рівних умовах розсіюватися в 12 разів сильніше, ніж світло з  $\lambda = 750$  нм. Сонячне світло, в якому ми бачимо навколишні предмети, є, як відомо, змішаним. Це “біле” світло може бути розкладене в призмі на складові ( $\lambda$  від  $\approx 750$  нм до 400 нм). Тому внаслідок розсіяння світла синьо-фіолетова частина спектра розсіюється набагато більше, ніж червона. Звідси блакитний відтінок безбарвних золів сірки, каніфолі, мастики, хлориду срібла при спостереженні збоку. У світлі, що проходить, ці колоїдні розчини мають жовто-червоний або оранжево-червоний відтінок, оскільки після вилучення синьо-фіолетової складової змішаного білого світла його жовто-червона складова стає некомпенсованою.

Додаткові кольори, які в сумі виявляють на людське око вплив, що сприймається як біле світло, вказані на рис. VII.3 заштрихованими областями.

Блакитний відтінок кольору має тютюновий дим, а також деякі більш грубодисперсні системи: гас і зняте молоко.

Колір неба пов’язаний з неоднорідністю атмосфери. Вже Леонардо да Вінчі розумів, що атмосфера являє собою мутне середовище, і що блакитні промені розсіюються порошинками і крапельками води, а світло, що проходить через атмосферу, має червонуватий відтінок. Саме для пояснення кольору неба Релей розвинув свою теорію розсіяння світла. Пояснивши блакитний колір неба при знаходженні Сонця в зеніті переважним розсіянням синьо-фіолетової частини сонячного світла на частинках аерозолів і на краплях туману, Релей надалі припустив також можливість ро-

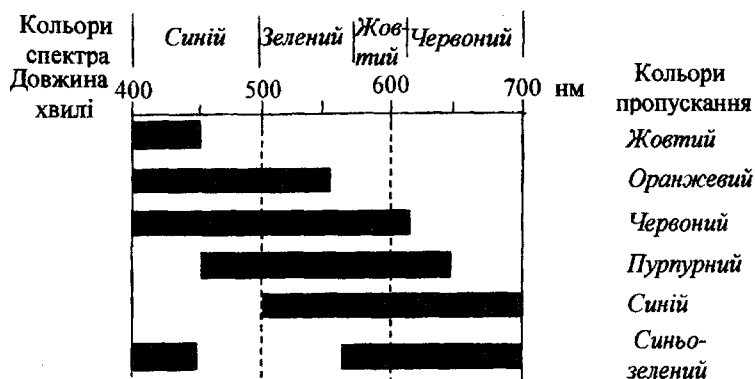


Рис. VII.3. Колір і спектр поглинання

зсіяння світла на молекулах повітря. Тієї ж точки зору дотримувався і М. Планк. Однак Л. І. Мандельштам у 1907 році показав, що головною причиною кольору неба є розсіяння світла на флуктуаціях густини в атмосфері (під флуктуаціями розуміють місцеві, локальні відхилення термодинамічних величин від найімовірнішого значення). Такими флуктуаціями можливо є, зокрема, асоціати молекул розрідженої атмосфери. Інтенсивність світла, розсіяного одиницею об'єму, невелика, але в дуже товстих шарах вона стає помітною.

Під час сходу і заходу Сонце знаходиться низько над горизонтом, і ми бачимо в основному сонячне світло, що пройшло через товстий шар атмосфери; отже, він збагачений червоними променями, що найменше розсіялися. Розсіяння цих променів хмарами створює звичну нам червонувату картину сходу і заходу. По мірі того, як Сонце сідає, ефект стає все помітнішим, і останній промінь забарвлений вже в темно-червоний колір.

Якби у Землі не було атмосфери, то Сонце ми бачили б навіть опівдні на чорному фоні; з Космосу космонавтам видно блакитний ореол Землі і чорне небо.

З урахуванням сказаного стає зрозумілим, чому для світломаскування застосовуються сині лампи, а для сигналізації червоні, світло яких, як і заборонне червоне світло світлофорів, добре видно крізь туман у негоду.

Звичайно таким же чином пояснюють голубуватий колір морської і озерної води. Проте, є вказівки на те, що голубуватий колір товстих шарів абсолютно чистої води зумовлений також особливостями поглинання світла  $H_2O$  у ближній інфрачервоній області та не спостерігається у важкій воді  $D_2O$ .

3) *Концентрація*. При однакових об'ємах частинок і значеннях інших параметрів  $\tau$  у стільки ж разів більше, у скільки разів вище  $\nu$  або  $c$ ; ці співвідношення використовуються у відповідних вимірюваннях. Однак у концентрованих колоїдних розчинах порушуються умови, прийняті при виведенні рівняння Релея. Тут уже можлива інтерференція, а крім того, розсіяне однією частинкою світло може знову розсіюватися на іншій частинці. Наприклад, при проходженні сонячного світла через товсту хмару на багато крапельок води взагалі падає не пряме сонячне світло, а лише світло, розсіяне іншими крапельками. Коли інтенсивність розсіяного світла пропорційна кількості частинок, то має місце одноразове розсіяння, а коли не пропорційна, то це – наслідок багаторазового розсіяння. Воно виникає, в принципі, за тими ж законами, що і одноразове, але розрахунки тут ще складніші.

4) *Розміри частинок*. Зменшення розмірів частинок послабляє мутність. Істинні розчини (з молекулярним ступенем дисперсності) практично не розсіюють видиме або ультрафіолетове світло; у чистих рідинах і в істинних розчинах розсіяння світла неістотне і реєструється лише спеціальними приладами. Однак, розчини можуть розсіювати рентгенівські промені з  $\lambda = 0,04 - 0,06$  нм. Оскільки  $I_{роз}$  пропорційна об'єму частинки, а  $V = (4/3)\pi r^3$ , то  $I_{роз}$  пропорційна  $r^6$ . Таким чином, якщо при інших рівних умовах, в тому числі при незмінній частинковій концентрації, лінійний розмір частинок збільшується, скажімо, в 2 або в 3 рази, то мутність колоїдного розчину зростає в 64 і в 729 разів, відповідно. Тому, хоча при коагуляції золя число частинок в одиниці об'єму і знижується, але ефект укрупнення у багато разів перевищує ефект зниження концентрації, і мутність системи різко зростає, що і використовується для реєстрації коагуляції навіть візуальним способом. Зростає мутність і при ізотермічній перегонці (ефект Кельвіна, див. розд. I.16).

Зі зростанням  $r$  значення  $\tau$  продовжують збільшуватися, хоча формула Релея виправдовується лише до  $r \approx 0,05 \lambda$  (рівн. VII.13).

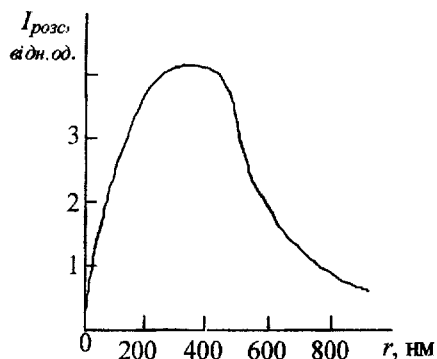


Рис. VII.4. Залежність інтенсивності розсіяння світла від розміру частинок

падає на частинки розміром  $240 \text{ нм} \leq d \leq 450 \text{ нм}$ ; однак для деяких дисперсних систем, наприклад, для суспензії  $\text{BaSO}_4$ , максимальне розсіяння світла спостерігається при  $d$  від 500 до 1000 нм.

Загальна теорія розсіяння світла була дана Г. Мі в 1908 році і в подальшому удосконалювалася. Вона справедлива для сферичних частинок будь-якого розміру, а також для електропровідних і забарвлених (що поглинають ще і консумптивно) частинок. Надалі Р. Ганс розвинув теорію для частинок будь-якої форми. Залежності, що випливають із теорії Ганса, дуже складні, але для релеївських частинок співпадають з виведеними Релеєм.

Коли розмір частинок зростає, але все ж залишається трохи меншим за довжину хвилі світла, то теорія передбачає розсіювання головним чином “уперед” (рис. VII.5), а значення  $\tau$  нижчими, ніж розраховані за рівнянням (VII.19).

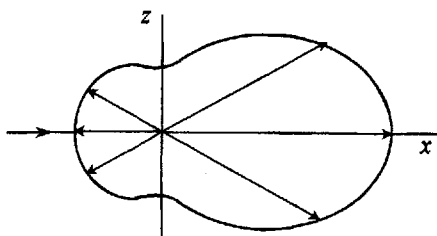


Рис. VII.5. Розсіяння світла великою сферичною частинкою

Однак при великих  $r$  значення  $\tau$  знову знижуються – типова для багатьох дисперсій картина показана на рис. VII.4.

Причина зниження  $\tau$  полягає в тому, що для різних молекул однієї і тієї ж частинки дисперсної фази поляризація відбувається під впливом різних значень вектора  $\vec{E}$ , і  $\tau$  вже не пропорційна  $V$ . Для світла у видимій області максимум розсіяння світла припадає на частинки розміром  $240 \text{ нм} \leq d \leq 450 \text{ нм}$ ; однак для деяких дисперсних систем, наприклад, для суспензії  $\text{BaSO}_4$ , максимальне розсіяння світла спостерігається при  $d$  від 500 до 1000 нм.

При  $r > 0,05\lambda$  компонента  $I(\parallel)$  має багато максимумів і мінімумів. Якщо монодисперсна система освітлюється паралельним пучком білого неполяризованого світла, то положення максимуму і мінімуму неоднакові для різних  $\lambda$ , і при спостереженні збоку видні



різні кольори, в залежності від кута спостереження. В. Ла Мер і Д. Сінклер досліджували це явище на гідрозолях сірки, в ході старіння яких відбувається ускладнення розсіяння світла, і назвали його “спектрами Тіндела вищих порядків”.

Теорія Мі, розвинена згодом багатьма авторами, дозволяє пояснити низку складних оптичних ефектів. Зокрема, багато кольорних явищ в повітрі пов’язані з тим, що при певних розмірах крапельок води вони розсіюють блакитне світло сильніше, ніж червоне. Сонячний диск, який ми звичайно бачимо крізь туман або тонку хмару, здається нам білим, оскільки внаслідок дуже широкого розподілу крапельок за розмірами пропускання світла практично не залежить від  $\lambda$ . При певних умовах має велике значення довжина шляху, пройденого світлом. При пропусканні пучка білого світла через концентрований монодисперсний аерозоль, розсіяння світла яким описується теорією Мі, конус Тіндела біля входу в аерозоль має блакитне забарвлення, потім зелене, оранжеве, червоне, і на решті зникає.

Теорія Мі дозволяє інтерпретувати і оптичні ефекти, що виникають при проходженні світла через золі металів. Тут металеве відбивання і консумптивне поглинання світла звичайно переважають над розсіянням світла.

Забарвлені золі неметалів є проміжним випадком між забарвленими золями металів і “білими” золями неметалів.

Для релеївських частинок величина  $\tau$  пропорційна  $\lambda^{-4}$ , і для поглинання світла можна записати:

$$A = \lg(I_0/I_{np}) = 0,4343 K(\nu^2 \lambda^{-4}), \quad (\text{VII.21})$$

де  $K$  – константа (див. рівн. (VII.19)).

Для більш великих частинок закон Релея не виправдовується, і для  $A$  при фіксованих значеннях  $l$ ,  $\nu$  і  $V$  справедливе рівняння У. Хеллера:

$$A = \text{const} \cdot \lambda^{-n}, \quad (\text{VII.22})$$

причому показник степеня при  $\lambda$  вже

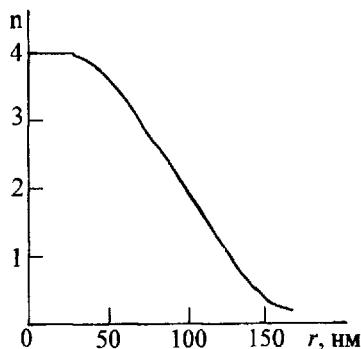


Рис. VII.6. Залежність  $n$  від  $r$

не дорівнює 4, а поступово знижується. Для випадку сильної відмінності  $n_0$  і  $n_1$  залежність  $n$  від розміру часток приблизно відображає рис. VII.6. Коли  $n = 0$ , то  $\lambda^n = 1$ , і розсіювання від довжини хвилі не залежить, що відповідає відбиттю світла.

### VII.3. Опалесценція на флуктуаціях концентрації і рівняння Дебая

Вище на прикладі земної атмосфери вже було розглянуто розсіювання світла на флуктуаціях густини. Для колоїдної хімії особливо важливе розсіювання на флуктуаціях концентрації. Флуктуації відіграють помітну роль у станах, близьких до критичних, коли лінійні розміри флуктуацій великі. Розсіювання світла за рахунок флуктуацій концентрації має велике значення для розчинів ВМС – у багатокомпонентних системах воно істотно більше, ніж розсіювання світла за рахунок флуктуацій густини. Теорія Мандельштама–Дебая заснована на теорії флуктуацій Ейнштейна–Смолуховського і теорії розсіювання світла Релея.

Виведення рівняння для розсіювання світла розчинами ВМС (рівняння Дебая) складається з трьох етапів: 1) розрахунок флуктуацій концентрації; 2) урахування впливу флуктуацій на значення показника заломлення; 3) застосування до флуктуацій рівняння Релея.

Згідно з теорією флуктуацій Ейнштейна–Смолуховського середній квадрат флуктуацій  $\Delta c^2$  концентрації в об'ємі  $V$

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{ck_B T}{V(d\Pi/dc)}, \quad (\text{VII.23})$$

де  $\Pi$  – осмотичний тиск; концентрація  $c$  виражається як маса в одиниці об'єму.

Флуктуації показника заломлення розчину вважають пропорційними флуктуаціям концентрації:

$$\overline{\Delta n^2} = \frac{ck_B T}{V(d\Pi/dc)} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2. \quad (\text{VII.24})$$

При малій різниці  $\Delta n$  показників заломлення дисперсної фази

$n_1$  і дисперсійного середовища  $n_0$  наближено можна записати:

$$\left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \approx \frac{4}{9} \left( \frac{n_1 - n_0}{n_0} \right)^2 = \frac{4(\Delta n)^2}{9n_0^2}. \quad (\text{VII.25})$$

Вважають, що  $\overline{\Delta n^2} = (\Delta n)^2$ . Найбільш імовірні сферичні флуктуації, тому розсіяння монохроматичного світла можна описати рівнянням Релея (VII.19). З урахуванням співвідношень (VII.24 – VII.25) одержують для мутності:

$$\tau = \frac{32}{3} \pi^3 \frac{n_0^2}{\lambda^4} \cdot \frac{ck_B T}{(d\Pi/dc)} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2. \quad (\text{VII.26})$$

Осмотичний тиск макромолекулярних розчинів у загальному виді представляють з другим віріальним коефіцієнтом  $B_2$  як

$$\Pi = \frac{RT}{M} c + B_2 c^2 + \dots, \quad (\text{VII.27})$$

де  $M$  – молекулярна маса розчиненої речовини, звідки

$$\frac{d\Pi}{dc} = \frac{RT}{M} + 2B_2 c + \dots. \quad (\text{VII.28})$$

Тоді рівняння (VII.26) можна записати у вигляді:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\Pi}{dc} = \frac{1}{M} + \frac{2B_2}{RT} c + \dots, \quad (\text{VII.29})$$

де

$$H = \frac{32}{3} \pi^3 \frac{n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2. \quad (\text{VII.30})$$

Рівняння (VII.29) називається *рівнянням Дебая*. Воно може бути використане для визначення молекулярних мас ВМС або "міцелярних мас" колоїдних частинок. Для цього експериментально вивчають залежність мутності від концентрації. За цими даними будують графік залежності  $Hc/\tau$  від концентрації і визначають  $1/M$

та віріальний коефіцієнт  $B_2$ , який характеризує взаємодію між розчиненими молекулами ВМС або колоїдними частинками.

#### VII.4. Ультрамiкроскопія і нефелометрія

Колоїдні частинки неможливо виявити під звичайним мікроскопом. Із курсу фізики відомо, що найбільша розділювальна здатність мікроскопа визначається за формулою:

$$d = \lambda / [2n \sin(\alpha/2)], \quad (\text{VII.31})$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі світла,  $n$  – показник заломлення середовища,  $\alpha$  – кут між променями світла, що попадають в об'єктив від крайніх точок об'єкта, який розглядається. Звідси випливає, що розділювальна здатність оптичного мікроскопа досягає  $2 \cdot 10^{-7}$  м, і лише дещо поліпшується за допомогою спеціальних способів. Відомо, однак, що саме колоїдному ступеню дисперсності відповідає максимум розсіяння світла. Ідея методу, що отримав назву *ультрамiкроскопії*, заснована на тому, що ореол розсіяного світла більше самої розсіюючої колоїдної частинки і помітний, коли самої її не видно. Таким чином, в ультрамiкроскопі ефект Тіндела можна спостерігати для кожної окремої частинки на темному фоні за допомогою звичайного мікроскопа при боковому освітленні, реєструючи не саму частинку, а її “відблиск”. Перший ультрамiкроскоп був сконструйований у 1903 році Г. Зідентопфом і Р. Зігмонді. Проте, ще М. В. Ломоносов спостерігав колоїдні частинки на темному фоні по розсіянню світла, з використанням сфокусованого світла.

За допомогою ультрамiкроскопа Ж. Перрен і Т. Сведберг провели свої класичні дослідження седиментаційно-дифузійної рівноваги.

Частинки золів видно в ультрамiкроскопі у вигляді системи світлових точок або системи дифракційних кілець. Таким чином вдається спостерігати частинки розмірами від 1 до 3 нм, причому уявлення про розміри частинки отримують не на основі форми або величини світлової точки, а на основі її яскравості.

Максимальне розсіяння спостерігається для золів металів; для неметалічних частинок розділювальна здатність не перевищує  $\approx 10$  нм.

На рис. VII.7 і VII.8 наведені схеми двох варіантів приладу: щілинний ультрамiкроскоп і конденсор темного поля. При дослі-

дження дисперсних систем видiляють певний оптичний об'єм  $\phi_0$ , в якому пiдраховують число частинок  $N$ ; звiдси частинкова концентрацiя  $\nu$  дорiвнює  $N/\phi_0$ . Якщо масова концентрацiя дорiвнює  $c$ , то об'єм одної частинки дисперсної фази з густиною  $\rho$  дорiвнює  $V = c/(\nu\rho)$ .

Якщо в системi, що дослiджується, виникає коагуляцiя, то можна таким чином слiдкувати за зменшенням з часом значення  $N$  i виявити агрегацiю "первинних" частинок.

Б. В. Дерягiн i Г. Я. Власенко сконструювали потоковий ультрамiкроскоп, в якому аерозоль або гiдрозоль протiкає через спеціальну кювету в напрямi осi мiкроскопа при бiчному освiтленнi. При зменшеннi яскравостi освiтлення дрiбнi частинки перестають реєструватися, що дозволяє будувати кривi розподiлу частинок за розмiрами у полiдисперсній системi.

Термiн *нефелометрiя* походить вiд грецького слова νεφος (хмара). У цьому методi вимiрюється iнтенсивнiсть свiтла, розсiяного дисперсною системою. Однак вимiрювання абсолютних значень  $I_{роз}$  складнi. На практицi використовуються простi прилади – нефелометри, що дiють за принципом сiвставлення iнтенсивностей розсiяного свiтла. На рис. VII.9 зображена

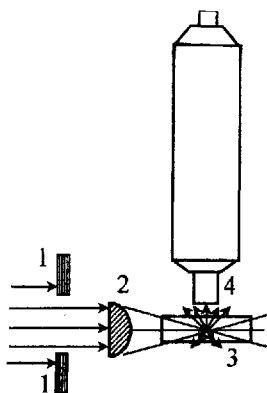


Рис. VII.7. Схема щiлинного ультрамiкроскопа: 1 – щiлинна дiафрагма; 2 – фокусуюча лiнза; 3 – кювета; 4 – об'єктив мiкроскопа

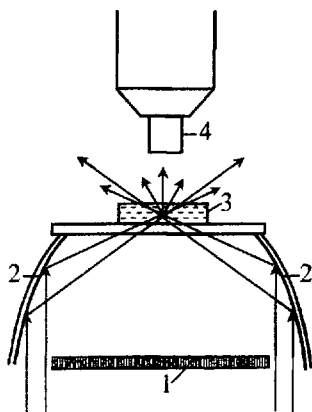


Рис. VII.8. Схема конденсора темного поля: 1 – центральна дiафрагма; 2 – вiдбиваючі поверхнi; 3 – кювета; 4 – об'єктив мiкроскопа

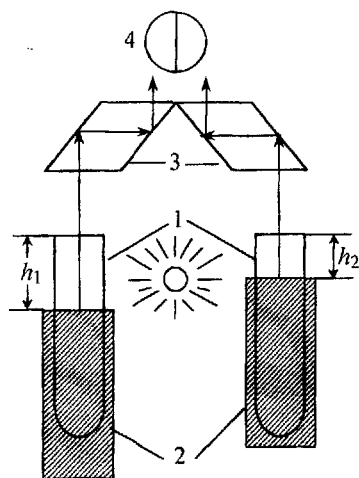


Рис. VII.9. Схема нефелометра:

1 – пробірки з золями; 2 – екрани; 3 – призми; 4 – окуляр

розчином, що досліджуються, і стандартним, співпадають, то можна вважати, що

$$I_0 \text{const} V_{\text{станд}} c_{\text{станд}} h_{\text{станд}} = I_0 \text{const} V_x c_x h_x, \quad (\text{VII.31})$$

звідки при однакових розмірах частинок ( $V_x = V_{\text{станд}}$ ):

$$c_x = c_{\text{станд}} \frac{h_{\text{станд}}}{h_x}, \quad (\text{VII.32})$$

де  $h$  – висота відкритої частини кювети, а при однакових концентраціях ( $c_x = c_{\text{станд}}$ ):

$$V_x = V_{\text{станд}} \frac{h_{\text{станд}}}{h_x}. \quad (\text{VII.33})$$

Такий підхід може бути застосований лише до монодисперсних систем.

При нефелометричних дослідженнях концентрованих розчинів помилки може вносити вторинне розсіяння; при роботі з дуже розведеними системами необхідне ретельне видалення пилу та враху-

схема візуального нефелометра Кляйнмана. У цьому варіанті вимірювань домагаються однакової освітленості обох половин окуляра, підіймаючи і опускаючи екрани біля кювет.

Для систем, що підпорядковуються рівнянням Релея (VII.18 і VII.19), можна вирішити 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

вання розсiяння на флуктуацiях густини.

Для отримання бiльш точних даних у стандартних нефелометрах вимiрюють так зване вiдношення Релея для розсiювання пiд кутом  $\theta$  до напрямку падаючого променя на вiдстанi  $x$  вiд центра розсiюючого об'єму:

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta} x^2}{I_0 \varphi}, \quad (\text{VII.34})$$

де  $\varphi$  – розсiюючий об'єм;  $R_{\theta}$  має розмiрнiсть зворотної довжини.

Можна показати, що

$$R_{\theta} = \frac{9\pi^2 (1 + \cos^2 \theta) V^2 \nu}{2\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2. \quad (\text{VII.35})$$

Інтегруванням  $R_{\theta}$  у всiх напрямках можна отримати мутнiсть  $\tau$  (рiвн. VII.19). Зручнiше всього визначати  $R_{90^\circ}$ , або просто  $R_{90}$ :

$$R_{90} = \frac{9\pi^2 V^2 \nu}{2\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2. \quad (\text{VII.36})$$

Легко встановити, що для розведеного колоїдного розчину релєйських частинок справедливо:

$$\tau = \frac{16\pi}{3} R_{90}. \quad (\text{VII.37})$$

Оскiльки iнтенсивнiсть розсiяного свiтла пропорцiйна частинковiй концентрацiї в умовах постійних значень  $V$  i  $n_1$ , нефелометрiя ефективна при визначеннi мiкрокiлькостей бiлків. За допомогою нефелометрiї можна розпiзнавати навить досить розведенi дисперснi системи; так, мутнiсть золю  $\text{As}_2\text{S}_3$  помітна при концентрацiї  $\approx 10^{-3} \%$ , а золю  $\text{Au}$  – навить до  $10^{-5} \%$ .

Потрiбно зазначити, що розсiяння свiтла через присутнiсть пилу в спектрофотометрах, а також i з iнших причин, може призводити до спотворення результатiв (особливо при великих значеннях  $A$ ), коли залитий у вимiрювальну кювету розчин, що дослiджується.

ся, і не є колоїдним. Для проведення точних спектрофотометричних вимірювань необхідне попереднє визначення рівня розсіяного світла в спектрофотометрах.

### VII.5. Турбідиметрія і спектр мутності

Термін turbidity в англійській мові означає помутніння, каламутність. Відповідно до прийнятої умови, під *турбідиметрією* розуміють методи, засновані на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло через мутну систему ( $I_{np}$  у рівн.(VII.3 – VII.6), (VII.8 – VII.9)), в той час як у методі нефелометрії вимірюється інтенсивність розсіяного світла ( $I_{роз}$ ). Устрій відповідних приладів в найпростішому візуальному варіанті мало відрізняється (схема турбідиметра наведена на рис. VII.10).

Зовні метод турбідиметрії безбарвних мутних колоїдних розчинів виглядає як вимірювання поглинання світла консумптивно поглинаючих істинних розчинів. Значення мутності можна розрахувати із значень поглинання світла (оптичної густини), виміряних за допомогою стандартного спектрофотометра або фотоелектроколориметра:

$$\tau = \frac{2,303A}{l}. \quad (VII.38)$$

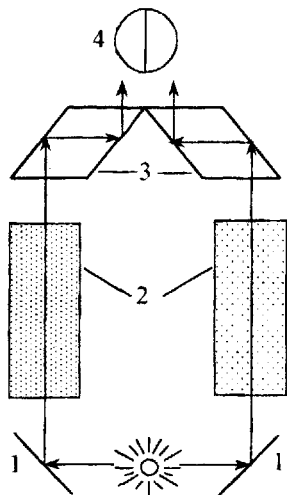


Рис. VII.10. Схема турбідиметра: 1 – дзеркала; 2 – кювети; 3 – призми; 4 – окуляр

Дані про мутність, отримані як турбідиметрично, так і нефелометрично, використовуються для рішення різних задач. Наприклад, мутність колоїдних розчинів  $BaSO_4$  давно використовується в аналітичній практиці для визначення концентрації сульфату або іона барію. У цих вимірюваннях порівнюють значення  $A$  досліджуваного розчину зі значеннями поглинання світла для серії стандартних розчинів, причому для стійкості до дисперсних систем додають стабілізатор.



Дуже важливим є *метод спектра мутності*, в якому характер залежності мутності від довжини хвилі сам по собі дає інформацію про розміри частинок. Вище вже було сказано про те, що для великих розсіюючих частинок рівняння Релея не виконується. Однак для обмеженої області довжин хвиль добре виконується рівняння, запропоноване А. Ангстремом у 1929 році:

$$\tau = \text{const}' \cdot \lambda^{-n}, \quad \lg \tau = \text{const}'' - n \lg \lambda, \quad (\text{VII.39})$$

з якого і випливає згадуване рівняння Хеллера ( $A = \text{const} \cdot \lambda^{-n}$ ). Параметр  $n$  менше 4 і залежить від розміру частинок дисперсної фази і від показників заломлення. Побудувавши за експериментальними даними залежності  $\lg \tau$  (або  $\lg A$ ) від  $\lg \lambda$ , можна пересвідчитися у виконанні співвідношення Ангстрема, а також визначити значення  $n$ . Маючи в своєму розпорядженні відомості про значення показників заломлення  $n_0$  і  $n_1$ , можна за спеціальними таблицями (складеним на основі теорії Мі) зрештою визначити розмір розсіюючих частинок (для полідисперсної системи середній розмір частинок) і їх концентрацію. Якщо параметр  $n$  у рівнянні (VII.39) має значення не нижче за 2, то звичайно можна обійтися і без даних про значення показника заломлення  $n_1$ .

Метод спектра мутності дуже корисний при дослідженні так званих “погано визначених” дисперсних систем, відомості про які дуже важливі для атмосферної оптики, океанології, бактеріології і інших областей. Під “поганою визначеністю” дисперсних систем мається на увазі відсутність надійних попередніх даних про розміри, форму, чисельну концентрацію і показник заломлення. Метод спектра мутності дозволяє отримати відомості про властивості (розподіл частинок за розмірами, концентрацією, показником заломлення) різноманітних дисперсій (наприклад, колоїдних ПАР, білків, ДНК, ліпосом, вірусів, мітохондрій).

Досить поширені різні варіанти турбідиметричного титрування. У ході турбідиметричного титрування вимірюється мутність системи, що досліджується. Наприклад, мутність розчину, що містить ВМС, може різко зростати за рахунок переходу макромолекул у малорозчинний колоїднодисперсний стан при додаванні осаджувача (осаджувальне титрування) або при зміні температури (темпе-

ратурне титрування). В останні роки осаджувальне турбідиметричне титрування набуло широкого застосування при дослідженні взаємодій поліелектролітів з колоїдними ПАР. Титрування, в ході якого значення  $\tau$  вимірюється не при одному значенні  $\lambda$ , а в широкому діапазоні довжин хвиль (тобто вимірюється спектр мутності), отримало назву спектротурбідиметричного титрування. Очевидно, такий варіант титрування дає більш цінну інформацію про зміни, що відбуваються у досліджуваній системі.

## VII.6. Забарвлення золів металів

Поглинання світла колоїдними системами в загальному випадку виражається рівнянням (VII.9) і залежить від двох факторів: від розсіювання світла і від консумптивного поглинання світла. Якщо останнє відсутнє, то вимірювання поглинання світла дозволяє одержати безпосередньо значення  $\tau$ . Про подібні випадки в основному і йшла мова досі.

Всі методи дослідження, засновані на рівнянні Релея, до забарвлених золів потрібно застосовувати з обережністю, оскільки це рівняння справедливе тільки для частинок безбарвної речовини. Абсолютно непридатні рівняння Релея до електропровідних частинок, наприклад, до золів металів. Для таких систем максимум як консумптивного поглинання, так і розсіювання світла спостерігається при певних розмірах частинок і при певних довжинах хвиль.

Забарвлені золі непровідної речовини займають як би проміжне положення між безбарвними золями діелектриків і забарвленими золями металів. Колір золя додатковий до того, що поглинається. Жовті золі поглинають синю частину білого світла (435 – 480 нм), червоні – синювато-зелену (495 – 500 нм).

Металеві золі звичайно дуже інтенсивно забарвлені. Світло викликає в провідникові електричні струми (струми Фуко), і світлова енергія перетворюється в теплову. Сучасне пояснення забарвлення золів металів ґрунтується на концепції плазмонного резонансу (плазмони – колективні коливання електронів в металі). Плазмонний резонанс полягає у виникненні специфічної полоси поглинання у видимій області, яка зумовлена малим розміром частинок. Плазмонна полоса поглинання виникає в тому випадку, якщо роз-

міри частинки стають менше довжини вільного перебігу вільних електронів у масивному металі (декілька десятків нанометрів). Розсіювання вільних електронів відбувається в такому разі переважно на поверхні частинки, тому плазмонна частота коливань вільних електронів зміщується з УФ до видимої області спектру. Оптичне випромінювання поглинається вільними електронами металічної наночастинки і перетворюється у теплову енергію за час 3-5 пс. Для більшості металів плазмонна частота відповідає УФ діапазону, але для наночастинок Au, Ag та Cu плазмонні частоти належать видимій області спектру.

Забарвлення золів сильно залежить від розміру частинок. Так, для золів золота:

$r$ частинок, нм:	$\approx 20$	$\approx 40-50$
$\lambda_{\text{макс погл}}$ , нм:	$\approx 530$	$\approx 590 - 600$
колір:	червоний	синій

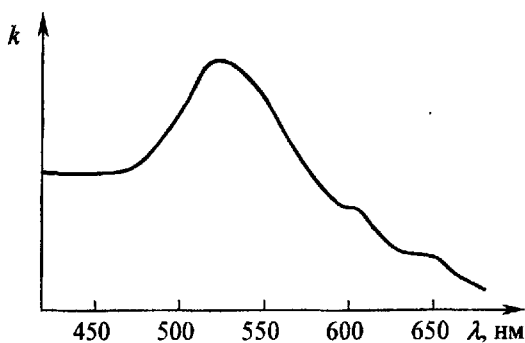


Рис. VII.11. Спектр повного поглинання світла червоним гідрозолем золота

Для синіх золів золота поглинання слабкіше, а розсіювання сильніше, ніж для червоних золів. Максимальна інтенсивність вибіркового поглинання досягається при  $r \approx 20-37$  нм: золь Au поглинає в 400 (!) разів сильніше, ніж барвник фуксин при тій же концентрації. Дуже високодисперсні золі

Au жовті, вони поглинають при 440–450 нм, як і розчин, що містить іони  $\text{AuCl}_4^-$ , що ілюструє безперервність переходу властивостей від колоїднодисперсних систем до молекулярно-дисперсних. Органозолі лужних металів близькі за забарвленням до пари цих металів, і тут також можна простежити безперервний перехід від колоїдних розчинів до розчинів істинних.

На гідрозолях золота була в свій час підтверджена теорія Мі, причому особливо добрі результати були одержані для монодисперсних червоних золів, отриманих зародковим методом Зігмонді.

Забарвлення червоних золів Au в основному обумовлене їх “істинним” (консумптивним) поглинанням, в той час як по мірі укрупнення частинок і зміни кольору від яскраво червоного через фіолетовий до синього посилюється коричнювата опалесценція; розсіяне частинками світло зазнає вторинного поглинання (дійсний колір розсіяного світла видний лише в ультрамікроскопі при спостереженні дуже розбавлених золів). Типовий спектр червоного гідрозолу золота схематично представлений на рис VII.11.

Нарівні з поглинанням і розсіянням для золів металів характерне також відбиття світла (ефект металевого дзеркала).

Спектр поглинання забарвлених золів може бути використаний для контролю за їх стабільністю; наприклад, В. О. Каргін із співробітниками досліджували взаємодію різних гідрозолів один з одним, використовуючи їх поглинання світла. В останні роки спектри поглинання використані А. Хенгліяном із співробітниками при дослідженні унікальних фізико-хімічних властивостей нанометрових і субнанометрових частинок гідрозолів срібла. Субнанометрові частинки, такі, наприклад, як атомні кластери  $\text{Ag}_9^+$ , за своїми розмірами близькі вже до комплексних іонів.

Особливістю золів металів є їх здатність резонансно посилювати комбінаційне розсіяння світла речовинами, адсорбованими на їх поверхні.

“Рубінове скло”, яке М. В. Ломоносов отримав відновленням тривалентного золота в  $\text{SiO}_2$ , являє собою твердий колоїдний розчин, причому вмісту Au всього біля 0,0001% виявляється достатнім для придання склу яскравого забарвлення. Поглинанням і розсіянням світла диспергованими сполуками металів зумовлено також забарвлення багатьох коштовних каменів і самоцвітів. Димчастий кварц, аметист і сапфір являють собою дисперсії сполук Mn, Fe і інших металів у кварці. Забарвлення смарагду і рубіна зумовлене наявністю  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , диспергованим в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оптичні властивості рубінів використовуються в лазерній техніці.

## VII.7. Вплив орієнтації частинок на оптичні ефекти

Багато які речовини оптично анізотропні. Показники заломлення в деяких кристалах залежать від напрямку; як результат, падаю-

чий промінь при виході з кристала роздвоюється. Це явище називається *подвійним (двоjakим) лучезаломленням*; воно зумовлене анізотропією структури. Напрямок одного з променів (*звичайний промінь*) при виході з кристалу відповідає звичайному закону заломлення та лежить в одній площині з падаючим променем і нормаллю. Другий промінь (*незвичайний*) проходить у кристалі під іншим кутом. Наприклад, при спостереженні точки через кристал ісландського шпату видно подвійне її зображення.

Частинки дисперсної фази в колоїдних системах (золях, суспензіях) можуть являти собою маленький анізотропний кристалик. Розсіяння світла несферичною (анізотричною) частинкою сильно залежить від її орієнтації. Ефект виражений вже при пластинчатій формі частинок і особливо при паличкоподібній (стержнеподібній). Якщо стержнеподібна частинка орієнтована перпендикулярно площині, утвореній падаючим променем і лінією спостереження, то розсіяння буде більш інтенсивним, ніж при орієнтації вздовж лінії спостереження. Анізотрія виявляється в мерехтінні, коли окремі частинки спостерігаються в ультрамікроскопі.

Оскільки в колоїдних розчинах частинки незалежно від своєї форми розташовуються в просторі хаотично, то розчини загалом оптично ізотропні, навіть якщо вони складаються з анізотропних і/або анізотричних частинок. При безладній орієнтації частинок дисперсної фази їх оптична анізотропія виявляється лише в тому випадку, якщо має місце анізотропія поляризованості – напрям диполя  $D$ , індукованого в частинці, не співпадає з вектором  $E$  падаючої світлової хвилі. Тоді при проходженні через систему поляризованого світла його розсіяння супроводиться частковою деполаризацією, але подвійного лучезаломлення не спостерігається.

Однак при накладенні зовнішніх полів такі колоїдні розчини можуть стати оптично анізотропними, оскільки відбувається орієнтація частинок у просторі, і для променів із взаємно перпендикулярною поляризацією середні значення показників заломлення виявляються різними. Як наслідок, різко змінюються умови розсіяння світла, виникає подвійне лучезаломлення. Орієнтація може відбуватися при накладенні зовнішніх полів: електричного (ефект Керра), магнітного (ефект Котона–Мутона), а також акустичного. Крім того, подвійне лучезаломлення анізотричних частинок виникає в

потоці.

При приблизно паралельній орієнтації анізотричних частинок у колоїдному розчині виникає далекий порядок, деяка подібність до кристалічної структури. Якщо частинка речовини з показником заломлення  $n_1$ , що не співпадає з  $n_0$ , сама по собі і не має оптичної анізотропії, то система загалом виявляє внаслідок орієнтації оптичну анізотропію і спостерігається подвійне лучезаломлення. Якщо ж частинка сама по собі анізотропна, то ефекти накладаються.

Подвійне лучезаломлення в золях і суспензіях з анізотричними частинками дисперсної фази, що відбувається внаслідок течії середовища, отримало назву *динамооптичного ефекту Максвелла*.

При течії золів, суспензій або розчинів ВМС анізотричні частинки або макромолекули орієнтуються в напрямі потоку (але не точно вздовж потоку, а під деяким кутом, що залежить від розміру частинок).

У грубих дисперсіях з пластинчастими частинками (суспензії  $PbI_2$ , графіту, алюмінію) окремі частинки можна розрізнити по відбиттю падаючого на них світла. У золях з малими розмірами частинок при орієнтації ефект Тінделла сильно залежить від напрямку.

Пластинчасті частинки мають два вимірювання, а паличкоподібні одне. Як результат, течія впливає на ефект Тіндела сильніше у разі паличкоподібних частинок. Засновуючись на цьому, М. Дізельхорст і Г. Фройндліх ще у 1916 році довели приблизно сферичний характер частинок червоного гідрозолу золота, гідрозолів срібла, платини і  $As_2S_3$ , близький до пластинчатого – синього гідрозолу золота і гідрозолу  $Fe(OH)_3$  і паличкоподібний – золів  $V_2O_5$  і барвника бензопурпурину.

Згодом стали застосовувати спеціальні прилади, в яких золь протікає через посудину з поперечним перетином у вигляді прямокутника, сторони якого різко розрізняються за довжиною. При цьому паличкоподібні частинки орієнтуються вздовж довжини посудини, а пластинчасті паралельно його широкій стороні. Розчин набуває подвійного лучезаломлення, причому одна оптична вісь співпадає з напрямом орієнтації частинок, а інша перпендикулярна їй. Пропускання через рухомий розчин поляризованого світла дозволяє визначити різницю показників заломлення звичайного і незвичайного променів і кількісно оцінити подвійне лучезаломлення.

Візуально подвійне лучезаломлення виявляється в мерехтінні постарілого золю  $V_2O_5$  при його течії, або, наприклад, в мерехтінні суспензії, що містить пластинчаті частинки  $PbI_2$ , при перемішуванні скляною паличкою.

Макромолекулам ВМС властиво в потоці розпрямлятися під впливом градієнта швидкості (еластичне подвійне лучезаломлення).

Анізотричні колоїдні частинки у водних розчинах звичайно мають електричні дипольні моменти і накладення зовнішнього електричного поля може викликати їх орієнтацію. Крім того, можуть виникати і індуковані дипольні моменти. Як наслідок, спостерігається подвійне лучезаломлення, якщо включення і вимкнення поля відбувається швидше, ніж устигають перебудуватися частинки. Спостереження за процесом релаксації (розорієнтації під дією теплового руху) дозволяє оцінити розміри частинок. Наприклад, довжина вірусу тютюнової мозаїки, який утворює практично монодисперсну суспензію, була знайдена рівною  $\approx 300$  нм; таке ж значення дає і метод електронної мікроскопії. Зараз існує цілий науковий напрям – електрооптика дисперсних систем, що полягає у вивченні електричних властивостей колоїдних частинок за допомогою дослідження оптичних явищ у зовнішньому електричному полі.

## VII.8. Електронна мікроскопія та інші методи дослідження

Спостереження колоїдних частинок і макромолекул можливе лише з використанням електромагнітних коливань зі значеннями  $\lambda$ , в десятки тисяч разів меншими, ніж найкоротша хвиля видимої частини спектра.

Це реалізується при використанні замість світлового потоку пучка швидких електронів, отриманих у катодній трубці, з подальшим розгоном електричним полем. Як відомо, електрону відповідає хвиля:

$$\lambda = h/mv, \quad (\text{VII.40})$$

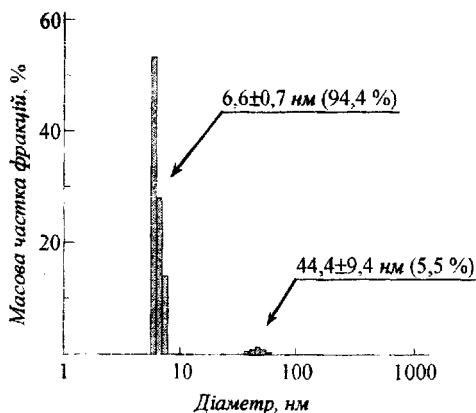
де  $h$  – стала Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с),  $m$  – маса електрона ( $9,04 \cdot 10^{-31}$  кг),  $v$  – швидкість електрона.

Таким чином, значення  $\lambda$  становлять до  $10^{-9}$  м, що дозволяє досягнути збільшення об'єкта приблизно в  $10^5$  разів. Причому, на відміну від ультрамікроскопії, тут можна дійсно спостерігати окремі частинки.

Трудність дослідження рідких середовищ полягає в тому, що для отримання зображення необхідний високий вакуум, чому заважає рідке дисперсійне середовище. Об'єкт повинен бути переведений у твердий стан і являти собою дуже тонкий шар. Для цього виготовляють "репліку" – краплю розчину наносять на дуже тонку плівку (наприклад, колодієву) і випаровують розчинник. Однак видалення рідкого дисперсійного середовища певною мірою змінює стан частинок дисперсної фази в порівнянні з їх станом у розчинах.

Отримуючи електронні мікрофотографії зі збільшенням у десятки і сотні тисяч разів, можна, наприклад, зробити висновок про аморфний або кристалічний стан речовини в частинках золів, простежувати динаміку старіння золів. Деталі розміром 5 нм можна роздивитися на електронній мікрофотографії при збільшенні в 200 000 разів.

Особливо ефективне комплексне використання декількох оптичних методів. Так, "голчатий" або "паличкоподібний" характер



частинок постарілого гідрозолу  $V_2O_5$  підтвердили як дані про подвійне лучезаломлення й ультрамікроскопії, так і рентгенівське і електронно-мікроскопічне дослідження.

Існують численні різновиди оптичних методів дослідження дисперсних систем, заснованих на явищі розсіювання світла. Одним із найбільш поширених і інформативних є метод динамічного роз-

Рис. VII.12. Розподіл частинок за розмірами у колоїдному розчині наноалмазів (з дозволу Elsevier)



сіяння світла, в якому використовується електрофорез і розсіяння лазерного променя. Промисловість випускає спеціальні прилади з відповідним програмним забезпеченням, які дозволяють отримати розподіл частинок за розмірами і значеннями електрокінетичного потенціалу. Як приклад на рис. VII.12 наведені результати дослідження методом динамічного розсіяння світла рекордно монодисперсного колоїдного розчину наноалмазів (O. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Ōsawa, M. Takahashi / Chem. Phys. Letters, 2007, Vol. 445, P. 255-258).

Серед методів дослідження колоїдних розчинів важливе місце посідає також використання малокутового розсіяння нейтронів.

---

## Глава VIII. ЛІОФІЛЬНІ ДИСПЕРСІЇ. КОЛОЇДНІ ПАР

### VIII.1. Загальна характеристика ліофільних колоїдних систем

Як вже було сказано в гл. V, дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем прийнято відносити до ліофільних (зокрема, коли дисперсійним середовищем є вода – до гідрофільних), якщо вони утворюються самочинно ( $\Delta G_{дисп} < 0$ ). Такі дисперсні системи знаходяться в стані термодинамічної рівноваги і є термодинамічно стійкими, тому вони повинні бути оборотними. Наприклад, якщо після випаровування розчинника він знову буде доданий в тій же кількості, то дисперсна система, що знову виникла, нічим не буде відрізнятися від первинної.

Прийнято вважати, що цілком термодинамічно стійкими колоїднодисперсними системами є лише міцелярні розчини колоїдних ПАР і мікроемульсії, що є їх різновидом, а також молекулярні розчини ВМС у “хороших” розчинниках. Тут ми розглядаємо передусім ліофільні дисперсні системи з водним дисперсійним середовищем, тобто гідрофільні дисперсії, які є найбільш цікавими з практичної точки зору.

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

Макромолекули, як і частинки інших колоїдів, мають достатню статистичну кількість атомів ( $\sim 10^3 \div 10^9$ ), що дозволяє говорити з

певною мірою імовірності про наявність у них поверхні та властивостей фази. Мономолекулярність же частинки ВМС не суперечить даному Дж. Гіббсом визначенню фази. При-



Рис. VIII.1. Частинки дисперсної фази ліофільних дисперсій: а) статистичний клубок ВМС в розчині б) міцела колоїдної ПАР у воді

кладом молекулярних колоїдів можуть служити водні розчини природних ВМС: полісахаридів, желатину та інших білків, ДНК і РНК.

Термодинамічні властивості розчинів ВМС зумовлені гнучкістю ланцюгів макромолекул, що мають велике число конформацій. Згідно з сучасними поглядами, заснованими на даних рентгенівських і інших досліджень, макромолекули з довжиною, яка більше ніж у тисячу разів перевищує поперечник, у розчинах виявляють гнучкість і звичайно згорнені в статистичний клубок зі ступенем асиметризації не більшим за 10 (рис. VIII.1, а).

Хоча внаслідок теплового руху конформації згорненої нитки весь час змінюються, в середньому клубок має форму довгастого еліпсоїда обертання. Молекулярний клубок не щільний, і розчинник проникає всередину. Ентропійна складова розчинів ВМС у “хороших” розчинниках компенсує поверхневу енергію, що забезпечує ліофільність таких систем. Самочинне розчинення досягається як за рахунок сольватації, так і за рахунок можливості конформацій макромолекул у рідкому середовищі.

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

Завдяки своїм сильно вираженим мінливим властивостям ці ПАР називаються також “детергентами”. Вони не тільки адсорбуються на різних поверхнях, знижуючи, зокрема, значення  $\sigma$  водних розчинів з 0,07 до 0,03 – 0,04 Дж·м<sup>-2</sup> (тому їх іноді називають *тен-*

зидами, від англійського tension – натяг), але і самочинно утворюють у воді дисперсні системи – міцелярні розчини. Причому відбувається це не при будь-яких концентраціях (тому раніше їх називали “напівколоїдами”, або ж “семіколоїдами”), а тільки по досягненні деякої порогової концентрації, яку називали *критичною концентрацією міцелоутворення* (ККМ; англійською: critical micelle concentration, СМС). Звичайно значення ККМ досить мале, і вже при концентраціях  $0,01 - 0,001$  моль·дм<sup>-3</sup>, часто навіть при кімнатній температурі, у водних розчинах виникають агрегати.

Загальноприйнятий критерій ліофільності колоїдних систем – самочинність, енергетична вигідність диспергування в даному рідкому середовищі ( $\Delta G_{\text{дисп}} < 0$ ). Поряд з цим П. О. Ребіндер і Є. Д. Шукін запропонували дещо інший критерій ліофільності, виходячи з того, що самочинне відщеплення від макрофази частинок розміром  $d$  виявляється можливим, якщо робота, що витрачається на утворення нової поверхні поділу фаз, компенсується виграшем енергії за рахунок участі частинок, що утворюються, у тепловому русі:

$$\pi d^2 \sigma \leq \beta k_B T, \quad (\text{VIII.1})$$

де  $\beta$  – деякий чисельний коефіцієнт.

Самочинне диспергування стає можливим при зниженні питомої вільної поверхневої енергії нижче деякого критичного значення:

$$\sigma \leq \sigma_{\text{крит}} = \frac{\beta' k_B T}{d^2}. \quad (\text{VIII.2})$$

Коефіцієнт  $\beta'$  залежить також і від форми частинок. Застосування критерію Ребіндера–Шукіна для частинок з тими розмірами, що цікавлять нас в даному розділі, приводить до значень  $\sigma$  до  $0,01 - 0,001$  мДж·м<sup>-2</sup>.

У ліофільних дисперсіях міжфазна межа “згладжена”. Значення  $\sigma$ , за Ребіндером і Шукіним, становлять  $\sim 10^{-5}$  Дж·м<sup>-2</sup> і нижче. Така незначна надлишкова поверхнева енергія і пояснює високу стабільність систем. Дійсно, в той час як гідрофобні дисперсні системи руйнуються (коагулюють) під дією дуже малих добавок електролітів, гідрофільні системи можна висолювати лише під дією великих



вуглеводневий радикал криволінійним "хвостом"). Тому диспергування до окремих молекул чи іонів (як це має місце для ПАР з коротким радикалом, нездатних до утворення агрегатів) енергетично невигідне і було б обмежене малою розчинністю. Міцелярний же розчин колоїдної ПАР можна отримати дуже концентрованим.

Існування міцел у розчинах діфільних ПАР з достатньою довжиною вуглеводневого радикала було доведене роботами Дж. МакБена (починаючи з 1913 року), Г. Хартлі, У. Харкінса і М. Корріна, К. Гесса (30-і – 40-і роки). Міцели, які самочинно утворюються такими ПАР у розчинах середніх концентрацій, звичайно мають розміри порядку декількох нанометрів. Тому такі системи можна віднести до ультрамікрогетерогенних дисперсій (для яких  $D \approx 10^7 - 10^9 \text{ м}^{-1}$ ). При цьому проявляються головні ознаки колоїдного стану: гетерогенність і висока дисперсність.

Міцелярні розчини колоїдних ПАР характеризуються величезними значеннями питомої поверхні. Так, водний розчин (0,01 – 0,1 моль·дм<sup>-3</sup>) *n*-додецилсульфату натрію являє собою дисперсію з  $s_{\text{шт}} \approx (2 - 3) \cdot 10^6 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ , що на порядок перевищує значення  $s$  для згадуваного у вступі золю  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Внаслідок особливостей своєї будови міцели колоїдних ПАР, незважаючи на малість їх розмірів, не можна розглядати як зародкову фазу. Як підкреслює А. І. Русанов, вони є навіть протилежністю зародкової фази. І дійсно, незважаючи на порівняно велику молекулярну розчинність колоїдних ПАР і високу кривизну поверхні міцел, останні не підпорядковуються закону Оствальда–Фройндліха і не "перекачуються" автоматично в більш великі частинки. Можна вважати це наслідком істотного зниження значення  $\sigma$  (див. рівняння 1.85). Отже, міцели колоїдних ПАР утворюють термодинамічно стійкий колоїдний розчин. Причому явищу міцелоутворення у водних розчинах колоїдних ПАР властиві самочинність і оборотність. Наприклад, міцели колоїдних ПАР самочинно виникають при досягненні ККМ, розпадаються при розбавленні міцелярного розчину до  $c_{\text{ПАР}} < \text{ККМ}$ , і знову утворюються при випаровуванні розчинника з розбавленого розчину.

ПАР з недостатньо довгим вуглеводневим радикалом не утворюють у водному розчині міцел, і тому до колоїдних ПАР не відносяться.

Як було сказано в розділі V.3.3, існує також ряд проміжних за своєю ліофільністю дисперсних систем. Здебільшого це оксиди та гідроксиди заліза, кремнію, алюмінію, титана, бентонітові глини тощо.

З іншого боку, гідратованість поверхні частинок навіть цілком гідрофобних золів (наприклад, гідрозолу срібла) може бути помітно поліпшена додаванням стабілізаторів, що адсорбуються на їх поверхні, головним чином ВМС. Такі "поверхнево-ліофілізовані" дисперсні системи можуть поводитися як цілком оборотні; якщо спочатку випарувати, а потім знову додати воду, вони самочинно диспергують. Це, однак, пов'язано з тим, що гідрофобна поверхня повністю "схована" від контакту з водою.

До ліофільних колоїдних систем умовно можна віднести критичні системи (див. розділ V.3.2).

Однак всі ці системи, що умовно можуть бути віднесеними до ліофільних, ми в цьому розділі не розглядаємо. Тут будуть розглянуті лише типові ліофільні системи: розчини колоїдних ПАР у воді і в неводних середовищах, а також родинні їм термодинамічно стійкі мікроемульсії та істинні розчини високомолекулярних сполук ("молекулярних колоїдів").

## **VIII.2. Розчини високомолекулярних сполук**

### ***VIII.2.1. Короткі відомості про високомолекулярні сполуки***

Величезний клас ВМС утворюють продукти полімеризації ("високополімери") або поліконденсації, як природного, так і синтетичного походження. Молекулярна маса при цьому може досягати декількох мільйонів вуглецевих одиниць; до ВМС відносять речовини з молекулярною масою не менше  $(10 - 15) \cdot 10^3$ . Протяжність таких велетенських молекул (макромолекул) на багато порядків перевищує їх поперечник. Наприклад, лінійні розміри молекули целюлози і каучуку досягають 0,4 – 0,8 мкм при поперечному розмірі  $\sim 7 \cdot 10^{-4}$  мкм. Характерною особливістю ВМС є їх полідисперсність, оскільки при синтезі звичайно отримують суміш макромолекул різних розмірів і різної маси. Тому звичайно вказують їх усереднені параметри.

Полімери містять *ланки*, що повторюються, і бувають *лінійними* (натуральний каучук), *розгалуженими* (крохмаль), з *просторовою структурою* (фенолформальдегідні смоли), *зшитими*, з сітчастою просторовою структурою (ебоніт).

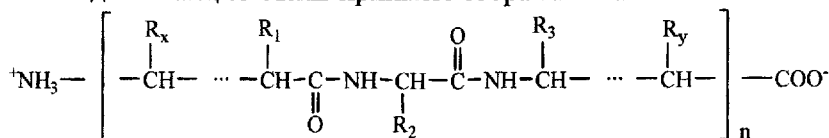
Найважливішою властивістю макромолекул є гнучкість їх ланцюгів. Як відомо, сусідні атоми вуглецю не можуть повертатися відносно один одного довільно. Але протягом десятків атомів у велетенському ланцюгу кут повороту може нагромаджуватися і рости. Частина ланцюга, в якій внаслідок сумарного обертання атомів здійснюється повний оборот ( $360^\circ$ ), називається *сегментом*. Найбільш гнучкі макромолекули у каучуку (сегмент складається з 15 – 20 ланок), а найбільш жорсткі – у целюлози (сегмент складається з декількох сотень мономерних ланок).

Фундаментальним для фізико-хімії ВМС є поняття *конформації*. Конформаціями називаються енергетично нерівноцінні форми макромолекул, які виникають при простому повороті ланок без розриву хімічних зв'язків і переходять одна в одну за рахунок вільного внутрішньомолекулярного обертання.

Природні полімери – білки (протеїни), нуклеїнові кислоти, полісахариди та подібні їм сполуки мають, як відомо, вирішальне значення для життя на Землі. Білки, як найважливіші біополімери, входять до складу шкіри, м'язів, сухожилів, нервів і крові, ферментів і гормонів. Вовна і шовк є нерозчинними білками волокнистої будови. Широко використовуються желатин (суміш білків, що видобувається з кісток тварин), казеїн (міститься в молоці), яєчний альбумін.

Білки синтезуються всередині живої клітини, в рибосомах. Навіть в самих простих організмах – бактеріях – синтезується біля трьох тисяч білків.

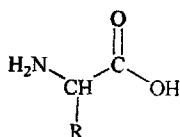
Білки є поліамідами. Основу їх будови складає так званий поліпептидний ланцюг (тому вони відносяться до поліпептидів). Поліпептидний ланцюг білків прийнято зображати таким чином:





де  $R_i$  – різні радикали.

У поліпептидному ланцюгу залишки амінокислот розташовані в різній послідовності, а пептидні зв'язки  $-\text{NH}-\text{CO}-$  виникають з аміно- і карбоксильних груп амінокислот після відщеплення води. З більше ніж п'ятисот амінокислот природного походження в синтезі практично всіх білків беруть участь тільки 20, всі вони відносяться до  $\alpha$ -амінокислот:



Серед цих амінокислот – гліцин ( $\text{R} = \text{H}$ ), аланін ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), валін ( $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), лізин ( $\text{R} = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ), лейцин ( $\text{R} = \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), серин ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$ ), глютамінова кислота ( $\text{R} = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) і інші. Послідовність розташування цих залишків у макромолекулі визначає *первинну структуру* білка.

Очевидно, що число різних варіантів первинної структури практично необмежене.

Пептидні групи  $-\text{NH}-$  і  $-\text{CO}-$  відіграють величезну роль у конформаціях білків: вони служать відповідно донорами і акцепторами водневих зв'язків. Ці водневі зв'язки зумовлюють своєрідне спіральне укладання молекули білка, яке створює так звану *вторинну структуру*. Розташування спіральної макромолекули білка у просторі визначає характер її *третинної структури*. Її порушення прийнято називати *денатурацією*.

З усіх природних ВМС лише білки і нуклеїнові кислоти (ДНК, РНК) мають спіральну конфігурацію.

### VIII.2.2. ВМС у розчинах

Багато ВМС розчинні в різних розчинниках. Розчинення проходить через стадію *набухання*, тобто збільшення об'єму і маси полімеру у часі при контакті з "хорошим" розчинником. Як відомо з курсу хімії ВМС, *набухання в "хороших" розчинниках може набутти необмеженого характеру*, внаслідок чого утворюється істинний (молекулярний) розчин ВМС.

Як показав В. О. Каргін, з точки зору термодинаміки макромо-

лекули повинні розглядатися як частинки твердої фази. Набухання і розчинення зумовлені збільшенням ентропії внаслідок зростання можливості утворення різних конформацій макромолекул. Тому і стабільність виникаючих колоїдних систем має ентропійну природу.

*Розчини ВМС в “хороших” розчинниках утворюються самочинно і є термодинамічно стійкими.*

Більш складний характер носить поведінка розчинів біополімерів. Так, наприклад, водним розчинам білків притаманне “старіння”, одним з проявів якого є поступове зниження  $\zeta$ -потенціалу у часі. Тому розчини біополімерів неможливо у повній мірі відносити до термодинамічно стійких систем.

В “поганих” розчинниках ВМС здатні утворювати ліофобні дисперсії. Такими є, наприклад, натуральний і синтетичний латекси.

Кажучи про ліофільність і ліофобність дисперсій у рідкому середовищі, завжди потрібно оговорювати, про який розчинник йде мова. Так, дисперсія каучуку у воді ліофобна, а в бензолі – ліофільна; ліофільний розчин білка у воді перетворюється в ліофобний золь при добавці етанолу.

Однак при розгляді даної теми мова буде йти лише про ліофільні системи, що утворюються самочинно. Вони термодинамічно стійкі і не потребують стабілізаторів.

Істотно, що ці розчини є істинними, тобто молекулярними. Однак внаслідок великого розміру макромолекул розчини ВМС за своєю малою дифузійною здатністю близькі до типових колоїдних систем. Для розчинів ВМС характерний малий осмотичний тиск: за колігативними властивостями вони нагадують ультрамікрогетерогенні дисперсні системи. Незважаючи на малий коефіцієнт дифузії, розчини ВМС мають, як правило, високу седиментаційну стійкість. Розчини ВМС здатні розсіювати світло, хоч і в меншій мірі, ніж типові колоїдні системи. Внаслідок цього такі істинні розчини відносять до колоїдних систем (“молекулярні колоїди”), незважаючи на їх гомогенність.

Згідно Каргіну, “відмінності у властивостях колоїдних розчинів і розчинів полімерів пов'язані передусім з асиметричною будовою і гнучкістю полімерних молекул; якщо внаслідок внутрішньомолекулярної взаємодії полімерні молекули згортаються у клубки, то ці відмінності зникають”. Можна навіть говорити про наявність в та-

ких системах поверхні поділу фаз.

Показано, що ліофільність розчинів ВМС пояснюється не стільки взаємодією з розчинником, скільки ентропійною складо-

вою, зумовленою численними конформаціями макромолекули, згорненої в клубок.

У “поганих” розчинниках макромолекула згорнена у компактну глобулу (рис. VIII.2а). Наприклад, за певних умов гідрофобні фрагменти, що є в макромолекулі ВМС, можуть внаслідок гідрофобної взаємодії збиратися разом, мінімізуючи поверхню, що контактує з водним оточенням.

В інших умовах може відбуватися оборотний перехід “статистичний клубок  $\rightleftharpoons$  глобула” (рис. VIII.2б).

Таким чином, макромолекули в залежності від характеру взаємодії з розчинником можуть існувати або у вигляді статистичних клубків, або як щільні глобули.

Нагрівання розчинів ВМС призводить до денатурації та переходу в нерозчинний стан; осаджуються білки також і електролітами (*висолювання*), етиловим спиртом, ацетоном.

Нарешті, навіть в “хороших” розчинниках макромолекули при високих концентраціях починають *асоціювати* між собою, що в результаті призводить до процесів *застигання*.

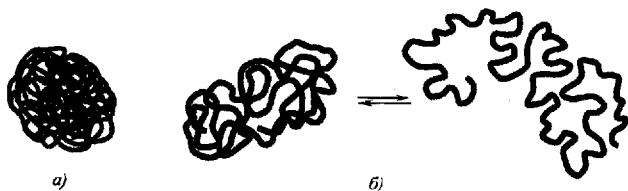


Рис. VIII.2. Стан макромолекули ВМС у розчині:  
а) глобула ВМС у “поганому” розчиннику; б) розгорнення статистичного клубка поліелектроліту при низькій концентрації підтримуючого електроліта

### VIII.2.3. Поліелектроліти і їх розчини

Специфічні особливості виявляють *поліелектроліти*. Поліелектролітами називають ВМС, макромолекули яких містять іоногенні групи, здатні в розчинах дисоціювати на іони. У залежності від природи іоногенних груп поліелектроліти можна поділити на три типи: *полікислоти* (що містять кислотну групу, наприклад,  $\text{COOH}$ ),

*поліоснови* (що містять основну групу, наприклад,  $\text{NH}_2$ ), і які містять одночасно і кислотну, і основну групи – *поліамфоліти*.

Внаслідок дисоціації виникають *полііони*, що містять, наприклад, групи  $\text{COO}^-$  (гуміарабік, альгінати, розчинний крохмаль), групи  $\text{OSO}_3^-$  (агар), групи  $\text{NH}_3^+$  (в природі не зустрічаються, але можуть бути синтезовані).

Поліамфоліти можуть містити одночасно, наприклад, групи  $\text{COO}^-$  і  $\text{NH}_3^+$ .

Із синтетичних поліелектролітів можна вказати поліакрилову, полістиролсульфонову кислоти і поліетиленімін.

За здатністю функціональних груп дисоціювати в розчині розрізняють також *сильні* і *слабкі* поліелектроліти.

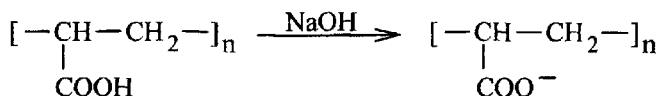
Не всі поліелектроліти розчинні; прикладом нерозчинних поліелектролітів є іонообмінні смоли.

Водні розчини поліелектролітів являють собою найважливіший окремий випадок істинних розчинів ВМС у воді. Типовими представниками поліамфолітів є білки; схематично фрагмент білкової молекули можна представити як:  $^+\text{H}_3\text{N}-\text{П}-\text{COO}^-$ , де П – поліпептидний ланцюг. До поліелектролітів відносяться також носії генетичної інформації – ДНК і РНК.

Звичайно у поліелектролітів висока щільність розташування іоногенних груп: по одній на ланку. Але у білків на 6 – 7 залишків амінокислот припадає лише одна група ( $\text{COO}^-$  або  $\text{NH}_3^+$ ). Як результат, на кожну тисячу одиниць молекулярної маси доводиться до 2 елементарних зарядів.

Наявність іоногенних груп, що повторюються вздовж довжини макромолекули, позначається на здатності до конформацій і на інших властивостях ВМС у розчинах. Електростатична взаємодія в полііоні веде до значної деформації гнучких ланцюгів. Завдяки відштовхуванню однойменно заряджених груп полііони займають набагато більший об'єм, ніж відповідні їм електронейтральні макромолекули, і ступінь асиметрії у них також набагато вищий (рис. VIII.2, б).

Наприклад, при дисоціації всіх карбоксильних груп поліакрилової кислоти в розведеному водному розчині полііон, що утворився, займає об'єм, що більше ніж у 100 разів перевершує об'єм, який займає статистичний клубок макромолекули недисоційованої поліакрилової кислоти:



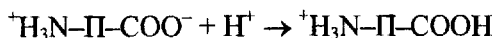
Велетенський полііон оточений величезною кількістю протиіонів (у випадку поліаніона це можуть бути іони  $\text{Na}^+$ ). Виникає своєрідний подвійний електричний шар.

При малих і середніх концентраціях електроліти екранують поверхневий заряд, перешкоджаючи розгорненню полііона. Оскільки у разі білків і нуклеїнових кислот це дозволяє запобігти порушенню спіралеподібних структур ВМС (денатурацію), такі електроліти називають підтримуючими. Великі ж концентрації електролітів можуть спричинити висолювання ВМС.

Деякі поліамфоліти можуть при пониженні або підвищенні значення рН середовища перейти в полікатіон або в поліаніон, відповідно.

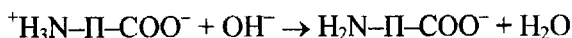
У водному розчині при певному значенні рН, що відповідає *ізоелектричній точці* поліамфоліту, наприклад, білка, число позитивних зарядів дорівнює числу негативних (*ізоелектричний стан*; див. розділ IV.2). Взаємодія різнойменно заряджених груп сприяє згортанню макромолекули.

У кислому середовищі, наприклад, у присутності  $\text{HCl}$ , внаслідок надлишку водневих іонів іонізація карбоксильних груп пригнічується:



Молекула білка, що поводить себе в цьому випадку як основа, набуває позитивного заряду. Внаслідок взаємодії однойменно заряджених груп, розташованих по всій довжині молекули, згорнена до цього в щільний клубок ланцюгова молекула білка в кислому середовищі буде прагнути розпрямитися.

При рН вищих за  $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ , наприклад, у лужному середовищі, іонізація основної групи білкової молекули через надлишок іонів  $\text{OH}^-$  подавляється, і в розчині перебігає реакція:



Молекула білка поводить себе як кислота, набуває негативного заряду, і внаслідок відштовхування однойменно заряджених груп прагне розпрямитися.

Оскільки білки звичайно є більш сильними кислотами, ніж основами, то для більшості білків  $pH_{\text{ІЕТ}} < 7$ .

Мінеральні кислоти і луги у великих концентраціях можуть не тільки забезпечувати повне зміщення кислотно-основної рівноваги, але й екранувати поверхневий заряд. Це можна спрощено уявити собі таким чином. При великому надлишку  $HCl$  через надлишок іонів  $Cl^-$  ступінь дисоціації сильного поліелектроліту  $HOOC-П-NH_3^+Cl^-$  дещо знизиться, і молекули знов почнуть згортатися в клубок. Те ж відбувається з поліелектролітом  $H_2N-П-COO^-$  у сильно лужному середовищі при надлишку іонів  $Na^+$ .

Оскільки в концентрованих сольових розчинах можлива нейтралізація зарядів поліамфоліту не тільки іонами водню і гідроксиду, але і за рахунок асоціації з іншими катіонами й аніонами, вводиться поняття *ізоіонної точки* (див. розд. IV.2). Ізоіонна точка відповідає такому значенню  $pH$ , коли кількість поглинених з розчину іонів  $H^+$  і  $OH^-$  однакова. У безсольових розчинах ізоіонна і ізоелектрична точки співпадають.

В останні роки інтенсивно досліджується ще один клас сполук, які викликають інтерес як поліелектроліти – *дендримери* або *арбори*. Дендримери (від грецького “дендрос” або латини “арбор” – дерево) являють собою каскадні полімерні молекули з тривимірним остовом, що регулярно розгалужується, і термінальними (кінцевими) функціональними групами (рис. VIII.3). Молекули дендримерів мають розміри і молярні маси проміжні між звичайними органічними молекулами і класичними ВМС.

Синтезована велика кількість різноманітних дендримерів, які відрізняються як за кількістю ланок в остові, так і за характером функціональних груп. Інтерес до розчинних дендримерів зумовлений перш за все їх унікальними можливостями до взаємодії по типу “хазяїн – гість”. Завдяки особливостям структури дендримери можуть поєднувати широкий ряд здатностей: до комплексоутворення за електростатичним або хелатним типом, до утворення водневого зв'язку, до гідрофобних взаємодій, до взаємодії за клатратним типом або інкапсуляції. Модифікацією структури дендримера (“хазяїна”). можна досягти високої ефективності і селективності зв'язування з молекулами речовини-“гостя”, що відкриває широкі перспективи для практичного використання цих сполук.

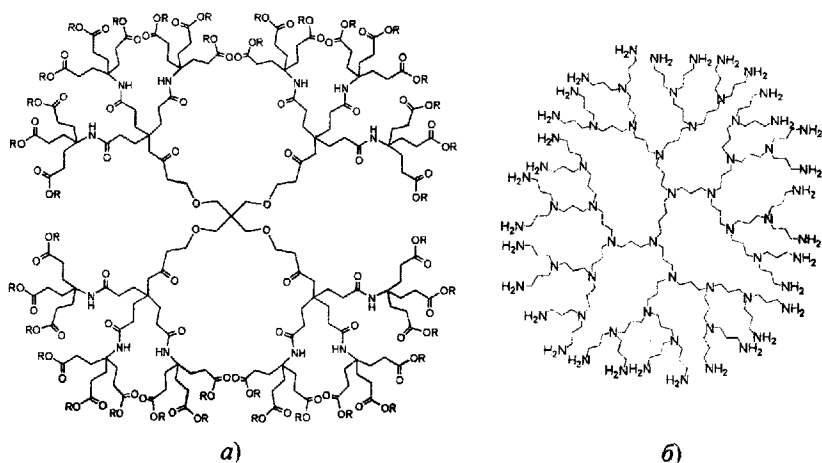


Рис. VIII.3. Приклади структури деяких дендримерів:

а) арборол Ньюкома; б) полі(пропіленімін) дендример

При розчиненні дендримери утворюють істинні розчини, але завдяки своїм великим розмірам молекули дендримерів за багатьма властивостями подібні міцелам, що дає підстави розглядати розчини дендримерів як ліофільні дисперсії. При додержанні певних умов можна синтезувати дендримери з абсолютно однорідною структурою і при розчиненні отримати таким чином монодисперсну систему.

Термінальні функціональні групи (а іноді і фрагменти остову), як правило, здатні до дисоціації, тому дендримери у розчинах є поліелектролітами. Наведені раніше особливості властивостей розчинів поліелектролітів характерні також для розчинів дендримерів. Поблизу поверхні молекул формується подвійний електричний шар, а конформація молекул дендримера у розчині суттєво залежить від розчинника та від рН або іонної сили розчину. На рис. VIII.4 наведені конформації дендримеру за сукупними даними молекулярно-динамічного моделювання та розсіювання нейтронів (I. Lee, B. Athey, A. Wetzel, W. Meixner and J.R. Baker. *Macromolecules* 2002, Vol. 35, P. 4510-4520).

Але треба зауважити, що нагадуючи міцели іонних ПАР, іонні дендримери та їх агрегати у водних розчинах досить легко висюлюються, що загалом не є характерним для ліофільних дисперсій.

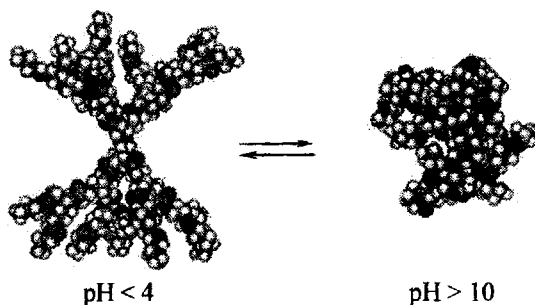


Рис. VIII.4. Конформація поліамідоамін-дendrimerа при різних рН (з дозволу American Chemical Society)

нин деяких дендримерів є моделлю центрів активності ензимів.

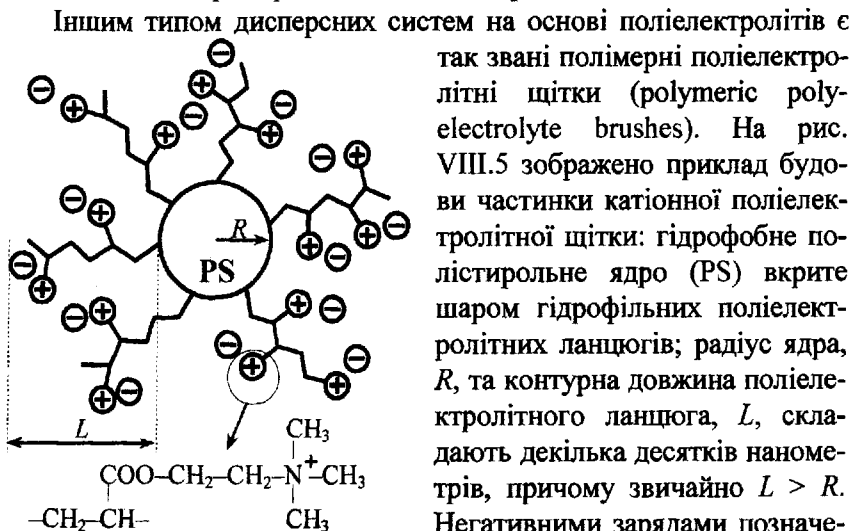


Рис. VIII.5. Схематичне зображення катіонної поліелектролітної щітки

групами поліелектроліту можуть бути  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}^-)-$  або  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-)-$ , а протионами  $-\text{Na}^+$ .

Ці щітки розчинні у воді і фактично є новим типом функціональних матеріалів, які використовуються в каталізі, як нанореактори у синтезі наночастинок металів. Вони здатні своєю гідрофільною частиною зв'язувати молекули білків, комплексні іони тощо.

Дендримери можуть бути і неіонними, розчинними в органічних розчинниках.

Поведінка різних ділянок дендримерних молекул може моделювати властивості деяких природних сполук. Наприклад, мікрооточення внутрішніх порож-

ним типом дисперсних систем на основі поліелектролітів є так звані полімерні поліелектролітні щітки (polymeric polyelectrolyte brushes). На рис. VIII.5 зображено приклад будови частинки катіонної поліелектролітної щітки: гідрофобне полістирольне ядро (PS) вкрите шаром гідрофільних поліелектролітних ланцюгів; радіус ядра,  $R$ , та контурна довжина поліелектролітного ланцюга,  $L$ , складають декілька десятків нанометрів, причому звичайно  $L > R$ . Негативними зарядами позначені протиіони, наприклад,  $\text{Cl}^-$ . Аналогічним чином побудовані аніонні щітки, в яких іонними



### VIII.3. Міцелоутворення колоїдних ПАР у воді

Доказом утворення міцел ПАР є вигин або злам на залежностях “властивість – концентрація”. Як такі властивості розчину можуть бути використані питома і молярна електричні провідності, поверхневий натяг, мутність, показник заломлення й інші (рис. VIII.6). Наявність вигину чи зламу можна пояснити таким чином. При досягненні ККМ введення нових порцій ПАР лише збільшує кількість міцел, концентрація ж мономера залишається незмінною. Тому, наприклад, внесок нових порцій іоногенної ПАР в електричну провідність стає іншим, ніж до ККМ, поверхневий натяг не змінюється (моношар на межі поділу вода – повітря вже заповнений), каламутність же, незначна до досягнення ККМ, починає, навпаки, різко зростати.

Можна вважати, що ККМ – це мінімальна концентрація розчиненої поверхнево-активної речовини, при якій можна експериментально виявити колоїднодисперсну фазу. Згідно з визначенням, прийнятим IUPAC, ККМ – це порівняно вузький інтервал концентрацій, який вказує межу, нижче за яку міцели практично не виявляються, а вище за яку практично вся ПАР, що додається, утворює міцели. Можна також визначити ККМ як вузький діапазон, в якому залежність багатьох властивостей розчинів ПАР від концентрації зазнає істотних змін. Треба, однак, мати на увазі, що вигин чи злам не завжди відповідають ККМ і не обов’язково говорять про міцелоутворення.

Відомі десятки методів визначення ККМ, і для даної ПАР різні методи при вмілому

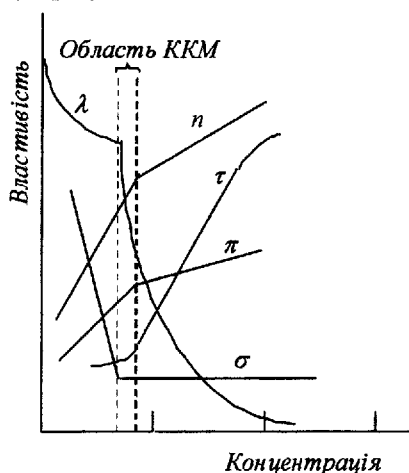


Рис. VIII.6. Залежність властивостей розчинів ПАР від концентрації:

$\lambda$  – молярна електрична провідність;

$n$  – показник заломлення світла;

$\tau$  – мутність;  $\pi$  – осмотичний тиск;

$\sigma$  – поверхневий натяг

їх застосуванні дають порівняно близькі значення ККМ. Найбільш поширені методи визначення ККМ, засновані на вимірюванні поверхневого натягу, електричної провідності, густини, показника заломлення, швидкості звуку, осмотичного тиску, пониження температури замерзання води, тиску пари розчинника, мутності, в'язкості, розчинності ПАР, а також на визначенні парціальних мольних об'ємів.

Багато водорозчинних барвників при появі в розчині міцел можуть зв'язуватися ними (зокрема, адсорбуватися на їх поверхні). При цьому, внаслідок зміни ближнього оточення хромофорної системи, може змінитися спектр поглинання або/і флуоресценції. Зміни забарвлення можна фіксувати навіть візуально, що інколи використовується для визначення ККМ.

У свою чергу, нерозчинні у воді барвники можуть "колоїдно розчинятися" лише в присутності міцел; водний розчин ПАР, що знаходиться в контакт з твердою фазою барвника, забарвлюється лише при досягненні ККМ.

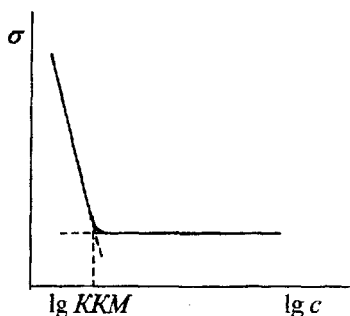


Рис. VIII.7. Залежність поверхневого натягу розчину від логарифма концентрації ПАР

Особливо поширене для визначення ККМ використання вимірювань поверхневого натягу (рис. VIII.7).

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

Кількість мономерів ПАР, зв'язаних в асоціат, називається числом агрегації ( $N_{agr}$ ). Існує ряд методів експериментальної оцінки значень  $N_{agr}$ . Поширене використання розсіяння світла (див. гл. VII): визначення мутності  $\tau$  при масових ( $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ ) концентраціях  $c > \text{ККМ}$  дозволяє оцінити міцелярну масу  $M_{миц}$  за рівнянням Дебая (VII.29), яке у цьому випадку набуває виду:

$$\frac{H(c - KKM)}{\tau - \tau_{KKM}} = \frac{1}{M_{міц}} + 2A_2(c - KKM), \quad (\text{VIII.3})$$

де  $H$  – константа,  $A_2$  – другий віріальний коефіцієнт, що характеризує силу взаємодії міцел з розчинником,  $\tau_{KKM}$  – мутність розчину до ККМ (див. також рис. VIII.6).

Оскільки міцелярна маса є сумою молярної маси всіх складових міцели, то знаючи  $M_{міц}$ , неважко оцінити значення  $N_{агр}$ . Для міцел, що утворюються поблизу ККМ,  $N_{агр}$  звичайно складає від 20 – 30 до 100 – 200, але іноді досягає декількох тисяч.

Для з'ясування причин міцелоутворення розглянемо стан мономерної молекули або іона колоїдної ПАР. Наприклад, для іона  $n$ -додецилтриметиламонію довжина вуглеводневого радикала складає 1,7 нм, а об'єм 0,35 нм<sup>3</sup>. При концентрації нижчій за ККМ бромід додецилтриметиламонію існує у вигляді іонів, оскільки ця іоногенна ПАР, яка є “колоїдним електролітом”, повністю дисоціює. Як уже було сказано в розділі I, навколо довгого вуглеводневого радикала відбувається ущільнення ажурної структури води і створюється “льодоподібна” область (рис. VIII.8).

Дослідження об'ємних властивостей розбавлених розчинів ПАР загалом підтверджують, що гідратація мономерів носить у значній мірі гідрофобний характер, хоча

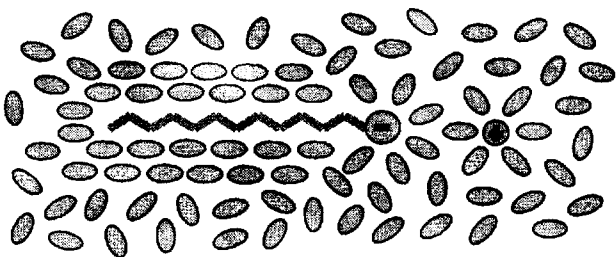


Рис. VIII.8. Мономер іонної ПАР ( $n$ -додецилсульфат натрію) у воді: “льодоподібна” область води навколо вуглеводневого радикала

гідратація гідрофільної частини, особливо у разі іонних ПАР, дає свій внесок. Якщо вуглеводневий радикал досить довгий, то стає можливою асоціація мономерів ПАР у міцели, в яких вуглеводневі радикали “сховані” від води і сольватують один одного. Порції ПАР, що додаються, йдуть на утворення нових міцел, а в ряді випадків і на укрупнення вже існуючих.

Отже, рушійною силою утворення надмолекулярних структур (асоціатів ПАР) є прагнення води “позбутися чужорідних тіл”, тобто гідрофобні взаємодії. Виникаюча при цьому міцела являє собою “краплю масла” (вуглеводневі радикали), оточену гідратованою оболонкою з гідрофільних груп. У дисперсійному середовищі концентрація молекулярно розчинених мономерів залишається незмінною; тому значення ККМ може розглядатися як мономерна розчинність.

У разі ПАР, які до асоціації існують у розчині у вигляді окремих іонів, електростатичне відштовхування однойменно заряджених груп унеможливило б існування асоціатів. Однак включення до складу гідрофільної оболонки певної кількості протиіонів (наприклад, іонів  $\text{Br}^-$  у випадку додецилтриметиламонію, іонів  $\text{Na}^+$  у разі *n*-додецилсульфату тощо) усуває цю перешкоду. Кількість міцно зв'язаних протиіонів складає від 50 до 90% від кількості іонів ПАР в асоціаті. Таким чином, на поверхні частинок дисперсної фази виникає подвійний електричний шар (див. гл. IV). Іонні частини ПАР в асоціаті утворюють шар потенціалвизначаючих іонів, міцно пов'язані протиіони – адсорбційний шар, або шар Штерна, а інші протиіони розподілені в дифузійній частині гідросфери (див. розд. VIII.6). Отже, при міцелоутворенні “колоїдних електролітів” відіграють роль і електростатичні взаємодії.

Таким чином, є певна схожість такої структури з ліофобною міцелою (роль агрегату у разі міцел ПАР грає сукупність вуглеводневих “хвостів”). Проте, якщо у разі ліофобних золів міцелою прийнято називати колоїдну частинку (гранулу) разом з її навколишньою дифузною частиною ПЕШ, тобто загалом електрично нейтральне утворення, то в фізико-хімії колоїдних ПАР словом “міцела” частіше означають тільки частинку дисперсної фази – асоціат з іонів ПАР і міцно пов'язаних з ними протиіонів, тобто частинку заряджену. Є дані про значення електрокінетичного потенціалу для міцел іонних ПАР. Звичайно ця величина становить кілька десятків мілівольт.

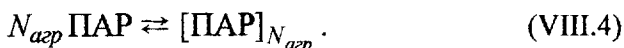
Істотно, що початок міцелоутворення носить стрибкоподібний характер – до критичної концентрації міцели в розчині не виявляються, а після неї вся ПАР, що додається, йде на утворення міцел. Причина полягає в кооперативному, колективному характері міце-

лоутворення. Як уже відмічалось, числа агрегації досить великі. Так, для сферичних міцел *n*-додецилсульфату натрію  $N_{agr} = 62$  (середнє значення, за даними різних авторів), а для сферичних міцел лаурату, міристату і пальмітату натрію (*n*-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>COONa, *n*-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>COONa, *n*-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COONa) значення  $N_{agr}$  дорівнюють 50, 95 і 170, відповідно. Системи поблизу ККМ практично монодисперсні, це означає, що при міцелоутворенні відразу ж виникають саме великі асоціати.

Це пояснюється тим, що для оптимального “екранування” довгих вуглеводневих радикалів від води необхідні цілком певні значення  $N_{agr}$ . Доведено, що у деяких випадках утворюються малі передміцелярні асоціати (звичайно димери). Можливість утворення останніх треба враховувати при експериментальному визначенні ККМ, наприклад, методом електричної провідності. Загалом же для подальшого викладу можливо припустити, що до ККМ міцели відсутні зовсім.

З іншого боку, молекули або іони ПАР, що складають міцели, знаходяться в стані динамічної (рухливої) рівноваги з мономерами ПАР у водній фазі. Швидкість обміну іонами між міцелою і водною фазою складає від  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  с.

Для опису міцелоутворення запропоновано дві приблизно рівноцінні моделі. Перша заснована на уявленні про міцели як про “псевдофазу”, друга, “квазіхімічна”, трактує міцелоутворення як виникнення великої комплексної частинки:



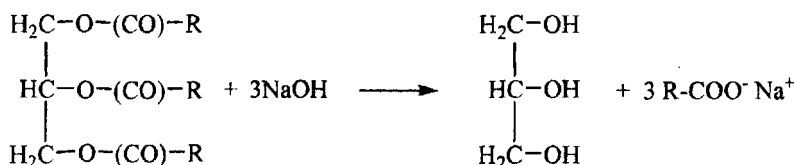
Застосування закону дії мас дозволяє зв'язати число міцел в одиниці об'єму  $N$ , з константою рівноваги міцелоутворення  $K_{миц}$  і рівноважною концентрацією мономерів ПАР в розчині  $x_{ПАР}$ :

$$\frac{N}{N_A} = K_{миц} \cdot (x_{ПАР})^{N_{agr}}. \quad (\text{VIII.5})$$

( $N_A$  – число Авогадро). Оскільки значення  $N_{agr}$  велике, то в ході міцелоутворення невелике збільшення  $x_{ПАР}$  призводить до різкого збільшення  $N$ , що якісно пояснює вузькість інтервалу концентрацій.

#### VIII.4. Різновиди колоїдних ПАР і значення їх ККМ

Існує цілий ряд поверхнево-активних речовин природного походження, з яких передусім потрібно відмітити "мила", тобто солі (звичайно натрієві або калієві) жирних кислот, наприклад, олеат натрію  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^- \text{Na}^+$ . Мила здавна виробляли з природних жирів або масел шляхом їх лужного варива, наприклад:



Парафінові або олефінові залишки R містять звичайно від 10 до 20 вуглецевих атомів. Для одержання мила можна використати також технічний стеарин – суміш пальмітинової  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  і стеаринової  $n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  кислот, які отримують з кокосових горіхів і пальмових зерен. Поверхнево-активні властивості мають також солі нафтових кислот, що здобувають з нафти. Подібними прийомами була одержана безліч аніонних ПАР, однак, у зв'язку з малою розчинністю кальцієвих і магнієвих солей вищих кислот, застосовність таких ПАР обмежена. Тому більше поширення отримали продукти сульфування вуглеводнів, передусім алкілсульфонати, алкіларилсульфонати та алкілсульфати.

Нарівні з найменуваннями за Женевською номенклатурою прийняті також тривіальні назви ПАР. Так, дуже поширений у наукових дослідженнях і для прикладних цілей  $n$ -додецилсульфат натрію  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$  часто називають лаурилсульфатом натрію. Спеціальні назви особливо характерні для вищих карбонових кислот з парним числом атомів вуглецю (або з непарним числом, якщо не враховувати групи  $\text{COOH}$ ). Це пов'язано з їх поширеністю в жирах і маслах тваринного та рослинного походження.

З аніонних ПАР відомі також тіосульфати, фосфати, солі жовчних кислот (наприклад, холат натрію) й інші сполуки.

У наш час синтезована величезна кількість катіонних ПАР, головним чином четвертинних амонієвих солей, таких, як згадуваний  $n$ -додецилтриметиламоній бромід, або, наприклад, цетилтриметиламоній бромід  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$ , а також ПАР на основі при-

динієвих солей і четвертинних фосфонієвих солей.

Крім цих двох класів ПАР (аніонних і катіонних) відомий найбільш величезний клас неіонних, або неіоногенних ПАР. Їх гідрофільними частинами є не компактні іонні угруповання, а електро-нейтральні оксиетиленові ланцюжки:



У розчині ці ланцюжки утворюють клубки, зв'язуючи молекули води. Гідратація здійснюється за рахунок водневих зв'язків (неподілені електронні пари атомів кисню); можливість конформацій оксиетиленового олігомера зумовлює також і ентропійний чинник гідрофільності ланцюжка.

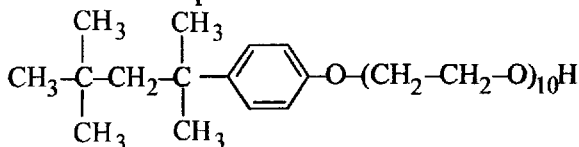
Неіонні ПАР є звичайно поліоксиетиленовими похідними сполук з довгими вуглеводневими радикалами, наприклад,

кислот  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CO})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ,

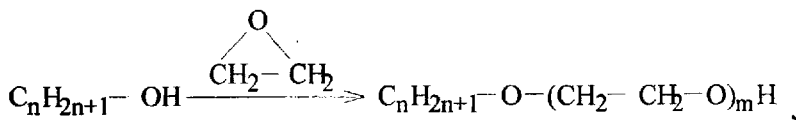
спиртів  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ,

метиліві ефіри оксиетильованих кислот або спиртів  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CO})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_3$ ,

оксиетильовані алкілфеноли



Синтез неіонних ПАР здійснюється шляхом оксиетилювання:



тому їх іноді називають “адуктами” оксиду етилену. Такі препарати, як правило, є сумішшю гомологів з різним значенням  $m$ . Тому ступінь наближеності кожного з препаратів до індивідуальної речовини залежить від способу очищення.

Значення ККМ є найважливішою характеристикою ПАР. Цей параметр залежить від природи полярної групи і від будови, перелусім від довжини вуглеводневого радикала. У довідковій літературі наводиться декілька тисяч значень ККМ.

Таблиця VIII.1

## Значення ККМ деяких ПАР у воді

ПАР	Формула	ККМ, моль·дм <sup>-3</sup>	t, °C
<i>n</i> -Тридеканоат калію	$C_{12}H_{25}COO^-K^+$	0,0125	25
<i>n</i> -Тридеканоат натрію	$C_{12}H_{25}COO^-Na^+$	0,0117	40
<i>n</i> -Додецилсульфат натрію	$C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$	0,0083	25
<i>n</i> -Додецилсульфат калію	$C_{12}H_{25}OSO_3^-K^+$	0,008	50
<i>n</i> -Додецилсульфат літію	$C_{12}H_{25}OSO_3^-Li^+$	0,009	25
<i>n</i> -Додецилсульфат магнію	$(C_{12}H_{25}OSO_3^-)_2Mg^{2+}$	0,00125	30
<i>n</i> -Додецилсульфонат натрію	$C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$	0,009	20
<i>n</i> -Додецилбензол- сульфонат натрію	$C_{12}H_{25}-(C_6H_4)-SO_3^-Na^+$	0,0012	60
<i>n</i> -Додециламоній хлорид	$C_{12}H_{25}NH_3^+Cl^-$	0,014	30
<i>n</i> -Додецилтриметиламоній хлорид	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+Cl^-$	0,016	30
<i>n</i> -Додецилтриметиламоній бромід	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+Br^-$	0,0144	25
<i>n</i> -Додецилтрибутиламоній бромід	$C_{12}H_{25}N(C_4H_9)_3^+Br^-$	0,0048	25
<i>n</i> -Додецилтриметиламоній додецил-сульфат	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+$ $C_{12}H_{25}OSO_3^-$	0,00003	25
<i>n</i> -Додецилпіридиній хлорид	$C_{12}H_{25}-N^+(C_5H_4)-Cl^-$	0,016	25
<i>n</i> -Додецилпіридиній бромід	$C_{12}H_{25}NC_5H_5^+Br^-$	0,014	25
<i>n</i> -Додецилпіридиній йодид	$C_{12}H_{25}NC_5H_5^+I^-$	0,0045	30
<i>n</i> -Додецил-β-аланат калію	$C_{12}H_{25}-NH-C_2H_4-COO^-K^+$	0,0026	35
«Бридж 35»	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{23}H$	0,000062	25
<i>n</i> -Додецилфосфат натрію	$C_{12}H_{25}OPO_3^{2-}(Na^+)_2$	0,057	25
Ди- <i>n</i> -додецилдиметиламоній хлорид	$(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2^+Cl^-$	0,00018	25



Таблиця VIII.1 показує вплив будови на значення ККМ на прикладі ПАР з вуглеводневими радикалами  $C_{12}$ . Значення ККМ катіонної ПАР при фіксованому катіоні дещо знижуються в послідовності  $Cl^- > Br^- > I^-$ , що узгоджується із звичайним “ліотропним рядом” (див. розділ IV.5.3) і відображає ослаблення гідратованості аніона від хлориду до йодиду.

Варіювання катіона лужного металу не спричиняє за собою особливо істотних змін у значеннях ККМ аніонних ПАР  $RCOO^- M^+$ ,  $RSO_3^- M^+$ ,  $ROSO_3^- M^+$  ( $Li^+ \geq Na^+ \geq K^+ > Cs^+$ ). Сильніше змінюються значення ККМ при переході до двозарядних катіонів металів  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  (тут значення ККМ для порівняння з ККМ солей одновалентних металів треба помножити на 0,5), а також до органічних катіонів. Так, для солей *n*-додецилсульфату,  $C_{12}H_{25}OSO_3^- NR_4^+$ , від амонієвої до тетрабутиламонієвої, ККМ змінюється від 0,0062 до 0,0012 моль·дм<sup>-3</sup>.

Природа гідрофільної частини ПАР також істотна для формування значення ККМ. Значення ККМ неіонних ПАР, як видно з таблиці VIII.1, навіть при  $m = 23$  на 2 порядки менші, ніж для відповідних іонних ПАР з тим же значенням  $n$ . Навпаки, для *n*-додецилфосфату натрію значення ККМ на порядок вище, ніж у *n*-додецилсульфату натрію, що абсолютно очевидно пов'язано з більшою гідрофільністю двозарядного аніона  $R-O-PO_3^{2-}$ , ніж однозарядного алкілсульфату. Подвоєння ж гідрофобної частини може призвести до зниження ККМ іонного ПАР на 2 порядки, що видно при порівнянні даних для хлоридів *n*-додецилтриметиламонію і ди-*n*-додецилдиметиламонію (табл. VIII.1).

Для *n*-додецилбензолсульфонату натрію гідрофобна частина представлена вже не тільки вуглеводневим радикалом  $C_{12}$ , але включає в себе і арильну групу *n*-( $C_{12}H_{25}-C_6H_4-$ ). Як результат, ККМ вже в 7,5 разів нижча, ніж у *n*-додецилсульфонату натрію. Найбільш чітко вплив розмірів гідрофобної частини ПАР на значення ККМ можна простежити, розглядаючи гомологічні ряди. Наприклад, для сполук *n*- $C_8H_{17}N(CH_3)_3^+ Br^-$  і *n*- $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ Br^-$  значення ККМ при 25 °С дорівнюють 0,34 і 0,0009 моль·дм<sup>-3</sup>, відповідно. Встановлено, що існує лінійна залежність між довжиною вуглеводневого радикала і значенням ККМ:

$$\lg (\text{KKM}) = A - Bn. \quad (\text{VIII.6})$$

Для більшості іонних ПАР, як катіонних, так і аніонних,  $A$  звичайно становить 1,5 – 1,9,  $B \approx 0,3$ . Тут напрашується аналогія з правилом Дюкло–Траубе (розділ III.2), що цілком природно, оскільки величину КKM можна трактувати як молекулярну розчинність ПАР. Мова йде про роботу розсування диполів води, що витрачається на проникнення додаткової групи  $-\text{CH}_2-$  у водну фазу. Однак, в той час як поверхнева активність при подовженні вуглеводневого радикала ПАР на одну метиленову групу збільшується в середньому в 3,2 рази (що відповідало б значенню  $B = 0,50$ ), значення КKM іонних ПАР звичайно меншають усього у 2 рази ( $B = 0,3$ ). Це пов'язано з електростатичними взаємодіями, що мають місце при міцелуутворенні.

Електростатичні взаємодії відсутні у разі неіонних ПАР, і тут значення  $B$  вже приблизно дорівнює  $\lg 3$ , але лінійність залежності (VIII.6) зберігається на більш вузькому інтервалі  $n$ , ніж для іонних ПАР (звичайно лише до  $n = 12$ ).

Подовження оксиетиленового ланцюжка при інших рівних умовах веде, навпаки, до зростання значення КKM. Наприклад, для ПАР типу  $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$  значення КKM (в моль·дм<sup>-3</sup>) становлять:

$m$	9,5	10,5	15	20	30	100
КKM	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,001

Якщо при великій довжині оксиетиленового ланцюжка вуглеводневий радикал короткий, то міцелуутворення може і не відбуватися, і ПАР в розчині набуває властивостей поліетиленгліколю.

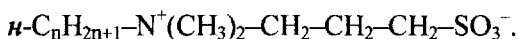
Взагалі, співвідношення гідрофільної і гідрофобної частин повинні визначати поведінку ПАР в розчинах. Наприклад, для серії неіонних ПАР можна простежити вплив відношення числа оксиетиленових ланок і числа вуглецевих атомів в гідрофобній частині,  $m/n$ , на цілий ряд властивостей: розчинність у воді і в органічних розчинниках, константа розподілу між водою і розчинниками, що практично не змішуються з водою, міжфазний натяг, теплота адсорбції, КKM і інші.

Однак найбільш поширеною характеристикою *гідрофільно-гідрофобного* (інакше *гідрофільно-олеофільного*, або *гідрофільно-*

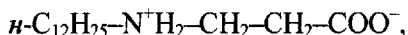
ліпофільного) балансу є числа ГЛБ, що відображають здатність даної ПАР до емульгування прямих і зворотних емульсій (див. розд. X.3).

Ця шкала була запропонована півстоліттям назад У. Гріффіном, який обчислював значення ГЛБ як частку від загальної молекулярної маси, що припадає на гідрофільну частину молекули ПАР, виражену у відсотках і поділену на 5.

Крім розглянутих вище ПАР, досить поширені фторвмісні сполуки (фторування вуглеводневого радикала підвищує гідрофобність і знижує значення ККМ). Відомі іонні ПАР, що містять розгалужений радикал, а також що розрізняються положенням гідрофільної групи. У наш час все частіше застосовуються і цвєтеріонні ПАР типу:



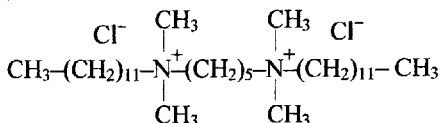
Значення ККМ такої ПАР для  $n = 12$  наведені в таблиці VIII.1. Типовою амфолітною ПАР є додецил- $\beta$ -аланін, молекули якого електронейтральні в ізоелектричному стані:



а в досить кислому і лужному середовищах перетворюється в катіон і аніон, відповідно. У разі ПАР-амфолітів і ПАР-кислот (карбонові кислоти і алкілфосфорні кислоти з довгим радикалом  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-}$ , хольова кислота) і їх солей на процес міцелоутворення впливає істотним чином значення рН розчину.

Взагалі, відомі десятки різних типів ПАР. Існують ПАР, молекули яких містять дві гідрофільні групи і два гідрофобних радикали. Синтезовані також іонні ПАР, молекули яких містять, крім іоногенної частини та вуглеводневого радикала, ще і оксиетиленовий ланцюжок  $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-}$ .

В останній час все більшого застосування набувають колоїдні ПАР нового типу, так звані "геміні-ПАР". Вони являють собою дві однакові або різні молекули традиційних ПАР, сполучені "спейсером", наприклад:



Для водних розчинів таких ПАР звичайно характерні дуже низькі значення ККМ і висока солубілізуюча здатність міцел.

Модифікація хімічної будови синтетичних ПАР викликана прагненням отримати нові ПАР, які б за тими або іншими властивостями перевершували раніше відомі.

### VIII.5. Термодинаміка міцелоутворення колоїдних ПАР

Зміна енергії Гіббса при міцелоутворенні визначається як

$$\Delta G_{міц} = \Delta H_{міц} - T\Delta S_{міц} \quad (VIII.7)$$

Якщо на порівняно вузькому інтервалі температур вважати значення  $\Delta H$  і  $\Delta S$  постійними, то їх можна оцінити як параметри температурної залежності логарифма ККМ. Дійсно, якщо для міцелоутворення прийняти псевдофазну модель і використати замість активності концентрації, то:

$$\Delta G_{міц} = RT \ln(KKM) \quad (VIII.8)$$

Середню оцінку теплового ефекту міцелоутворення на даному інтервалі температур при постійному тиску можна отримати за допомогою виразу, що впливає з рівняння Вант-Гоффа:

$$\Delta H_{міц} = -2,303RT_{міц}^2 \frac{d(\lg KKM)}{dT} \quad (VIII.9)$$

У міцелоутворенні важливу роль відіграють електростатичні та гідрофобні взаємодії, когезія вуглеводневих радикалів і їх конформації, а також гідратація гідрофільних частин (у разі неіонних ПАР конформація оксиетиленових ланцюжків). У разі іонних ПАР виникає подвійний електричний шар. Перераховані ефекти в результаті компенсують надлишкову вільну енергію знову виникаючої поверхні, в тому числі і шляхом зниження міжфазного натягу  $\sigma$ . Спрощено можна вважати, що значення ентальпії характеризує хімічну взаємодію ПАР з розчинником, а значення ентропії – структурні чинники, в тому числі гідрофобні взаємодії. Так, для розглянутих вище неіонних ПАР  $\Delta H_{міц} > 0$ , але значення  $T\Delta S_{міц}$  великі, що і зумовлює досить низькі значення ККМ. Для іонних ПАР зви-

чайно  $\Delta H_{\text{міц}} < 0$ , а значення  $T\Delta S_{\text{міц}}$  трохи нижчі. Таку відмінність треба вважати виявом електростатичних взаємодій.

У той час як у міцелах іонних ПАР відштовхування гідрофільних частин мономерів викликано електростатичними силами, у разі міцел неіонних ПАР воно забезпечується осмотичним ефектом (підвищення концентрації у периферійній частині міцел).

Всередині міцел конформаційна ентропія вуглеводневих ланцюжків підвищується в порівнянні з їх станом у воді. Однак виникнення дуже великих міцел призвело б до дуже великого зменшення ентропії, що не компенсується вказаними конформаціями і "вивільненням" води в об'ємній фазі. Тому у результаті утворюються дрібні міцели.

Подовження вуглеводневих радикалів іонних ПАР призводить до зростання значень  $N_{\text{агр}}$ , оскільки таким шляхом досягається екранування гідрофобної частини від води. Так, для  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$   $N_{\text{агр}}$  становить 36, а для  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$  – 169. Подовження ж оксиетиленового ланцюжка іонних ПАР (при незмінній довжині вуглеводневого радикала) дозволяє забезпечити екранування гідрофобної частини при менших значеннях  $N_{\text{агр}}$ . Так, значення  $N_{\text{агр}}$  становить 373 для  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{--C}_6\text{H}_4\text{--O--}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$  і 35 для  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{--C}_6\text{H}_4\text{--O--}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ .

При великих числах агрегації мова йде звичайно лише про середні значення  $N_{\text{агр}}$ , і полідисперсність колоїдної системи стає явно вираженою.

При розгляді таблиці VIII.1 виникає питання: чому значення ККМ деяких ПАР наведені не при 25 °C або при кімнатній (18 – 20 °C) температурі, а при більш високій? Виявляється, міцелоутворення стає можливим лише вище деякої критичної, порогової температури. Різке підвищення розчинності іонної ПАР у воді по досягненні цієї температури уперше виявив Ф. Крафт (1895 р.). Ця температура називається *точкою Крафта* ( $T_{\text{кр}}$ ), але фактично це не точка, а вузька область температур.

Практично це означає, що при температурах, які перевищують  $T_{\text{кр}}$  навіть на декілька градусів, майже будь-яка кількість іонної ПАР переходить у розчин (рис. VIII.9). Різке підвищення розчинності при  $T > T_{\text{кр}}$  пов'язане з тим, що в цих умовах вже починається міцелоутворення.

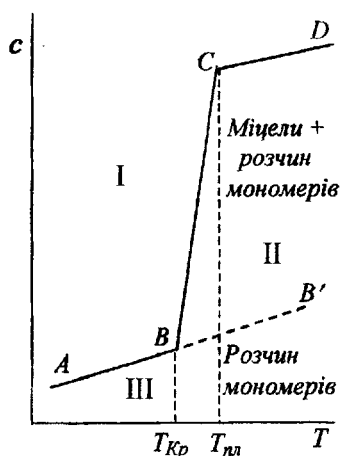


Рис. VIII.9. Залежність розчинності іонної ПАР від температури

у вигляді окремих іонів. Зверху область розчинності ( $ABCD$ ) обмежена областю існування кристалогідратів в умовах дефіциту води.

Точку Крафта  $B$  можна вважати потрійною точкою на діаграмі стану, в якій співіснують іони, міцели і кристали ПАР. Можна точку Крафта також вважати нижньою температурною межею існування міцелярної області. Якщо ж вважати міцелоутворення виділенням нової високодисперсної фази з пересиченого розчину, то перехід із області I в область II – це процес фазового переходу ПАР із гідратованих кристалів у рідку фазу. Тоді  $T_{Kp}$  – це точка плавлення кристалогідратів, що знаходяться у рівновазі з розчином.

Чим коротший вуглеводневий радикал іонної ПАР, тим вища розчинність і тим нижча  $T_{Kp}$ , і чим довший радикал, тим вища  $T_{Kp}$ . Так, для аніонних ПАР  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$  і  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$  значення дорівнюють  $16^\circ\text{C}$  і  $30^\circ\text{C}$  відповідно.

Міцели не підходять під класичне визначення фази, оскільки включають кінцеве число молекул і не є однорідними, і тому означаються терміном “псевдофаза”, або “мікрофаза”. Однак, за А. А. Абрамзоном, сам вигляд діаграми (рис. VIII.9) показує, що міцели можна розглядати як фазу: “наявність точки плавлення гелю означає,

При температурі, нижчій за  $T_{Kp}$ , у водному розчині немає передумов для утворення міцел (очевидно, ентропійний чинник ще не забезпечує достатнього внеску в  $\Delta G$ ); по досягненні  $T_{Kp}$  створюються умови для міцелоутворення, за рахунок якого лінія розчинності різко, майже вертикально, підіймається вгору ( $BC$ ). У той же час, зростання значення ККМ (“мономерної розчинності”) з температурою зовсім не таке велике ( $ABB'$ ). Таким чином, на рис. VIII.9 область I відповідає існуванню твердої ПАР чи її кристалогідратів, II – область міцелярного розчину, а III – область істинного розчину, в якому ПАР існує

що має місце раптове різке збільшення розчинності вище дуже вузької області температур". Правило фаз Гіббса в звичайній формі

$$f = K - \Phi + 2 \quad (\text{VIII.10})$$

( $f$  – число ступеней свободи,  $K$  – число компонентів,  $\Phi$  – число фаз) при постійному тиску набуває вигляду:

$$f = 3 - \Phi \quad (\text{VIII.11})$$

Тоді в точці  $B$ , де співіснують три фази (тверда фаза – набряклий гель, істинний розчин іонної ПАР і міцели),  $f = 0$ .

Однак все ж лінія  $BC$  не є точно вертикальною, що може бути пояснено із залученням квазіхімічної моделі, яка трактує утворення міцел як хімічну реакцію (рівн. (VIII.4, VIII.5)).

Строго кажучи, оскільки в міцелярній системі є межі поділу фаз з викривленою поверхнею, застосування правила фаз Гіббса в звичайній формі (VIII.10) некоректне, оскільки число 2 в правій частині рівняння з'являється внаслідок припущення про однаковість як температури, так і тиску в усіх точках рівноважної системи. Якщо дисперсні фази взагалі не враховувати при підрахунку числа фаз, то в області Крафта  $f = 2$ , що відповідає лінії  $BC$ .

Проте, виходячи з критерію ліофільності Ребіндера–Щукіна (рівн. VIII.1 – VIII.2), значення  $\sigma$  на межі поділу міцела – вода досягає  $0,01 - 0,001$  мДж·м<sup>-1</sup>, що приводить до значень лапласівського тиску (розд. I.8) порядку  $\sim 10^3 - 10^4$  Па, тобто істотно нижче атмосферного, навіть для самих дрібних сферичних міцел.

У всіх випадках  $T_{Kp}$  можна вважати точкою співіснування трьох фаз, включаючи псевдофазу.

Для неіонних ПАР існування температури Крафта не характерне. Більшість цих речовин при кімнатній температурі є рідинами і необмежено змішуються з водою. Значення ж ККМ у них звичайно настільки малі ( $\leq 10^{-4}$  моль·дм<sup>-3</sup>), що виявляються нижчими за розчинність неіонних ПАР у воді. Підвищення температури ослабляє гідратацію оксиетиленових груп, що сприяє укрупненню міцел, і при деякій температурі настає помутніння, а потім і розділення фаз. Ця температура називається *точкою помутніння* ( $T_{\text{помутн}}$ ). Таким чином, на відміну від іонних ПАР, тут існує не нижня, а верхня температурна межа. Чим довший оксиетиленовий ланцюжок ПАР,

тим вища  $T_{\text{помути}}$ . Розчини ПАР, що мають дуже велику гідрофільну частину, можуть залишатися прозорими навіть при 100 °С.

### VIII.6. Будова міцел ПАР. Поліморфізм міцел

На початковій стадії міцелоутворення у водному розчині поблизу ККМ звичайно утворюються сферичні міцели однакових розмірів.

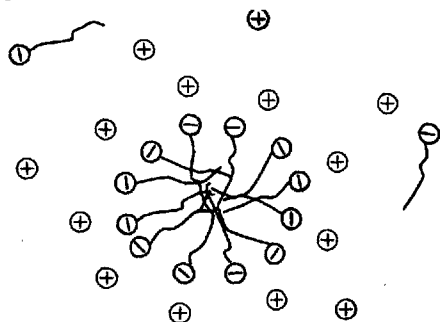


Рис. VIII.10. Структура міцели іонної ПАР у воді

На рис. VIII.10 наведена схема будови типової міцели на прикладі аніонної ПАР; наявність поверхневого заряду забезпечує хорошу гідратацію міцел. Товщина щільної частини ПЕШ (області Штерна) складає частки нанометрів, дифузна частина ПЕШ тягнеться углиб безперервної водної фази на десятки нанометрів. Введення в розчин

електролітів (наприклад, NaCl) призводить, відповідно теорії ПЕШ, до стиснення дифузної частини. Якщо електроліт, що додається в систему, містить протиіони іншого типу (наприклад, у разі міцел *n*-додецилсульфату натрію – іони  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  тощо), то поряд зі стисненням дифузної області ПЕШ встановлюється іонообмінна рівновага в адсорбційному шарі, причому частка того або іншого протиіона від загальної кількості щільно пов'язаних іонів визначається його місцем у стандартному ліотропному ряду.

Класична модель Хартлі трактує міцелу колоїдної ПАР як “сферичну краплю масла” в гідрофільній оболонці. Але це справедливо лише в першому наближенні. Хоча рідким вуглеводням взагалі властива деяка впорядкованість, рідкий стан внутрішньої частини міцели, утвореної вуглеводневими радикалами, відрізняється від стану об'ємної рідкої фази, характерного, наприклад, для краплі емульсії. Завдяки орієнтації полярних груп вуглеводневі хвости частково фіксовані, і вся міцела знаходиться в рідкокристалічному стані, подібно рідким плівкам.



Властивості мицелярних розчинів колоїдних ПАР добре пояснює “блокова” модель П. Фромхерца (1981), згідно з якою “миттєва картина” міцели іонної ПАР – щільноупакований куб, зібраний з блоків, причому вуглеводневі частини в певній мірі контактують з водою. Внаслідок усереднення у часі обертання і рухів складаючих міцелу частин вона в ході експериментальних досліджень проявляє себе як сферична частинка. Ядро ж не є абсолютно “сухим”, тобто збезводненим. Як результат, затвердилося уявлення про міцели як про *сильно розупорядковані і гідратовані пористі кластери*.

Схема будови сферичної міцели неіонної ПАР наведена на рис. VIII.11. Вуглеводневі радикали розташовані радіально, а гідрофільна частина являє собою “мантию” із сильно скручених оксиетиленових ланцюжків  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_m$ . Переплетення і скручування оксиетиленових ланцюжків найбільше вигідно для взаємодії з молекулами води, передусім за рахунок водневих зв’язків, утворених атомами водню води з атомами кисню оксиетиленового ланцюжка.

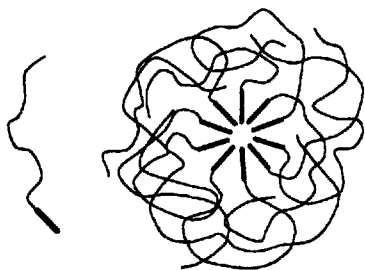


Рис. VIII.11. Структура міцели неіонної ПАР

Експериментально доведено, що форма міцел колоїдних ПАР буває не тільки сферичною. Легко уявити собі, що починаючи з певних розмірів сферичні міцели вже неможливі, оскільки полярні групи будуть входити у внутрішню вуглеводневу частину міцели. Розрізняють три основні типи міцел:

- сферичні міцели (“міцели Хартлі”, рис. VIII.12, а);
- пластинчаті і дископодібні міцели (“міцели МакБена”, рис. VIII.12, б);
- паличкоподібні, або стержнеподібні, або циліндричні міцели (“міцели Дебая”, рис. VIII.12, в).

Крім трьох основних типів існує і ряд проміжних. Всі ці типи міцел є різновидами надмолекулярних структур – результатом гідрофобної взаємодії.

Існування анізотричних міцел доведено багатьма методами, в тому числі рентгенографічним, оптичним, реологічним, кондук-

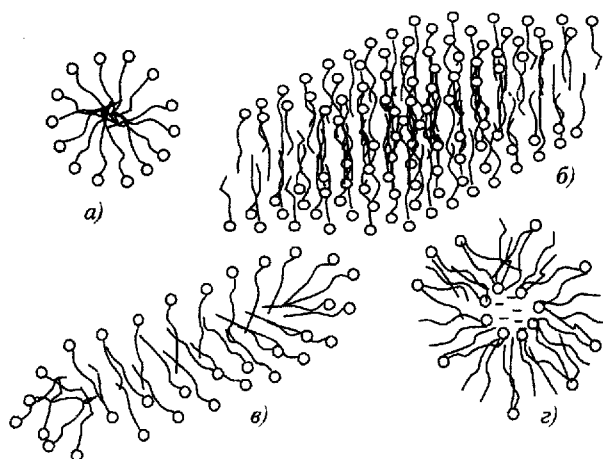


Рис. VIII.12. Різні типи міцелярних структур

тометричним і іншими. Так, пластинчасті міцели були ідентифіковані головним чином за даними про дифракцію рентгенівських променів, паличкоподібні — на основі даних про розсіювання світла, еліпсоїдальні — з дослідження подвійного лучеза-

ломлення. Широко застосовуються малокутове розсіювання нейтронів і електронна мікроскопія швидкозаморожених розчинів.

Циліндричні і пластинчасті міцели являють собою відповідно одновимірнопротяжні і двовимірнопротяжні колоїдно-хімічні об'єкти. Вони можуть, в принципі, розростатися в довжину (а пластинчасті навіть за двома вимірюваннями), у чому їх відмінність від сферичних міцел, для яких значення  $N_{agr}$  обмежені.

Пластинчаста міцела являє собою подвійний шар (бішар, або “*ламелу*”, тобто пластинчасту структуру) молекул або іонів ПАР, орієнтованих гідрофільними частинами у водну фазу. Згинаючись, анізотричні міцели в розчині стають “червоподібними” або “стрічковими”. Бішар може також згортатися, перетворюючись в так звану “*везикулу*”, структуру, всередині якої зберігається вода (рис. VIII.12, *г*).

Різні типи міцел характерні, по-перше, для різних типів ПАР. Добре відомо, що внаслідок структурних обмежень для ПАР з двома вуглеводневими хвостами переважає ламелярна структура асоціатів і виникнення везикул. По-друге, одна і та ж ПАР під впливом різних чинників може утворювати міцели різної форми, що дозволяє говорити про *поліморфізм* міцел. Взагалі кажучи, словом “поліморфізм” (грецькою “різноманіття”) зараз прийнято позначати здатність твердих тіл або рідких кристалів існувати в декі-

льких формах з різною кристалічною структурою і властивостями при одному і тому ж хімічному складі; взаємоперетворення між такими поліморфними модифікаціями називаються *поліморфними переходами*.

Головним чинником, який сприяє перетворенню сферичних міцел в анізотричні, є концентрація ПАР. Для іонних ПАР характер поліморфних переходів дуже сильно залежить як від природи протиіона, так і від добавок електролітів. Останні часто сприяють утворенню стержнеподібних міцел Дебая. Особливо різкі зміни спостерігаються при добавках до розчинів катіонних ПАР органічних протиіонів (наприклад, саліцилату, тозилату й інш.): розчини стають настільки структурованими вже при концентраціях ПАР  $\approx 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>, що не витікають з колби при її перевертанні.

Поліморфізм міцел дуже сильно позначається на в'язкості розчинів, тому віскозиметрія широко застосовується для з'ясування форми колоїдних частинок.

Однією з причин перетворення сферичних міцел в еліпсоїдальні, стержнеподібні, червоподібні, пластинчаті, стрічкові й інші структури з явно вираженою асиметрією є взаємодія (відштовхування) дифузних частин подвійних електричних шарів: при подальшому збереженні сферичної форми міцел їх ПЕШ перекривалися б дуже сильно. Крім того, завдяки когезійним взаємодіям в одновимірні- і двовимірнопотяжних структурах вуглеводневі ланцюги розташовуються паралельно один одному, тобто більш впорядковано, ніж у сферичних міцелах. Така компактність створює можливість для розчинення нових порцій ПАР.

Термодинамічна стійкість і оборотність в таких системах зберігаються, і можна вважати, що кожній концентрації колоїдної ПАР відповідає певний стан складної рівноваги, наприклад:

СФЕРИЧНІ МІЦЕЛИ  $\rightleftharpoons$  ЕЛІПСОЇДИ  $\rightleftharpoons$  ЦИЛІНДРИ  $\rightleftharpoons$  СТРІЧКИ

Область концентрацій, в якій відбувається перетворення сферичних міцел в анізотричні, часто називають *другою критичною концентрацією міцелоутворення* і позначають як ККМ<sub>2</sub>, маючи на увазі, що "звичайна" ККМ є ККМ<sub>1</sub>. І дійсно, на залежності ряду властивостей розчинів ПАР (наприклад, електричної провідності) від  $c_{\text{ПАР}}$  є другий злам (рис. VIII.13). Так, для олеату натрію ККМ<sub>1</sub>

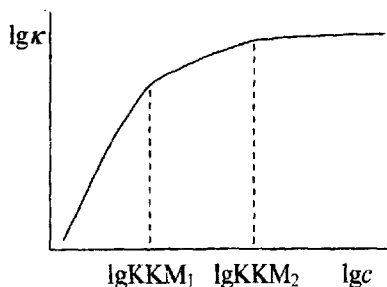


Рис. VIII.13. Залежність логарифма питомої електричної провідності розчинів іонних ПАР від логарифма концентрації

$= 0,001 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ , а  $\text{KKM}_2 = 0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ . Однак перетворення відбувається вже не так стрибкоподібно, як при утворенні сферичних міцел з мономерів ПАР.

Багато ПАР при достатній концентрації дисперсної фази набувають загалом рідкокристалічних властивостей.

Рідкокристалічний стан – це такий стан речовини, в якому вона має структуру і властивості, проміжні між властивостями твердого кристала і рідини. Незважаючи на відсутність тривимірного дальнього порядку, рідкокристалічні системи проявляють спонтанну анізотропію багатьох властивостей (оптичних, електричних, магнітних), а також здатність до зміни цих властивостей при зовнішньому впливі (слабкі електричні і магнітні поля, механічні зусилля, нагрів). Ці властивості рідких кристалів широко використовують у техніці, наприклад, при формуванні зображення на дисплеях систем обробки інформації, у рідкокристалічних індикаторах, оптичних затворах та в багатьох інших пристроях.

Водні розчини мил, ліпідів, білків і ДНК можуть проявляти подвійне лучезаломлення, оптичну активність і цінні електрооптичні властивості. Причина такої поведінки полягає в тому, що структурними одиницями тут є надмолекулярні утворення типу сферичних, циліндричних (стержнеподібних), пластинчатих (дископодібних) і інших частинок, що мають до того ж тенденцію розташовуватися переважно паралельно одна одній.

Водні розчини мил, ліпідів, білків і ДНК можуть проявляти подвійне лучезаломлення, оптичну активність і цінні електрооптичні властивості. Причина такої поведінки полягає в тому, що структурними одиницями тут є надмолекулярні утворення типу сферичних, циліндричних (стержнеподібних), пластинчатих (дископодібних) і інших частинок, що мають до того ж тенденцію розташовуватися переважно паралельно одна одній.

Вже в дрібних сферичних міцелах є ряд ознак рідкокристалічного стану. Однак міцелярні розчини загалом при концентраціях колоїдних ПАР, близьких до ККМ, залишаються системами ізотропними. Зростання концентрації колоїдних ПАР у воді, після стадії перетворення сферичних міцел у циліндричні і пластинчаті, звичайно призводить до оборотного утворення суцільних гелеподібних систем:

РОЗЧИН МОНОМЕРІВ ПАР  $\rightleftharpoons$  МІЦЕЛЯРНИЙ РОЗЧИН  $\rightleftharpoons$  ГЕЛЬ (VIII.12)

Крім концентрації ПАР, на ці переходи впливають температура, добавки електролітів і неелектролітів, а іноді і рН. Гель, що виникає при дуже високій концентрації ПАР, являє собою структуровану систему, яка вже загалом має рідкокристалічні властивості. За своїми механічними властивостями рідкокристалічні системи займають проміжне місце між істинними рідинами і твердими тілами. Особливо це виявляється в різкому збільшенні в'язкості. Вже при концентрації ПАР 7 – 8 % розчин може загустіти внаслідок появи суцільних міцелярних шарів.

Переходи здійснюються послідовно через декілька проміжних псевдофаз, що розрізняються за структурою, званих *мезоморфними фазами*, або *мезофазами* (мезоморфний стан – це проміжний стан, від грецького слова “мезос” – проміжний). За анізотропією вони близькі до кристалів, за рухливістю (текучістю) – до рідких тіл. Для рідкокристалічних систем на основі колоїдних ПАР характерні такі основні типи мезофаз:

- гексагональна упаковка циліндричних міцел, що переходить у двовимірно-гексагональні суцільні структури (“середня” мезоморфна фаза, звана іноді *сметичною*, від грецького слова “смеґма” – мило);

- пластинчаста, ламелярна мезоморфна фаза, утворена гнучкими паралельними шарами, звана також *нематичною* (грецьке “не-ма” – нитка).

Обидві фази є високов'язкими й оптично анізотропними.

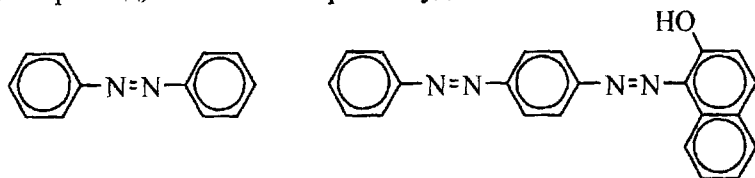
### VIII.7. Явища солюбілізації, зв'язування і міцелярного каталізу

Важливою властивістю міцелярних розчинів ПАР у воді є їх здатність до солюбілізації (колоїдного розчинення) практично нерозчинних у воді речовин.

*Солюбілізацією* називається самочинне розчинення міцелярною фазою ПАР речовин (твердих, рідких і газоподібних), мало розчинних у звичайних умовах у дисперсійному середовищі, з утворенням термодинамічно стабільного ізотропного розчину. Напри-

клад, розчинність октану у воді дуже мала (всього 0,0015%), але в 10%-ному розчині олеату натрію вона зростає в тисячу разів. Розчинність багатьох газів, у тому числі  $O_2$  і  $CO_2$ , у мицелярних розчинах ПАР помітно вища, ніж у воді.

Солюбілізація відбувається в тому випадку, коли в розчині є мицели ( $c_{ПАР} > ККМ$ ). Колоїдна ПАР у цьому випадку називається *солюбілізатором*, а колоїдно-розчинена речовина – *солюбілізатом*. Мицелярні розчини колоїдних ПАР добре солюбілізують бензол, гептан, мінеральні масла, гас і інші малополярні органічні сполуки та їх суміші, в тому числі маслорозчинні (жиророзчинні) азосполуки, наприклад, азобензол і барвник судан III:



Розчин ПАР при контакті з барвником забарвлюється, коли  $c_{ПАР}$  перевищує ККМ.

У залежності від природи солюбілізаторів реалізуються різні способи розташування їх всередині мицели, схематично зображені на рис. VIII.14. Аліфатичні солюбілізати розташовуються всередині “масляної краплі”, в області вуглеводневих “хвостів”, ароматичні – як всередині мицел, так і поблизу поверхні.

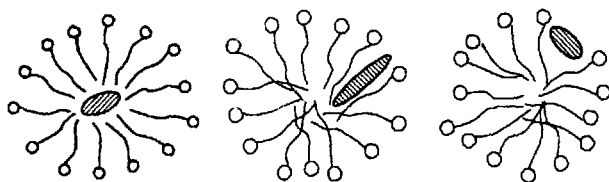


Рис. VIII.14. Варіанти розташування солюбілізаторів всередині мицел

Потрібно відрізняти солюбілізацію від інших явищ, зовні на неї схожих – від *гідротропії* і від *диспергування*.

Гідротропією називається збільшення розчинності різних речовин у воді внаслідок додання до останньої гідротропів – речовин, що змінюють її структуру. Гідротропами є, наприклад, деякі сульфoarоматичні сполуки, карбамід та інші. Іноді до гідротропів відносять речовини, які утворюють з малорозчинними речовинами роз-

чинні у воді адукти. У ході диспергування (емульгування чи суспендування) поверхнево-активні речовини, адсорбуючись на поверхні крапельок масла або частинок суспензії, знижують міжфазний натяг і стабілізують гідрофобні дисперсії.

Солюбілізація є однією з ланок обміну речовин у живих організмах. Нарівні з солюбілізацією важливу роль у живленні людини та тварин відіграють гідротропна і диспергуюча дії ПАР у водному середовищі по відношенню до жирів. Вирішальне значення у засвоєнні жирів мають найбільш типові біологічні ПАР – хольові кислоти, що містяться в жовчі.

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

Іншим явищем, родинним солюбілізації, є зв'язування різних водорозчинних сполук міцелами колоїдних ПАР. Таке зв'язування може зрештою призводити до утворення змішаних міцел.

Бензол, толуол, гексан, октан і інші вуглеводневі розчинники солюбілізуються міцелами ПАР досить добре, і “набряклі” міцели завдяки масляній “начинці” вже починають нагадувати емульсії. Такі дисперсії, все ще ліофільні, називають *мікроемульсіями*. Термодинамічна стійкість їх досягається за рахунок великої кількості ПАР; оптимальним є використання суміші ПАР зі спиртами, обмежено розчинними у воді (бутанолом, пентанолом тощо). Розміри сферичних частинок таких мікроемульсій звичайно на порядок більші за розміри сферичних міцел ПАР.

Міцели колоїдних ПАР, а також краплі мікроемульсій можуть впливати на перебіг різних хімічних реакцій. Однією з областей застосування колоїдних ПАР є так званий *міцелярний каталіз*. При цьому важливу роль відіграє відносна дешевизна найбільш вжиткових ПАР, оскільки в багатьох випадках кількість ПАР, що необхідна для прискорення різних реакцій, набагато менша, ніж кіль-

кість необхідного для тієї ж мети органічного розчинника, що дорого коштує (наприклад, диметилсульфоксиду, диметилформаміду або ацетонітрилу). Явище міцелярного каталізу зумовлене зміною концентрацій субстрату і реагентів внаслідок зв'язування їх міцелами (концентрування), а також впливом міцел на константи швидкості та рівноваги, внаслідок зміни мікрооточення реагентів у порівнянні з водною фазою. Константи швидкості деяких реакцій збільшуються в тисячі разів. Звичайно реакції перебігають на поверхні міцел.

Найбільш важливим для промисловості виявом міцелярного каталізу є *емульсійна полімеризація*. Цей різновид полімеризації ненасичених вуглеводнів проходить в емульсіях мономера, стабілізованих колоїдною ПАР ("милом"), тобто в емульсії типу масло/вода. Загальноприйнятою є схема О. І. Юрженка, згідно з якою полімеризація йде всередині або на поверхні мильних міцел, причому останніх у водному середовищі в мільйони разів більше, ніж крапельок емульсії.

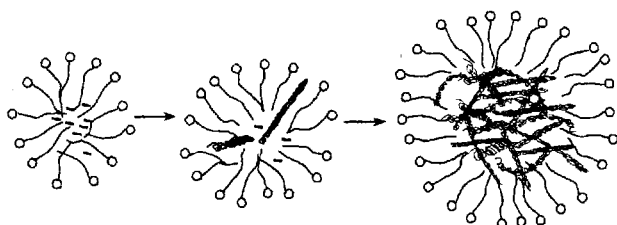


Рис. VIII.15. Стадії емульсійної полімеризації за  
О. І. Юрженком

Міцели ПАР солубілізують вуглеводень-мономер, а також і олеофільний ініціатор. Полімер виявляється також солубілізованим

міцелами ПАР, а нові порції мономера надходять у міцели за рахунок набухання полімеру, що утворюється у власному мономері. Як результат, відбувається "розбухання" міцел, перетворення їх в частинки мікроемульсій (рис. VIII.15). Так штучним шляхом відбувається утворення латексу з розмірами частинок  $d \sim 10 - 100$  нм, що на 1 – 2 порядки менше розмірів крапельок емульсій вихідних мономерів. Потім мономер, який не прореагував, відганяють, а коагуляцією латексу отримують *штучний каучук*, з якого в промисловості отримують тисячі різних виробів.

Останнім часом міцели колоїдних ПАР і мікроемульсії часто використовують як середовища для проведення різних реакцій, у



тому числі в аналітичній хімії. Практично повна прозорість міцелярних розчинів ПАР створює можливість застосування їх для проведення фотохімічних процесів. Застосовуються ультрамікротетерогенні системи цього типу також у лазерній техніці, у високо-ефективній рідинній хроматографії (ВЕРХ) як рухлива фаза, і в багатьох інших областях.

## VIII.8. Застосування колоїдних ПАР

### VIII.8.1. Миюча дія колоїдних ПАР

Найважливішою областю застосування колоїдних ПАР є використання їх як миючих засобів.

Звичайні забруднення, що осідають на поверхні волокон тканин – це багатокомпонентна суміш рідких (маслянистих) і/або твердих (пил, кіптява) речовин, які утворюють іноді сильно структуровану систему. У зв'язку з цим стає зрозумілим, чому відмивання забруднених тканин навіть при нагріванні і механічному впливі здійснюється з великими труднощами, якщо не застосовувати миючих засобів.

Як такі засоби (детергенти) використовуються передусім вже згадувані мила – натрієві і калієві солі жирних карбонових кислот (наприклад,  $C_nH_{2n+1}COONa$ ) та інші аніонні ПАР того ж типу. Однак, у зв'язку з тим, що в кислому середовищі ці солі перетворюються в малорозчинні карбонові кислоти, а в жорсткій воді в осад випадають кальцієві і магнієві солі карбонових кислот, більш універсальними й ефективними засобами для прання виявилися алкілсульфати і алкілсульфонати, що складають основу пральних порошків.

Практика показала, що хорошими детергентами є сполуки з 10 – 18 атомами С у вуглеводневому радикалі, тобто саме ті ПАР, яким властива висока поверхнева активність і здатність до міцелювання (за П. О. Ребіндером, “повноцінні ПАР”). При цьому взаємозв'язок поверхневих і об'ємних властивостей у розчинах цих ПАР такий, що значення максимальної адсорбції  $\Gamma_{\text{макс}}$  на межі поділу вода – повітря часто досягаються вже при концентраціях, що становлять всього 10 – 30% від значення ККМ.

Для відриву масляної краплі від твердої поверхні, тобто для утворення вільної твердої поверхні, повинна виконуватися умова  $\Delta G \leq 0$ , що відповідає співвідношенню:

$$\sigma_{M/V} + \sigma_{T/V} - \sigma_{T/M} \leq 0 \quad (\text{VIII.13})$$

Розглянемо основні чинники, які забезпечують миючу дію таких ПАР.

1. Важливою умовою відмивання тканин є хороше змочування їх поверхонь мийною рідиною, і, зокрема, проникнення води в тонкі капіляри. Це досягається зниженням поверхневого натягу води (звичайно на 30 – 40 мДж·м<sup>-2</sup>) при доданні ПАР.

2. Молекули (іони) мила, адсорбуючись на поверхні волокна і на твердих і рідких частинках забруднень, формують добре гідратований адсорбційний шар. Це створює передумови для відриву від поверхні волокна частинок забруднень і подальшого їх дроблення. При цьому вибіркоче змочування волокон тканини призводить до “відтиснення” масляних забруднень з поверхні, що очищується.

3. Диспергуюча дія ПАР зводиться до придання агрегативної стійкості твердим і рідким (масляним) частинкам забруднень, тобто до суспендування або емульгування. ПАР, що знаходиться в розчині, адсорбується на тих частинках, які вже відірвалися від поверхні тканини, і виникаючі адсорбційні шари утруднюють повторне прилипання частинок до поверхні волокна.

У свою чергу, люфілізація поверхні, що відмивається, перешкоджає ресорбції забруднень.

4. Іонні колоїдні ПАР є могутніми піноутворювачами, що стабілізують піну. Пінення ж сприяє як механічному витисненню, так і флотації забруднень.

5. Імовірно, що забруднення масляного характеру можуть солюбілізуватися всередині міцел ПАР. Така точка зору природна, оскільки мийоча дія спостерігається лише при концентраціях понад ККМ. Висловлювалася думка, що солюбілізація і є головним чинником мийочної дії ПАР.

Втім, при подальшому підвищенні концентрації ПАР понад ККМ практично не спостерігається посилення мийочної дії, і це до-

зволяє вважати, що остання визначається лише концентрацією мономерів, а міцели відіграють роль “депо” ПАР, відшкодовуючи спад мономерів ПАР, що витрачаються на змочування, диспергування, піноутворення тощо.

Як бачимо, хоча механізми миючої дії різноманітні, але всі вони зумовлені високою поверхневою активністю колоїдних ПАР, що виявляється у високій адсорбційній здатності, а також дифільності, що створює умови для міцелоутворення.

У синтетичних миючих засобах, що застосовуються на практиці, вміст ПАР складає менше за половину маси. В основному це алкілсульфати, а також неіонні ПАР (оксиетильовані спирти) і невелика кількість алкіламінів. У таких системах утворюються змішані міцели, що складаються з ПАР різних типів. Іншу частину маси складають різні добавки, які поліпшують миючий вплив колоїдних ПАР. Для пом'якшення води додається поліфосфат натрію, який зв'язує іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , а також стабілізує частинки забруднень. Буферна суміш із карбонату і силікату натрію дозволяє регулювати рН, що впливає на набухання волокон тканин. При пранні шерстяних тканин оптимальне значення рН = 7 – 8, а при пранні бавовняних тканин рН = 9 – 10. Застосовуються також добавки сульфату натрію і бентонітових глин (останні ще в давнині самі по собі вживалися як миючий засіб); карбоксиметлцелюлоза забезпечує ліофілізацію поверхонь. У деяких випадках додаються спеціальні відбілюючі реагенти, а ферменти вводяться у мікрокапсульованому стані з метою гідролізу білкових забруднень.

Склад тих або інших миючих засобів визначається передусім цілями відмивання. Так, знежирення поверхні, яка очищається, небажане, якщо мова йде про косметичні мила. Інший приклад: хоча надлишок неіонних ПАР знижує піноутворення, особливо при нагріві (коли дегідратація оксиетиленових ланцюжків веде до дестабілізації міцел), подібні склади миючих засобів оптимальні для застосування в автоматичних пральних машинах, де зайва піна небажана.

Шампуні, що випускаються промисловістю, мають різні склади – в залежності від властивостей волосся, для відмивання яких вони рекомендуються.

У техніці застосовуються різноманітні спеціальні склади, на-

приклад, для відмивання двигунів від забруднень, масла і нагару, для відмивання твердих поверхонь різних типів. Для технічних цілей ПАР можуть застосовуватися при рН понад 11, іноді – в суміші з органічними розчинниками.

Катіонні ПАР використовуються як ефективні бактерицидні засоби, наприклад, для відмивання казанів і інших ємкостей на підприємствах громадського харчування, для дезінфекції лікарняних приміщень тощо.

Синтетичні миючі засоби випускаються промисловістю у вигляді порошків, рідин або паст.

### ***VIII.8.2. Інші області застосування колоїдних ПАР***

Приготування миючих засобів є важливою, але далеко не єдиною областю застосування колоїдних ПАР. Адсорбуючись на межах поділу фаз, ПАР модифікують їх. На цьому засновано застосування ПАР у різних процесах, приклади яких наведені далі.

Диспергування твердих тіл полегшується в присутності ПАР (ефект Ребіндера, що полягає в адсорбційному зниженні міцності твердих тіл, див. розд. V.4).

ПАР застосовують для стабілізації золів, суспензій, а також пін і емульсій (в останньому випадку кількісним критерієм служать числа ГЛБ – див. розділ X.3).

Ті ж колоїдні ПАР, які виявляють найбільшу миючу дію, тобто з числом атомів вуглецю в радикалі  $n = 10 - 18$ , є найбільш типовими і цінними як флотоагенти та стабілізатори.

За допомогою ПАР регулюють змочування твердих поверхонь, зокрема, поліпшують або погіршують змочування поверхонь водою (ліофілізація або ліофобізація, відповідно).

Регулювання структуроутворення в дисперсних системах також проводиться за допомогою ПАР.

У всіх вказаних випадках адсорбція веде до формування поверхневих шарів, а інколи і до зміни поверхневого заряду. Тому розглянемо деякі особливості адсорбції колоїдних ПАР на різних міжфазних межах.

Адсорбція колоїдних ПАР на межі поділу вода – масло є хорошою ілюстрацією правила зрівнювання полярності фаз Ребіндера.

При цьому вуглеводневі радикали молекул адсорбційного шару орієнтовані в органічну фазу, а іонні частини (або оксиетиленові ланцюжки) – у воду, демонструючи діфільність, яка, за Хартлі, призводить до “роздвоєння особистості” молекули ПАР. Одночасно може мати місце міцелоутворення в обох фазах (у масляній – утворення обернених міцел, про які мова піде в розд. VIII.10).

При адсорбції колоїдних ПАР на поверхні води на ізотермі поверхневого натягу (рис. VIII.7) спостерігається вигин, який викликаний міцелоутворенням і не може бути пояснений з використанням рівняння Шишковського (III.5). Існує зв'язок між поверхневими і об'ємними властивостями розчинів колоїдних ПАР; зокрема, чим нижче значення ККМ тієї чи іншої ПАР, тим вища її поверхнева активність.

При адсорбції колоїдних ПАР на твердій поверхні часто спостерігаються два типи ізотерм (рис. VIII.16).

Ізотерми типу *а*) можуть спостерігатися, наприклад, при адсорбції не-

іонних ПАР. Спочатку відбувається адсорбція на найбільш активних центрах, внаслідок чого спостерігається крива, що нагадує ізотерму мономолекулярної адсорбції Ленгмюра, а потім відбувається менш впорядковане заповнення поверхні, характерне для полімолекулярної адсорбції.

Ізотерми типу *б*) часто спостерігаються при адсорбції іонів ПАР на протилежно зарядженій поверхні, наприклад, при адсорбції катіонних ПАР на негативно зарядженій поверхні силікатів або алюмініатів. Існує два пояснення такої двоступеневої форми ізотерм. Одне з них: спочатку заповнюються більш активні адсорбційні центри на поверхні, а потім – і всі інші. Іншою причиною може бути первинне заповнення моношара за рахунок нейтралізації негативних зарядів поверхні позитивними зарядами ПАР; подібну взаємодію можна розглядати як утворення міцних асоціатів,

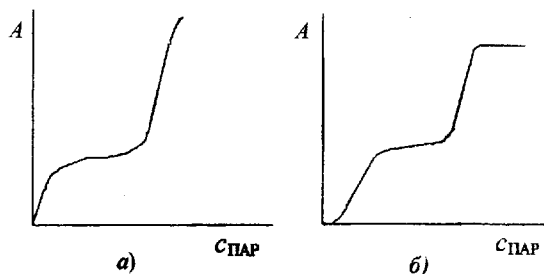


Рис. VIII.16. Ізотерми адсорбції ПАР

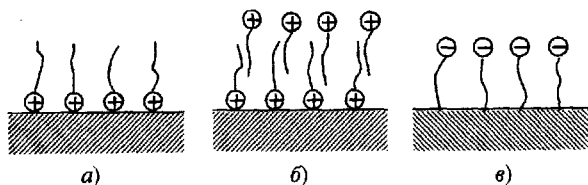


Рис. VIII.17. Адсорбція ПАР на твердих поверхнях  
(на прикладі негативно зарядженої поверхні)

що частково нагадує хемісорбцію (рис. VIII.17, а).

При цьому поверхня гідрофобізується; уявна суперечність з правилом зрівню-

вання полярності пояснюється вигідністю електростатичної взаємодії. З більш концентрованих розчинів відбувається адсорбція другого шару ("хвіст до хвоста"; рис. VIII.17, б), і поверхня знову гідрофілізується, а міжфазний натяг знижується, оскільки гідрофільні частини ПАР добре гідратовані. І дійсно, в дуже розведених розчинах катіонної ПАР у воді змочування поверхні стінок скляного капіляра водою гіршає (гідрофобізація поверхні стекла), і замість звичайного капілярного підняття спостерігається капілярне опускання (рис. VIII.18). При підвищенні вмісту катіонної ПАР у воді поверхня скла знову гідрофілізується, і рівень води в капілярі знову підіймається вище рівня над рівною поверхнею.

Іноді є підстави припускати, що на поверхні утворюються асоціати ПАР – двовимірні міцели (геміміцели); при високих концентраціях ПАР починають утворюватися вже тривимірні асоціати в адсорбційному шарі.

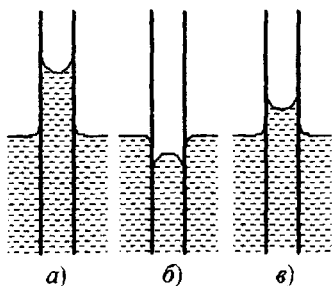


Рис. VIII.18.

Капілярне опускання та підняття: а) чиста вода; б) розведений розчин катіонної ПАР; в) концентрований розчин катіонної ПАР

Причиною адсорбції іонів ПАР з води на однойменно зарядженій твердій поверхні може бути гідрофобна взаємодія; в цьому випадку вуглеводневий радикал орієнтується у бік твердої фази, а гідрофільна частина – у воду (рис. VIII.17, в).

Введення ПАР може впливати на характер змочування поверхні твердого тіла рідиною, змінюючи поверхневий натяг  $\sigma_{\text{т/р}}$  і  $\sigma_{\text{р/г}}$ . У деяких випадках ПАР може навіть впливати на значення  $\sigma_{\text{т/г}}$ , що особливо характерно для фторвмісних ПАР. У цьому випадку

рівняння Юнга (I.62) набуває виду:

$$\sigma_{T/\Gamma} - \sigma_{T/p} = \sigma_{p/\Gamma} \cos \theta + \pi, \quad (\text{VIII.14})$$

де  $\pi$  – двомірний тиск на твердій поверхні в присутності ПАР.

Загалом, все різноманіття застосувань колоїдних ПАР здебільшого зводиться до впливу на властивості поверхневих міжфазних шарів – і тим самим до впливу на процеси, що відбуваються на межі поділу фаз.

Головними споживачами ПАР є:

- гірничодобувна і переробна промисловість (пониження міцності при дробленні, підвищення віддачі нафтових пластів, флотаційне збагачення);

- металообробна промисловість і транспорт (мастила і мастильно-охолоджуючі рідини, зниження зносу твердих поверхонь, що труться, шляхом зменшення тертя між ними, зниження міцності при різанні, захист металів від корозії);

- текстильна промисловість (ПАР використовуються майже на всіх стадіях виробництва тканин);

- будівельна індустрія (високоєфективні добавки для збільшення пластичності керамічних композицій, поліпшення адгезії між наповнювачем і зв'язуючим).

Широко застосовуються колоїдні ПАР у виробництві штучного каучуку (емульсійна полімеризація), у лакофарбній, харчовій, фармацевтичній і парфумерній промисловостях, у поліграфії, при пожежогасінні (для піноутворення).

Виключно важливі колоїдні ПАР і родинні їм сполуки для біотехнології, хроматографії, синтезу наночастинок.

Прагнення підвищити ефективність застосування ПАР приводить до розширення їх асортименту. Так, кремнійорганічні і інші елементоорганічні ПАР мають підвищену термостійкість, а фторовані ПАР більш різко знижують поверхневий натяг, ніж звичайні вуглеводневі ПАР. Як інгібітори корозії найбільш ефективні катіонні ПАР.

В останні десятиріччя стали широко застосовуватися блоксополімери оксиду етилену ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) і оксиду пропілену ( $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), так звані *плюроніки* ( $M \approx 10^3 - 5 \cdot 10^3$ ). “Штучна

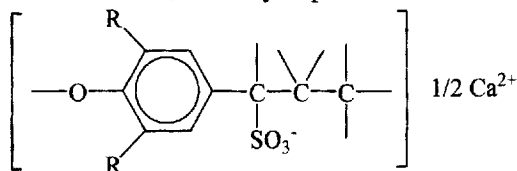
кров” являє собою мікроемульсію фторовуглеців, стабілізовану плуроніками.

Іноді корисні властивості сумішей колоїдних ПАР значно перевершують властивості індивідуальних сполук. Це явище, яке прийнято означати терміном “синергізм”, звичайно пов’язане з утворенням змішаних міцел або змішаних адсорбційних шарів.

У деяких випадках ефективні ПАР, у молекулах яких сполучені структурні елементи, характерні для різних класів. Так, широке поширення знаходять ПАР типу  $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2CH_2O)_m-SO_3^-Na^+$ .

Вимоги, що пред’являються до чистоти й індивідуальності ПАР, залежать від їх призначення. Так, у промисловості будівельних матеріалів широко застосовуються добавки поверхнево-активних пластифікаторів до цементних розчинів і бетонів. Зокрема, пластифікатор, утворюючи адсорбційні шари на поверхні цементних частинок, утруднює їх злипання і тим самим збільшує рухливість цементного тіста, сприяє рівномірному перемішуванню, а після затвердіння – підвищенню якості бетону. Для цих цілей з успіхом використовуються не індивідуальні сполуки, а концентрати так званої сульфітно-спиртової барди – продукту з відходів целюлозно-паперової промисловості, що залишається після відгонки спирту зі зброженого сульфітцелюлозного екстракту.

Активними компонентами тут виступають речовини типу вуглеводів і, головним чином, лігносульфонати кальцію:



При роботі з колоїдними ПАР необхідно пам’ятати про шкідливий вплив, який вони можуть виявити при дії на шкіру і на органи дихання.

Необхідно, щоб ПАР, які пропонуються для використання у великих масштабах, і супутні їм компоненти мали високе біорозкладання, щоб запобігти нанесенню втрат навколишньому середовищу. Так, виявилось, що поліфосфат натрію, який додається у синтетичні миючі засоби для зм’якшення води і придання



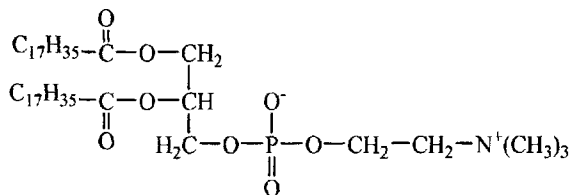
агрегативної стійкості частинкам забруднень, сприяє розмноженню у водоймищах синьозелених водоростей. Катіонні ПАР є загалом більш токсичними, ніж аніонні і неіоногенні. У всіх випадках повільніше розкладаються ПАР з розгалуженими вуглеводневими радикалами, ніж з лінійними.

Цікавою областю застосування ПАР є мікрокапсулювання. Мікрокапсулювання різних речовин – це покриття дрібних частинок порошку або крапель тонким шаром непроникної або обмежено проникної захисної оболонки. Явище засноване на здатності ненасичених ПАР до полімеризації; плівки, утворені ВМС, у певному значенні близькі до мембран кліток. Шляхи мікрокапсулювання – адсорбція ВМС на поверхні або коацервація. Потім плівки обробляються дубителем при певній температурі і рН, для надання твердоподібних властивостей. Для створення таких плівок використовуються желатин, альбумін, полівініловий спирт, полісахариди, похідні целюлози. Мікрокапсулювання застосовується у фармації, сільському господарстві, а також використовується для зберігання рідкого палива в брикетах.

### VIII.9. Бішари фосфоліпідів. Біологічні мембрани

Особливе місце серед ліофільних дисперсій займають асоціати, утворені фосфоліпідами. Термін “ліпід” означає приналежність до жирів або жиророзчинність. Звичайно під ліпідами маються на увазі ПАР підвищеної гідрофобності, з яких, зокрема, побудовані природні клітинні границі – мембрани.

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



Діалкілфосфатидилхоліни є цвітергентними ПАР з двома вуглеводневими хвостами. Відома безліч природних фосфоліпідів,

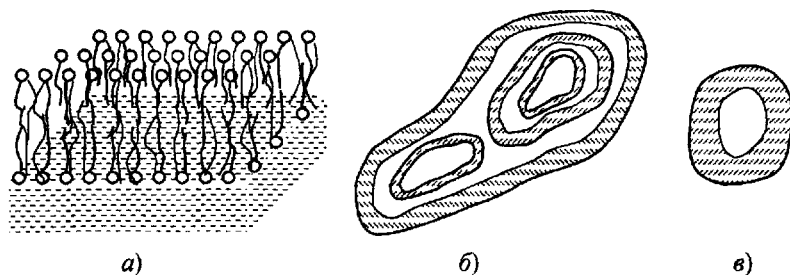


Рис. VIII.19. Структури, які утворені фосфоліпідами:

а) бішар на поверхні поділу вода – ліпід;

б) мультиламелярні ліпосоми; в) моноламелярні ліпосоми

виділених з біомембран. У воді фосфоліпіди самочинно асоціюють, причому через наявність двох вуглеводневих ланцюгів значення ККМ досить низькі (іноді порядку  $10^{-9}$  моль·дм<sup>-3</sup>). Як відмічалось вище, поверхнево-активним речовинам з двома вуглеводневими радикалами властиво утворювати головним чином пластинчасті міцели, бішари і везикули. До ПАР цього типу належать фосфоліпіди (рис. VIII.19, а).

Самочинне утворення бішарів можна здійснити набуханням ліпідів у воді. У цьому випадку, як показують рентгенівські і електронно-мікроскопічні дослідження, виникають замкнені частинки розміром у декілька мікрон, які складаються з ряду концентричних ліпідних бішарів, поділених тонкими (1,5 – 2 нм) прошарками води (рис. VIII.19, б). Ці частинки, звані *мультиламелярними ліпосомами*, утворюють мутнувату “мембранну суспензію”, і при обробці ультразвуком (“озвученні”) розпадаються на моноламелярні ліпосоми у вигляді “мішечків”, або “бульбашок”, звичайно розміром  $d \sim 25 - 30$  нм (рис. VIII.19, в). По суті, моноламелярні ліпосоми являють собою везикули фосфоліпідів.

Нижче певної температури, яку можна розглядати як температуру фазового переходу, бішари фосфоліпідів затвердівають, переходячи в стан гелю. Для одних фосфоліпідів ця температура вища за кімнатну, а для інших – навіть нижча за 0 °С.

Синтетичні, а також виділені з клітин фосфоліпіди у воді самочинно утворюють замкнені системи – мембрани. Синтетичні мембрани за багатьма властивостями нагадують природні, але є і істо-

тні відмінності, наприклад, електрична провідність у природних мембран у тисячі разів вища.

Модель будови природних біомембран була запропонована в 30-і роки Дж. Данієллі: ліпідний бішар з вкрапленнями молекул мембранних (погано розчинних у воді) білків (рис. VIII.20). Ліпід-

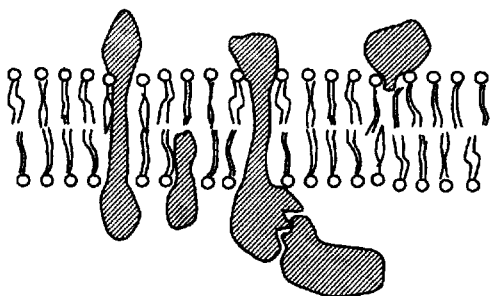


Рис. VIII.20. Схема будови мембрани (заштриховані молекули білків)

но-білкові плівки мають товщину  $\sim 2,5 - 10$  нм. Перехід ліпідних молекул з однієї сторони бішара в іншу, так званий "фліп-флоп", відбувається дуже повільно, напівперіод міграції складає від декількох годин до декількох діб.

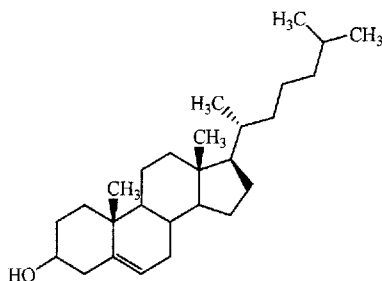
На межі поділу мембрана – вода виникає мембранний потенціал і подвійний електричний шар. Відділяючи клітину від навколишнього середовища і поділяючи її на окремі відсіки, мембрани забезпечують у кожному з них специфічні фізико-хімічні умови (рН, температура, електричний потенціал, концентрації різних речовин). Завдяки функціонуванню мембран у природі йдуть процеси обміну і транспорту речовин, здійснюється регулювання проникнення неорганічних іонів і органічних сполук всередину клітини, а також цілий ряд спеціальних функцій клітин. Проникнення різних речовин всередину клітини відбувається через спеціальні канали; селективна проникність мембран для води і для іонів забезпечується осмосом, доннанівською рівновагою й іншими явищами. Помітно відчутна відмінність між живими і мертвими клітинами: мертві клітини проникні для здатних до дифузії речовин, а живі клітини втримують одні і пропускають інші речовини.

Ще в 1929 році Ф. Доннан відмітив: "Жива клітина являє собою не просто мікрооб'єм, що містить солі, білки, цукор, жири й ензими, в якому, як в склянці, відбуваються хімічні реакції. Вона характеризується своєю організацією і передусім просторовим розташуванням. Орієнтацію молекул і іонів на поверхні поділу ми можемо сприймати, можливо, як перші слабкі ознаки організованої

структури життєвого організму”.

Загалом можна вважати, що стійкість мембранам надає передусім наявність у молекулах фосфоліпідів двох вуглеводневих хвостів, гідрофобність яких втримує мембрани у водному середовищі від “розповзання”.

Приклад ліпиду іншого типу – холестерин ( $\text{KKM} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ):



Холестерин добре вбудовується в ансамблі фосфоліпідів. У плазматичній мембрані кліток печінки холестерин становить ~ 30% усіх мембранних ліпідів. Гідрофобна частина холестерину розташована в мембрані в області вуглеводневих хвостів фосфоліпідів, а дуже маленька гідрофільна частина, що складається лише з групи -ОН, знаходиться в області фосфатних груп. Холестерин відіграє важливу роль у біомембранах, запобігаючи як їх затвердінню, так і надмірному розрідженню. Зміна вмісту холестерину в живих клітинах, в тому числі і підвищення його вмісту, може призводити до тяжких хвороб; знижена гідрофільність цього ліпиду утруднює виведення його з організму.

Знання властивостей мембран необхідне як для пояснення різних біохімічних процесів, так і для розвитку нової області технології – мембранної технології.

## VIII.10. Обернені міцели колоїдних ПАР

Колоїдні ПАР можуть утворювати міцелярні розчини не тільки у воді. У малополярних розчинниках – гексані, циклогексані, гептані, октані, інших аліфатичних вуглеводнях, бензолі, толуолі, хлороформі, чотирехлористому вуглеці – утворюються вже *зворотні*, або *обернені міцели*. У цьому випадку вуглеводневі хвости

ПАР орієнтовані у бік безперервної фази, а гідрофільні (вони ж – олеофобні, ліпофобні) групи утворюють внутрішню частину міцел, екрановану вуглеводневими радикалами від контакту з неводним середовищем (рис. VIII.21, а).

Однак багато сторін процесу утворення обернених міцел помітно відрізняються від міцелоутворення ПАР у воді. Це стає зрозумілим, якщо врахувати унікальні властивості води, що зумовлюють гідрофобні взаємодії (розділ I.3), які є рушійною силою міцелоутворення і мають ентропійну природу.

Утворення обернених міцел у малополярних середовищах має не стільки ентропійну, скільки “силову” природу. Значення чисел агрегації  $N_{agr}$  менші, ніж для прямих міцел ПАР у воді, і звичайно лежать в інтервалі від декількох одиниць (такі міцели вже не можна вважати диспергованою фазою) до  $\sim 40$ .

Безперервність процесів агрегування (асоціації) робить досить обмеженою застосовність поняття “ККМ”, оскільки ступінчастий механізм асоціації може переважати над кооперативним (саме останній тип взаємодій і призводить до стрибкоподібного переходу ПАР у міцелярний стан у воді).

Обернені міцели в малополярних розчинниках можуть утворюватися звичайними колоїдними ПАР, розглянутими вище. Таке міцелоутворення типове для неіоногенних ПАР з невеликим числом оксиетиленових груп. У значній мірі сприяє утворенню обернених міцел наявність у молекулі ПАР двох вуглеводневих “хвостів”. Ця умова реалізується у разі фосфоліпідів, а також мил полівалентних металів. В умовах, коли електролітична дисоціація практично відсутня, молекули таких мил можна також вважати “двоххвостими”: наприклад,  $(C_{11}H_{23}COO)_2Mg$ .

Важливою властивістю обернених міцел є їх здатність до “зворотної солюбілізації”, тобто до колоїдного розчинення води. Мо-

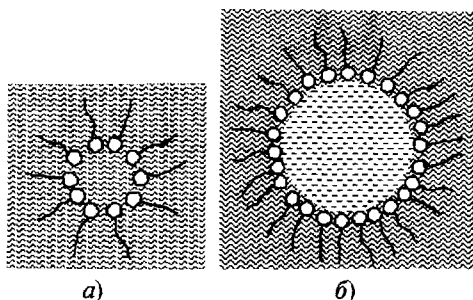
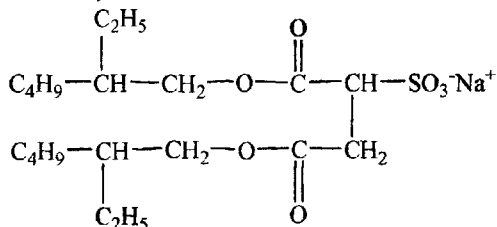


Рис. VIII.21. Оборнені міцели (а) та обернені мікроемульсії (б)

лекули води локалізуються в гідрофільній частині міцел, що веде до “розбухання” останніх. Особливо ефективно здатні сольобілізувати воду обернені міцели ди-(2-етилгексил)-сульфосукцинату натрію (“Аерозоль ОТ”):



Обернені міцели цієї ПАР в октані та в інших малополярних розчинниках можуть сольобілізувати до 50 молів води на один моль ПАР. При цьому по мірі зростання співвідношення “вода : Аерозоль ОТ” числа агрегації ПАР зростають до декількох сотен, а число молекул води, які сольобілізовані в одній мікрокраплі, сягає декількох тисяч.

Виникаючи таким чином в органічному розчиннику найдрібніші частинки (“калюжі”) води (рис. VIII.21, б) утворюють *обернену мікроемульсію*. Предметом інтенсивних досліджень явився каталіз ферментами, які включені в обернені міцели ПАР, оскільки це явище можна розглядати, за І. В. Березіним, як модель ферментативного каталізу.

Обернені міцели використовуються для витягання води з нафти.

Обернені мікроемульсії, як і прямі, інтенсивно використовуються як “мікрореактори” та “нанореактори”. Наприклад, наночастинки (тобто частинки нанометрових розмірів) металів, напівпровідників, діелектриків можуть бути синтезовані всередині обернених міцел (наприклад, частинки  $\text{TiO}_2$  шляхом гідролізу  $\text{TiCl}_4$ ), з подальшим використанням отриманих високодисперсних систем у різних процесах, наприклад, у фотосенсибілізації.

Алюмінієві мила в бензолі і в інших вуглеводнях утворюють драглі. Наприклад, неводний гель (органогель), утворений сумішшю алюмінієвих мил різних рідких кислот – олеїнової, нафтенової, і кислот кокосового або пальмового масла, застосовується як сумнозвісний запалювальний засіб “напалм”.

---

## Глава IX. АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

### IX.1. Стійкість ліофобних дисперсних систем. Поріг коагуляції електролітами

Як вже було сказано в главі V, дисперсні системи з рідинним дисперсійним середовищем за характером взаємодії фаз поділяються на ліофільні і ліофобні. Типові термодинамічно стійкі ліофільні колоїдні системи самочинно утворюються в ході диспергування, і деякі їх властивості були розглянуті в попередній главі. Особливості ліофобних дисперсних систем визначаються тим, що вони самочинно не утворюються при диспергуванні ( $\Delta G_{дисп} > 0$ ) і є термодинамічно нестійкими. У цих системах, на відміну від ліофільних дисперсій, значна надлишкова енергія поверхні поділу фаз вже не компенсується взаємодією з розчинником. Тому для ліофобних систем проблема стійкості є центральною.

Загалом *стійкість* дисперсної системи визначається її здатністю зберігати у часі вихідну ступінь дисперсності частинок і їх вихідний розподіл у дисперсійному середовищі.

До типових ліофобних (або гідрофобних, якщо дисперсійним середовищем є вода) дисперсних систем відносяться мікрогетерогенні системи (піни, емульсії типу “масло у воді”, латекси, суспензії), а також гідрозолі – ультрамікрогетерогенні безструктурні дисперсії типу Т/Р.

Будова міцел гідрофобних золів була розглянута в главі V. Проблема агрегативної стійкості особливо актуальна саме для цих систем, оскільки малі розміри частинок забезпечують їм кінетичну (седиментаційну) стійкість – стійкість до осідання або до спливання. Саме на цих системах зручно спостерігати коагуляцію – втрату агрегативної стійкості внаслідок злипання частинок дисперсної фази. При цьому питома площа поверхні, а разом з нею і надлишкова поверхнева енергія знижуються. Однак і для дисперсій з

більш великими частинками, тобто мікрогетерогенних систем, яким присвячена глава X, також притаманні основні закономірності коагуляції. З двох основних шляхів отримання дисперсних систем – диспергаційного та конденсаційного – для золів придатний головним чином другий (фізична або хімічна конденсація). Прийнято розрізняти золі з більш явно вираженими гідрофобними властивостями (наприклад, золі металів), і золі з порівняно добре гідратованими поверхнями частинок (наприклад, золі гідроксидів або гідрозоль берлінської блакиті). Останнім особливо властива оборотність коагуляції, яка проявляється у формі пептизації, що зовні нагадує іноді самочинне диспергування. Перетворення, яких зазнають подібні системи, були стисло розглянуті в розділі V.I. Там же охарактеризовані основні види стійкості, передусім кінетична і агрегативна.

У цій главі розглядається проблема *агрегативної стійкості* золів – стійкості по відношенню до злипання частинок колоїдної системи в більш великі агрегати. Хоча факт термодинамічної нестійкості сам по собі нічого не говорить про швидкість руйнування дисперсної системи (деякі гідрозолі можуть бути стійкими протягом багатьох років), процеси коагуляції і коалесценції звичайно призводять зрештою до укрупнення частинок і до втрати кінетичної стійкості.

Коагуляція висококонцентрованих дисперсних систем має ряд особливостей і часто призводить до структуривання, спеціально розглянутого у главі XI.

У колоїдних розчинах, частинки дисперсної фази яких мають розміри менші за один мікрон, ефект седиментації (або спливання) нівелюється тепловим рухом молекул розчинника, і навіть у термодинамічно нестійких системах частинки іноді практично не осідають. Проте кінетично стійкі дисперсні системи можуть не мати агрегативної стійкості.

При втраті агрегативної стійкості виникають точкові контакти, потім – “фазові” контакти. Процеси коагуляції і коалесценції часто призводять зрештою до втрати седиментаційної стійкості та виділення дисперсної фази у вигляді макроскопічної фази (випадання осаду – коагуляту, спливання “вершків”, розшарування рідин).



Ефект Томсона–Кельвіна, універсальний для безструктурних високодисперсних систем, у разі золів, утворених речовинами з дуже малою розчинністю, практично не проявляється.

Майже будь-який побічний вплив може викликати коагуляцію термодинамічно нестійких колоїдних систем з рідинним дисперсійним середовищем: нагрів, охолодження, електромагнітне опромінення (у видимій, ультрафіолетовій і рентгенівській областях), механічний вплив (перемішування), ультразвук, іонізуюче випромінювання, накладання електричного або магнітного полів, електричний струм, концентрування розчинів шляхом випаровування розчинника, а іноді навіть їх розведення, ультрафільтрація, прилипання колоїдних частинок до твердої поверхні (*адагуляція*, тобто коагуляція за рахунок адгезії), добавка хімічних реагентів, у тому числі – органічних розчинників.

Але особливо сильний вплив на процеси коагуляції проявляють електроліти. Найважливішою ознакою коагуляції золю під дією електролітів є її пороговий характер. У цьому відмінність коагуляції від явищ осадження малорозчинних сполук з істинного (не колоїдного) розчину. Осадження з істинного розчину може бути більш або менш повним у залежності від концентрації електроліту-осаджувача, причому необхідний для кожного конкретного випадку осаджувач повинен мати цілком певні хімічні властивості. Коагуляцію ж золю викликають всі сильні електроліти, але лише по досягненні певної мінімальної концентрації електроліту-коагулятора, яку називають *порогом коагуляції*. Причому до досягнення порога коагуляція може практично зовсім не спостерігатися, а по досягненні порога носить “обвальний”, “катастрофічний” характер, призводячи до швидкого і, як правило, повного руйнування колоїдної системи (принаймні, у разі не дуже полідисперсної системи). Поріг коагуляції  $Y$  прийнято виражати в мілімолях електроліту на 1 літр скоагульованого золю ( $\text{ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ). Іноді кажуть про *коагулюючу дію*, характеристику, за своєю величиною зворотню порогу коагуляції ( $Y^{-1}$ ).

Експериментально поріг коагуляції реєструють різними методами. Якщо вихідний золь розсіює світло слабо, то коагуляцію можна зафіксувати по посиленню розсіяння світла. Істотне укрупнення частинок внаслідок їх злипання проявляється, як правило, у

помутнінні розчину (відповідно до законів розсіяння світла дисперсними системами). Збільшення мутності можна зафіксувати, проводячи як нефелометричні, так і турбідиметричні вимірювання. В останньому випадку придатні звичайні спектрофотометри або фотокolorиметри. Якщо вихідний золь практично прозорий, то помутніння можна зареєструвати і неозброєним оком. Іноді (гідрозолі алмаза, кремнезему) коагуляція може обмежуватися лише стадією укрупнення частинок в декілька разів. Такі невеликі зміни фіксуються за допомогою методу ультрамікроскопії. Іноді зручно застосовувати електронно-мікроскопічний метод. Інколи укрупнення частинок золью виявляється у зміні забарвлення (коагуляція з перетворенням червоного гідрозолу золота в синій золь).

## IX.2. Кінетика коагуляції

Слід мати на увазі, що процедура фіксації порога коагуляції містить деяку невизначеність і певною мірою носить суб'єктивний характер. Навіть при додаванні достатньої кількості електроліту коагуляція звичайно настає не вмить, а після певного індукційного (або інкубаційного) періоду, протягом якого в ліофобній системі йдуть невидимі, маловивчені процеси, які передують її руйнуванню. Цей індукційний період може складати від декількох хвилин до годин. При цьому, незважаючи на незмінність оптичних властивостей, іноді може змінюватися у часі електрична провідність. Разом з тим, при концентраціях електроліту, трохи менших за  $Y$ , також може початися коагуляція, але вона відбувається повільно і стає явною лише через декілька годин або навіть діб. Деякі автори (особливо це відноситься до давніх робіт) роблять відмінність між порогом коагуляції та "концентрацією повної коагуляції". З урахуванням всього цього шляхом попередніх досліджень прагнуть вибрати таку методику, яка б забезпечувала максимальну наближеність величин, що визначають  $Y$ , до так званого "*порога швидкої коагуляції*" (ПШК). Швидкою коагуляцією прийнято називати таку коагуляцію, при якій всі зіткнення між частинками, що відбуваються внаслідок теплового руху, є ефективними, тобто ведуть до злипання (рис. IX.1). Іншими словами, імовірність злипан-

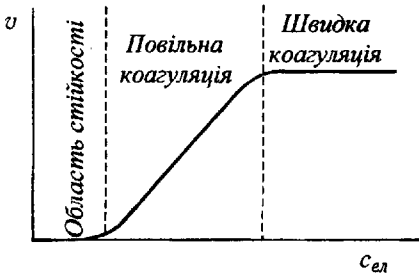


Рис. IX.1. Залежність швидкості коагуляції золю від концентрації електроліту-коагулятора

ня дорівнює одиниці, і перебіг коагуляції визначається лише імовірністю зіткнення.

Теорія швидкої коагуляції була розроблена М. Смолуховським (1917) для монодисперсних золів зі сферичними частинками. За Смолуховським, коагуляція відбувається внаслідок зіткнення частинок при їх броунівському русі. Злипання частинок стає мож-

ливим при їх зближенні на деяку критичну відстань, яка приблизно дорівнює сумі радіусів частинок. Найбільш імовірним є зіткнення двох частинок; одночасне зіткнення трьох чи більшого числа частинок менш імовірне, тому в теорії і розглядаються лише подвійні зіткнення. Одиночні частинки при зіткненні утворюють подвійні частинки, які, в свою чергу, можуть стикатися з одиночними чи подвійними і так далі, утворюючи нові  $n$ -мірні агрегати. Виходячи з цього, кінетику коагуляції можна описати як серію послідовних зіткнень між двома частинками, формально використовуючи рівняння теорії бімолекулярних хімічних реакцій. Швидкість коагуляції  $v$  визначається як зменшення загального числа частинок  $v$  ( $v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots = \sum v_i$ ) за одиницю часу:

$$v = -dv/d\tau = kv_m v_n, \quad (\text{IX.1})$$

де  $k$  — константа швидкості коагуляції,  $v_m$ ,  $v_n$  — кількість  $m$ - та  $n$ -вимірних частинок.

Щоб підрахувати кількість зіткнень, розглядається дифузійний потік частинок через сферу, в центрі якої знаходиться будь-яка  $n$ -вимірна частинка, яку умовно можна вважати нерухомою. Тоді коефіцієнт дифузії частинки, яка рухається, дорівнюватиме сумі коефіцієнтів дифузії частинок ( $D_{mn} = D_m + D_n$ ), що впливає з теорії броунівського руху. Згідно з рівнянням Ейнштейна—Смолуховського (VI.9), коефіцієнт відносної дифузії  $D_{mn}$  зв'язаний з відносним зміщенням двох частинок:

$$D_{mn} = \frac{(\Delta_m - \Delta_n)^2}{2\tau} = \frac{\Delta_m^2}{2\tau} - \frac{2\Delta_m\Delta_n}{2\tau} + \frac{\Delta_n^2}{2\tau} = D_m + D_n, \quad (\text{IX.2})$$

оскільки  $\Delta_m\Delta_n = 0$ , тому що при броунівському русі частинки можуть змішуватися як назустріч, так і в різні боки.

Якщо середня концентрація  $m$ -вимірних частинок у системі дорівнює  $\nu_m$ , то їх дифузійний потік через сферичну поверхню з площею  $s$  згідно з першим законом Фіка

$$i_{mn} = D_{mn} s d\nu_m / dx = D_{mn} 4\pi x^2 d\nu_m / dx, \quad (\text{IX.3})$$

де  $x$  – відстань від центральної  $n$ -мірної частинки.

На великих відстанях ( $x \rightarrow \infty$ ) в одиниці об'єму міститься  $\nu_m$  частинок. При зближенні частинок на відстань  $x = R_{mn}$ , яка приблизно дорівнює сумі радіусів  $m$ - та  $n$ -вимірних частинок, відбувається їх коагуляція, утворюються нові  $(m+n)$ -вимірні частинки. Тому можна вважати, що на цій відстані  $\nu_m = 0$  (при умові, що кожне зіткнення призводить до коагуляції).

Розділимо змінні в рівнянні (IX.3) та проінтегруємо його в межах від  $R_{mn}$  до  $\infty$  та від 0 до  $\nu_m$  відповідно при стаціонарному дифузійному потоці ( $i_{mn} = \text{const}$ ):

$$i_{mn} \int_{R_{mn}}^{\infty} dx / x^2 = 4\pi D_{mn} \int_0^{\nu_m} d\nu_m, \quad (\text{IX.4})$$

звідки

$$i_{mn} = 4\pi D_{mn} R_{mn} \nu_m. \quad (\text{IX.5})$$

Це рівняння дає кількість зіткнень  $m$ -мірних частинок з однією  $n$ -мірною частинкою. Щоб одержати вираз для швидкості коагуляції, треба цю величину помножити на концентрацію “центральної”  $n$ -вимірних частинок, тоді

$$-d\nu/d\tau = 4\pi D_{mn} R_{mn} \nu_m \nu_n \quad (\text{IX.6})$$

Якщо прийняти, що  $D_{mn} = 2D$  ( $D$  – середній коефіцієнт дифузії),  $R_{mn} = R$  ( $R$  – середній радіус частинок),  $\nu_m \nu_n = \nu^2$  (оскільки кожен частинку можна вважати центральною), то

$$-dv/d\tau = 8\pi D R v^2 = kv^2, \quad (\text{IX.7})$$

де  $k$  – константа швидкості коагуляції.

Щоб знайти кількість частинок  $v$  у системі через проміжок часу  $\tau$  після початку коагуляції, треба проінтегрувати рівняння (IX.7), прийнявши, що у вихідний момент часу ( $\tau = 0$ ) концентрація частинок  $v = v_0$ :

$$-\int_{v_0}^v \frac{dv}{v^2} = \int_0^{\tau} k d\tau, \quad (\text{IX.8})$$

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} = k\tau, \quad (\text{IX.9})$$

звідки

$$v = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau}. \quad (\text{IX.10})$$

Це – *рівняння Смолуховського* для кінетики швидкої коагуляції. Але розрахунки за цим рівнянням практично неможливі, оскільки величина константи швидкості  $k$  загалом невідома. Тому Смолуховський ввів поняття *часу половинної коагуляції*, або *часу напівкоагуляції*  $\theta$ , тобто проміжку часу, за який кількість частинок зменшується вдвічі. Отже, якщо  $\tau = \theta$ , то  $v = v_0/2$ , і з рівняння (IX.10) випливає, що

$$1 + kv_0\theta = 2; \quad kv_0 = 1/\theta, \quad (\text{IX.11})$$

і рівняння Смолуховського набуває виду:

$$v = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}, \quad (\text{IX.12})$$

або в лінійній формі

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_0} + \frac{\tau}{v_0\theta}. \quad (\text{IX.13})$$

Загальну кількість всіх частинок  $v$  в будь-який момент часу

можна представити як суму членів геометричної прогресії ( $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots = \sum \nu_i$ ) зі знаменником  $r$ :

$$r = \frac{\tau/\theta}{1 + \tau/\theta} \quad \text{і} \quad \nu = \frac{\nu_0}{1-r} = \frac{\nu_0}{1 + \tau/\theta}. \quad (\text{IX.14})$$

Виходячи з того, що кожний член геометричної прогресії дорівнює  $\nu_i = \nu_0 r^i$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ ), кількість  $n$ -вимірних частинок у момент часу  $\tau$  буде дорівнювати:

$$\nu_n = \nu_0 \frac{(\tau/\theta)^{n-1}}{(1 + \tau/\theta)^{n+1}}. \quad (\text{IX.15})$$

У вихідний момент ( $\tau = 0$ )  $\nu_1 = \nu_0$ ,  $\nu_2 = \nu_3 = \dots = 0$ ; коли  $\tau = \theta$ , загальна кількість частинок зменшується вдвічі ( $\nu = \nu_0/2$ ), а  $\nu_1 = \nu_0/4$ ,  $\nu_2 = \nu_0/8$ ,  $\nu_3 = \nu_0/16$ , ... (рис. IX.2).

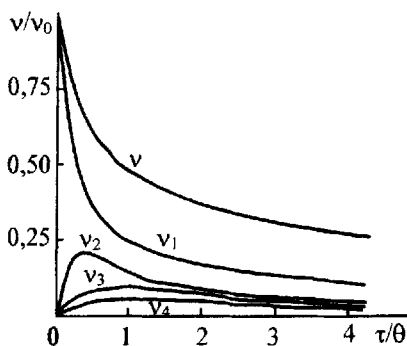


Рис. IX.2. Зміна числа  $n$ -мірних частинок з часом

Рівняння (IX.12) описує швидкість коагуляції при умові, що всі зіткнення призводять до агрегації частинок. В дійсності ж при зближенні між частинками починають проявлятися сили відштовхування — виникає потенціальний бар'єр. Тому коагулювати можуть тільки ті частинки, які мають енергію, що перевищує середню на деяку величину  $U$ , достатню для подолання цього бар'єру, і ефективність

співударів буде пропорційна фактору Больцмана. Окрім того, якщо частинки не сферичні, то ефективність зіткнень буде залежати від взаємної просторової орієнтації частинок, їх форми та розмірів. Все це враховується введенням стеричного множника  $P$ , а рівняння (IX.6) записується як

$$-d\nu/d\tau = 8\pi DRP \exp[-U/(k_B T)] \nu^2 = k\nu^2, \quad (\text{IX.16})$$

де константа швидкості коагуляції

$$k = 8\pi DRPe^{\exp[-U/(k_B T)]}. \quad (\text{IX.17})$$

Якщо  $U \gg k_B T$ , то швидкість коагуляції дуже мала ( $k \rightarrow 0$ ), і система агрегативно стійка. У теорії Фукса вводиться поняття про коефіцієнт уповільнення коагуляції (*коефіцієнт стабільності*)  $W$  – відношення констант швидкостей швидкої та повільної коагуляцій:

$$W = \frac{k_{\text{шв}}}{k_{\text{пов}}} = \frac{1}{P} \exp[U/(k_B T)] \quad (\text{IX.18})$$

При малих добавках електролітів ( $c \ll Y$ ) законам швидкої коагуляції гідрозолі не підпорядковуються, що може вказувати на наявність якихось стабілізуючих чинників: імовірність злипання вже менша одиниці. Лише коли “захисні ресурси” вичерпані, настає швидка коагуляція. До цього часу йде повільна коагуляція. Різні області коагуляції схематично представлені на рис. IX.1.

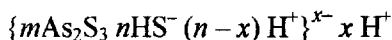
Теорія М. Смолуховського, що розроблена для монодисперсних систем, була далі розвинена Г. Мюллером, який показав, що у разі коагуляції полідисперсної системи імовірність об'єднання малої і великої частинок більша, ніж імовірність об'єднання двох малих частинок, і збільшується зі збільшенням відмінностей у розмірах частинок. Як наслідок, швидка коагуляція за рахунок полідисперсності може йти швидше, ніж це передбачається рівнянням (IX.12). Коли розміри великих частинок у 10 і більше разів перевищують розміри дрібних, теорія Смолуховського непридатна зовсім. Експеримент показує, що форма частинок також впливає на швидкість коагуляції; так, паличкоподібна будова частинок золь  $V_2O_5$  прискорює його коагуляцію.

У розглянутих теоріях вважається, що злипання частинок проходить при їх зіткненнях у процесі броунівського руху – це так звана *перикінетична коагуляція*. Але зіткнення частинок можуть бути також наслідком їх руху при пошаровій течії рідини або при осіданні частинок різних розмірів. При седиментації більші за розміром частинки рухаються з більшою швидкістю, і можуть стикатися при цьому з меншими частинками та злипатися з ними. Це –

так звана *ортокінетична коагуляція*. Вона має суттєве значення в процесах флотації, очищення води, уловлюванні пилу, при утворенні осадів у природних та технологічних процесах тощо.

### IX.3. Закономірності коагуляції золів електролітами. Правило Шульце–Гарді. Класичні теорії коагуляції

Дослідження впливу зарядів іонів електроліту, що додається, на коагуляцію іонно-стабілізованих гідрозолів, проведені Г. Шульце і У. Гарді (1882 – 1900), показали, що на коагуляцію золів з позитивним зарядом частинки основний вплив виявляє аніон електроліту, що додається, а з негативним – катіон. Причому коагулююча дія ( $Y^{-1}$ ) двозарядних іонів звичайно в десятки разів ( $\sim 10 - 80$ ), а тризарядних – у сотні разів ( $\sim 300 - 1500$ ) вища, ніж іонів однозарядних. У таблиці IX.1 наведені типові дані для гідрозолу сульфід у миш'яку (III), будову міцели якого можна представити як



Значення порогів коагуляції цього золю електролітами залежать передусім від величини заряду катіона. Треба, однак, зазначити, що часто для одного і того ж золю, що приготований у різних лабораторіях, значення  $Y$  відтворюються не дуже добре. Так, наприклад, відносна коагулююча дія  $Y^{-1}$  катіонів із зарядами  $z = 1, 2$  і  $3$  за даними різних авторів становить (аніони  $Cl^-$  або  $NO_3^-$ ):

	$K^+$	$Ba^{2+}$	$Al^{3+}$
за С. Ліндером і М. Піктоном	1	83	1590
за Ф. Повісом	1	40	267
за Г. Фройндліхом	1	72	528

Подібні помітні розходження пояснюються тим, що на результати дослідів по синтезу і дослідженню ліофобних колоїдів сильно впливають чистота вихідних реагентів і характер домішок, вихідні концентрації розчинів електролітів і спосіб їх зливання і перемішування (від цих чинників залежать локальні концентрації електроліту, які виникають до вирівнювання концентрації після перемішування), концентрація і вік золю, умови його зберігання й інші чинники, що впливають на дисперсійний склад. Навіть при однаковій загальній концентрації гідрозолу його дисперсність, а також



характер розподілу частинок за розмірами можуть бути різними у залежності від невеликих відмінностей у методиці приготування. Все це впливає на стійкість золю. Крім того, вихідний золь беруть все ж не зовсім стабілізованим, а спосіб фіксації порога швидкої коагуляції і критерій вибору умови  $W \rightarrow 1$  не завжди однозначні. Природа іонів, заряджених однойменно з гранулами (коіонів – аніонів у разі електроліту-коагулянту, що розглядається), також відіграє певну роль, але незрівнянно меншу. Однак загальна тенденція в співвідношенні значень  $Y$  все ж зберігається.

Таблиця IX.1

Значення порогів коагуляції гідрозолю  $As_2S_3$   
(за даними Г. Фройндліха; концентрація  $As_2S_3$  1,85 г·дм<sup>-3</sup>)

Електроліт	z катіона	Y, ммоль·дм <sup>-3</sup>
LiCl	+1	58
NaCl	+1	51
KCl	+1	50
KNO <sub>3</sub>	+1	50
1/2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+1	66
MgCl <sub>2</sub>	+2	0,72
MgSO <sub>4</sub>	+2	0,81
CaCl <sub>2</sub>	+2	0,65
SrCl <sub>2</sub>	+2	0,64
BaCl <sub>2</sub>	+2	0,69
ZnCl <sub>2</sub>	+2	0,68
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+2	0,64
AlCl <sub>3</sub>	+3	0,093
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+3	0,095
1/2 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	+3	0,096
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+3	0,080
HCl	+1	31
1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+1	30
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Cl	+1	2,5

Класичне правило Шульце–Гарді в сучасній редакції звучить так: коагулюючу дію виявляє головним чином іон, протилежний за знаком заряду гранули, і коагулююча дія зростає пропорційно деякому високому степеню його заряду. Гарною ілюстрацією цього правила є дані К. Матсуно, який показав, що при коагуляції гідро-

золю  $\text{As}_2\text{S}_3$  комплексними сполуками кобальту відбувається різке зниження значень  $Y$  при збільшенні заряду комплексного катіона від +1 до +6.

Аналогічно для золів з позитивно зарядженими гранулами, значення  $Y$  залежать передусім від значення заряду аніона електроліту-коагулянту. Наприклад, для гідрозолу оксиду заліза (III), за даними Фройндліха, пороги коагуляції дорівнюють:

Електроліт:	KCl	1/2 BaCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
$Y$ (ммоль·дм <sup>-3</sup> ):	9,0	9,65	0,205	0,22

Таблиця IX.2

**Значення  $Y$  (ммоль·дм<sup>-3</sup>) при коагуляції різних гідрозолів (з негативно зарядженими частинками) азотнокислими солями**

Катіони	Гідрозолі		
	Au	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	AgI
K <sup>+</sup>	25	50	136
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2,8	0,64	3,15
Ce <sup>3+</sup>	0,003	0,080	0,069

Подібних прикладів можна навести величезну кількість. Істотно, що для різних золів з одним і тим же знаком заряду гранул одні і ті ж протиіони характеризуються різними значеннями  $Y$ , що видно з таблиць IX.2 та IX.3.

Таблиця IX.3

**Пороги коагуляції гідрозолу Fe(OH)<sub>3</sub> (за даними Вейзера і Мідлтона)**

Електроліт	$z$ аніона	$Y$ , ммоль·дм <sup>-3</sup>	Електроліт	$z$ аніона	$Y$ , ммоль·дм <sup>-3</sup>
HCOOK	-1	172	KIO <sub>3</sub>	-1	9,0
KI	-1	154	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	-2	3,25
KBr	-1	138	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-2	2,38
KNO <sub>3</sub>	-1	131	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-2	2,19
KClO <sub>4</sub>	-1	116	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-2	1,88
KCl	-1	103	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	-3	0,067
KCNS	-1	46,9	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	-4	0,096
KBrO <sub>3</sub>	-1	31,3			

Більше того, при коагуляції катіонами лужних металів гідрозолу кремнезему, частинки якого в значній мірі гідратовані, значен-

ня  $\Upsilon$  приблизно в тисячу разів вище, ніж при коагуляції типового гідрофобного золю сірки. Можна порівняти також пороги коагуляції гідрозолів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Рушійною силою коагуляції є надлишкова поверхнева енергія. Проте надлишок поверхневої енергії міцел гідрофобного золю частково компенсується наявністю ПЕШ. Характер взаємодії міцел гідрофобних золів, взагалі кажучи, не очевидний – адже на великій відстані, за межами подвійних електричних шарів, заряди гранул повністю екрановані протиіонами дифузного шару, і на частинку дисперсної фази ніякі електричні сили не діють. Зараз доведено, що при зближенні двох однойменно заряджених колоїдних частинок відбувається відштовхування, яке перешкоджає злипанню, оскільки дифузні частини подвійних електричних шарів перекриваються, і відбувається видалення частини об'ємного заряду протиіонів із зони контакту (рис. IX.3 а також IX.5).

У зв'язку з цим зрозуміло, що порушення будови ПЕШ і, тим більше, значне зменшення заряду поверхні повинно знижувати агрегативну стійкість гідрозолу. Ще Грем у 1861 році виявив, що тривалий діаліз золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  веде до коагуляції золю в діалізаторі. Причиною, очевидно, є видалення тієї мінімальної кількості електролітів, яка забезпечує агрегативну стійкість іонно-стабілізованої дисперсної системи.

У. Гарді висловив припущення, що коагуляція колоїдів настає, коли поверхня частинок стає незарядженою. Пізніше стали приймати, що дисперсна система стає нестійкою ще до повного "розрядження", і що пороги коагуляції золів відповідають значення  $|\zeta| \leq 30$  мВ (Ф. Повіс). Хоча для багатьох гідрозолів коагуляція під дією одно-, дво- і тризарядних протиіонів відбувається при одно-

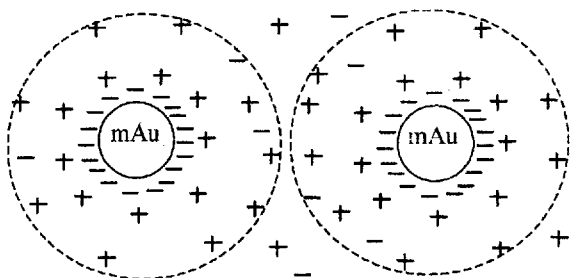
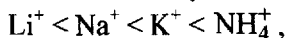


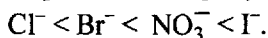
Рис. IX.3. Зближення двох частинок  
монодисперсного золю золота

му і тому ж значенні  $\zeta$ , зараз відомо, що такого простого зв'язку стійкості зі значенням електрокінетичного потенціалу все ж немає. Вважається більш коректним характеризувати стійкість значеннями величин  $\Psi_\delta$  і  $\kappa$ .

При однакових зарядах іонів коагулююча дія  $Y^{-1}$  схожа, але все ж зростає зі збільшенням радіуса іона, тобто зі зменшенням радіуса гідратованого іона. Коагулююча дія іона тим сильніша, чим слабше він гідратований. Наприклад, для золів з негативно зарядженими гранулами коагулююча дія збільшується в ряду:



а для золів з позитивно зарядженими гранулами:



Особливо яскраву ілюстрацію зв'язку коагулюючої дії аніона з його гідратованістю дає таблиця IX.3, з якої видно, що при одному і тому ж значенні заряду, наприклад, при  $z = -1$ , значення  $Y$  можуть розрізнятися майже у 20 разів.

Така відповідність ліотропним рядам, характерним для іонообмінних процесів, вказує на адсорбційний механізм процесів коагуляції. Наприклад, при коагуляції золю  $\text{As}_2\text{S}_3$  хлоридом барію в коагуляті виявляються іони  $\text{Ba}^{2+}$ , в той час як іони  $\text{Cl}^-$  відсутні.

У разі коагуляції кислотами (табл. IX.1) можуть відігравати роль як специфіка гідратації іонів  $\text{H}^+$ , так і кислотно-основні взаємодії.

Особливо значну коагулюючу дію виявляють органічні іони, що добре адсорбуються та легко поляризуються, наприклад, іони органічних барвників. Так, при коагуляції золів з негативно зарядженими гранулами значення  $Y$  для однозарядного катіона неофуксину приблизно в 500 разів менше, ніж в аналогічних умовах для іона  $\text{K}^+$ . Сильними коагулянтами є іони колоїдних ПАВ. Наприклад, для золів з негативно зарядженими гранулами велику коагулюючу дію виявляють броміди або хлориди цетилтриметиламонію, *n*-додецилтриметиламонію та *N*-цетилпіридинію, а для золів з позитивно зарядженими гранулами – *n*-додецилсульфату натрію. При цьому значення  $Y$  у тисячі разів менше значень для неорганічних протіонів з  $z = 1$ .

Якщо спрощено припустити, що адсорбція іонів описується рівнянням ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (\text{IX.19})$$

(де  $A$  – адсорбція при даній рівноважній концентрації іона в об'ємній фазі  $c$ , а  $A_{\infty}$  – адсорбція при повному заповненні моношару), то для константи адсорбційної рівноваги справедливий вираз:

$$K_i = \exp \left[ - \frac{z_i F \Psi_{\delta} + \Phi_i}{RT} \right], \quad (\text{IX.20})$$

де  $z_i$  – заряд іона,  $\Psi_{\delta}$  – електричний потенціал адсорбційного шару (шару Штерна), а  $\Phi_i$  – адсорбційний потенціал даного іона, що характеризує його здатність до специфічної адсорбції.

Звідси різко виражена залежність  $Y$  від поверхневої активності, тобто від розміру вуглеводневого радикала іона ПАР (або від загального числа вуглецевих атомів), який виступає в ролі протиіона. Ще Г. Фройндліх і Г. Слотман у 20-і роки XX ст. показали це для коагуляції гідрозолу  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $0,465 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ ) хлоридами численних алкіламонієвих іонів, наприклад:

катіон	$\text{NH}_4^+$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$
$Y$ (ммоль $\cdot \text{дм}^{-3}$ )	51	30	6,9	0,85	0,155

Із сучасної точки зору, іони ПАР і барвників, адсорбуючись, гідрофобізують поверхню гранул, що сприяє злипанню останніх. Тому очевидно, що дія таких іонів, що адсорбувалися, набагато сильніша, ніж дія неорганічних іонів того ж заряду.

Введення кожного атома вуглецю знижує логарифм  $Y$  на величину, трохи меншу, ніж передбачає правило Дюкло–Траубе, яке визначає адсорбційну здатність.

Про універсальність правила Шульце–Гарді та інших вищеперелічених закономірностей свідчать дані для нової колоїдної системи – гідрозолу фуллерену  $\text{C}_{60}$ . В таблиці IX.4 наведені пороги коагуляції, одержані М. О. Мchedlovим–Петросяном, В. К. Клочковим, та Г. В. Андрієвським у 1997–2000 роках; частинки золю (розміром здебільшого від 7 до 40 нм) заряджені негативно. Природа заряду ще й сьогодні остаточно не зрозуміла, хоча і підтверджена усіма наступними дослідженнями інших авторів;  $\zeta \approx -(30\text{--}50) \text{ мВ}$ .

Таблиця IX.4

Пороги коагуляції гідрозолу  $C_{60}$  електролітами  
(концентрація фуллерена 0.071–0.078 г·дм<sup>-3</sup>)

Електроліт	z катіона	Y, ммоль дм <sup>-3</sup>
NaCl	+1	85
½ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+1	85
NH <sub>4</sub> Cl	+1	80
KI	+1	80
KOH	+1	27.5
HNO <sub>3</sub>	+1	1.2
HCl	+1	0.88
HClO <sub>4</sub>	+1	0.55
CaCl <sub>2</sub>	+2	4.1
MgSO <sub>4</sub>	+2	4.75
½ Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	+3	0.05
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+3	0.056
Хінальдіновий червоний <sup>a</sup>	+1	0.047
Метиленовий синій <sup>a</sup>	+1	0.032
Нейтральний червоний <sup>a</sup>	+1	0.028
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	+1	0.032
n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	+1	0.0052 <sup>б</sup>

<sup>a</sup> Катіонні барвники – у вигляді хлоридів. <sup>б</sup> Концентрація фуллерена 0.14 г·дм<sup>-3</sup>.

Зрозуміло, що на значення  $Y$  можуть впливати і чинники, специфічні для даного конкретного золю. Так, при коагуляції гідрозолу HgS, стабілізованого іонами  $S^{2-}$  і  $HS^-$ , значення  $Y$  для солей  $Tl^+$  і  $Cu^+$  у 90 – 200 разів менші, ніж для солей  $Na^+$ , і навіть менші, ніж для солей  $Ba^{2+}$  і  $Sr^{2+}$ . Причина такого сильного впливу полягає в утворенні нерозчинних сульфідів талію та міді.

Розглянемо тепер класичні теорії коагуляції, розроблені на ранніх етапах розвитку колоїдної хімії. Протягом останніх ста років робилися різні оригінальні спроби пояснення явища коагуляції золів електролітами. Наприклад, розглядали коагуляцію як прискорену седиментацію, що проходить внаслідок обважнювання колоїдних частинок за рахунок взаємодії з солями. Або припускали, що колоїдні частинки утримуються в розчині шляхом прилипання до мікробульбашок повітря (на зразок флотації), а електроліти руйнують цю взаємодію. З декількох десятків старих теорій коагуляції електролітами найбільший інтерес являють нижченаведені.

*Теорія Дюкло* пояснювала коагуляцію перебігом хімічних реакцій на межі поділу фаз, що призводять до “нейтралізації” поверхневого заряду. Сюди ж примикала і *теорія Паулі*, що розглядала колоїдну частинку як великий комплексний іон.

*Теорія Фройндліха* як причину коагуляції розглядала виключно адсорбцію протиіонів, яка веде до зниження поверхневого заряду. Припускалося, що параметри рівняння ізотерм адсорбції Фройндліха ( $A = x/m = \beta c^{1/m}$ ; див. розділ II.5) однакові для всіх неорганічних іонів (за винятком іонів важких металів) та органічних іонів. Якщо, наприклад, коагуляція відбувається при адсорбції двозарядних протиіонів, рівній  $x/m$ , то нейтралізація такого ж числа поверхневих зарядів досягається, за Фройндліхом, при адсорбції однозарядних протиіонів рівній  $2x/m$ . Судячи ж із типової ізотерми адсорбції, це відбувається при набагато більших рівноважних концентраціях  $c$ , ніж у разі двозарядних протиіонів. Звідси і різка відмінність значень  $Y$  для  $z = 1$  і  $z = 2$ . Уявлення про вплив стиснення дифузної частини ПЕШ під дією електролітів на стійкість золів у період створення теорії (1910) ще не були сформульовані.

*Теорія Мюллера*, навпаки, не припускала адсорбції (що, однак, суперечить відомим фактам), а враховувала лише стиснення дифузної частини ПЕШ. Дійсно, приведена товщина дифузної частини дорівнює (див. рівняння IV.16):

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 RT}{2F^2 I}}, \quad (\text{IX.21})$$

де  $I$  – іонна сила розчину, рівна півсумі добутків концентрацій іонів на квадрат їх заряду ( $I = 0,5 \sum z_i^2 c_i$ ).

Ознакою такого впливу електролітів вважалось зниження  $\zeta$ -потенціалу за абсолютною величиною.

*Теорія Рабіновича і Каргіна* враховує як адсорбцію іонів (нейтралізаційний механізм), так і стиснення дифузної частини ПЕШ (концентраційний механізм), об'єднуючи й істотно поліпшуючи теорії Фройндліха і Мюллера. А. І. Рабінович і В. О. Каргін показали значну відмінність ізотерм адсорбції різних іонів, а також складність процесів адсорбції на частинках золів; зокрема, спочатку вона відбувається за іонообмінним механізмом.

Згодом було висловлене припущення про те, що адсорбція іонів може іноді проходити у формі іонних пар (при цьому заряд поверхні може і не змінюватися – “квазімолекулярна” адсорбція, або нееквівалентний іонний обмін). Проте, ще більш пізні дослідження, проведені Ю. М. Глазманом та іншими дослідниками методом радіоактивних індикаторів, прийнято вважати доказом еквівалентності іонного обміну на поверхні негативно заряджених колоїдних частинок. Так, після коагуляції гідрозолів  $As_2S_3$ ,  $AgI$  і їм подібних за допомогою мічених іонів  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  і  $La^{3+}$ , вже подвійне промивання коагулятів  $0,1$  моль-дм $^{-3}$  розчином  $KCl$  веде до практично повної десорбції поглинених у ході коагуляції протіонів.

В результаті були виявлені два основних механізми коагуляції – *концентраційний і нейтралізаційний*.

*Теорія Во. Оствальда* пояснювала коагуляцію “витісненням” дисперсної фази за рахунок міжіонних сил притягання – у дисперсійному середовищі відбувається як би “самоочищення” розчину електроліту від сторонніх частинок. І дійсно, спостерігається зв’язок значень  $Y$  зі значеннями коефіцієнтів активності  $f$ . Для одноступінчастих іонів порогу коагуляції відповідає значення  $f = 0,75 \pm 0,05$ ; для багатоварядних іонів спостерігається узгодження з правилом Шульце–Гарді.

Загальним недоліком класичних теорій було те, що навіть у найбільш завершеній формі (А. І. Рабінович, В. О. Каргін) вони пояснювали лише причини подолання сил відштовхування (що мають електричну природу), і не розглядали природу сил притягання між частинками.

Ця проблема була розв’язана Б. В. Дерягіним і іншими авторами. При цьому принципово важливим був сам підхід до стійкості, заснований на розгляді всіх сил, які діють у тонкому прошарку розчину між двома частинками.

Однак численні попередні роботи, спрямовані на виявлення й інтерпретацію закономірностей коагуляції, не треба недооцінювати – дотепно задумані і ретельно виконані, вони заклали основу для розробки сучасних підходів.

Наприклад, досліді А. Бузага (1929) наводять на думку про аналогію між коагуляцією частинок золів і прилипанням мікроско-



пічних частинок до твердих стінок того ж хімічного складу. Суспензію кварцу у воді вміщують у кварцову кювету (або суспензію скла у скляну кювету) з плоскопаралельними стінками і залишають доти, поки не відбудеться осідання всіх частинок на дно. Підрахувавши за допомогою мікроскопа кількість цих частинок, перевертають кювету вгору дном, при цьому одні частинки відриваються від дна, падаючи вниз, а інші залишаються прилиплими до дна, що став тепер верхом. Частка частинок, що прилипли, від загальної кількості, виражена у відсотках, була названа А. Бузагом “числом прилипання”. Провівши серію дослідів з набором практично монодисперсних кварцових суспензій, А. Бузаг виявив, що числа прилипання виявилися в цих дослідах максимальними (98%) для частинок з діаметром від 2 до 3 мікрон. Більш великі частинки не утримуються внаслідок сили тяжіння. Що ж до прилиплих частинок, то вони можуть розглядатися як скоагульовані. Більш дрібні частинки менше схильні до коагуляції шляхом прилипання до макроповерхонь – *адагуляції*.

Досліди А. Бузага показали, що введення солей збільшує числа прилипання. Це посилює аналогію з коагуляцією і вказує на можливість моделювання останньої із залученням макротіл.

## IX.4. Теорія ДЛФО

### IX.4.1. Розклинювальний тиск

Із сучасної точки зору коагуляція ліофобних систем починається з моменту їх виникнення, але вона загальмована, як би “заморожена” завдяки різним стабілізуючим чинникам.

Б. В. Дерягін та інші автори (1937 – 1948), ґрунтуючись на теорії розчинів, статистичній фізиці і теорії дії молекулярних сил, зробили підхід до оцінки енергії взаємодії частинок дисперсної системи  $U$ , що створює можливість теоретичного аналізу коагуляції. Основний постулат цієї теорії, яка отримала назву *теорії Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека* (скорочено *теорія ДЛФО*), – розгляд взаємодії двох міцел замінюється розглядом взаємодії двох пластин 1 і 2, розділених розчином електроліту 3 (рис. IX.4). При цьому

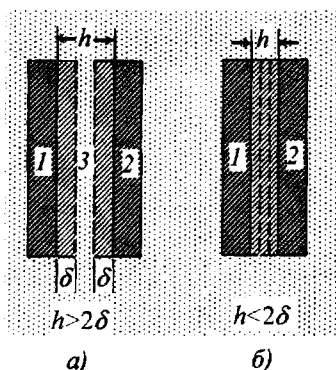


Рис. IX.4. Взаємодія двох заряджених поверхонь у розчині

ключовим є введене Дерягіним поняття про *розклинювальний тиск*.

Розгляд двох однакових пластинок із зарядженими поверхнями, розділених прошарком – водним розчином електроліту – показує, що між ними діють певні сили, звані поверхневими. Вони можуть спричиняти як відштовхування поверхонь, так і їх притягання та зчеплення, і мають значну далькодією – до сотень нанометрів. Тиск, який треба прикласти ззовні (з боку твердих частинок) на одиницю поверхні, щоб утримати рівноважну товщину “розклинювального” прошарку, і

називають розклинювальним тиском  $\Pi$ . Він визначається як рівнодіюча всіх поверхневих сил.

Для системи з твердими частинками, які розділені рідким прошарком (рис. IX.4а), зміна енергії Гіббса

$$dG = -SdT + (\sigma_{1,3} + \sigma_{2,3})ds + \sum \bar{\mu}_i dn_i. \quad (\text{IX.22})$$

Однак при виведенні цього рівняння в методі надлишкових величин (див. гл. I) реальна система порівнюється з ідеальною, в якій екстенсивні величини відносяться до співіснуючих об’ємних фаз. Але в тонкому прошарку, де гідратні оболонки і подвійні електричні шари перекриваються (рис. IX.4б), немає жодної точки, де властивості не були б функцією товщини. Фактично має місце перекриття поверхонь розриву, поверхневий натяг  $\sigma$  – змінна величина, яка є функцією товщини. Тому відповідні рівняння завжди повинні бути доповнені членом  $s(\partial G/\partial h)$ , що відображає витрати енергії на зміну товщини прошарку:

$$dG = -s\Pi(h)dh, \quad (\text{IX.23})$$

де  $s$  – площа поверхні,  $\Pi(h)$  – розклинювальний тиск, який дорівнює

$$\Pi(h) = p - p^{\circ} = \frac{1}{s} \left( \frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, s, n_i}, \quad (\text{IX.24})$$

де  $p$  і  $p^{\circ}$  – тиски у прошарку і в рідкій фазі, рівноважній з прошарком.

Ще в кінці 30-х років XX ст. Б. В. Дерягіну зі співробітниками вдалося виміряти розклинювальний тиск, наприклад, між скляною або кварцовою пластинкою і бульбашкою повітря: у рівновазі  $\Pi(h)$  дорівнює додатковому капілярному (“лапласівському”, див. розд. I.8) тиску всередині бульбашки; зменшення радіуса бульбашки веде до зростання  $\Pi(h)$ . Величина  $\Pi(h)$  досягає вимірних значень при відстані порядку  $10^{-7}$  м і різко зростає при подальшому потоншенні прошарку. Додання електроліту знижує товщину дифузних частин ПЕШ.

Теорія дає зв’язок між зміною енергії Гіббса та розклинювальним тиском:

$$\Delta G_S = \int_{h_1}^{h_2} \Pi(h) dh. \quad (\text{IX.25})$$

Відповідно до природи поверхневих сил розрізняють різні складові  $\Pi(h)$ . Вони вважаються позитивними, якщо спричиняють відштовхування поверхонь, і негативними – якщо викликають їх притягання. Знак тієї або іншої складової може змінюватися у залежності від типу системи, що досліджується. За Дерягіним, існують наступні основні складові  $\Pi(h)$ :

*Електростатична складова* (зумовлена іонно-електростатичними силами) дає позитивний внесок у  $\Pi(h)$  при зближенні однойменно заряджених частинок. На великій відстані, за межами подвійних електричних шарів, заряди поверхонь повністю екрановані протиіонами. При зближенні поверхонь дифузні частини подвійних електричних шарів перекриваються. Отже, відбувається видалення частини протиіонів із зони контакту, і взаємодія двох однойменних зарядів спричиняє відштовхування. Різниця значень енергій, відповідних неперекритій і перекритій зонам подвійних електричних шарів, являє собою електростатичну скла-

дову розклинювального тиску. Очевидно, що для різнойменно заряджених частинок внесок стає негативним. У деяких особливих випадках для двох різних, але однойменно заряджених поверхонь електростатична складова також може стати негативною.

*Молекулярна складова* (створюється молекулярними силами) зумовлена ван-дер-ваальсовим притяганням. Показано, що головною роль відіграють дисперсійні взаємодії, оскільки для них при великих значеннях  $h$  не відбувається взаємної компенсації, як для взаємодій індукційних і орієнтаційних. Молекулярна складова звичайно дає негативний внесок у  $\Pi(h)$  (притягання), знак якого може в особливих випадках змінитися при взаємодії з участю середовища.

*Структурна складова* (зумовлена так званими структурними силами) пов'язана з утворенням граничних шарів розчинників з особливою структурою і відіграє особливо помітну роль при малій – в декілька нанометрів – товщині прошарку. У разі взаємодії гідрофобних тіл у воді виникає гідрофобна взаємодія, і внесок у  $\Pi(h)$  стає негативним. Гідрофобна взаємодія має ентропійну природу – навколо погано змочуваної водою гідрофобної поверхні утворюються “льодоподібні” області води; це призводить до зниження ентропії. Тому при злипанні двох гідрофобних поверхонь вода з прошарку вивільняється у вигляді води із звичайними об'ємними властивостями. Як результат,  $\Delta S$  зростає, що енергетично вигідно. У ліофілізованих системах ця складова вносить позитивний внесок в  $\Pi(h)$ .

*Адсорбційна складова* (зумовлена адсорбційними силами) виникає внаслідок перепаду концентрацій молекул і іонів при перекритті адсорбційних шарів; різниця концентрацій створює осмотичний потік у бік плівки. У разі адсорбції довголанцюжкових молекул ВМС ця складова називається “стеричною” (тобто “просторовою”) і вносить позитивний внесок у  $\Pi(h)$ , оскільки перекриття адсорбційних шарів обмежує свободу конформацій молекул, зменшує ентропію і підвищує енергію системи.

#### IX.4.2. Енергія взаємодії двох поверхонь

У спрощеному вигляді теорія ДЛФО кількісно враховує лише електростатичну  $\Pi_{ед}$  і молекулярну  $\Pi_{м}$  складові розклинювального тиску.

Загальна енергія  $U$  взаємодії між двома пластинками на одиницю поверхні

$$U = U_{\text{ел}} + U_{\text{м}}. \quad (\text{IX.26})$$

Вважається, що відштовхування зумовлене лише електростатичними силами, тому

$$d\Pi_{\text{ел}} = \rho d\Psi, \quad (\text{IX.27})$$

де  $\rho$  – об'ємна густина заряду в подвійному електричному шарі,  $\Psi$  – електричний потенціал ПЕШ.

Для спрощення розрахунків припускається, що при взаємодії двох плоских пластин деформується тільки дифузна частина ПЕШ, тому можна використовувати теорію Гуї–Чепмена. Якщо потенціал невеликий, то його зміни з відстанню описуються рівнянням (IV.22):

$$\Psi_x = \Psi_\delta e^{-\kappa x}, \quad (\text{IX.28})$$

де  $\Psi_\delta$  – потенціал на межі шару Штерна, а  $\kappa$  – величина, зворотна приведеній товщині дифузної частини.

Якщо частинки знаходяться на великій відстані  $h$  одна від одної, їх дифузні шари не перекриваються, а потенціал в ПЕШ змінюється з відстанню від  $\Psi_\delta$  практично до нуля (криві 1 на рис. IX.5, а). При зближенні частинок дифузні шари перекриваються, а

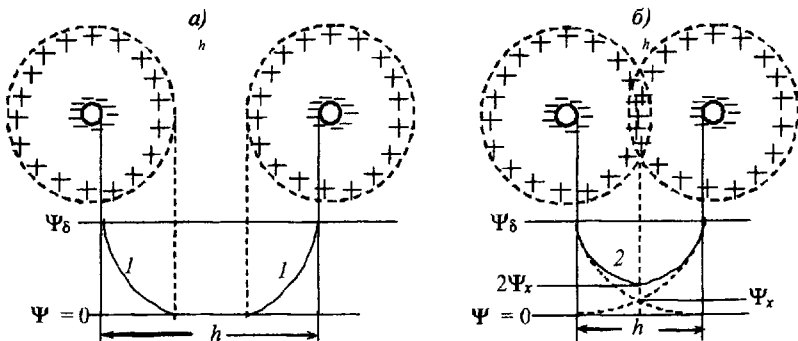


Рис. IX.5. Зміна електричного потенціалу між двома однойменно зарядженими частинками при перекритті подвійних електричних шарів

потенціал змінюється по кривій 2 (рис. IX.5, б). Вважається, що на середині відстані ( $x = h/2$ ) він має величину  $2\Psi_x$ . Для знаходження електростатичної складової розклинювального тиску інтегруємо рівняння (IX.27):

$$\Pi_{ел} = \int_{2\Psi_x}^0 \rho d\Psi. \quad (IX.29)$$

Згідно з рівняннями (IV.13) та (IV.15) при малих потенціалах

$$d^2\Psi/dx^2 = -\rho/(\epsilon_0\epsilon_r), \quad d^2\Psi/dx^2 = \kappa^2\Psi,$$

звідки

$$\rho = -\epsilon_0\epsilon_r\kappa^2\Psi. \quad (IX.30)$$

Тоді

$$\Pi_{ел} = \int_0^{2\Psi_x} \epsilon_0\epsilon_r\kappa^2\Psi d\Psi = 2\epsilon_0\epsilon_r\kappa^2\Psi_x^2 \quad (IX.31)$$

Маючи на увазі, що  $x = h/2$ , а зміна  $\Psi_x$  з відстанню описується рівнянням (IX.28), одержимо для електростатичної складової розклинювального тиску:

$$\Pi_{ел} = 2\epsilon_0\epsilon_r\kappa^2\Psi_\delta^2 e^{-\kappa h}. \quad (IX.32)$$

Це рівняння виправдовується тільки при малих значеннях потенціалів. У випадку високих потенціалів (рівняння IV.23) теорія ДЛФО дає рівняння:

$$\Pi_{ел} = 64c_0RT\gamma^2 e^{-\kappa h}, \quad (IX.33)$$

де

$$\gamma = \frac{\exp[zF\Psi_\delta/(2RT)] - 1}{\exp[zF\Psi_\delta/(2RT)] + 1},$$

$c_0$  – концентрація протионів у розчині.

Як впливає з наведених рівнянь, електростатична складова  $\Pi_{ел}$  суттєво залежить від  $\Psi_\delta$  в області малих потенціалів (пропорційна квадрату  $\Psi_\delta$ ), у той час як при великих потенціалах ця залежність

слабка – якщо  $\exp[zF\Psi_\delta/(2RT)] \gg 1$ , то  $\gamma \rightarrow 1$ , і  $\Pi_{el}$  практично не залежить від  $\Psi_\delta$ . Нижче наведено залежність  $\gamma^2$  від  $\Psi_\delta$ :

$ \Psi_\delta , \text{ мВ}$	0	10	50	100	200	300
$\gamma^2$	0	0,009	0,22	0,56	0,92	0,99

Це пояснюється тим, що при великих потенціалах посилюється притягання протиіонів ПЕШ до поверхні, і ефективний заряд поверхні практично не змінюється.

Рівняння для розрахунку енергії електростатичного відштовхування одержують інтегруванням рівняння (IX.32) у межах від відстані  $h$  до нескінченності:

$$U_{el} = \int_h^\infty \Pi_{el} dh = \int_h^\infty 2\varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa^2 \Psi_\delta^2 e^{-\kappa h} dh = -\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa^2 \Psi_\delta^2}{\kappa} \int_h^\infty e^{-\kappa h} d(-\kappa h). \quad (\text{IX.34})$$

Після інтегрування отримуємо рівняння:

$$U_{el} = 2\varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa \Psi_\delta^2 e^{-\kappa h} \quad (\text{IX.35})$$

При великих значеннях потенціалу

$$U_{el} = \frac{64c_0 RT}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h}, \quad (\text{IX.36})$$

тобто енергія електростатичного відштовхування зменшується при збільшенні відстані за експонентою.

При розрахунках молекулярної складової розклинювального тиску вважається, що вона зумовлена головним чином силами дисперсійних взаємодій. Енергія взаємодії двох частинок визначається як сума енергій взаємодії між молекулами двох частинок (на одиницю поверхні). Такий розрахунок можна провести на основі мікроскопічної теорії Гамакера і де Бура.

У спрощеному варіанті теорії ДЛФО розглядається взаємодія двох пластин, які знаходяться на відстані одна від одної (рис. IX.6). Енергія притягання деякої молекули (атома) А у пластині 1 до пластини 2 розраховується як енергія адсорбційної взаємодії:

$$U_{adс} = -\pi Cn/(6x^3), \quad (\text{IX.37})$$

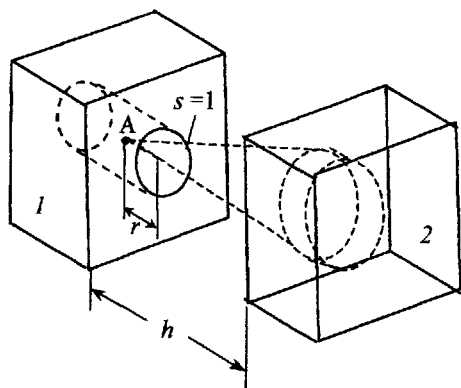


Рис. IX.6. Схема до розрахунку енергії міжмолекулярної взаємодії

енергії молекулярного притягання (на одиницю площі поверхні пластины) пропорційний приросту кількості молекул у циліндрі  $ndr$ :

$$dU_m = \left[ -\frac{\pi n C}{6} \frac{1}{(r+h)^3} \right] ndr. \quad (\text{IX.38})$$

Інтегрування цього рівняння дає:

$$U_m = \int_{r=0}^{r=\infty} \left[ -\frac{\pi n C}{6} \frac{1}{(r+h)^3} \right] ndr = -\frac{\pi n^2 C}{12h^2}, \quad (\text{IX.39})$$

або

$$U_m = -\frac{A_{12}}{12\pi h^2}, \quad (\text{IX.40})$$

де  $A_{12}$  – так звана *стала Гамакера*,  $A_{12} = \pi^2 n^2 C$ , вона має величину порядку  $10^{-19}$  Дж. Значення  $A$  можуть бути оцінені за спектральними даними.

Рівняння (IX.40) одержано у припущенні, що взаємодія відбувається у вакуумі. Якщо між однаковими пластинами існує дисперсійне середовище, то стала Гамакера замінюється величиною

$$A^* = (\sqrt{A_{\phi\phi}} - \sqrt{A_{cc}})^2, \quad (\text{IX.41})$$

де  $C$  – константа, яка залежить від природи взаємодіючих тіл, зокрема, від дипольного моменту та поляризованості молекул,  $n$  – кількість молекул в одиниці об'єму пластины,  $x$  – відстань до другої пластины.

Якщо пластины знаходяться на відстані  $h$ , то  $x = h + r$ , де  $r$  – відстань від молекули А до поверхні пластины. Приріст



де  $A_{\text{фф}}$  і  $A_{\text{сс}}$  – сталі Гамакера для дисперсної фази та дисперсійного середовища. Наприклад, для металічних Au, Ag та Cu значення сталих Гамакера становлять  $A_{\text{фф}} \sim (25-40) \cdot 10^{-20}$  Дж, а для води  $A_{\text{сс}} \sim 4 \cdot 10^{-20}$  Дж. Для частинок гідрозоля Au у воді значення  $A^*$  за різними оцінками становлять від  $9 \cdot 10^{-20}$  до  $19 \cdot 10^{-20}$  Дж. Отже,

$$U_{\text{м}} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}. \quad (\text{IX.42})$$

Із рівняння (IX.42) випливає, що енергія притягання між частинками дисперсної фази зменшується при збільшенні відстані між ними ( $U \sim 1/h^2$ ), але більш повільно, ніж енергія притягання між окремими молекулами ( $U \sim 1/h^6$ ). Таким чином, частинки дисперсної фази взаємодіють на порівняно великих відстанях.

Загальна енергія взаємодії між частинками  $U(h)$  є сумою енергій електростатичного відштовхування та молекулярного притягання. При малих значеннях потенціалу

$$U(h) = U_{\text{ел}} + U_{\text{м}} = 2\varepsilon_0\varepsilon_1\kappa\Psi_{\delta}^2 e^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}. \quad (\text{IX.43})$$

При великих потенціалах і відстанях

$$U(h) = \frac{64c_0RT}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}. \quad (\text{IX.44})$$

У подальшому в теорії було враховано, що частинки колоїдних систем мають кривизну, і отримані рівняння для розрахунку енергії взаємодії між сферичними частинками (див. рівн. IX.58).

Типова крива  $U(h) - h$  наведена на рис. IX.7.

На великих відстанях взаємодія слабка, а на близьких відстанях між пластинами переважають сили притягання, і відбувається злипання. Проте, при  $h \rightarrow 0$  знову з'являється відштовхування між поверхнями, що зчепилися (можливо, між ними залишаються мономолекулярні прошарки розчинника).

По мірі зближення двох поверхонь на залежності  $U$  від  $h$  виникає максимум – фактично це потенціальний бар'єр  $U$  на шляху зближення, який перешкоджає зчепленню або злипанню. Однак

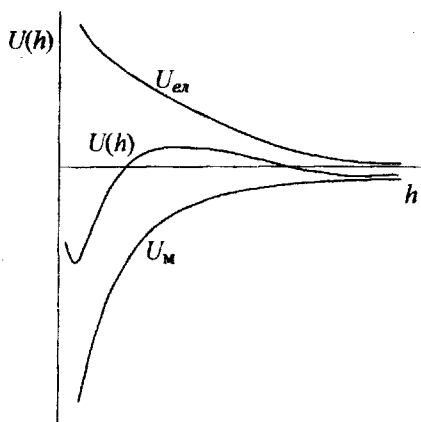


Рис. IX.7. Залежність потенціальної енергії взаємодії двох заряджених поверхонь від відстані між ними

праворуч від максимуму часто спостерігається ще один мінімум (“дальній”, або “вторинний”), не такий глибокий, як “ближній” (“первинний”). Але і в цьому мінімумі можливе своєрідне зчеплення – через досить товстий шар розчинника. Проте, що подібна взаємодія можлива, свідчать спостереження, зроблені Бузагом у ході вже згадуваних дослідів: дрібні частинки, які прилипли до твердої стінки, здатні здійснювати інтенсивний броунівський рух, помітний під мікроскопом.

Оскільки, як передбачав ще П. М. Лебедев, молекулярні сили мають електромагнітну природу, то вони розповсюджуються не вміть, а зі швидкістю світла. Тому теорія повинна бути уточнена урахуванням так званого електромагнітного запізнення. На великих відстанях урахування цього ефекту веде до появи в рівняннях (IX.43) або (IX.44) у знаменнику  $h^3$  замість  $h^2$ .

Унікальні прилади, сконструйовані Дерягінінм зі співробітниками у 50-і роки XX ст. і вдосконалені згодом, дозволяють вимірювати значення  $U$  в залежності від відстані між пластинами з різних матеріалів, розділених як повітрям, так і водою, водними розчинами електролітів і іншими рідинами. Ці вимірювання підтвердили як реальність поверхневих сил, так і наявність відчутних взаємодій на великих відстанях (“далекодія”).

### IX.5. Застосування теорії ДЛФО до трактування коагуляції золів

Розгляд взаємодії двох міцел з позицій теорії ДЛФО дозволяє пояснити наступні явища:

агрегативну стійкість дисперсних систем;

концентраційну і нейтралізаційну коагуляцію;

правило Шульце–Гарді;

дальню взаємодію між колоїдними частинками й утворення періодичних колоїдних структур;

особливий вплив ПАР і барвників – урахування, крім адсорбції, ще і гідрофобності (структурна складова).

Вигляд потенціальної кривої для конкретної системи залежить від значень її параметрів  $c$ ,  $\kappa$ ,  $\Psi_\delta$ ,  $A^*$ . Різні типи кривих “енергія – відстань” наведені на рис. IX.8.

Коли далекий мінімум не глибокий, а висота потенціального бар'єра багато менше енергії теплового руху молекул розчинника ( $U \ll k_B T$ ), коагуляція йде необоротно (крива 1).

Коли бар'єр високий ( $U \gg k_B T$ ), а глибина дальнього мінімуму мала ( $|U| \ll k_B T$ ), частинки не можуть здолати бар'єр і розходяться, і ми маємо справу з агрегативно стійкою системою (крива 2).

Коли дальній мінімум глибокий ( $|U| \gg k_B T$ ), то незалежно від висоти бар'єра має місце дальня взаємодія, навіть при  $h$  біля 100 нм (крива 3). При високому бар'єрі і глибокому дальньому мінімумі дві частинки не можуть підійти на близьку відстань і зчепитися, але і повне віддалення їх однієї від одної енергетично не вигідне. Розрахунки показують, що дальній мінімум досягає достатньої глибини передусім для досить великих частинок – наприклад, у разі суспензій.

З позицій теорії ДЛФО коагуляція гідрофобних колоїдних систем електролітами розглядається як зміна вигляду діаграми  $U(h) - h$  під дією електролітів: зростання концентрації електроліту призводить до стиснення дифузної частини ПЕШ (збільшення  $\kappa$  – концентраційний механізм) і до зниження  $|\Psi_\delta|$  за рахунок адсорбції

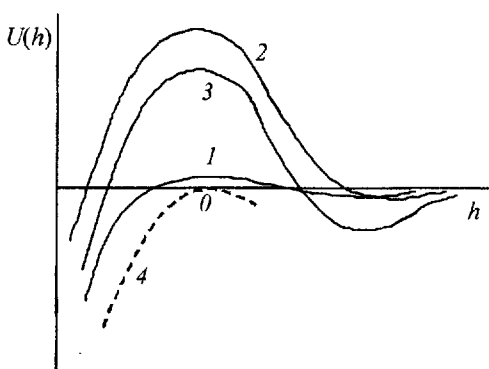


Рис. IX.8. Різні типи потенціальних кривих взаємодії міцел

(нейтралізаційний механізм). І те, і друге знижує висоту потенціального бар'єра  $U(h)$ . Чим вищі  $|\Psi_\delta|$  і  $\kappa^{-1}$ , тим важче знизити енергетичний бар'єр до  $U \approx k_B T$ . При введенні в систему багатозарядних іонів значення  $|\Psi_\delta|$  і  $\kappa^{-1}$  ліофобних міцел із зростанням концентрації електролітів різко спадають, чим і пояснюється правило Шульце–Гарді.

Зниження енергетичного бар'єра призводить до того, що метастабільна система самочинно переходить у більш стійкий стан. Дисперсна фаза переходить у коагулят. Так само відбувається втрата агрегативної стійкості суспензій, латексу й емульсій. Подальший розвиток теорії ДЛФО дозволив врахувати як сферичну форму колоїдних частинок (на відміну від плоских пластин), так і вплив дисперсності системи.

Хоча частіше за все обидва механізми коагуляції реалізуються одночасно, розглянемо спочатку, що відбувається при концентраційній коагуляції, що має найбільше значення для золів із сильно зарядженими гранулами.

Для пояснення відмінностей коагулюючої дії електролітів на золі з сильно і слабо зарядженими поверхнями гранул розглянемо схему, запропоновану С. С. Воюцьким (рис. IX.9).

Виходячи з теорії ПЕШ (гл. IV), неважко показати, що починаючи з потенціалу  $|\Psi_\delta| \approx 100$  мВ енергія електростатичного від-

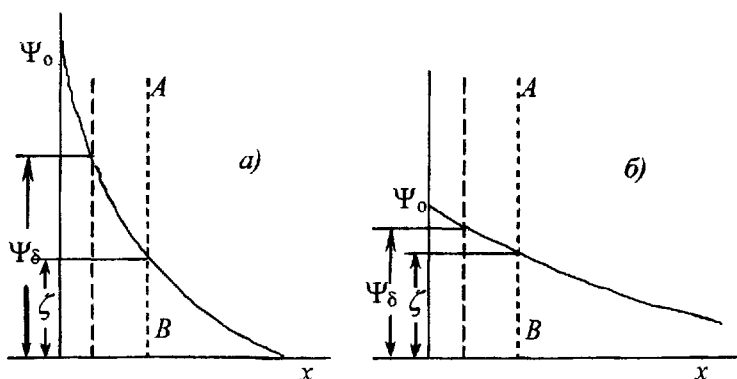


Рис. IX.9. Схема, що виражає співвідношення між  $\Psi_\delta$  і  $\zeta$ - потенціалами для сильно заряджених частинок в досить концентрованому розчині електроліту (а) і для слабо заряджених частинок у розведеному розчині електроліту (б)

штовхування (рівн. IX.35, IX.36) досягає межі, не збільшуючись з подальшим зростанням  $\Psi_\delta$ .

**Концентраційна коагуляція.** Вважається, що швидка коагуляція настає при зниженні висоти потенціального бар'єра до нуля («критична» точка 0 кривої 4 на рис. IX.8), де

$$U_{\max} = 0 \quad \text{і} \quad dU/dh = 0.$$

При великих потенціалах згідно з рівнянням (IX.44)

$$\frac{64c_0RT}{\kappa_{\text{кр}}} \gamma^2 e^{-\kappa_{\text{кр}} h_{\text{кр}}} = \frac{A^*}{12\pi h_{\text{кр}}^2}, \quad (\text{IX.45})$$

де  $c_0$  можна розглядати як концентрацію електроліту, при якій починається швидка коагуляція, тобто вона дорівнює порогу коагуляції ( $c_0 = c_{\text{шв}} = Y$ ).

Похідна за  $h$

$$\frac{64c_0RT}{\kappa_{\text{кр}}} \gamma^2 (-\kappa_{\text{кр}}) e^{-\kappa_{\text{кр}} h_{\text{кр}}} = -\frac{A^*}{6\pi h_{\text{кр}}^3}. \quad (\text{IX.46})$$

Поділивши рівняння (IX.45) на рівняння (IX.46), одержимо:

$$\frac{\gamma^2}{\kappa_{\text{кр}}} = \frac{h_{\text{кр}}}{2} \quad \text{або} \quad h_{\text{кр}} = 2\gamma^2 / \kappa_{\text{кр}}. \quad (\text{IX.47})$$

Після підстановки цього значення в рівняння (IX.45) маємо:

$$64c_0RT e^{-2\gamma^2} = \frac{A^* \kappa_{\text{кр}}^3}{48\pi \gamma^6}. \quad (\text{IX.48})$$

Вважаючи в першому наближенні незмінним значення  $\Psi_\delta$  а, отже, величину  $\gamma$  сталою, можна записати:

$$c_0 / \kappa_{\text{кр}}^3 = B, \quad (\text{IX.49})$$

де  $B$  – стала величина при заданій температурі.

За рівнянням (IV.16)  $\kappa^2$  пропорційна іонній силі, тобто величині  $c_0 z_i^2$  протиіона. Після піднесення рівняння (IX.49) до другого сте-

пеня і підстановки відповідних значень  $\kappa$  одержимо вираз для необхідної концентрації електроліту  $c = Y$  (так званий “закон шостого степеня”):

$$Y = B \frac{\epsilon_r^3 (k_B T)^5}{A^{*2} e^2 z^6} = \frac{\text{const}}{z^6} \quad (\text{IX.50})$$

Отже, для іонів із зарядами  $z = 1, 2, 3$  і  $4$  теорія передбачає співвідношення значень  $Y^{-1} = 1 : 64 : 729 : 4096$ . Так емпіричне правило Шульце–Гарді отримує теоретичне обґрунтування. Не треба лише забувати, що при проведенні коагуляції гідрозолів багатозарядними іонами (наприклад,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ) треба знати значення рН розчину, оскільки в недостатньо кислому середовищі можливий гідроліз, що знижує заряд. Можлива і іонна асоціація, наприклад, з перетворенням деякої частки іонів  $\text{Th}^{4+}$  у  $\text{ThNO}_3^{3+}$ . Тому для чотиризарядних іонів відхилення від закону шостого степеня звичайно найбільше.

Однак у ряді випадків спостерігається не така різка залежність  $Y$  від заряду протиіона. Так зване *правило Ейлерса–Корфа* передбачає, що для деяких систем поріг коагуляції  $Y$  зворотно пропорційний  $z^2$ . Ця залежність має місце для слабо заряджених поверхонь, коли добавки електролітів знижують (за абсолютною величиною) значення  $\Psi_\delta$  до деякого критичного значення, після чого енергетичний бар'єр знижується, і настає коагуляція. Це відбувається звичайно за рахунок адсорбції, що призводить до часткової нейтралізації поверхневого заряду.

*Нейтралізаційна коагуляція.* Виходячи з рівняння (IX.43) теорії ДЛФО, для поверхонь з низьким значенням  $|\Psi_\delta|$  при коагуляції у “ближньому” мінімумі справедливе співвідношення:

$$2\epsilon_0 \epsilon_r \kappa_{kr} \Psi_\delta^2 e^{-\kappa_{kr} h_{kr}} = \frac{A^*}{12\pi h_{kr}^2}, \quad (\text{IX.51})$$

а похідна за  $h$

$$2\epsilon_0 \epsilon_r \kappa_{kr} \Psi_\delta^2 e^{-\kappa_{kr} h_{kr}} (-\kappa_{kr}) = -\frac{A^*}{6\pi h_{kr}^3}. \quad (\text{IX.52})$$

Із цих рівнянь випливає, що

$$h_{кр} = 2/\kappa_{кр}. \quad (IX.53)$$

Підстановка цього значення в рівняння (IX.51) дає:

$$\frac{\epsilon \Psi_{\delta}^2}{A^* \kappa_{кр}} = B' = const. \quad (IX.54)$$

Як було вже сказано, для слабо заряджених поверхонь потенціал  $\Psi_{\delta}$  мало відрізняється від  $\zeta$ -потенціалу (рис. IX.9), тому можна записати, що

$$\frac{\epsilon \zeta^2}{A^* \kappa_{кр}} = B'. \quad (IX.55)$$

Це співвідношення, вперше виведене теоретично Дерягінін, було раніше емпірично встановлене Ейлерсом і Корфом (*критерій Дерягіна–Ейлерса–Корфа*).

Загалом умову швидкої коагуляції можна представити у вигляді:

$$\zeta^2/\kappa_{кр} \leq B, \quad (IX.56)$$

тобто порогу швидкої коагуляції відповідає певне співвідношення між  $\zeta$ -потенціалом та товщиною дифузної частини ПЕШ. Якщо це співвідношення менше за  $B$ , то проходить коагуляція, якщо більше – система є агрегативно стійкою. Змінити це співвідношення можна введенням електролітів, які змінюють характеристики ПЕШ.

Підстановкою величини  $\Psi_{\delta}^2$  в рівняння (IX.54) одержують рівняння для визначення порога коагуляції:

$$Y = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r R T \Psi_{\delta}^4}{B^2 F^2 e^2 z^2} = const' \cdot \frac{\Psi_{\delta}^4}{z^2}. \quad (IX.57)$$

Близькість значень  $\Psi_{\delta}$  і  $\zeta$  для випадку, що розглядається (рис. IX.9, б) дозволяє обґрунтувати правило Ейлерса–Корфа: якщо в ході коагуляції значення  $\Psi_{\delta}$  не змінюється, то для подібних систем (зі слабо зарядженою поверхнею) пороги коагуляції зворотно пропорційні  $z^2$ .

Однак, закон шостого степеня виправдовується і для слабкозаряджених поверхонь, якщо має місце явно виражена адсорбція протиіонів. В. М. Барбой та Ю. М. Глазман на основі теорії ДЛФО показали це для випадку, коли можлива специфічна адсорбція — передусім, у разі багатозарядних протиіонів. Цю проблему на прикладі гідрозолів золота детально досліджував О. Г. Усъяров. Аналіз, проведений із залученням значень адсорбційних потенціалів Штерна  $\Phi_s$  для різних іонів дозволив показати, що співвідношення  $Yz^n = \text{const}$  загалом виправдовується. Ним же був уточнений зв'язок значень  $Y$  з ліотропними рядами, розглянутими вище в розділі IX.3, і вказано в зв'язку з цим на необхідність враховувати вплив хімічної природи адсорбенту на енергію адсорбції того або іншого іона.

На думку С. Г. Телетова і деяких інших дослідників, адсорбція коіонів на гранулах гідрозолів також може мати місце, якщо перші досить гідрофобні ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\Gamma$ ). Подібні процеси можуть зумовити особливості проходження коагуляції в тих або інших системах, в граничних випадках призводячи до так званих “особливих” явищ, які будуть розглянуті далі.

Із теорії ДЛФО випливає, що співвідношення  $Yz^n = \text{const}$  повинно спостерігатися і при коагуляції у дальньому мінімумі, тобто при коагуляції через прошарок розчинника. Урахування електромагнітного запізнення приводить у цьому випадку до показника 3,5.

Так, за розрахунками І. Ф. Єфремова, О. Г. Усъярова й інших, введення електролітів помітно поглиблює дальній мінімум потенціальної кривої, причому для багатьох колоїдних систем показник степеня при  $z$  знаходиться, як правило, в області 2,5 – 3,5.

Процеси дальньої агрегації особливо поширені в грубодисперсних системах, наприклад, у пастах і цементних розчинах. Типовим випадком дальньої агрегації є прилипання частинок до твердої поверхні, досліджене Бузагом: спостереження під мікроскопом показали, що прилиплі частинки відділені прошарком рідини від цієї поверхні, і, будучи загалом фіксованими поблизу неї, продовжують брати участь у тепловому русі.

Таким чином, співвідношення  $Yz^n = \text{const}$  при значеннях  $n$  від  $\approx 2$  до  $\approx 4$  може спостерігатися як при ближній коагуляції золів зі слабо зарядженими частинками, так і при дальній коагуляції.



Розглянемо тепер деякі аспекти застосування теорії ДЛФО до реальних систем.

1) *Урахування форми колоїдних частинок.*

Очевидно, що одна із найбільш поширених форм колоїдних частинок – сферична. В області малих електричних потенціалів (до 100 мВ) і на малих відстанях  $h$  (до 50 нм) сумарна енергія взаємодії між двома сферичними частинками радіуса  $r$  розраховується за рівнянням:

$$U = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2 \Psi_\delta^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) - \frac{A^* r}{12h} \quad (\text{IX.58})$$

Згодом теорія ДЛФО була застосована і до опису взаємодії малих сферичних частинок на великих відстанях, а також анізотропних частинок (еліпсоїдів і циліндрів). Розрахунки удосконалювалися і шляхом урахування розміру гідратованих іонів.

2) *Наявність постійного дипольного моменту.*

Як показав М. О. Толстой зі співробітниками, частинки дисперсної фази можуть мати постійний дипольний момент внаслідок нерівномірності розподілу зарядів на їх поверхні. Зокрема, це може спостерігатися при уніполярній орієнтації адсорбованих на поверхні колоїдних частинок дипольних молекул середовища (наприклад,  $\text{H}_2\text{O}$ ) або внаслідок орієнтації полярних груп самої речовини. Значення сумарних дипольних моментів колоїдних частинок можуть досягати сотень тисяч і навіть мільйонів Дб. Це призводить до відповідної орієнтації протиіонів, схематично зображеної на рис. IX.10.

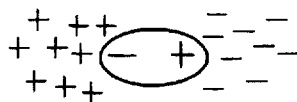


Рис. IX.10. Дипольна колоїдна частинка в розчині електроліту.

Такі особливості будови колоїдних частинок, як і взагалі будь-яка неоднорідність поверхні (див. також розд. IX.6), можуть сильно вплинути на характер коагуляції електролітами.

3) *Утворення періодичних колоїдних структур.*

У деяких випадках, внаслідок взаємодії на великих відстанях, в об'ємі розчину виникають періодичні колоїдні структури, ПКС (див. гл. V). Виникає дальній порядок у рідинному середовищі, внаслідок чого відбувається желатинування розчину. Таке струк-

турування особливо характерне для монодисперсних колоїдних систем, і навіть для деяких бактерій і частинок вірусів. Системи, що виникли, можуть мати тиксотропні властивості (див. гл. XI).

Різновидами ПКС є *тактоїди* – оборотні веретеноподібні анізотропні агрегати, рівноважні з золю. Це явище характерне для висококонцентрованих золів  $V_2O_5$ , гідроксиду заліза, а також вірусів. При цьому паличкоподібні й інші анізотричні частинки золів розташовуються практично паралельно довгій осі веретена.

При осіданні частинок деяких золів, у тому числі  $V_2O_5$ , можуть виникати переливчасті (внаслідок інтерференції світла) шари, віддалені один від одного на відстань  $\sim 100$  нм. Показано, що причиною утворення всіх цих структур є дальня агрегація.

І. Ф. Єфремов зі співробітниками теоретично розглянув з позицій теорії ДЛФО взаємодію трьох частинок і показав, що в цьому випадку виникає більш глибокий дальній мінімум. Це полегшує розуміння причин, що сприяють виникненню ПКС.

#### 4) Особливості полідисперсних колоїдних систем.

У колоїдних системах можливе одночасне проходження коагуляції у дальньому і ближньому мінімумах. У полідисперсних системах можуть переважати перший або другий тип взаємодій як в залежності від концентрації доданого електроліту, так і від співвідношення розмірів частинок золю. Т. Хилі та М. Візі застосували теорію ДЛФО до аналізу таких взаємодій для випадку двох сферичних частинок неоднакових розмірів.

При одночасній присутності великих і дрібних частинок дисперсної фази ефекти можуть нагадувати адагуляцію. Так, у латексі зберігаються у часі ансамблі дрібних частинок, що рухаються біля великих.

Полідисперсність колоїдної системи впливає на характер коагуляції – наприклад, у дальньому мінімумі можуть коагулювати більш великі частинки. Таким чином, можливі випадки, коли система коагулює не повністю, а лише частково. За певних умов можлива, за І. Ф. Єфремовим і О. Г. Усьяровим, “стабілізація” великих частинок оточуючими їх дрібними частинками на відстані, що відповідає дальньому мінімуму.

#### 5) Вплив концентрації золю на характер його коагуляції.

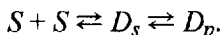
Звичайно  $Y$  знижується зі зростанням концентрації золю, при-

наймні для однозарядних іонів-коагуляторів (*правило Бартона – Бішопа*). Б. Тамамусі пояснює це стисненням дифузних частин ПЕШ міцел під впливом концентрації останніх.

Високі концентрації золю можуть сприяти утворенню ПКС і структуроутворенню. Дослідження показали, що залежність  $Y$  від концентрації золю характерна для агрегації в дальньому мінімумі, оскільки, відповідно до теорії В. М. Муллера і Г. О. Мартинова, у цьому випадку коагуляція носить оборотний характер. Наприклад, у разі дисперсії кварцу можлива рівновага: агрегати  $\rightleftharpoons$  дезагегований стан.

Ознакою переходу в стан “рівноваги” є відхилення від теорій Смолуховського або Фукса. Це спостерігали Б. В. Дерягін і Н. М. Кудрявцева, які досліджували коагуляцію гідрозолу золота хлоридом натрію, використовуючи метод потокової ультрамікроскопії (безпосередній підрахунок частинок). У той час як при високих концентраціях NaCl кінетика коагуляції традиційна, при низьких концентраціях спостерігається явне відхилення залежності числа частинок  $\nu$  від часу.

У деяких системах має місце так звана *оборотна агрегація*, коли поодинокі частинки  $S$  співіснують з парними агрегатами  $D_s$  та більш складними агрегатами  $D_p$ , частинки яких знаходяться в дальньому мінімумі:



У таких випадках, згідно з уявленнями, розвиненими В. М. Муллером, спостерігається лінійна залежність  $Y$  від  $\lg c_{\text{золь}}$ .

На заключення цього розділу зазначимо, що згідно з сучасними уявленнями, теорія ДЛФО в цілому добре виправдовується для колоїдних частинок розміром  $\geq 100$  нм, які слабо взаємодіють з дисперсійним середовищем.

## IX.6. Особливі явища при коагуляції золів

При коагуляції ліофобних золів часто спостерігаються своєрідні ефекти. Деякі, найбільш парадоксальні з них, одержали загальну назву “особливих явищ при коагуляції”.

Ці та багато інших явищ (наприклад, стійкість і руйнування суспензій, емульсій, пін, тонких плівок) трактуються з позицій теорії

ДЛФО. Проте, деякі з них не цілком пояснені навіть сьогодні. Тим часом, подібні “аномалії” мають значення для розуміння багатьох природних і технологічних процесів. Розглянемо деякі найбільш цікаві і практично важливі з них.

### 1. “Зони коагуляції”, або “неправильні ряди”.

Іноді електроліт, що викликає коагуляцію золю при малих концентраціях, при великих кількостях починає його стабілізувати. При подальшому збільшенні концентрації електроліту він знову діє як коагулянт. Це явище отримало назву “зон коагуляції”, або “неправильних рядів”. Якщо частинки (гранули) заряджені негативно (наприклад, золь золота), подібну дію можуть виявляти солі металів, що знаходяться у високих ступенях окислення. Так, іони  $Al^{3+}$  або  $Ce^{4+}$  можуть за рахунок сильно вираженої схильності до специфічної адсорбції скупчуватися в шарі Штерна і викликати перезарядження поверхні. На це вказує і зміна знаку  $\zeta$ -потенціалу (рис. IX.11). При подальших добавках солі колоїдна система коагулює, але вже як золь з позитивно зарядженими гранулами.

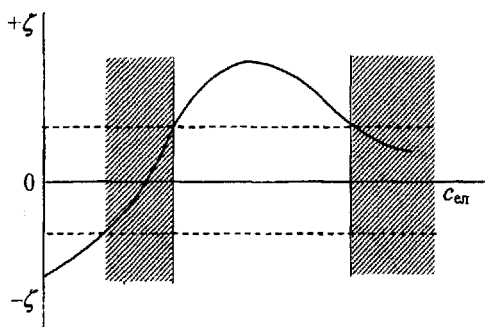


Рис. IX.11. Зміна  $\zeta$ -потенціалу гідрозолу Au при доданні іонів  $Al^{3+}$

Таке явище спостерігається також при доданні розчину  $AlCl_3$  до золю мастики з негативним зарядом частинок або розчину нітрату срібла – до золю  $HgS$ ; неофуксин дає неправильні ряди з золем  $As_2S_3$ .

Імовірно, що в окремих випадках механізм явища може бути іншим.

Зокрема, на думку деяких авторів, наприклад, С. С. Воюцького, при коагуляції гідрозолу золота багатозарядними катіонами металів ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ) у нейтральному середовищі відбувається взаємна коагуляція (див. нижче) золями гідроксидів металів, що утворилися внаслідок гідролізу. Наприклад, у лужному середовищі іони  $Th^{4+}$  утворюють золь  $ThO_2$  з позитивно зарядженими гранулами. У кислому ж середовищі, де гідроліз не відбувається, неправильних рядів не спостерігається.

Особливо яскраво зони коагуляції виявляються при коагуляції гідрозолів з негативними зарядженими гранулами (наприклад, золю  $\text{AgI}$ ) за допомогою катіонних колоїдних ПАР. У малих концентраціях адсорбований катіон ПАР гідрофобізує поверхню,

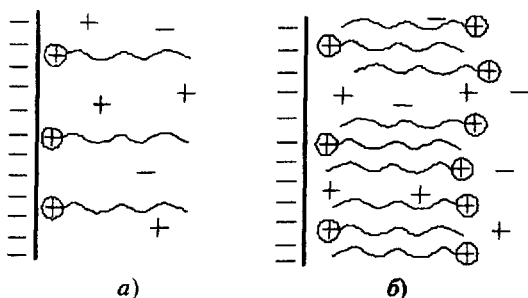


Рис. IX.12. Різні варіанти взаємодії катіонної ПАР з поверхнею негативно зарядженої колоїдної частинки

оскільки вуглеводневі “хвости” спрямовані у воду (рис. IX.12, а). Збільшується структурна складова розклинювального тиску, і коагуляція проходить легко. Але при великих концентраціях ПАР розміщується на частинках у два шари ( “хвіст до хвоста”), що призводить до перезарядки і гідрофілізації поверхні (рис. IX.12, б). Внаслідок цього коагуляція не відбувається, і так далі. Спостерігати за цим явищем можна по почерговому помутнінню та просвітлінню розчину.

2. *Коагуляція сумішшю електролітів*: адитивний вплив, антагонізм, синергізм.

Складним чином може проходити коагуляція сумішшю електролітів: вони можуть впливати адитивно, а також взаємно послабляти (*антагонізм*) або посилювати (*синергізм*) свою коагулюючу дію. Розуміння причин цих явищ, схематично зображених на рис. IX.13, тим більше важливе, що в техніці коагуляцію часто проводять сумішшю електролітів.

Фройндліх, Кройт та інші вчені пояснювали явище антагонізму адсорбцією іонів. Так, антагонізм електролітів пов’язу-

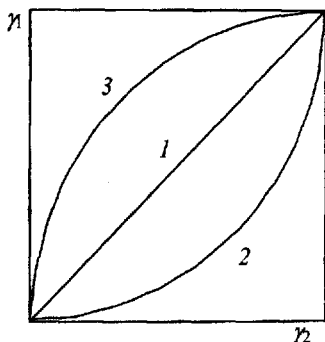


Рис. IX.13. Адитивний вплив (1), антагонізм (2) і синергізм (3) при коагулюючій дії електролітів

вали з тим, що іони якого-небудь із електролітів, адсорбуючись на однойменно зарядженій поверхні колоїдних гранул, збільшують їх заряд і підвищують стійкість.

Перша кількісна теорія коагуляції сумішами електролітів була розроблена Ю. М. Глазманом на основі теорії ДЛФО і в подальшому удосконалювалася. Зокрема, за Глазманом, антагонізм і майже так же поширений синергізм для золів з сильно зарядженими гранулами є результатом взаємодії в дифузних частинах ПЕШ, а для золів зі слабо зарядженими гранулами – результатом конкуренції за місця в адсорбційному шарі.

Іноді має значення і хімічна взаємодія між електролітами. Так, золь  $\text{AgI}$  коагулюється як сульфатом калію, так і нітратом торію (IV). При використанні суміші цих електролітів багатозарядний іон  $\text{Th}^{4+}$  втрачає свою коагулюючу силу, оскільки зв'язується в комплекс  $[\text{Th}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ .

Потрібно мати на увазі, що через наявність іонів у колоїдному розчині (зокрема, в інтерміцелярній рідині внаслідок приготування способом хімічної конденсації) коагуляція під дією навіть одного електроліту фактично є коагуляцією сумішню.

### 3. “Звикання” золів до електролітів.

Іноді при поступовому доданні електроліту малими порціями його потрібно більше, ніж при одноразовому доданні, для досягнення коагуляції того ж золю. Зворотний ефект називається “негативним звиканням”. Були спроби пояснити явище звикання адсорбцією електроліту агрегованими колоїдними частинками, які поступово випадають в осад, що призводить до зниження ефективної концентрації іонів, або адсорбцією коіонів, яка веде до збільшення заряду гранул золю. Припускалося, що певну роль можуть відігравати хімічні реакції електроліту, що вводиться, з малорозчинною твердою фазою агрегату, які призводять до збільшення кількості потенціалвизначаючих іонів. Однак зараз вважається, що звикання має місце лише в тих дуже рідких випадках, коли вже невеликі кількості електроліту здатні викликати пептизацію (див. розділ IX.9). В інших випадках звикання, що спостерігалось, швидше усього пов'язане з похибками експерименту.

Негативне звикання спостерігається набагато частіше. Із теорії ДЛФО випливає пояснення цього явища, яке зводиться до того, що

повільне додавання електроліту поступово знижує потенціальний бар'єр, весь час підвищуючи при цьому імовірність ефективних зіткнень. Як результат, останні порції електроліту додаються вже до помітно астабілізованого золю, в зв'язку з чим потрібно вже менше електроліту.

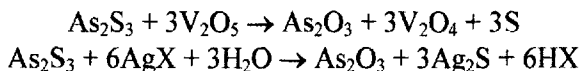
В усіх випадках не треба забувати, що при доданні електролітів можливі також хімічні реакції іонів електроліту з речовиною твердої фази. Це тим більш імовірно, якщо взяти до уваги підвищення реакційної здатності за рахунок високої дисперсності (пригадаємо розчинення колоїдного золота в розчині  $\text{HCl}$ ; глава I). Так, золь срібла реагує з розчинами солей  $\text{Fe(III)}$  і  $\text{Hg(II)}$ , відновлюючи іони до  $\text{Fe(II)}$  і  $\text{Hg(I)}$ . Золь срібла реагує також з розчином ціанистого калію, утворюючи в розчині комплексні іони  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , з тієї ж причини розчиняється золь  $\text{CuS}$ .

4. *Гетерокоагуляція* – коагуляція, що відбувається при змішуванні двох золів з однаковим знаком заряду частинок. Вона має безліч причин, у тому числі конкуренцію за стабілізатор – видалення стабілізатора одним золем у іншого (внаслідок адсорбції на чужорідній поверхні). До гетерокоагуляції відносять іноді також пінну і масляну флотацію (див. розд. I.15).

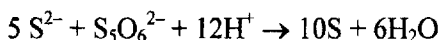
Взаємодія двох неоднакових поверхонь (наприклад, різних колоїдних частинок) є, взагалі кажучи, найбільш загальним випадком взаємодії. Гомокоагуляція, розглянута вище, є окремим випадком гетерокоагуляції. Останнє явище відіграє ключову роль у таких процесах, як флотація, водоочищення в фільтрах, фарбування, прилипання біологічних клітин. Різновидом гетерокоагуляції може виявитися і адагуляція.

В усіх випадках для пояснення ефектів, що спостерігаються, продуктивним є підхід, заснований на застосуванні теорії ДЛФО. Наприклад, істотно, що молекулярна (ван-дер-ваальсова) складова розклинювального тиску між тілами різної природи може бути позитивною. Б. В. Дерягін і В. Г. Левич на основі теорії ДЛФО показали, що при взаємодії поверхонь, заряджених до неоднакових потенціалів одного і того ж знаку, силовий бар'єр при зближенні залежить від потенціалу тільки тієї поверхні, яка заряджена до більш низького потенціалу.

У деяких випадках саме досить мала розчинність твердої фази визначає долю колоїдної системи. Це може проявитися при взаємодії двох золів з однаковою зарядженою поверхнею (суміші двох золів з протилежно зарядженими поверхнями звичайно швидко коагулюють, оскільки електростатична складова поверхневих сил зумовлює вже не відштовхування, а притягання). Раніше вважали, що взаємодіють передусім електроліти, що стабілізують систему. Однак В. О. Каргін і Р. Черницька в 1937 р. показали, що при взаємодії золів  $As_2S_3$  і  $V_2O_5$ ,  $As_2S_3$  і  $AgX$  ( $X = Br, I$ ),  $Sb_2S_3$  і  $AgX$ , а також  $Hg$  і  $S$  мають місце хімічні реакції в інтерміцелярній рідині, рівняння яких у молекулярній формі можуть бути представлені таким чином:



Як результат, колоїдні частинки поступово розчиняються у зв'язку зі зсувом рівноваги. Введення желатину, що стабілізує золі, не впливає на швидкість реакцій, оскільки ліофілізація запобігає передусім зчепленню колоїдних частинок. Інший приклад: гідрозоль  $As_2S_3$  і гідрозоль сірки, приготований за Оденем, при змішуванні коагулюють. Гранули першого золю стабілізовані іонами  $S^{2-}$ , а другого – аніонами пентатионової кислоти  $S_5O_6^{2-}$ . Перебігає реакція:



Як результат, обидва золі дестабілізуються, і відбувається коагуляція.

5. Про взаємну коагуляцію ліофобних колоїдів з протилежно зарядженими гранулами кажуть у тому випадку, коли енергія  $U_{\text{відшт}}$  змінює знак з “+” на “-”. Наприклад, додавання золів гідроксидів  $Al(OH)_3$  і  $Fe(OH)_3$ , що мають позитивно заряджені гранули, до золів з негативно зарядженими гранулами викликає коагуляцію. Це широко використовується для очищення природної води від колоїдів, що містяться в ній і мають негативний заряд гранул (силікати, гумати).

Потрібно зауважити, що електрична складова розклинювального тиску різнойменно заряджених поверхонь при всіх відстанях між ними негативна, тобто сприяє, як і молекулярна складова, притяганню. Але коагуляції при взаємодії двох різнойменно заря-



джених частинок в окремих випадках може і не відбуватися, ймовірно, за рахунок особливостей інших складових  $\Pi(h)$ .

6. *Коагуляція при зміні концентрації та температури.* При розбавленні золів можлива десорбція іонів стабілізатора, що призводить до коагуляції. При концентруванні золів шляхом випаровування зростає як концентрація золю, так і концентрація електроліту, який починає діяти як електроліт-коагулянт.

7. *Коагуляція при діалізі.* У тому випадку, коли відбувається видалення низькомолекулярних сполук, надмірний дефіцит електролітів, що виникає, спричиняє руйнування ПЕШ, тому “переочищення” золів може призводити до їх коагуляції. У ході ультрафільтрації концентрація золю збільшується, а склад дисперсійного середовища залишається незмінним. Коагуляцію можна пояснити, за В. О. Пчеліним, неоднорідністю поверхонь колоїдних частинок, зокрема, гідрофобною взаємодією між гідрофобними ділянками при зближенні частинок дисперсної фази до деякої критичної відстані.

8. *Спонтанна коагуляція.* Коагуляція може статися без видимих причин. Наприклад, при наявності над розчином гідрозолу сульфід ртуті (II) великого повітряного простору стабільність знижується – “старіння” викликане випаровуванням сірководню, який є стабілізатором. Навпаки, при зберіганні золю  $\text{HgS}$  у заповненій доверху і герметично закритій судині золь стає більш стійким до дії електролітів. С. С. Воюцький пояснює це хемisorбцією  $\text{H}_2\text{S}$  і появою замість міцел  $\{m[\text{HgS}] n\text{SH}^- (n-x)\text{H}^+\}^{x-} x\text{H}^+$  більш стійких міцел  $\{m[\text{HgS}] n\text{HgS}_2^{2-} 2(n-x)\text{H}^+\}^{2x-} 2x\text{H}^+$ .

Стійкість золів золота, приготованих методом Зігмонді, змінюється під дією кисню і водню: адсорбція цих газів впливає на адсорбцію електролітів. Однак ефект помітний лише в концентрованих золях, а в розведених – не проявляється.

Самочинна коагуляція може мати місце і внаслідок повільних хімічних перетворень у золі.

Перераховані вище ефекти можуть в слабкій формі реалізовуватися при звичайній коагуляції, вносячи свій вклад у значення  $Y$ . Це пояснює наближений характер правила Шульце–Гарді, закону шостого степеня й інших. Не буде великим перебільшенням сказати, що практично всі випадки коагуляції в певному значенні “особливі”.

### ІХ.7. Структурна складова розклинювального тиску

Розглянемо тепер системи, в яких істотну роль як в стабілізації, так і в коагуляції відіграє структурна складова  $\Pi(h)$ .

“Перехідні” гідрозолі, поверхня частинок яких добре гідратована, є типовим прикладом колоїдних систем зі значною позитивною структурною складовою. Це, наприклад, оксиди і гідроксиди Si, Sn, Fe, Cr, Al. Відносна в’язкість таких золів вища, ніж типово ліофобних, видимо, за рахунок збільшення ефективного об’єму частинок внаслідок гідратації. Для таких систем, наприклад, для золів гідроксиду заліза, характерна коагуляція у дальньому мінімумі. При їх коагуляції між частинками зберігаються великі прошарки води. Вплив заряду протиіона менший, ніж передбачається правилом Шульце–Гарді і особливо законом шостого степеня. У таких випадках можна говорити про гідрофобні дисперсні системи з гідрофільною межею поділу фаз.

Багато авторів пропонували різні класифікації стану води в дисперсних системах. Наприклад, ще в 30-і роки ХХ ст. для деяких систем вдавалося розрізнити воду кристалогідратів, воду змішаних кристалів, зв’язану нестехіометрично, воду аморфних гідратів стехіометричного складу, капілярно зв’язану воду, осмотично зв’язану воду, сорбтивно зв’язану воду тощо. Враховуючи існування різних форм зв’язаної води, А. В. Думанський ввів уявлення про нерозчинюючий об’єм.

П. О. Ребіндер виділяв чотири форми зв’язку води з дисперсною фазою:

- 1) хімічно зв’язана вода у вигляді гідроксильних іонів, гідратів і конституційної води кристалогідратів;
- 2) адсорбційно зв’язана вода, в основному відповідна моношару;
- 3) капілярно зв’язана вода;
- 4) механічно захоплена вільна вода, що утримується в дисперсній структурі.

Більш закінчений вигляд ці уявлення отримали по мірі з’ясування ролі далекодії структурних сил.

Ю. І. Тарасевич на основі власних і літературних даних наступним чином характеризує шари різної товщини  $h$  води, зв’язаної гідрофільними дисперсними матеріалами:

$h$ , нм	Зв'язана вода
1,5 – 2,0	Адсорбційний шар
7 – 10	Анізотропно-доменний структурний шар
30	Осмотично зв'язаний шар

Вимірювання  $\Pi(h)$  при  $h = 1,0 - 2,5$  нм характеризують внутрішню частину структурного граничного шару, при  $h = 7,5$  нм – зовнішню частину структурного шару води, а при  $h = 100$  нм – граничний шар, зумовлений дією іонно-електростатичної складової  $\Pi(h)$ .

В особливо гідрофільних системах пороги коагуляції настільки високі, що коагуляція вже ближча до висолювання, характерного для ліофільних дисперсій (гл. VIII).

Значною є позитивна складова  $\Pi(h)$  розклинювального тиску у силікатних дисперсіях. За Р. Айлером, поведінка золів  $\text{SiO}_2$  загалом слабо підпорядковується теорії ДЛФО. При  $\text{pH} = 2$  заряд поверхні частинок  $\text{SiO}_2$  близький до нуля, і коагуляція тут відбувається найбільш повільно. У разі лужного середовища (коли поверхня заряджена негативно) теорія ДЛФО виправдовується.

Дисперсії кварцу, вивчені Ю. М. Чернобережським і іншими дослідниками, також є прикладом гідрофобної дисперсії з гідрофільною межею поділу фаз.

Як було сказано в розд. IX.4.1, у гідрофобних системах структурна складова дає негативний внесок у розклинювальний тиск. В. О. Пчелін пропонує наступний наочний дослід, що ілюструє роль гідрофобної взаємодії. Частинки порошку “білої сажі” (вискодисперсного  $\text{SiO}_2$ ) після попередньої гідрофобізації їх поверхні шляхом оброблення кремнійорганічною сполукою суспендуються у безводному діоксани. Система абсолютно прозора при візуальному спостереженні та стійка у часі. Якщо ж суспензію розбавити у 2 – 3 рази дистильованою водою, то коагуляція відбувається одразу.

У багатьох випадках гідрофобні взаємодії зумовлені неоднорідністю поверхонь частинок дисперсної фази, наприклад, нерівномірністю розподілу зарядів і неоднаковим характером гідратації різних ділянок поверхні. Мозаїчність поверхонь деяких колоїдних частинок була показана П. О. Ребіндером, В. М. Ізмайловою й іншими. Взаємодія між гідрофобними ділянками різних частинок дисперсної фази може зумовити коагуляцію.

Якщо підвищення температури сприяє коагуляції, то можна вважати, що остання відбувається за рахунок гідрофобних взаємодій.

Цілеспрямована гідрофобізація дозволяє отримувати поверхні із заданим значенням крайового кута змочування.

Однак гідрофобізація також може здійснюватися шляхом введення різних реагентів у вже існуючу дисперсну систему. Згадана вище винятково сильна коагулююча дія органічних протиіонів іонних ПАР і барвників зумовлена не тільки їх високою здатністю до адсорбції, але ще і тим, що такі іони внаслідок адсорбції гідрофобізують поверхню, впливаючи таким чином на структурну складову  $\Pi(h)$ .

Вище говорилися про досліди Фройндліха по коагуляції гідрозолу  $As_2S_3$  тетраалкіламонієвими катіонами і катіонними барвниками. Г. Кройт зі співробітниками у 30-і р. XX ст. показали, що катіонні колоїдні ПАР виявляють сильну коагулюючу дію по відношенню до гідрозолів  $AgI$  і  $SiO_2$ . У 50-і роки Б. Тамамусі і К. Тамакі одержали подібні результати для коагуляції золю  $AgI$ , а К. Мегуро і Т. Кондо при дослідженні коагуляції гідрозолу оксиду заліза знайшли наступні значення  $Y$  для АПАР  $n-C_nH_{2n+1}OSO_3Na$ :

$n$	4	8	12
$Y$ (ммоль·дм <sup>-3</sup> )	0,05	0,01	0,001

Численні дані такого роду приводять до залежності  $Y$  від числа атомів вуглецю в іоні ПАР, подібній правилу Дюкло–Траубе:

$$\lg Y = A - Bn \quad (IX.59)$$

Однак, як і у разі залежності ККМ від  $n$  (рівн. VIII.6), значення коефіцієнта  $B$  звичайно нижче за 0,5. Надлишок іонів ПАР може призводити до стабілізації золю, ймовірно, за рахунок адсорбції у другий шар (“хвіст до хвоста”), як це було показано в попередньому розділі.

Для стабільності гідрозолів  $SiO_2$  і  $TiO_2$  важливе значення мають адсорбція й утворення стабільних комплексів на поверхні. У той час як введення іонів  $N(CH_3)_4^+$  у золь  $SiO_2$  посилює його ліофільність (сухий порошок, отриманий із золю випаровуванням, при контакті з водою самочинно диспергується), добавки іона  $n-C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$  призводять до коагуляції; гель, що виник, має тиксотропні властивості (див. гл. XI). Це є черговим прикладом управління властивостями поверхонь за допомогою ПАР різних

типів. “Намаслювання” поверхні вуглеводневими радикалами (флотація) змінює знак структурної складової  $\Pi(h)$  на негативний.

### IX.8. Фактори стійкості та захист колоїдів. Флокуляція

Із декількох складових розклинювального тиску теорія ДЛФО спочатку дозволяла кількісно врахувати головним чином електростатичну і молекулярну. Тому внески інших складових у стабільність колоїдних систем досі традиційно зводять до дії тих або інших факторів стійкості.

Фактори стійкості ліофобних дисперсій розглянемо головним чином на прикладі найбільш важливого випадку гідрофобних золів.

Навіть для типово гідрофобних колоїдів, таких, як золі металів, навколо частинок має місце утворення гідратних оболонок, так званих гідросфер, що мають властивості, відмінні від властивостей звичайної об’ємної води. Це призводить до підвищення в’язкості та появи таких властивостей, як пружність та опір зсуву. Це зумовлює як термодинамічні, так і кінетичні фактори стійкості.

До *термодинамічних факторів* стійкості відноситься вже розглянута вище *електростатична взаємодія* дифузних частин ПЕШ однойменно заряджених колоїдних частинок. Крім того, розрізняють *адсорбційно-сольватний, структурно-механічний і ентропійний* фактори стійкості.

До термодинамічних факторів відноситься так званий *адсорбційно-сольватний бар’єр*. Так, у разі деяких золів, наприклад,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  гідратні оболонки сильно розвинені, і зближення, що відповідає ближньому мінімуму, взагалі утруднене (“заборонене”). Коагуляція відбувається в дальньому мінімумі з утворенням пухких структурованих агрегатів. Межа поділу “розмивається”, а значення міжфазного натягу  $\sigma$  знижується. За рахунок адсорбційних і сольватних (гідратних) шарів розчинника стійкість може досягатися навіть для дисперсій з практично незарядженими поверхнями (при  $\Psi \rightarrow 0$ ).

Для стабілізації необхідне зниження значень  $\sigma$  на поверхнях поділу. Зрештою можуть виникнути ліофільні плівкові драглі.

*Ентропійний чинник*. Віддалення колоїдних частинок, розділених гідратним прошарком, відбувається частково і внаслідок ди-

фузії, оскільки рівномірний розподіл частинок дисперсної фази по всьому об'єму колоїдної системи сам по собі сприяє зростанню ентропії ( $\Delta S > 0$ ).

*Структурно-механічний бар'єр* відноситься до *кінетичних факторів*. Він виникає, коли пружні та в'язкі поверхневі шари не дають за час зіткнення частинок гідрозолів витиснутися з оболонок і з'єднатися. ПАР є в цьому значенні стабілізаторами, що створюють структурно-механічний бар'єр.

Дія всіх факторів посилюється, коли сольватні шари збільшуються внаслідок адсорбції довголанцюжкових ПАР, особливо ВМС, і можуть досягати величезних розмірів (до десятків нанометрів). Такі шари можуть перевершити відстань дії не тільки ближньої, але і дальньої потенціальних ям. Поверхня гранули золю набуває нових властивостей: знижується значення  $\sigma$ . Зрештою можуть виникнути ліофільні плівкові драглі. Тому введення ВМС у золь є найкращим способом стабілізації останнього, що отримав назву *колоїдного захисту* (рис. IX.14).

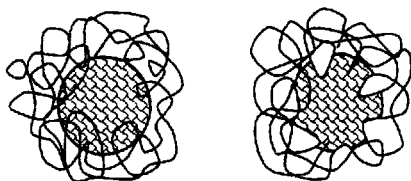


Рис. IX.14. Частинки гідрозолу, захищені оболонкою з ВМС

Адсорбуючись на поверхні частинок твердої фази, стабілізатори (особливо білки) істотно модифікують поверхневі шари, гідрофілізуючи поверхню і створюючи нову, позитивну за знаком, складову розклинювального тиску – *стеричну* (бли-

зьку за своєю природою до адсорбційної). Прикладом може служити захисна дія білків, яка перешкоджає утворенню каменів у нирках, печінці та відкладенню солей в суглобах. Ці небажані процеси відбуваються при пониженні вмісту захисного білка в організмі. Інший приклад: колоїди, що знаходяться в річкових водах і стабілізовані гумусовими речовинами, коагулюють головним чином при злитті з морською водою, що містить дуже великі кількості іонів, у тому числі двозарядних. Це призводить до утворення особливо родючих ґрунтів у дельтах великих рік.

На твердій поверхні колоїдних частинок адсорбовані макромолекули можуть розгортатися, причому “петлі” макромолекул можуть залишатися в рідкій фазі, начебто “провисаючи” в розчин.

При цьому окремі сегменти макромолекул здійснюють мікроброунівський рух.

Через прагнення молекул ВМС зберегти можливість конформацій відбувається *ентропійне відштовхування*. Співвідношення між ентропією  $S$  і термодинамічною імовірністю  $W$  стану системи виражається рівнянням Больцмана:

$$S = k_B \ln W. \quad (\text{IX.60})$$

При зближенні двох міцел золю макромолекули, що обволікають їх, починають переплітатися, внаслідок чого зменшуються можливості конформацій, і ентропія знижується. Оскільки таке зниження ентропії ( $\Delta S < 0$ ) енергетично не вигідне, частинки знову розходяться (ентропійне відштовхування;  $\Delta S > 0$ ), і коагуляції не відбувається. Таким чином, у присутності ВМС посилюється ентропійний фактор стабілізації.

Явище стабілізації можна пояснити й інакше, в термінах осмосу: перекриття адсорбційних шарів гранул золю, що зблизилися, призводить до локального згущення ВМС і зростання осмотичного тиску. Вода спрямовується в цю область, розбавляючи “згустки” (переплетені частини макромолекул), що призводить до розсування цих макромолекул і, відповідно, міцел, на яких вони фіксовані за рахунок адсорбції. Таким чином запобігається злипання колоїдних частинок.

Частинки кварцу, металів, солей або оксидів завдяки оболонці з молекул білків мало відрізняються за своїми властивостями від властивостей відповідних макромолекул і стають схожими на гідрофільні дисперсії. Яскравим прикладом такого роду є захищені білками гідрозолі срібла – лікарські препарати коларгол і протаргол, які при видаленні води перетворюються в порошки, що знову “розходяться” при розчиненні. Гранули золю  $\text{MnO}_2$  заряджені негативно, а золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – позитивно; після стабілізації желатином вони поведуться однаково при електрофорезі.

Стабілізовані за допомогою ВМС золі, як правило, вже не підпорядковуються правилу Шульце–Гарді і деяким висновкам теорії ДЛФО. Заряд іона-коагулятора мало впливає на стійкість системи. Цікаво, що введення захисної ВМС (наприклад, желатину) в коагу-

льований золь може викликати «обрив» (зупинку) процесу коагуляції. Приклади дії деяких захисних речовин наведені в таблиці IX.5.

Дисоціація функціональних груп білків посилює гідратацію, але в той же час посилює і електростатичне відштовхування. Видимо, тому стійкість золів, стабілізованих адсорбційними шарами желатину, максимальна в області ізоелектричної точки ( $pH = 4.7$ ).

Коагуляція захищеного золю перебігає при таких концентраціях електроліту, які близькі до концентрацій висолювання білків. Ефективність колоїдного захисту для різних ВМС (які часто називають *захисними колоїдами*) прийнято кількісно характеризувати так званими “золотими числами” (Р. Зігмонді).

Таблиця IX.5

## Захисна дія деяких речовин (за Райштеттером)

Захисний колоїд	Особливо добре захищає золі
Альбумін	Au, Pt, Ag, солі Hg, Cu, Pb, Sn, Al, Mo, W
Амілодекстрин	SiO <sub>2</sub>
Казеїн	Ag, Cu, Hg, HgI
Декстрин	Ag, Hg
Желатин	Pt, Au, Ag, галогеніди Ag, Hg, HgS, HgO, S
Гуміарабік	платинові метали, Hg, HgS, Cu, WO <sub>3</sub> , S, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> , графіт
Каучук	органозолі Pb і Cu

**Золоте число** – це мінімальна кількість білка або іншої ВМС (у міліграмах), яка запобігає коагуляції 10 мл 0,005%-ного червоного гідрозолу золота (з перетворенням в синій золь), що відбувається при доданні 1 мл 10%-ного розчину NaCl.

Поряд із золотими числами пізніше були введені аналогічні їм захисні числа (срібні, залізні тощо) для інших гідрозолів, які наведені в табл. IX.6.

Чим менше золоте (або інше) число, тим вища ефективність стабілізації. Захисна дія желатину відносно золю Au приблизно в 10000 разів більша, ніж сапоніну, а відносно золю As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – у 7 разів менша. Захисна дія декстрину приблизно в п'ять разів вища за дію сапоніну відносно золю Au, але в три рази менша відносно золю срібла.



Таблиця IX.6

## Захисні числа (за Кройтом)

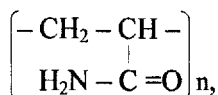
Захисна речовина	Гідрозолі				
	Au	Ag	Fe(OH) <sub>3</sub>	S	Берлінська блакить
Желатин	0,01	0,035	5	0,00012	0,05
Гемоглобін	0,03 – 0,07	–	–	–	–
Гуміарабік	0,5	1,25	–	25	0,024
Декстрин	20	100	20	0,125	250
Картопляний крохмаль	20	–	–	–	–
Сапонін	115	35	115	0,015	2,5
Яєчний альбумін	2,5	1,5	15	0,025	25

Цікавим різновидом захисних колоїдів є так звана “паалівська рідина” (С. Пааль, 1902), що являє собою розчин продуктів розпаду яєчного альбуміну під дією луку, – натрієві солі лізальбінової і протальбінової кислот. Паалівська рідина добре захищає гідрозолі срібла (коларгол), сурми, міді та вісмуту.

Існують і неорганічні захисні колоїди. Так, “касієв пурпур” (названий ім'ям Андреаса Касіуса, 1685), являє собою гідрозоль золота, захищений олов'яною кислотою.

За А. Гутбіром, стійкі золі Pb, Se, Te, Au, Cu, Ru, Bi і Sb утворюються при використанні золів олов'яної і титанової кислот як захисних колоїдів. Вони також були названі “пурпурами”.

У малих концентраціях ВМС не тільки не стабілізують золі, але і викликають зворотний ефект і сприяють коагуляції. Адсорбція однієї макромолекули відразу на двох міцелах призводить до їх з'єднання й утворення флокули – пари колоїдних частинок, зв'язаних через прошарок розчинника. Такий шлях коагуляції, який зрештою призводить до виділення пухкого, подібного до пластівців, осаду, називають *флокуляцією*. Як реагенти-флокулянти, що служать подібними “містками”, можуть виступати полівінілові спирти, крохмаль або, наприклад, поліакриламід



а також деякі поліелектроліти, зокрема, типу четвертинних амонієвих солей. Такі флокулянти, або «збирачі», дозволяють очищати природні або стічні води від небажаних колоїдів, що містяться в них. Флокулянти застосовуються також у харчовій промисловості.

За Зігмонді, кількісно флокулюючу дію можна характеризувати так званими U-числами білків («Umschlagszahlen») – числом міліграмів речовини, що забезпечує перетворення 10 мл червоного гідрозолу Au в синій, при вмісті  $\text{HCl } 3,4 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>.

### IX.9. Оборотно́ість коагуляції. Пептизація

Деякі золі при коагуляції перетворюються в гелі або пасти, що можна розглядати як спосіб отримання зв'язанодисперсних систем. Іноді вдається знову перетворити їх в золі. При спробі такого перетворення помітно проявляється різна ступінь ліофілізації ліофобних систем. Оборотно́ість коагуляції проявляється в здатності скоагульованих систем до пептизації, або дезагрегації (див. розділ V.1), тобто до перетворення

#### КОАГУЛЯТ $\rightleftharpoons$ ЗОЛЬ

Провести пептизацію буває звичайно легше, ніж диспергування, оскільки при цьому здійснюється робота не проти сил хімічного зв'язку, а проти сил міжмолекулярних взаємодій між колоїдними частинками. Пептизація проводиться різними способами і її здійснення можливе не на будь-якій стадії коагуляції і не для всіх скоагульованих систем. Щільні коагуляти типових ліофобних золів, наприклад, золів золота, зовсім не схильні до пептизації, у відмінність, наприклад, від пухких коагулятів  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  або берлінської блакиті.

Пептизація тим більш імовірна, чим більше ліофілізований вихідний золь, і чим менше часу пройшло з моменту коагуляції, оскільки згодом при ближній взаємодії відбувається зрощення частинок із зменшенням поверхневої енергії. Після значного проміжку часу коагуляція стає необоротною: видалення розчинника перетворює коагулят у тверду фазу.

Коагуляція добре гідратованих і слабо заряджених гранул йде звичайно по дальньому мінімуму, через прошарок води. Як виявилося, ліофільність прошарку сильно знижує глибину потенціальної ями. Саме такі системи легко пептизуються. Ще І. Г. Борщов у 1869

році припускав, що “товщина водяних оболонок є найменшою в місцях найбільшого зчеплення між частинками речовини колоїду і, навпроти того, найбільшою в місцях найменшого зчеплення”.

Трактування пептизації в наш час ведеться з позиції теорії ДЛФО. Скоагульовану систему можна розглядати як колоїдну систему зі зниженим до  $\sim k_B T$  потенціальним бар'єром.

Вибір способу пептизації залежить від того, чим була спричинена коагуляція. Вибирається спосіб, при якому поновлюється бар'єр до належної висоти (рис. IX.8), що і призводить до пептизації – поверненню системи в стан золю.

Якщо коагуляція була концентраційною, то осад треба промивати на фільтрі водою, відмиваючи коагулят від електроліту. Так, осад скоагульованих гідрозолів  $Al_2S_3$  і  $Al(OH)_3$  при промиванні водою дають помутнілий фільтрат, а у разі осаду  $PbS$  фільтрат забарвлюється: розбавлення електроліту призводить до зростання товщини дифузної частини ПЕШ  $\kappa^{-1}$  (можливо, і до десорбції надлишку протіонів) і, отже,  $U_{ел}$ . Як результат, потенціальний бар'єр підвищується, і настає пептизація. Промивання водою осаду  $AgCl$ , отриманого при реакції між водними розчинами нітрату срібла і хлориду натрію, веде до пептизації через розбавлення розчину електроліту ( $NaNO_3$ ), що сприяє коагуляції.

Якщо ж коагуляція була адсорбційною, тобто сталася завдяки зниженню  $|\Psi_\delta|$ , то в систему вводять розчин, який містить потенціалізуючі іони, що сприяє відтворенню поверхневого заряду. Така пептизація називається іноді адсорбційною. Так, скоагульований золь йодиду срібла пептизують шляхом добавок розчинів  $AgNO_3$  або  $KI$ . За К. Фаянсом, гідрозоль  $AgBr$  стабільний, якщо 10 – 25% поверхні адсорбує іони  $Br^-$ .

Іноді термін “пептизатор” застосовується як синонім слова “стабілізатор”, тобто мова йде не стільки про повернення коагуляту в стан золю, скільки про протидію коагуляції вихідного золю. Електроліт-коагулятор у певному сенсі часто сам стає пептизатором. Так, при коагуляції гідрозолу  $As_2S_3$  калієвими солями значення порога коагуляції  $Y$  послідовно зростають у залежності від аніона, супутнього іону  $K^+$ , від хлориду і нітрату до цитрату:

Аніон:	$Cl^-, NO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_2^-$	$CH_3CO_2^-$	$C_6H_5O_7^{3-}$
$Y$ , ммоль·дм <sup>-3</sup>	50	66	86	110	> 240

Мабуть, тут виявляється здатність органічних іонів, а певною мірою і сульфату, адсорбуватися на поверхні гранул, посилюючи тим самим їх негативний заряд. Відносно гідрофобний іон  $\Gamma$  також часто адсорбується на негативно заряджених поверхнях.

Високодисперсна глина, пептизована розбавленим розчином луку, дає стійку каламуть; як потенціалвизначаючі виступають іони  $\text{OH}^-$ .

Іноді як пептизатори скоагульованих золів можуть діяти ті ж реагенти, які викликали коагуляцію, але взяті в надлишку, наприклад, деякі ПАР (дещо подібне спостерігалось в явищі неправильних рядів, однак там надлишок електроліту вводили в золь відразу, не чекаючи коагуляції). У ряді випадків при цьому найбільш важливою може виявитися роль вже не протиіона, а супутнього йому коіона. Так, в той час як по відношенню до “негативного” золю йодиду срібла коагулююча дія хлориду і *n*-додецилсульфату тетрабутиламонію практично однакова, по відношенню до коагуляту  $\text{AgI}$  дія солі  $\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+ \text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$  набагато сильніша, при тому гранули золю набувають негативного заряду.

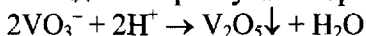
Деякі золі, наприклад, гідрозолі олов'яної кислоти і діоксиду олова, пептизуються досить легко. Так, один грам скоагульованого  $\text{SnO}_2$  можна пептизувати доданням всього 0,0066 ммоль  $\text{KOH}$ . Мабуть, потенціалвизначаючими іонами служать при цьому аніони  $\text{SnO}_3^{2-}$ . Потім можна знову коагулювати золь, що утворився, за допомогою електролітів, знову пептизувати його, і повторювати ці операції багато разів.

За Ю. М. Глазманом, свіжоскоагульований осад берлінської блакиті вдається іноді пептизувати простим струшуванням. Згідно з “Курсом неорганічної хімії” Г. Ремі, в залежності від способу отримання з водного розчину, осад берлінської блакиті  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  може містити більшу або меншу кількість іонів калію. Осад, якому приписується формула  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , називається “розчинною берлінською блакиттю”.

Але іноді для пептизації берлінської блакиті необхідно і додання пептизаторів, таких як шавлева кислота або оксалат амонію. Існують два пояснення механізму пептизуючої дії  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . По-перше, іони  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , адсорбуючись на гранулах, можуть виступати в ролі потенціалвизначаючих. По-друге, можливе зв'язування іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у достатньо міцні, розчинні у воді, оксалатні комплекси, що

збільшує число “нескомпенсованих” аніонів  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  у щільно-му шарі колоїдних частинок.

Іноді пептизація може бути зручним способом отримання золю зі заздалегідь осадженої речовини. При цьому попередньою промивкою видаляють електроліти, внесені в систему на початковій стадії синтезу і які створювали несприятливі умови для існування золю завдяки своїй коагулюючій дії. Наприклад, впливом сірководню на водний розчин сулеми ( $\text{HgCl}_2$ ) можна отримати осад  $\text{HgS}$ . Видаляючи електролітний розчин ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) повторною декантацією, можна потім пептизувати осад додаванням нових порцій  $\text{H}_2\text{S}$  і отримати чорний гідрозоль сульфиду ртуті (II). Так само осад  $\text{CdS}$  можна перетворити в яскраво-жовтий золь пропусканням сірководню. Інший приклад: підкислення водного розчину  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  хлорводнем призводить до випадіння червонувато-коричневого осаду:



При тривалому промиванні, по мірі видалення хлориду амонію, фільтрат поступово забарвлюється внаслідок утворення гідрозолу  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

У деяких випадках пептизація небажана. Наприклад, урахування цього явища необхідне при проведенні деяких хіміко-аналітичних операцій. Потрібні, зокрема, спеціальні заходи, щоб скоагульовані оксиди і сульфіді не поверталися в розчин у вигляді золів. Оскільки маточний розчин, що знаходиться в контакті зі свіжим коагулятом, сам по собі може при певних умовах бути причиною пептизації, його видаляють шляхом відсмоктування коагуляту на фільтрі з подальшим центрифугуванням. Це призводить до видалення води з прошарків між гранулами і до їх більш міцного зчеплення.

Для запобігання пептизації первинне осадження ведуть у присутності коагуляторів, які перешкоджають виникненню золів, а промивають осад розчинами електролітів (наприклад, розчином хлориду амонію), а не чистою водою. Вибір амонієвих солей зумовлений тим, що вони на подальших стадіях аналізу порівняно легко видаляються шляхом прожарення. Зрозуміло, в цьому випадку промивку не можна вести розчинами електролітів, що містять потенціалвизначаючі іони. Так, при обробці осаду  $\text{NiS}$  розчином  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  утворюється темно-коричневий золь сульфиду нікелю.

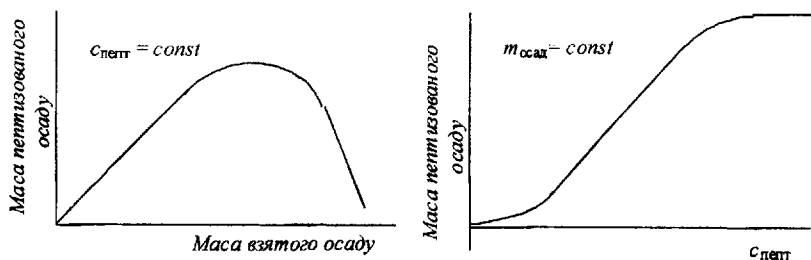


Рис. IX.15. Ілюстрація правила осаду Во. Оствальда

При пептизації електролітами кажуть іноді про пороги пептизації (аналогічно з порогами коагуляції). Однак потрібно мати на увазі, що пептизуюча здатність електроліту серед іншого залежить і від кількості коагуляту, що обробляється. Якщо кількість пептизатора фіксована, то спочатку чим більше береться осаду, тим більше концентрація золю, що “відновився”.

Однак при подальшому збільшенні кількості вихідного осаду пептизатора вже не вистачає на те, щоб пептизувати весь коагулят. Якщо ж осаду взяти дуже багато, то пептизатор розподіляється між частинками коагуляту, і його не вистачає для пептизації навіть невеликої кількості осаду (рис. IX.15, а). Якщо ж взяти певну масу осаду, то перші порції пептизатора не здатні викликати пептизацію. Але зі збільшенням концентрації пептизатора маса пептизованого осаду зростає до повного його “розчинення” (рис. IX.15, б). Ця закономірність називається *правилом осаду Во. Оствальда*.

## ГЛАВА X. МІКРОГЕТЕРОГЕННІ СИСТЕМИ

У цій главі розглянуті властивості таких ліофобних дисперсних систем: суспензій (Т/Р), емульсій (Р/Р), пін (Г/Р) і аерозолів (Т/Г, Р/Г). Всі вони відносяться до мікрогетерогенних систем (див. класифікацію в гл. V) з розміром частинок від  $\sim 0,1$  до  $\sim 10$  мкм. У деяких випадках утворюються навіть грубодисперсні системи з розміром частинок до 100 мкм.

### Х.1. Аерозолі

*Аерозолями* називають системи з газовим дисперсійним середовищем, в якому знаходяться тверді (Т/Г) або рідкі (Р/Г) частинки дисперсної фази. До перших належать *дими* з розмірами частинок твердої фази 0,1 – 10 мкм, *пил* з розмірами частинок більше за 10 мкм, до других – *тумани* з розмірами частинок рідкої фази від 0,1 до 10 мкм. Форма частинок залежить від агрегатного стану дисперсної фази. Крапельки рідини в тумані мають сферичну форму, частинки диму бувають самої різноманітної форми (голчаті, пластинчаті й інші). Нижче наведені розміри частинок (у мкм) деяких типових аерозолів.

Туман ( $H_2O$ )	0,5
Хмари	1 – 100
$H_2SO_4$ (туман)	1 – 10
Пил природний	10 – 100
Пилок рослин	1 – 10
Тютюновий дим	0,1 – 1
Паливний дим	0,1 – 100

Аерозолі отримують методами диспергування та конденсації. Диспергування здійснюють розпиленням речовини за допомогою стисненого повітря (розбризкувачі, форсунки). Для розпилення використовують також ультразвук, ультрацентрифугу. Утворення диспергаційних аерозолів у природі можна спостерігати при обвалах,

у водоспадах, при вивітрюванні й ерозії ґрунтів.

Конденсаційним методом аерозолі отримують охолодженням пари розчинів, розплавів, при хімічних реакціях у газовій фазі (наприклад,  $\text{NH}_3$  з  $\text{HCl}$ ). У природі конденсація пари води призводить до появи хмар, туману. Таким чином, аерозолі можна умовно розділити на природні, які утворюються в атмосфері внаслідок проходження різних природних процесів, і технічні аерозолі, які отримують внаслідок виробничої діяльності людини.

Природні аерозолі відіграють важливу роль в атмосферних явищах, у процесах формування ґрунтів. Утворення технічних аерозолів часто небажане, оскільки вони створюють загрозу навколишньому середовищу. Разом з тим штучні аерозолі знаходять широке застосування у сільському господарстві (дошування, розпилення добрив, гербіцидів і інсектицидів), медицині (інгалятори), лакофарбному виробництві.

Багато властивостей аерозолів визначається їх дисперсністю, яка залежить від походження аерозолу і процесів, що відбуваються в аерозолі після його утворення (ізотермічна перегонка, агрегація, коалесценція). Диспергаційні аерозолі, як правило, полідиспе-

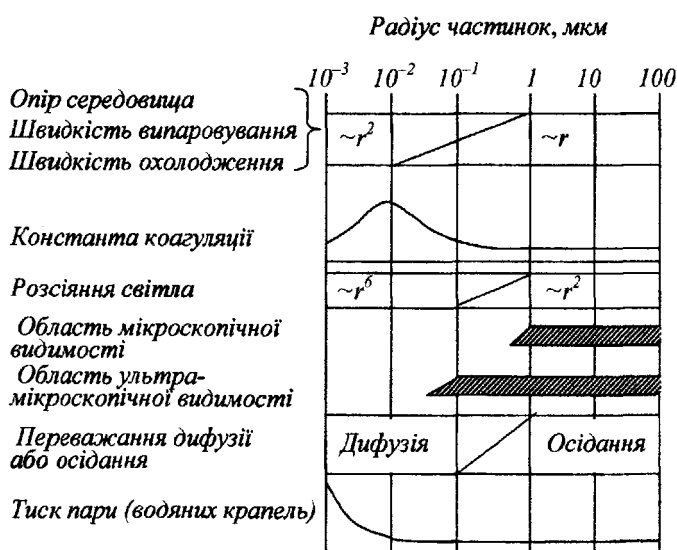


Рис. X.1. Залежність властивостей аерозолів від розмірів частинок (за М. А. Фуксом)



рсні і містять досить великі частинки. Зміна властивостей аерозолів у залежності від дисперсності показана на рис. X.1.

Частинки розміром більше за 1 мкм помітно осідають під дією сили тяжіння, тоді як для більш дрібних частинок характерний броунівський рух і дифузія. Причому, завдяки низькій в'язкості повітря, дифузія проходить з великою швидкістю.

Особливості молекулярно-кінетичних властивостей аерозолів зумовлені тим, що це сильно розріджені системи з низькою в'язкістю дисперсійного середовища, в якому довжина вільного пробігу  $\lambda$  молекул у газі може бути більшою за розмір частинок дисперсної фази. При атмосферному тиску довжина вільного пробігу молекул газу складає близько 0,1 мкм (довжина вільного пробігу молекул рідини близька до  $1 \cdot 10^{-4}$  мкм, тобто порівнянна з їх радіусом).

Можливість застосування закону Стокса (див. розділ VI.1) для опису руху сферичних частинок у газовому середовищі обмежена системами, в яких розмір частинок аерозолу  $r$  набагато перевищує довжину середнього вільного пробігу молекул газу  $\lambda$ , тобто  $r \gg \lambda$ , а тиск достатній для того, щоб середовище можна було вважати однорідним. Оскільки при атмосферному тиску  $\lambda_{\text{повітря}} \sim 0,1$  мкм, то рівняння Стокса ( $F_m = 6\pi\eta ru$ ) застосовне лише для грубодисперсних аерозолів з  $r > 1$  мкм. Однак у разі осідання великих частинок (20 – 30 мкм) рівняння Стокса також не виконується. Гідродинамічний (аеродинамічний) опір середовища в подібних системах описується рівнянням Осесна:

$$F_m = 6\pi\eta ru \left( 1 + \frac{3}{8} \cdot \frac{r\rho_0 u}{\eta} \right), \quad (\text{X.1})$$

де  $\rho_0$  – густина середовища,  $u$  – швидкість руху частинки,  $\eta$  – в'язкість середовища.

Якщо  $r \ll \lambda$ , то частинки дисперсної фази будуть знаходитися в тих же умовах, що і молекули газу, при цьому порушується умова суцільності середовища. У цих випадках рух частинки описується законами молекулярно-кінетичної теорії газів, яка встановлює пропорційність сили тертя квадрату радіуса частинки.

У випадку, коли  $r \approx \lambda$ , сила тертя може бути розрахована за емпіричною формулою Кеннінгема:

$$F_m = \frac{6\pi\eta r u}{(1 + A\lambda/r)}, \quad (X.2)$$

де  $A$  – емпіричний коефіцієнт, значення якого лежить у межах від 0,8 до 1,5.

Слід зазначити, що рівняння (X.1, X.2) застосовні для опису руху тільки твердих сферичних частинок. У разі аерозолів з рідкою дисперсною фазою потрібно враховувати також в'язкість дисперсної фази.

Особливістю молекулярно-кінетичних властивостей аерозолів є те, що внаслідок низької в'язкості та малої густини дисперсійного середовища броунівський рух аерозольних частинок більш інтенсивний у порівнянні з ліозолями. Цьому також сприяє більш низька концентрація частинок аерозолів у порівнянні з ліозолями. Внаслідок цього число зіткнень молекул газу з частинками дисперсної фази також менше, що зумовлює значні амплітуди броунівського руху в аерозолях у порівнянні з ліозолями. Так, середній зсув частинки, яка знаходиться в повітрі, у 8 разів більший, ніж у воді.

Результати дослідів по вимірюванню швидкості руху частинок тютюнового диму, проведених де Бройлем (1909), підтвердили застосовність закону Ейнштейна – Смолюховського до опису броунівського руху частинок аерозолів. При  $\lambda/r \ll 1$  справедливе рівняння Ейнштейна – Смолюховського для середнього зсуву:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{k_B T \tau}{3\pi\eta r} \quad (X.3)$$

У дисперсних системах з газовим середовищем виявляються такі явища, як термофорез і фотофорез.

Рух частинок аерозолію внаслідок різниці температур називається *термофорезом*. Рух частинок відбувається завжди у напрямі зниження температури. Кількісна теорія явища розроблена Б. В. Дерягіним. Трактуювання цього явища розрізняється у залежності від співвідношення величин  $\lambda$  і  $r$ , однак і для малих, і для великих частинок лінійна швидкість  $u$  руху частинки у полі градієнта температур визначається співвідношенням:

$$u = k \operatorname{grad} T, \quad (\text{X.4})$$

де  $k$  – константа, значення якої різне для випадків  $r \gg \lambda$  і  $r \ll \lambda$ .

Осадження частинок аерозолі на холодних поверхнях внаслідок термофорезу називається *термопреципітацією*. Цим явищем пояснюється осадження пилу на стінах і стелі поблизу печей, радіаторів опалення, сажі в трубах.

*Фотофорез* полягає в пересуванні частинок аерозолі при односторонньому їх освітленні і є окремим випадком термофорезу. Особливістю цього ефекту є те, що напрям руху освітленої частинки може бути різним. Це можна пояснити тим, що розподіл температури всередині частинки залежить від її розміру, форми, прозорості та коефіцієнта заломлення. Так, для непрозорих частинок спостерігається позитивний фотофорез, тобто частинки рухаються в напрямі світлового променя. Для прозорих частинок може спостерігатися негативний фотофорез, зумовлений тим, що задня сторона частинки нагрівається променями, що заломилися в частинці, сильніше, ніж сторона, звернена до джерела світла.

Великий інтерес являють електричні властивості аерозолів. Частинки аерозолі набувають електричного заряду або внаслідок адсорбції іонів, які утворюються в атмосфері при іонізації газів під дією космічних випромінювань, або внаслідок зіткнень одна з одною або з іншою поверхнею. На відміну від ліозолів заряди частинок аерозолі однакової природи і будови можуть відрізнятися не тільки за величиною, але і за знаком. Це пояснюється тим, що частота зіткнень частинок у системах з газоподібним дисперсійним середовищем мала і при зіткненнях заряд частинок може збільшитися, зменшитися або нейтралізуватися повністю. Ці зміни у часі відбуваються абсолютно випадково і мають характер флуктуацій. Тому електричний стан частинок аерозолі описують статистичними законами. Імовірність надбання якою-небудь частинкою аерозолі електричного заряду визначається рівнянням Ейнштейна для імовірності флуктуацій:

$$W \approx \exp (E/k_B T), \quad (\text{X.5})$$

де  $k_B$  – константа Больцмана,  $E$  – енергія, необхідна для здійснення флуктуації.

Розрахунки, підтверджені експериментально, показали, що заряд частинок аерозолію при відсутності специфічної адсорбції становить усього декілька елементарних зарядів. Наприклад, для частинок з  $r = 1$  мкм, середня величина заряду  $q = 6,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, що становить приблизно чотири елементарних заряди.

Статистичний підхід до оцінки заряду частинок аерозолію є сильно спрощеним, особливо в таких системах, де полярні властивості середовища і дисперсної фази істотно розрізняються. У цих випадках величина заряду визначається поверхневою орієнтацією диполів рідини.

Оцінка величини заряду частинок аерозолію ускладнюється також за умови специфічної адсорбції іонів газової фази на частинках, під дією адсорбційного потенціалу.

Крім того, електричний заряд на частинках дисперсної фази може з'явитися внаслідок *балоелектризації* – електризації частинок у процесі диспергування полярних рідин. При цьому спостерігається нерівномірний розподіл зарядів на частинках різного розміру.

Важливою відмінністю аерозолів від рідких дисперсних систем є відсутність електронейтральності системи загалом. Аерозоль навіть у великих кількостях може мати значний статичний заряд.

Розглянемо явища, пов'язані з наявністю електричного заряду частинок аерозолію – рух частинок в електричному полі та виникнення електричного поля при русі частинок.

Якщо не враховувати вплив гравітаційного поля і вважати, що частинка з зарядом  $q$  рухається вздовж поля, то при дотриманні закону Стокса лінійна швидкість руху частинки  $u$  в електричному полі напруженістю  $E$  дорівнює:

$$u = \frac{Eq}{6\pi\eta r}. \quad (\text{X.6})$$

Седиментація заряджених частинок аерозолію супроводиться нерівномірним розподілом зарядів і виникненням конвективного струму  $I_k$ , зумовленого перенесенням зарядів осідаючими частинками:

$$I_k = q \nu u, \quad (\text{X.7})$$

де  $\nu$  — число частинок в одиниці об'єму.

Напруженість виникаючого електричного поля  $E$  можна оцінити, вважаючи, що при седиментації встановлюється стаціонарний стан, при якому конвективний струм компенсується струмом, зумовленим виникаючим градієнтом потенціалу (струм провідності),  $I_n$ , тобто

$$I_\kappa = I_n. \quad (\text{X.8})$$

Струм провідності пов'язаний з напруженістю поля співвідношенням:

$$I_n = \kappa E, \quad (\text{X.9})$$

де  $\kappa$  — питома електрична провідність аерозолію.

Оскільки електрична сила  $F_{\text{ел}} = qE$  протидіє осіданню частинок під дією сили тяжіння  $F_g = mg$ , то з урахуванням сили тертя  $F_m = 6\pi\eta r u$  у стаціонарному стані справедлива рівність:

$$6\pi\eta r u = mg - qE. \quad (\text{X.10})$$

Звідки

$$u = \frac{mg - qE}{6\pi\eta r}. \quad (\text{X.11})$$

Заряд  $q$  і потенціал  $\Psi$  сферичної частинки з радіусом  $r$  пов'язані співвідношенням:

$$q = \Psi r. \quad (\text{X.12})$$

Після підстановки виразів (X.7), (X.9), (X.11) і (X.12) в (X.8) і розв'язання відносно  $E$ , отримаємо:

$$E = \frac{\Psi \nu m g}{6\pi\eta \kappa + \nu r \Psi^2}. \quad (\text{X.13})$$

Це рівняння дозволяє оцінити напруженість електричного поля, яке виникає в хмарах, при відомому електричному потенціалі на поверхні краплі. Приймаючи  $\Psi = 0,25$  В,  $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5}$  Па·с,  $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$  Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$ ,  $r = 1 \cdot 10^{-5}$  м при вмісті води у хмарі  $m = 1 \cdot 10^{-3}$

$\text{кг}\cdot\text{м}^{-1}$ , отримаємо  $E \sim 20 \text{ кВ}\cdot\text{м}^{-1}$ . У реальних умовах седиментація може бути прискорена вітром і низхідними повітряними потоками. При цьому напруженість поля може перевищити  $30 \text{ кВ}\cdot\text{м}^{-1}$ , що відповідає пробойною діелектрика (повітря) – спостерігається електричний розряд (блискавка).

Аерозолі мають низьку агрегативну стійкість. По-перше, цим системам не властиві термодинамічні чинники стійкості, оскільки на поверхні частинок, що межує з газовим середовищем, не утворюються адсорбційні шари, які сприяють зниженню надлишкової поверхневої енергії. По-друге, завдяки інтенсивному броунівському руху, коагуляція в аерозолях проходить швидше, ніж у ліозолях. По-третє, зниженню агрегативної стійкості аерозолів сприяє також наявність протилежно заряджених частинок, про що говорилося вище. Крім того, на швидкість коагуляції впливають звукові коливання, конвекційні потоки, механічне перемішування, які збільшують імовірність зіткнення частинок.

Потрібно також зазначити, що з підвищенням вологості повітря стійкість аерозолів знижується. Причому, як показали мікроскопічні дослідження, агрегати частинок стають більш компактними, що, ймовірно, викликано стяганням агрегатів конденсованою водною плівкою.

Істотно, що найбільша нестійкість характерна для аерозолів з найбільш великими і найбільш дрібними частинками. Перші з них нестійкі через високу швидкість седиментації їх частинок, а другі – внаслідок інтенсивності броунівського руху, що призводить до зіткнень і агрегування частинок.

Однак у багатьох випадках швидкість природної коагуляції аерозолів недостатня, а знаходження частинок у повітрі небажане. Це стосується виробничих димів, а також пилу, який утворюється в технологічних процесах виготовлення будматеріалів та інших.

Для руйнування аерозолів і уловлювання дисперсної фази застосовують різні методи. Для прискорення коагуляції в систему з газовим середовищем вводять інший аерозоль, що містить більш великі частинки, які можуть служити центрами конденсації для коагулюючого аерозолу. Часто застосовуються мокрі вловлювачі – скрубери, в яких частинки аерозолу змочуються й осідають на

дно. Цей спосіб ефективний для великих частинок (більших за 3 – 5 мкм). Для очищення від дрібних частинок використовують апарати, які працюють на принципі відцентрової сили – циклони, з їх допомогою вдається осаджувати частинки  $\sim 1$  мкм. Ефективним є очищення в електрофільтрах, де в спеціальній камері частинки аерозолі заряджаються переважно негативно й осідають на позитивно зарядженій стінці. Широке поширення отримали різні варіанти фільтрації аерозолів через пористі матеріали, однак ефективність цього способу знижується зі збільшенням дисперсності частинок.

## Х.2. Суспензії

Суспензіями називаються ліофобні мікрогетерогенні вільнодисперсні системи з твердою дисперсною фазою та рідким дисперсійним середовищем.

У залежності від дисперсності твердої фази суспензії підрозділяються на грубі (діаметр частинок більший за 100 мкм), тонкі (від 0,5 до 100 мкм) і каламуті (від 0,1 до 0,5 мкм). Оскільки частинки суспензій мають великі розміри, вони видимі в звичайному мікроскопі.

Прикладами суспензій є вологі ґрунти, глиняне тісто (що застосовується в керамічному виробництві), цементні і вапнякові “розчини”, завись пігментів в органічних середовищах (масляні фарби і лаки) тощо. У хімічній промисловості з суспензіями мають справу при використанні твердих каталізаторів для реакцій, що перебігають у рідкій фазі, при осадженні компонентів реакційної суміші, флотації тощо. Суспензії застосовують також для створення центрів кристалізації, наприклад, для запобігання утворенню накипу в котлах використовують зависі графіту та вугілля у воді.

Не дивлячись на схожість поверхневих властивостей окремих частинок ліозолів і суспензій, останні за рядом специфічних ознак являють якісно відмінний тип дисперсних систем.

Суспензії поглинають і розсіюють світло, причому зі збільшенням розмірів частинок розсіювання переходить у відбиття. На відміну від опалесценції золів мутність суспензії проявляється не тільки при боковому освітленні, але і в світлі, що проходить. При однакових масових концентраціях каламутність суспензій вища. У потоці для них характерне подвійне лучезаломлення (див. розд. VII.7).

У суспензіях число кінетично незалежних частинок (частинкова концентрація) дуже мале, тому у таких системах практично відсутній осмотичний тиск. Частинки суспензій через їх великі розміри практично не беруть участі у тепловому русі і не здатні до дифузії. З цієї ж причини суспензії седиментаційно нестійкі (якщо густина дисперсної фази відрізняється від густини дисперсійного середовища і якщо в'язкість останнього не дуже велика).

Як правило, на поверхні частинок суспензій утворюється подвійний електричний шар, що характеризується приблизно такими ж значеннями  $\zeta$ -потенціалу, як і у разі типових золів. Наявність ПЕШ зумовлює виникнення потенціалу седиментації при осіданні частинок суспензії під дією сили тяжіння або відцентрового поля (див. розд. VI.5.5). При цьому частинки осаджуються разом з адсорбованими протиіонами, що спричиняє нерівномірний розподіл електроліту у системі. Наприклад, при осіданні  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  або глини значення рН у дисперсійному середовищі та суспензії відрізняються. Також при фільтруванні суспензії різною виявляється концентрація протиіонів у фільтраті  $\text{rI}_\phi$  та суспензії  $\text{rI}_c$ . Це так званий *суспензійний ефект Пальма–Вігнера*, який кількісно визначається як різниця між концентраційними характеристиками протиіонів у суспензії та дисперсійному середовищі, тобто  $\text{rI}_{cc} = \text{rI}_c - \text{rI}_\phi$ . Суспензійний ефект зростає з підвищенням концентрації дисперсної фази та підвищенням дисперсності частинок фази при її постійній масі. Зниженню суспензійного ефекту сприяє підвищення концентрації електроліту у системі за рахунок стиснення дифузної частини ПЕШ.

Подібне явище можна спостерігати при центрифугуванні золів – так званий *золь-концентраційний ефект*. Обидва ефекти пов'язані з рівновагою Доннана (див. розд. VI.2), але у дисперсних системах роль мембрани відіграють самі частинки.

Під впливом електролітів суспензії коагулюють, причому у багатьох випадках закономірності проходження процесу узгоджуються з положеннями теорії ДЛФО. Але швидкість процесу не підпорядковується теорії Смолуховського (див. розд. IX.2) оскільки не залежить від зіткнень частинок внаслідок теплового руху.

Агрегативна стійкість суспензій визначається властивостями поверхневих шарів, теплова рухомість яких запобігає злипанню



частинок. Про агрегативну стійкість суспензії можна судити за швидкістю осідання частинок та об'ємом утвореного осаду.

Про агрегативну стійкість суспензій можна судити по характеру утворення осадків внаслідок осідання частинок седиментаційно нестійких суспензій.

В агрегативно нестійких суспензіях осідання частинок відбувається набагато швидше у порівнянні з агрегативно стійкими системами. Причому в першому випадку утворюються пухкі осади, що займають великий об'єм, тоді як у другому випадку формуються досить щільні осади малого об'єму. Причиною пухкості осадів в агрегативно нестійких системах є агрегування частинок суспензії та анізотрія агрегатів, що утворюються. Отримані таким чином осади за своїми властивостями близькі до коагуляційних структур. При осіданні частинок з агрегативно стійких суспензій поверхневі шари перешкоджають агрегуванню частинок, тому осілі на дно судини частинки залишаються розділеними одна від одної, що при малій швидкості осідання сприяє компактному укладанню частинок в осаді.

Якщо, наприклад, приготувати суспензію кварцу з діаметром частинок 1 – 5 мкм у воді, то утворюється агрегативно стійка суспензія. Її стійкість зумовлена утворенням навколо частинок гідратних оболонок та ПЕШ внаслідок дисоціації кремнієвої кислоти. При осіданні на протязі декількох годин утворюється тонкий шар осаду з високою об'ємною часткою кварцу.

Якщо приготувати суспензію з тієї ж кількості кварцу в тім же об'ємі чотирихлористого вуглецю, то утворюється агрегативно нестійка суспензія, оскільки  $\text{CCl}_4$  не утворює сольватних оболонок і виключає можливість утворення ПЕШ. Осідання частинок проходить досить швидко і утворюється товстий шар осаду, але об'ємна частка кварцу у ньому невелика.

Якщо при приготуванні такої ж суспензії до  $\text{CCl}_4$  додати олеїнової кислоти (ПАР), то при осіданні частинок знову утворюється тонкий шар щільного осаду. Це пояснюється тим, що кислота, адсорбуючись на кварці полярними групами, гідрофобізує поверхню частинок, що підвищує агрегативну стійкість суспензії в  $\text{CCl}_4$  і сприяє компактній укладці частинок в осаді.

Введення в суспензію детергентів і флокулянтів дозволяє управляти процесом осадження, що дуже важливо у практичному відношенні. Наприклад, суспензія сажі, що швидко осідає в звичайних умовах, у присутності детергенту (мила) стає стійкою. Флокулянти (крохмаль, поліакриламід, кремнієва кислота, карбоксиметилцелюлоза) прискорюють процес утворення великих агрегатів і їх осадження, сприяють підвищенню щільності осадів, що дозволяє застосовувати їх для очищення природних і стічних вод від механічних домішок.

В агрегативно стійких суспензіях, частинки яких досить сольватовані, при високих концентраціях дисперсної фази практично все дисперсійне середовище виявляється сольватно пов'язаним з фазою. Такі висококонцентровані суспензії називають *пастами*. В'язкість цих систем досить висока, проте їх механічна міцність значно нижча за механічну міцність систем з коагуляційними або конденсаційно-кристалізаційними структурами (див. розд. XI.2). Просторова структура в звичайному значенні в пастах відсутня. Наявність сольватних прошарків середовища між частинками суспензії сприяє вияву в'язкопластичних властивостей, тоді як при виникненні просторових структур підвищуються пружно-крихкі властивості. Механічну міцність концентрованих суспензій підвищують введенням у них ПАР або ВМС, молекули яких, адсорбуючись на поверхні частинок суспензії, можуть викликати застигання рідкого середовища.

За певних умов концентрованим суспензіям притаманні тиксотропія і реопексія (див. гл. XI).

### Х.3. Емульсії

Емульсії – це дисперсні системи, що складаються з двох або декількох рідких фаз. Вони широко розповсюджені в природі (молоко, молочний сік рослин, ячний жовток, нафта тощо). Також їх отримують штучним шляхом (мастила, парфумерні засоби, лікарські препарати, харчові продукти на основі молока і рослинного масла тощо).

Рідини, які утворюють емульсію, практично взаємно не змішуються (наприклад, бензол і вода), а їх молекули сильно відрізня-

ються за своєю полярністю. Як правило, одна з фаз емульсії – вода, інша фаза – водонерозчинна рідина, яку називають у загальному випадку “маслом”. Відповідно до цього існують два типи емульсій – дисперсії масла у воді (М/В) і дисперсії води в маслі (В/М) (рис. Х.2).

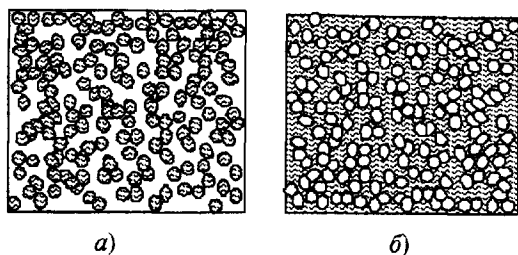


Рис. Х.2 Два типи емульсій: М/В (а) і В/М (б)

Емульсії класифікують за полярністю дисперсійного середовища та дисперсної фази, розмірами частинок і концентрацією дисперсної фази. Відповідно до класифікації, що враховує полярність утворюючих емульсію рідин, розрізняють *емульсії першого роду*, або *прямі* (емульсії малополярної рідини в полярній) і *емульсії другого роду*, або *зворотні* (емульсії полярної рідини в малополярній). До перших відносяться емульсії масла у воді (М/В), наприклад, молоко, до других потрібно віднести емульсії води в маслі (В/М), наприклад, сиру нафту. У той же час існують емульсії, в яких і дисперсна фаза, і дисперсійне середовище – полярні рідини, наприклад, емульсія ртуті у воді.

Тип емульсії легко визначити на дотик: зворотні емульсії здаються маслянистими. Для об'єктивної оцінки типу емульсій використовують відмінності фізико-хімічних властивостей дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Досить часто тип емульсії визначають за розчинністю барвників в одній із фаз. Якщо при введенні водорозчинного барвника (наприклад, метиленового блакитного) забарвлення розповсюджується по всьому об'єму емульсії, то емульсія відноситься до типу М/В, якщо ж забарвленими виявляться тільки крапельки фази, що можна побачити в мікроскопі, то емульсію потрібно віднести до типу В/М. Аналогічні спостереження проводяться і з нерозчинними у воді барвниками, такими як судан III. Головною умовою при виборі барвника є його розчинність тільки в одній із фаз.

Тип емульсії можна встановити за здатністю змочувати поверхні різної природи. Розтікання на ліпофільних поверхнях спостері-

гається у разі емульсій типу В/М і навпаки. Якщо нанести краплю емульсії на звичайний фільтрувальний папір, то для більшості емульсій типу М/В можна помітити, як вода швидко розповсюджується по поверхні, залишаючи у центрі плями невелику краплю. У разі ж емульсії води в бензолі таке явище не спостерігається.

Значні відмінності електричної провідності рідин, які утворюють емульсію, дозволяють використати для визначення типу емульсії кондуктометричний метод. Вважається, що електрична провідність дисперсної системи загалом за порядком величини близька до електричної провідності дисперсійного середовища. Високі значення електричної провідності звичайно відповідають емульсіям типу М/В. Цей метод дає надійні результати в тому випадку, коли розміри частинок дисперсної фази не перевищують відстані між ними. Ця умова порушується з підвищенням концентрації емульсії.

Досить просто тип емульсії можна визначити, спостерігаючи за розведенням емульсії рідиною, що використовується як дисперсійне середовище. Наприклад, емульсія типу М/В буде розбавлятися водою.

Для розведених і помірно концентрованих емульсій їх тип можна встановити за допомогою методу флуоресценції. Емульсії типу В/М під дією ультрафіолетового випромінювання набувають видимого в темній камері забарвлення. Це відрізняє їх від емульсій типу М/В, які, як правило, не флуоресціюють.

Частинки емульсій – краплі, які мають переважно сферичну форму. Доказом цього може бути той факт, що концентраційна залежність в'язкості розведених емульсій описується граничним законом Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi), \quad (\text{X.14})$$

де  $\eta$  і  $\eta_0$  – в'язкість емульсії та дисперсійного середовища, відповідно;  $\varphi$  – об'ємна частка дисперсної фази; 2,5 – коефіцієнт форми сферичних частинок.

Однак при  $\varphi > 0,02$  спостерігаються відхилення від цього закону.

Більшість емульсій відноситься до мікрогетерогенних систем з розміром частинок більшим за 0,1 мкм. Так, наприклад, частинки жиру в коров'ячому молоці в середньому мають діаметр 0,5 мкм і видимі в звичайному мікроскопі. Однак, за певних умов, що до-

звояють запобігти коалесценції крапель емульсії (тобто їх самочинному злиттю), можна отримати високодисперсну і стійку емульсію з діаметром частинок меншим за 0,1 мкм.

У залежності від концентрації дисперсної фази розрізняють розведені, концентровані і висококонцентровані емульсії.

До *розведених* відносять емульсії з концентрацією дисперсної фази, що не перевищує 0,1 об'ємн. %, наприклад, сиру нафту. Звичайно це досить стійкі високодисперсні системи. Їх агрегативна стійкість зумовлена малою частинковою концентрацією та наявністю поверхневого заряду, який виникає внаслідок адсорбції на поверхні крапель іонів електролітів, присутніх у середовищі у вигляді домішок. Але навіть у відсутності таких домішок, на думку деяких дослідників, можлива адсорбція іонів  $H^+$  або  $OH^-$ , які завжди присутні у воді. У розведених емульсіях спостерігається електрофорез, а коагуляція електролітами підпорядковується правилу Шульце–Гарді.

До *концентрованих* емульсій відносять системи, концентрація дисперсної фази в яких становить від 0,1 до 74 об'ємн. % (рис. Х.3а). Верхня концентраційна межа відповідає максимально можливому об'ємному вмісту недеформованих сферичних крапель (тобто досягається найбільш щільна упаковка куль) і відноситься, головним чином, до монодисперсних емульсій. У полідисперсних системах маленькі краплі можуть розміщуватися у вільному просторі між великими краплями (рис. Х.3б), тому вказана концентрація у цих випадках носить умовний характер.

Концентровані емульсії є типовими мікрогетерогенними сис-

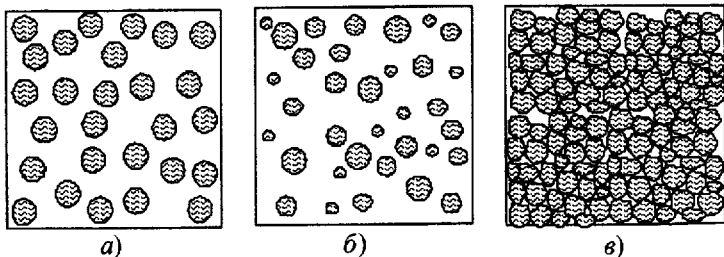


Рис. Х.3. Упаковка крапель в емульсіях:

- а) – монодисперсна емульсія; б) – полідисперсна емульсія;  
в) – висококонцентрована емульсія

темами з розміром частинок більшим за 0,1 мкм. В них можна спостерігати під мікроскопом броунівський рух крапель, інтенсивність якого зростає зі збільшенням дисперсності.

У відсутності стабілізаторів (емульгаторів) ці системи агрегативно нестійкі; внаслідок коалесценції в них швидко настає розшаровування. Так, у суміші бензолу з водою емульсією можна спостерігати тільки в процесі струшування, після його припинення система розпадається на два рідких шари.

*Висококонцентрованими* емульсіями є системи, концентрація дисперсної фази в яких перевищує 74 об'ємн. %. До них відносяться вершкове масло, маргарин, бітуми, емульсійні фарби тощо. Краплі в таких системах істотно деформовані (рис. X.3, в), відділені одна від одної тонкими прошарками дисперсійного середовища – емульсійними плівками. Мінімальна товщина прошарків порядку 0,01 мкм, більш тонкі плівки розриваються, і система руйнується в процесі коалесценції.

Внаслідок щільної упаковки крапель їх рух в подібних емульсіях практично відсутній, вони не здатні до седиментації. Зі збільшенням концентрації дисперсної фази ці системи набувають структурно-механічних властивостей, притаманних гелям, і досягають такої консистенції, що їх навіть можна різати ножем.

Емульсії агрегативно нестійкі через надлишок вільної енергії на міжфазній поверхні. Зниження поверхневої енергії в таких системах відбувається за рахунок самочинного скорочення поверхні внаслідок утворення агрегатів з окремих крапель з подальшим їх злиттям. У кінцевому результаті система може розшаруватися на два шари, що не змішуються.

Характеристиками агрегативної стійкості емульсії є швидкість її розшаровування або час життя окремих крапель у контакті одна з одною чи з міжфазною поверхнею.

Для визначення швидкості розшаровування визначають об'єм дисперсної фази, що відшарувалася за певний проміжок часу, який відлічується від часу приготування емульсії. За цими даними будують кінетичну криву, відкладаючи на осі ординат частку об'єму фази, що відшарувався, відносно об'єму емульсії, а по осі абсцис – час. Звичайно дослідження проводять у високому циліндрі, тому замість об'єму визначають висоту утвореного шару тієї або іншої

фази. Якщо внаслідок спостережень буде встановлено, що кількість фази, що виділилася, пропорційна часу, то стійкість емульсії буде визначатися часом її існування  $\tau$ , який знаходять із співвідношення:

$$\tau = H/v, \quad (X.15)$$

де  $H$  – висота стовпа емульсії,  $v$  – швидкість виділення фази.

Час життя краплі емульсії визначається за часом існування краплі на міжфазній поверхні. Наприклад, щоб визначити час життя краплі води в маслі, на міжфазну поверхню, що поділяє водяний і масляний шари, піпеткою наносять з боку фази масла краплю води. Потім визначають час, через який крапля зіллється з фазою води. Звичайно цей дослід проводять у стабілізованих емульсіях.

Оскільки агрегативна нестабільність емульсій зумовлена надлишком міжфазної енергії, то введення ПАР, які знижують міжфазний натяг, буде сприяти стійкості емульсії аж до утворення термодинамічно стійких систем, для яких  $\Delta G_{\text{уме}} < 0$ . Однак такі системи (мікроемульсії) вже близькі за природою до міцелярних розчинів ПАР. Речовини, що стабілізують емульсії, називаються *емульгаторами*. Типовими емульгаторами є колоїдні ПАР і ВМС.

Емульсії обох типів можна одержати також у присутності твердих емульгаторів – високодисперсних порошоків, які утворюють на поверхні крапель захисні плівки з високою механічною міцністю, так звані емульсії Пікерінга (*броньовані емульсії*).

Дія твердих емульгаторів зумовлена їх вибіркоvim змочуванням рідинами, які входять до складу емульсії. Гідрофільні порошки крейди, глини, гіпсу, скла добре стабілізують прямі емульсії. Гідрофобні порошки (сажа, сульфіді і йодиди свинцю та ртуті) стабілізують зворотні емульсії. Щоб забезпечити емульсії стійкість, частинки порошку повинні розташовуватися на зовнішній поверхні краплі емульсії таким чином, щоб, по-перше, вся її поверхня була покрита порошком, і по-друге, щоб значна частина поверхні твердих частинок знаходилася в дисперсійному середовищі (рис. X.4).

У загальному випадку стабілізуюча дія емульгатора полягає не тільки у зниженні міжфазної енергії, але і в утворенні на поверхні крапель емульсії адсорбційних плівок, які мають значну механічну міцність.

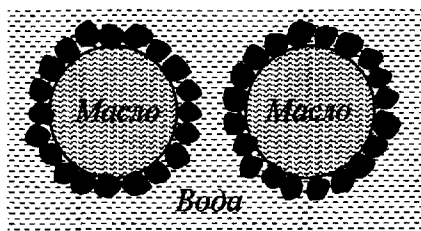


Рис.Х.4. Модель емульгуючої дії порошкових емульгаторів

Стійкість емульсій підвищується також при введенні іоногенних ПАР, внаслідок адсорбції яких на міжфазній межі утворюється подвійний електричний шар.

Крім того, у плівках, які утворені ПАР з довгими радикалами, ще одним чинником стабілізації є ентропійне

відштовхування, зумовлене тепловим рухом радикалів. Цей чинник стійкості особливо важливий при стабілізації емульсій за допомогою ВМС.

Роль специфічних взаємодій при стабілізації емульсій найбільш важлива в тих випадках, коли в системі присутні більше двох розчинених ПАР. Стійкість підвищується за рахунок утворення змішаних плівок, оскільки у поверхневих шарах може мати місце утворення поверхневих комплексів або ефект *пенетрації* (проникнення ПАР у моношар).

При утворенні проникаючих комплексів важливу роль відіграє стеричний чинник. Прикладом стабілізуючого впливу змішаних плівок може бути отримання стійкої емульсії типу М/В у присутності стабілізуючої суміші цетилсульфат натрію – цетиловий спирт. Однак, якщо в цій суміші цетиловий спирт замінити олеїновим, то емульсія, яка утворюється, нестійка. Як видно з рис. Х.5, погіршення емульгуючої здатності стабілізуючої суміші у присутності олеїнового спирту може бути зумовлене трудностю включення зігнутої молекули олеїнового спирту у плівку.

Таким чином, стабілізуюча дія емульгаторів у залежності від їх природи і будови може бути зумовлена декількома чинниками стійкості:

- пониженням поверхневого натягу за рахунок їх адсорбції на міжфазній межі;
- утворенням на поверхні крапель подвійного електричного шару;



– формуванням механічно міцних адсорбційно-сольватних шарів на поверхні поділу фаз;

– тепловим рухом і взаємним відштовхуванням вуглеводневих радикалів (ентропійний внесок).

Орієнтування ПАР в емульсіях узгоджується з правилом зрівнювання полярностей Ребіндера: полярні групи ПАР звернені до полярної фази, а неполярні радикали – до неполярної фази (рис. Х.6).

При розгляді емульсійних систем звичайно доводиться вдаватися до різних моделей формування плівок емульгатора, найпростішою з яких є модель орієнтованих клинів.

Так, у натрієвих милах карбоксильна група аніона утворює основу конуса і тому повинна бути орієнтована назовні. Природно, що стабілізована такою ПАР емульсія повинна відноситися до типу М/В.

Банкрофт і Клаус припускають, що плівка ПАР, яка стабілізує емульсію, за своєю природою є дуплексною, і, таким чином, міжфазний натяг внутрішньої і зовнішньої поверхонь плівки повинен бути різним. Отже, тип емульсії, що утворюється, повинен бути таким, щоб внутрішня поверхня характеризувалася більш високим міжфазним натягом. З цієї точки зору стабілізація емульсій типу М/В у присутності натрієвих солей жирних кислот зумовлена більшою їх розчинністю у воді, ніж у маслі. Тому міжфазний натяг на межі плівка – вода нижчий, ніж на межі плівка – масло. Потрібно

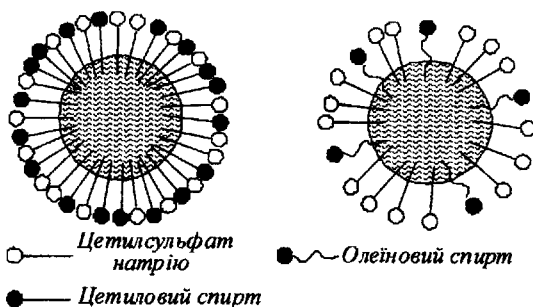


Рис. Х.5. Стеричні ефекти при проникненні цетилового і олеїнового спиртів у моношари цетилсульфату натрію

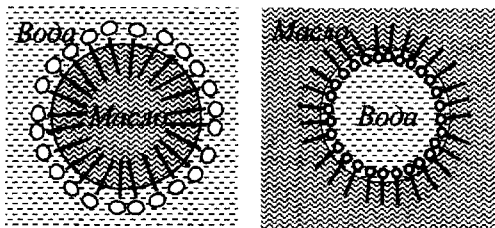


Рис. Х. 6 Схема розташування молекул емульгатора

зазначити, що модель дуплексної плівки дає раціональне пояснення ролі подвійних електричних шарів у стабілізації емульсій.

Кількісно ефективність емульгатора характеризується гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ), який визначається співвідношенням між дією полярних (гідрофільних) і неполярних (ліпофільних) груп, що входять у молекулу ПАР (див. розд. VIII.4). Гідрофільні властивості, однакові для всього гомологічного ряду, визначаються взаємодією полярної групи з водою, ліпофільні – взаємодією неполярного ланцюга змінної довжини з органічним компонентом емульсії. ПАР з переважаючими гідрофільними властивостями краще розчиняються у воді, ніж у маслі, внаслідок чого утворюються емульсії прямого типу М/В, тоді як ПАР з довгими вуглеводневими радикалами добре розчиняються в маслі, утворюючи зворотні емульсії В/М (*правило Банкрофта*). При повній збалансованості гідрофільних і ліпофільних властивостей емульгатора виходять *множинні* емульсії змішаного типу М/В і В/М. Множинними називають емульсії, дисперсна фаза яких містить мікрокраплі дисперсійного середовища. Іноді їх позначають як В/М/В або М/В/М, відомі навіть п'ятикратні емульсії М/В/М/В/М.

Найбільш ефективними емульгаторами є речовини, що займають проміжне положення між сполуками, в дії яких переважає вплив полярної частини молекули, і сполуками, на властивості яких більший вплив проявляє неполярна частина. До них відно-

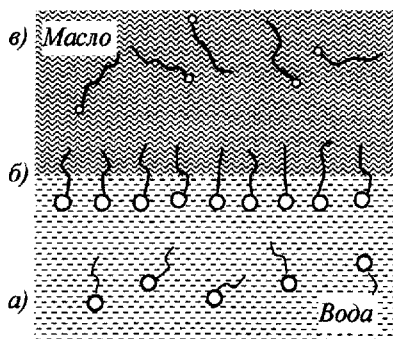


Рис. X.7. Гідрофільно-ліпофільний баланс:

ГЛБ зміщений в бік гідрофільності (а);

ліпофільності (б);

оптимальний варіант (б)

сяться речовини з високою спорідненістю полярних і неполярних частин молекул до відповідних фаз. При цьому “втягування” молекул емульгатора в об’єм однієї з фаз буде компенсуватися протилежною за спрямованістю дією іншої. Таким чином, енергетично вигідним виявляється розташування молекул

між двома фазами. Поведінка по-різному збалансованих діфільних молекул ілюструється рис. Х.7.

Фізичний зміст емпіричних чисел ГЛБ полягає в тому, що вони характеризують відношення роботи адсорбції молекул ПАР із фази “масло” до роботи адсорбції із фази “вода” на поверхні поділу.

Дж. Девіс припустив, що внески різних функціональних груп в значення ГЛБ адитивні, і знайшов відповідні “групові числа” з даних про швидкості руйнування прямих і зворотних емульсій (табл. Х.1). Результуюче значення обчислюється за формулою:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{гідрофільн}} + \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{гідрофобн}}. \quad (\text{Х.16})$$

Так, значення ГЛБ для олеїнової кислоти дорівнює 1; для “бриджу 35” (табл. Х.1) – 10,8; для олеату натрію – 18; а для *n*-додецилсульфату натрію – 40.

Значення чисел ГЛБ сумішей ПАР обчислюються за адитивною схемою, і на основі цих даних розробляються оптимальні рецептури емульгаторів, причому і відповідне “масло” характеризується певним значенням ГЛБ. Індивідуальні ПАР або суміші ПАР з низькими значеннями ГЛБ стабілізують зворотні емульсії, а з високими значеннями – прямі.

Таблиця Х.1

Групові числа ГЛБ

Група	ГЛБ	Група	ГЛБ
–O–SO <sub>3</sub> Na	38,7	–CH <sub>3</sub>	–0,475
–COOK	21,1	–CH <sub>2</sub> –	–0,475
–COONa	19,1	=CH–	–0,475
–COOH	2,1	–CH–	–0,475
–OH	1,9		
–O–	1,3	–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –O–	0,33

Згодом були розроблені методики експериментальної оцінки ГЛБ методами ядерного магнітного резонансу і газорідинної хроматографії. Мета створення шкали ГЛБ – вибір найбільш відповідного емульгатора (табл. Х.2).

Таким чином, тип емульсії, яку отримують при спільному диспергуванні масла і води, буде залежати від числа ГЛБ емульгатора. Пряму емульсію М/В можна отримати, застосовуючи емульгатори

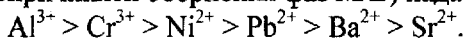
з числом ГЛБ від 10 до 16. Ефективними емульгаторами для отримання прямих емульсій є мила з числом вуглецевих атомів від 12 до 18, а також алкілсульфати. Числа ГЛБ деяких з них складають: олеату натрію – 18, олеату калію – 20, *n*-додецилсульфату натрію – 40. При значеннях ГЛБ від 3 до 6, як правило, утворюються зворотні емульсії В/М.

Таблиця X.2

## Гідрофільно-ліпофільний баланс

Розчинність ПАР у воді	ГЛБ	Застосування
Не диспергується	0 – 4	емульгатор типу В/М
Диспергується погано	6	емульгатор типу В/М
Каламутна нестійка дисперсія	8	змочувальний агент
Каламутна стійка дисперсія	10	змочувальний агент
Напівпрозорий або прозорий розчин	12 – 18	емульгатор типу М/В

Зміна природи емульгатора може призвести до *обернення фаз* емульсії, тобто до перетворення прямої емульсії в зворотну. Так при спільному диспергуванні води і бензолу в присутності олеату натрію отримують пряму емульсію, але при доданні до системи деякої кількості розчину хлориду магнію або кальцію спостерігається утворення зворотної емульсії. Це можна пояснити тим, що гідрофобні олеати двовалентних металів у воді розчинні гірше, ніж у бензолі, що і сприяє стабілізації зворотних емульсій. Було встановлено, що серед багатозарядних іонів металів інвертуюча здатність (здатність спричинити обернення фаз М/В) падає в ряду:



Обернення фаз емульсій можна в деяких випадках викликати зміною температури. Важливим показником є *температура обернення фаз* (ТОФ), при якій відбувається перетворення емульсії типу М/В в емульсію В/М і зворотний перехід В/М → М/В. Значення ТОФ відповідає такій температурі, при якій зрівнюється дія гідрофільної і ліпофільної частин емульгатора.

У більшості випадків емульсії отримують механічним диспергуванням дисперсної фази в дисперсійному середовищі в присутності відповідного емульгатора. Для цих цілей використовують спеціальні емульсатори, колоїдні млини, мішалки, вібратори, уль-

тразвукові гомогенізатори.

При використанні емульсій у деяких прикладних цілях, наприклад, для підвищення віддачі нафтових пластів, важливо знизити густину цих дисперсних систем. У цьому випадку для “полегшення” емульсій в них вводять скляні газонаповнені мікросфери, які спеціально виробляються промисловістю.

Крім механічного емульгування, емульсії можна отримати шляхом самочинного диспергування (див. розд. VIII.1), внаслідок якого утворюються термодинамічно стійкі системи.

На результат емульгування впливає не тільки природа емульгатора та вид механічного впливу, але і температура. Так, при змішуванні двох обмежено розчинних одна в одній рідин (наприклад, фенолу і води), при температурі, трохи нижчій за критичну температуру змішування, навіть у відсутності емульгатора самочинно утворюються термодинамічно стійкі емульсії високої дисперсності, які називають *критичними*.

За цих умов міжфазний натяг дуже малий ( $\sim 10^{-4}$  Дж·м<sup>-2</sup>) і практично повністю компенсується ентропійним чинником. Однак такі емульсії можуть існувати лише в дуже вузькому інтервалі температур.

Емульсії, як уже раніше говорилося, з часом самі по собі руйнуються. Руйнування емульсій, найбільш імовірно, проходить у дві стадії: на стадії флокуляції утворюються скупчення крапельок емульсії, а на стадії коалесценції їх кількість зменшується.

Коалесценції перешкоджають плівки на поверхні крапель. На флокуляцію повинні впливати далекодіючі сили, які проявляються при зближенні краплинок. Також потрібно враховувати, що в емульсіях, стабілізованих іоногенними ПАР, краплинки несуть поверхневий заряд (наприклад, краплинки масла в емульсіях М/В звичайно заряджені негативно). На думку Чисмена і Кінга, відштовхування між крапельками масла повинне тим ефективніше запобігати флокуляції, чим більша товщина дифузного шару і чим вищий поверхневий потенціал (за абсолютними значеннями).

Коалесценція в таких системах залежить не тільки від висоти енергетичного бар'єра, зумовленого силами відштовхування подвійних електричних шарів. Згідно з теорією ДЛФО на кривій потенціальної енергії краплинок, які зближуються, є пологий вторинний мінімум (рис. X.8).

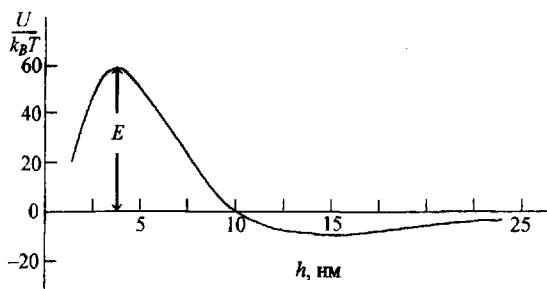


Рис. X.8. Енергія взаємодії краплинок парафінового масла, стабілізованих альбуміном, при зближенні

Наявність енергетичного мінімуму може призводити до того, що при флокуляції частинки будуть зупинятися на деякій відстані одна від одної, не виявляючи прагнення до подальшого зближення.

На практиці в деяких випадках буває необхідним прискорити руйнування емульсій, наприклад, у процесі очищення стічних вод. Прямі емульсії, стабілізовані іоногенними ПАР, легко зруйнувати за допомогою електролітів з полівалентними іонами. Ефект може бути також досягнутий як за рахунок переведення емульгатора в малорозчинну у воді форму, так і за рахунок стиснення ПЕШ. Додання емульгатора, здатного спричинити обернення фаз емульсії, також знижує її стійкість. Вважається, що в момент обернення фаз емульсія знаходиться в менш стійкому стані. До пониження стійкості призводить і адсорбційне заміщення емульгатора іншою речовиною, яка має більшу поверхневу активність, але не здатна утворювати міцні плівки на міжфазній поверхні.

Руйнування емульсій може бути викликане підвищенням температури або виморожуванням. При механічному впливі, наприклад, центрифугуванні, відбувається концентрування емульсії і, як наслідок, втрата стійкості. Емульсію можна зруйнувати фільтруванням через пористі матеріали, що змочуються дисперсійним середовищем, але не змочуються речовиною дисперсної фази.

## Х.4. Піни

До пін відносяться дисперсні системи, в яких дисперсна фаза знаходиться у газовому стані, а дисперсійне середовище може бути як рідким, так і твердим. У відповідності з середовищем їх по-

значають як Г/Р і Г/Т; останні називають твердими пінами. Потрібно також зазначити, що коли в рідині вільно розподілені бульбашки газу, то це ще не піна, а звичайна емульсія газу у воді. Наприклад, водопровідна вода, що витікає з крана під тиском, виглядає мутною, але згодом по мірі видалення повітря вона стає прозорою.

Для отримання пін застосовують як диспергаційні методи (інтенсивне струшування, перемішування, продування газу через рідину), так і конденсаційні (виділення нової фази при кипінні або пересиченні).

Особливістю дисперсій Г/Р є те, що об'єм газової дисперсної фази  $V_{\Gamma}$  значно перевищує об'єм рідкого дисперсійного середовища  $V_p$ . Співвідношення об'ємів фаз визначає *кратність піни*  $\beta$ .

$$\beta = \frac{V_{\Gamma} + V_p}{V_p}. \quad (\text{X.17})$$

Кратність можна також оцінити за густиною піни  $\rho_{\Pi}$ . Якщо знехтувати густиною газу, то

$$\rho_{\Pi} = \frac{V_p \rho_p}{sh}, \quad (\text{X.18})$$

де  $\rho_p$  – густина рідини,  $s$  – площа перетину стовпа піни,  $h$  – висота стовпа піни.

Отже,

$$\beta = \frac{sh}{V_p} = \frac{\rho_p}{\rho_{\Pi}}. \quad (\text{X.19})$$

Кратність пін визначає їх структуру. При кратності, що дорівнює 10 – 20, форма бульбашок газу близька до сферичної. Піни з  $\beta \leq 10$ , які складаються із сферичних бульбашок газу, розділених товстими прошарками рідкої фази, називають вологими або кульовими. У так званій сухій піні з тонкими прошарками рідкої фази утворюються комірки, які мають форму багатогранника, а величина  $\beta$  досягає 1000. Такі піни ще називають поліедричними.

Характерною властивістю піни є не тільки газова дисперсна фаза, але і наявність своєрідної суцільної структури: окремі буль-

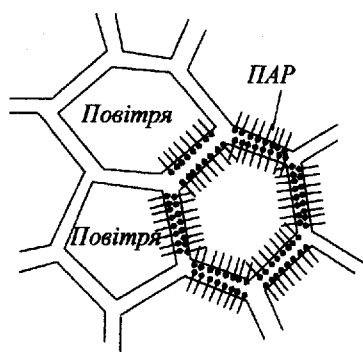


Рис. X.9. Схема будови піни

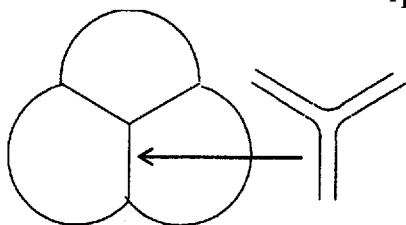


Рис. X.10. Межа Плато

башки газу пов'язані одна з одною відокремлюючими їх плівками в суцільну щільникову структуру, як показано на рис. X.9. Подібні структури зветься комірково-плівковими.

Плато встановив, що відповідно до вимог мінімуму поверхневої енергії стійкою є система, яка складається з трьох бульбашок, з'єднаних під кутом  $120^\circ$ , як показано на рис. X.10. Плівки, які розділяють бульбашки, утворюють межу Плато, що грає важливу роль у механізмі потоншення плівок.

До трьох бульбашок можна додати четверту, у цьому випадку ребра контактів також утворюють кути  $120^\circ$  в кожній з площин. У точці перетину чотирьох ребер утворюється чотиригранний кут, рівний  $109^\circ 28'$ . У реальній піні спостерігаються

саме такі кути.

Наявність подібної структури, з одного боку, виключає можливість броунівського руху бульбашок газу, а з іншого – надає піні деяку механічну міцність.

Також необхідно вказати на велику кривизну поверхні в області контакту трьох бульбашок, що, в свою чергу, зумовлює істотний перепад тиску між газовою і рідкою фазами. Як результат, рідина видавлюється з плівки на межу Плато і під дією сили тяжіння стікає вниз. Але внаслідок в'язкісного ефекту плівки тоншають повільно.

За процесом потоншення плівок можна спостерігати, наприклад, по зміні райдужного забарвлення плівки мильної бульбашки. Забарвлення бульбашки зумовлене інтерференцією світла при відбитті від передньої і задньої поверхонь плівки. Внаслідок стікання надлишку рідини товщина плівки меншає, відповідно скорочується відстань між інтерференційними смугами. Коли товщина плівки



стає набагато меншою довжин хвиль видимої частини спектра, забарвлення зникає. Поступове зневоднення плівок призводить до їх потоншення і розриву і, як наслідок, руйнування піни.

Руйнування піни зв'язують, головним чином, з капілярним тиском (див. гл. I), що зумовлює перетік рідини в потовщені ділянки, які знаходяться під меншим гідростатичним тиском (рідина в потовщених плівках має угнуті меніски, а чим більша кривизна поверхні, тим менший гідростатичний тиск у рідині). Ще одним ефектом, що призводить до руйнування піни, є дифузія газу з малої бульбашки у велику через розділяючу їх плівку, що призводить до зникнення маленьких бульбашок і зростання великих.

Руйнування пін супроводжується дуже слабким звуковим ефектом. Його можна підсилити за допомогою мікрофона, і тоді буде чути характерне потріскування.

Порівняно малий час існування піни і той факт, що її руйнуванню передують стікання рідини в плівці піни, вказують на те, що для отримання стійкої піни важливо, щоб плівка була не тільки пружною, але і відрізнялася високою поверхневою в'язкістю. Міцність і тривалість існування піни залежать від властивостей плівкового каркаса.

Стійку піну не можна отримати самочинним диспергуванням газу в рідині, оскільки поверхневий натяг на межі рідини з газовою фазою постійний і не може меншати до необхідного значення. З цієї причини піни утворюються при диспергуванні газу в рідині *тільки в присутності піноутворювача*, який відіграє роль стабілізатора піни.

Стійкість піни залежить від природи і концентрації піноутворювача. До типових піноутворювачів відносяться такі ПАР, як спирти, жирні кислоти і їх солі (мила), білки тощо. Концентрація ПАР, при якій досягається максимум стійкості піни, як правило, знижується із збільшенням числа вуглецевих атомів у гомологічному ряду. Однак треба зазначити, що більш стійку піну у воді можна отримати у присутності кислот, спиртів або мил із середньою довжиною вуглеводневого радикала. Це пов'язано з тим, що нижчі члени гомологічних рядів мало ефективні як піноутворювачі внаслідок їх недостатньої поверхневої активності, а вищі — через погану розчинність.

Мила, завдяки наявності в їх молекулах іоногенної групи, да-

ють більш стійкі піни, ніж спирти і кислоти.

Піноутворювачі розрізняють за їх структуруючою дією. До піноутворювачів першого роду відносять низькомолекулярні ПАР, у розчинах яких структуроутворення практично відсутнє. Плівки, які утворюються ними, не мають достатньої поверхневої в'язкості, внаслідок чого піна, яка утворюється, швидко руйнується по мірі виділення рідини.

Піноутворювачами другого роду є колоїдні ПАР, білки й інші водорозчинні ВМС, у присутності яких утворюються стійкі піни. Це пояснюється формуванням високов'язких і міцних просторових структур, які сильно сповільнюють потоншення і розрив плівок піни. Механізм утворення піни, стабілізованої ПАР, ілюструє рис. X.11.

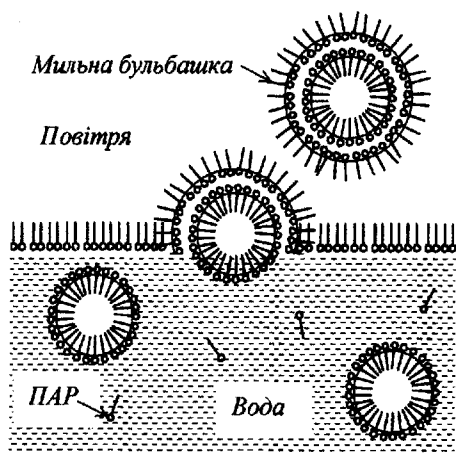


Рис. X.11. Схема утворення піни, стабілізованої ПАР

За спостереженнями Б. В. Дерягіна, плівка бульбашки, яка вийшла з води, складається з двох моношарів орієнтованих молекул піноутворювача, розділених полімолекулярним шаром води.

Адсорбційні шари, які утворюються на межі газ – рідина, створюють умови, при яких з боку дисперсійного середовища виникають подвійні електричні або сольватні шари, наявність яких і зумовлює агрегативну стійкість піни. Стійкість піни ви-

значається термодинамічними чинниками стійкості розділяючих плівок.

Термодинамічна теорія стійкості плівок розроблена Б. В. Дерягіним із співробітниками. Згідно з цією теорією, тривале існування плівки пояснюється високим енергетичним бар'єром, що відділяє стан метастабільної рівноваги плівки від абсолютно стійкого стану системи після руйнування плівки. Виникнення енергетичного бар'єра Дерягін пояснює на основі уявлень про розклинювальний тиск (див. гл. IX), який виникає в місці контакту двох бульбашок при

перекриванні дифузних шарів на обох сторонах плівки.

Ще одним чинником стійкості плівок є *ефект Гіббса*, який пов'язаний зі зміною адсорбційної рівноваги при розтягненні плівки: при збільшенні площі плівки концентрація ПАР у поверхневому шарі меншає, що призводить до збільшення поверхневого натягу, внаслідок чого площа поверхні зменшується.

Термодинамічна стійкість відповідно до теорії Гіббса визначається рівноважною пружністю плівок, яка характеризує її опір механічному впливу. Модуль пружності визначається виразом

$$E = 2 \, d\sigma / d\ln s, \quad (\text{X.20})$$

де  $s$  – площа поверхні плівки.

Велика роль в стабілізації піни відводиться ефекту Марангоні. В області локального стоншення плівки збільшується поверхневий натяг. Внаслідок виникнення градієнта поверхневого натягу спостерігається перетікання розчину з потовщень в місця стоншення, що сприяє відновленню товщини плівки. На відміну від рівноважного ефекту Гіббса, ефект Марангоні нерівноважний.

Кінетична стійкість визначається часом самочинного руйнування стовпа піни на половину висоти або часом життя бульбашки піни. У залежності від природи і концентрації піноутворювача піна може зберігатися від декількох секунд до декількох годин.

Час існування піни залежить не тільки від природи та концентрації піноутворювача, але і від температури. З підвищенням температури стійкість піни знижується. З одного боку, це можна пояснити десорбцією ПАР і зниженням в'язкості дисперсійного середовища при підвищених температурах, що сприяє швидкому стіканню рідини. З іншого боку, зі зростанням температури плівка піни зневоднюється за рахунок прискорення випаровування, що також сприяє руйнуванню піни.

Піноутворення відіграє важливу роль у різних процесах. Наприклад, пінна флотація використовується в технології збагачення цінних руд. Утворення піни підвищує миючу дію мил.

Піни широко використовують при гасінні пожеж. Їх вогнегасяча дія пов'язана з охолодженням предметів, що горять, водою, яка входить до складу піни, а також з перекриванням доступу повітря (кисню) у вогнище. З цієї точки зору найбільш ефективна піна

діоксида вуглецю.

Піноутворення застосовують у виробництві високопористих будівельних, теплоізоляційних і звукоізоляційних матеріалів (пінобетон, піноскло), пластмас (пінопласти).

У деяких випадках піноутворення може відігравати негативну роль: піни утруднюють перемішування і фільтрацію розчинів, заважають випаровуванню рідин. Утворення піни в котлах парових машин може призвести до порушення роботи теплоенергетичних установок. Для запобігання утворенню піни вводять *антиспінювачі* – речовини, які мають високу поверхневу активність і здатні витіснити піноутворювачі з адсорбційного шару, але самі не створюють стійкої піни. До них відносяться деякі кремнійорганічні (поліалкілполісилоксани), фосфорорганічні (трибутилфосфат) сполуки, похідні органічних кислот (триамід стеаринової кислоти), природні масла і жири, деякі спирти.

Для руйнування пін використовують різні механічні впливи (мішалки, струмінь повітря), ультразвук, термічну обробку (обробка піни гострою парою сприяє випаровуванню рідини).

---

## Глава XI. СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Під структурою тіл звичайно розуміють просторове взаємне розташування складових частин тіла: атомів, молекул, частинок. Виникнення структур у дисперсних системах проходить звичайно широкий спектр станів – від істинно рідинних (золі) через структуровані рідини, гелі до твердоподібних систем (наприклад, затверділий цемент), які мають багато ознак і властивостей твердого тіла.

Виникнення структур і їх взаємні перетворення в дисперсних системах при зміні концентрації, температури, хімічного складу тощо в значній мірі визначаються характером міжмолекулярних взаємодій у системі, просторовою будовою структурних одиниць, особливостями теплового руху частинок, інтенсивністю і часом впливу зовнішніх сил.

Про появу і характер структур, які утворюються в системах, судять на основі вивчення механічних властивостей (в'язкість, пружність, пластичність, міцність і інші). Оскільки ці властивості тісно пов'язані зі структурою, вони отримали назву *структурно-механічних*.

Вивчення зв'язку між структурою і властивостями матеріалів складає мету та задачі розділу науки, названої, за пропозицією П. О. Ребіндера, *фізико-хімічною механікою*. Фізико-хімічна механіка вивчає:

- закономірності впливу зовнішніх чинників (середовище, температура, тиск), хімічного складу і структури тіл на їх механічні властивості;

- молекулярний механізм процесів деформації, течії і руйнування тіл;

- шляхи і особливості управління структурно-механічними властивостями тіл з метою створення матеріалів із заданими властивостями та структурою, вибору оптимальних умов їх механічної обробки.

Структурно-механічні властивості досліджують методами *реології* – науки про деформації і течію матеріальних систем.

## XI.1. Фундаментальні закони реології

*Деформація* – це відносне зміщення точок системи під дією зовнішніх сил або температури, при якому не порушується її суцільність. Розрізняють два основних види деформації: *стиснення* (розтягнення) і *зсув*, а такі деформації, як *крутіння* та *вигин*, можна розглядати як комбінації цих основних видів. Деформація відбувається у часі.

Деформації можуть бути *пружними* (оборотними) і *непружними* (залишковими). У відповідності з цим тіла поділяються на *пружні* і *пластичні*.

Деформації, які зникають після того, як дія зовнішніх сил припиняється, називаються пружними. При пружній деформації структура тіла (а також його довжина, об'єм, форма), повністю відновлюється після зняття навантаження.

Непружні деформації не зникають після припинення дії сил, що їх викликали, і супроводжуються необоротними змінами в системі, які називають *залишковою деформацією*. Залишкова деформація, при якій не відбувається руйнування тіла, є пластичною, а тіла – пластичними.

Мірою деформації є відносна деформація  $\gamma$ , яка дорівнює відношенню абсолютної деформації (зміщення)  $\Delta x$  до первинного значення величини  $x$ , що характеризує розміри або форму тіла. Наприклад, розтягнення характеризується відносним подовженням тіла  $\Delta l/l$  ( $x \equiv l$  – довжина).

Механічне напруження  $P$ , що викликає деформацію тіла, визначається відношенням величини пружної сили до площі, на яку вона діє. Одиницею напруження є Паскаль (Па).

Напруження називається *нормальним*, якщо сила спрямована перпендикулярно до поверхні, та *тангенціальним* (дотичним), якщо сила спрямована по дотичній до цієї поверхні. Їм відповідають основні види деформації – розтягнення (стиснення) і зсув.

При *ізотропному* (всебічному рівномірному) стисненні всі матеріальні тіла поведуться як ідеально пружні тіла – це *перша аксі-*

ома реології. Іншими словами, ізотропне стиснення різних за своєю структурою тіл (твердих, рідких, газів) викликає в них тільки пружну деформацію, яка супроводжується зменшенням розмірів системи при збереженні її форми та збільшенням густини. При знятті навантаження відновлюються первинні параметри тіла. З цього випливає, що ізотропне стиснення не дозволяє виявити структурні відмінності тіл.

Згідно з другою аксіомою реології, будь-яка матеріальна система має всі реологічні властивості (пружність, в'язкість, пластичність, міцність). Ці властивості виявляються при деформації зсуву, кількісні характеристики якої є найбільш інформативними у реологічних дослідженнях щодо вивчення структури.

Характер і величина деформації залежать від властивостей матеріалу тіла, його форми та способу застосування зовнішніх сил.

Деформація пружних тіл описується законом Гука, який встановлює зв'язок між прикладеним напруженням  $P$  і деформацією  $\gamma$ :

$$P = E\gamma, \quad (XI.1)$$

де  $E$  – модуль пружності Юнга, що характеризує пружні властивості тіла (жорсткість); його розмірність –  $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$ , або  $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3}$ .

При досягненні деякого значення напруження, званого межею пружності  $P_K$ , закон Гука не виконується.

При  $P > P_K$  відбувається або руйнування у разі крихких тіл (крива 1 рис. XI.1), або виникають залишкові деформації (крива 2, рис. XI.1) і встановлюється течія з постійною швидкістю при постійному напруженні  $P_m$ , що відповідає межі текучості (вона характеризує міцність тіла).

Рідини та гази здатні текти (деформуватися) під дією дуже малих зовнішніх навантажень до тих пір, поки вони діють, але в'язкість газів значно менша за в'язкість рідин. Так, в'язкість повітря при  $20^\circ\text{C}$  становить  $0,0181 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , води  $-1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , гліцерину –

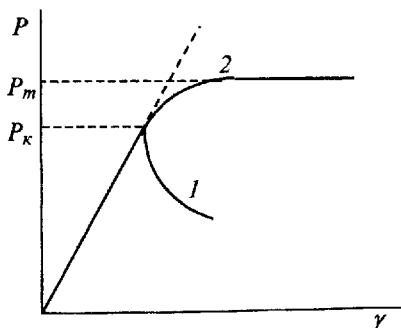


Рис. XI.1. Діаграма напруження – деформація

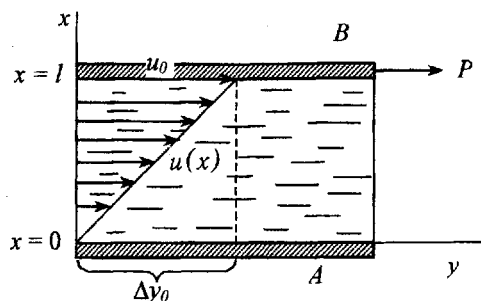


Рис. XI.2. Схема ламінарної течії

$1499 \cdot 10^{-3}$  Па·с, а в'язкість твердих тіл може досягати  $10^{15} - 10^{20}$  Па·с. Така значна відмінність в'язкості твердих тіл від газових і рідких систем зумовлена особливостями їх структури. Завдяки цьому навіть при значних напруженнях зсуву в твердих

тілах розвиваються лише пружні деформації.

Реологічні властивості рідини при зсуві характеризуються її в'язкістю  $\eta$  (при ламінарному режимі течії). *Ламінарною* (шаруватою) називають таку течію рідини, при якій частинки рідини рухаються вздовж прямолінійних траєкторій не перемішуючись. Іншими словами, рідина може бути представлена у вигляді сукупності шарів, які при течії ковзають один відносно одного (рис. XI.2). При русі шарів рідини з різними швидкостями між ними виникають сили внутрішнього тертя  $F_{тер}$ , або сили в'язкості.

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

$$F_{тер} = \eta \left| \frac{du}{dx} \right| s, \quad (XI.2)$$

де  $|du/dx|$  – модуль градієнта швидкості в напрямі  $x$ , перпендикулярному напрямку руху шарів;  $s$  – площа зіткнення шарів;  $\eta$  – коефіцієнт внутрішнього тертя, або *динамічна в'язкість*.

Фізичний зміст динамічної в'язкості полягає в наступному – вона чисельно дорівнює імпульсу, що переноситься від шару до шару за одиницю часу через одиничну площу при градієнті швидкості, рівному одиниці. Одиницею в'язкості в СІ є Паскаль-секунда [Па·с].

Якщо величина динамічної в'язкості характеризує опір рідини рухові, то величина  $\nu = 1/\eta$  характеризує рухливість рідини і називається *текучістю*.

Вводячи в рівняння (XI.2) напруження зсуву  $P = F_{тер}/s$  і враховуючи, що градієнт швидкості течії при зсуві рівний швидкості



деформації  $d\gamma/dt$ , прийдемо до співвідношення:

$$P = \eta \frac{d\gamma}{dt}. \quad (XI.3)$$

Рівняння (XI.3) є також відображенням закону Ньютона, згідно з яким *напруження зсуву визначає швидкість деформації*.

Величина деформації рідини залежить від часу дії напруження, і можна показати, що деформація  $\gamma$  при постійному напруженні  $P$  пропорційна часу дії  $t$  цього напруження:

$$\gamma = \frac{P}{\eta} t. \quad (XI.4)$$

Не менш важливу роль, ніж сили пружності і в'язкої течії, відіграють сили зовнішнього (або сухого) тертя (наприклад, при русі тіла, що знаходиться на площині, тертя постійне і не залежить від нормальної сили). Згідно з законом сухого тертя деформація відсутня, якщо напруження зсуву менше напруження сухого тертя, тобто, якщо виконується умова  $P < P_{тер}$ , то  $\gamma = 0$ ,  $d\gamma/dt = 0$ . При напруженні зсуву, що перевищує на нескінченно малу величину напруження сухого тертя, деформація та швидкість деформації можуть бути як завгодно великими (не мають обмежень). Тобто, якщо виконується умова  $P = P_{тер}$ , то  $\gamma > 0$ ,  $d\gamma/dt > 0$ , і течія може відбуватися з будь-якою швидкістю. Ці висновки становлять суть закону *Сен-Венана-Кулона* і відображають реологічну поведінку ідеально пластичного тіла.

Трьом основним законам реології (закони Гука, Ньютона, Сен-Венана-Кулона) відповідають *три елементарні моделі* ідеальних реологічних властивостей матеріалів:

- 1) ідеально пружне тіло Гука – елементом пружних властивостей є пружина (рис.XI.3а);
- 2) ідеально в'язке тіло Ньютона – елементом в'язкого тертя є опір поршня, зануреного в рідину (рис.XI.3б);
- 3) ідеально пластичне тіло Сен-Венана-Кулона – елементом сухого тертя (ідеально пластичного тіла) є вантаж, який лежить на площині (рис.XI.3в).

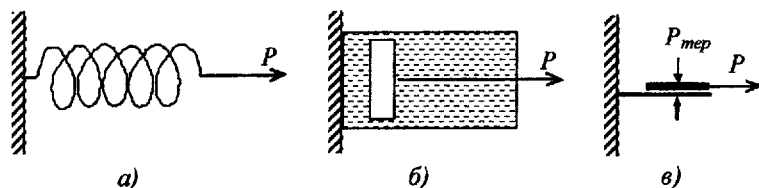


Рис. XI.3. Моделі ідеальних реологічних властивостей

Принципової відмінності в реологічних властивостях реальних рідких і твердих тіл немає, оскільки і ті, і другі являють собою конденсований стан речовини, який характеризується високою щільністю упаковки атомів і молекул і малою стисливістю. Також практично однакова природа сил міжмолекулярної взаємодії, які залежать тільки від відстані між частинками. Реологічні властивості реальних матеріалів поєднують в собі комбінації властивостей ідеально пружного і в'язкого тіла, а також елементи сухого тертя.

Відповідно до уявлень Максвелла, зміна механічних властивостей тіл у часі під дією навантажень можна розглядати як безперервний ряд переходів між ідеальним твердим тілом і рідиною, що дозволяє моделювати структурно-механічні властивості реальних тіл за допомогою ідеальних моделей.

Застосування простих ідеальних моделей для аналізу пружно-пластично-в'язких властивостей реальних систем пов'язане з їх послідовним або паралельним з'єднанням. У першому випадку повне напруження  $P$  припадає на кожний елемент, а повна деформація або її швидкість складаються з деформацій і швидкостей деформацій окремих елементів:

$$P = P_1 = P_2 = \dots = P_n; \quad \gamma = \gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n. \quad (\text{XI.5})$$

При паралельному з'єднанні елементів деформація і швидкість деформації окремих елементів однакові, а повне напруження складається з навантажень окремих елементів:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n; \quad \gamma = \gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_n. \quad (\text{XI.6})$$

Так, Максвеллом на основі послідовного з'єднання елементів Гука і Ньютона була створена модель *в'язко-пружної рідини* (рис. XI.4). У цій моделі загальне навантаження передається повністю

на елементи, тобто  $P = P_{\Gamma} = P_H$ , а загальна деформація та її швидкість складаються з відповідних параметрів окремих елементів, тобто  $\gamma = \gamma_{\Gamma} + \gamma_H$ .

Виражаючи значення деформацій із рівнянь (XI.1) і (XI.4), отримаємо:

$$\gamma = \frac{P}{E} + \frac{P}{\eta} t. \quad (XI.7)$$

У цій моделі прикладення до системи постійного напруження  $P$  призводить спочатку до пружної деформації тіла ( $\gamma = P/E$ ), оскільки пружна деформація не вимагає для свого розвитку часу, а потім до рівномірного руху всієї моделі (згідно з рівнянням (XI.3)  $d\gamma/dt = P/\eta$ ), що визначається в'язким опором. Залежність деформації від часу описується рівнянням:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{E} \frac{dP}{dt} + \frac{P}{\eta}. \quad (XI.8)$$

Рівняння (XI.7, IX.8) є математичним виразом моделі Максвелла.

Після зняття напруження ( $P = 0$ ) система не повертається до вихідного стану, тобто деформація є необоротною.

Якщо в даній моделі миттєво викликати деформацію  $\gamma_0$  і далі втримувати її постійною, то  $d\gamma/dt = 0$ , при цьому рівняння (XI.8) після поділення змінних приймає вид:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{E}{\eta} dt. \quad (XI.9)$$

Інтегруючи (XI.9) від  $P_0$  при  $t = 0$  до  $P$  при  $t$ , отримуємо:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{E}{\eta} t \quad \text{або} \quad P = P_0 \exp(-t/\tau), \quad (XI.10)$$

де  $\tau = \eta/E$  і визначає час релаксації напруження – час, протягом якого початкове напруження зменшується в  $e$  разів.

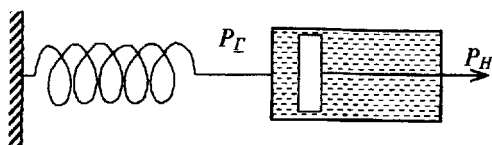


Рис. XI.4. Модель Максвелла

Повна релаксація (відновлення) напруження, як впливає з (XI.8), може наступити лише при  $t \rightarrow \infty$ .

Час релаксації напруження, яке діє на систему, є одним з найважливіших параметрів фізико-хімічної механіки. Поведінка тіла визначається співвідношенням часу дії напруження та часу релаксації напруження. Наприклад, якщо  $\tau$  значно більший за час дії напруження, то тіло називають твердим. У тому випадку, коли  $\tau$  дуже малий у порівнянні з часом дії напруження, то тіло поводить як рідина – напруження зменшується завдяки її течії.

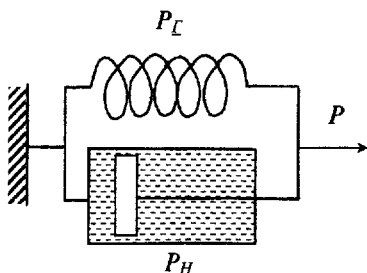
Результатом паралельного з'єднання пружного елемента Гука і в'язкого елемента Ньютона є модель *в'язкопружного твердого тіла* (модель Кельвіна, рис. XI.5), для якої у відповідності з (XI.1, XI.3, XI.6) справедливо:

$$P = E\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{або} \quad P = E\gamma + \eta d\gamma/dt, \quad (\text{XI.11})$$

де  $d\gamma/dt$  – швидкість розвитку деформації. Ця модель відображає в'язкопружні властивості твердих тіл, здатних відновлювати свій первинний стан після зняття навантаження.

Модель Кельвіна при умові дії на систему постійного напруження описується рівнянням:

$$\frac{d\gamma}{dt} + \frac{E}{\eta} \gamma - \frac{P_0}{\eta} = 0. \quad (\text{XI.12})$$



Після поділення змінних і інтегрування отримуємо:

$$\gamma = \frac{P_0}{E} [1 - \exp(-t/\theta)], \quad (\text{XI.13})$$

де  $\theta = \eta/E$  – час релаксації деформації при постійному навантаженні, що характеризує еластичність тіла.

Рис. XI.5. Модель Кельвіна

Деформація в такому тілі під дією постійного навантаження розвивається поступово. Якщо усунути деформуюче напруження, то пружні внутрішні напруження

будуть прагнути повернути тіло у недеформований стан, а в'язкі сили будуть гальмувати цей процес, тобто система повертається у вихідний стан також протягом деякого часу. Залежність деформації від часу в моделі Кельвіна описується співвідношенням:

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-t/\theta). \quad (\text{XI.14})$$

Повернення системи у вихідний стан після зняття напруження відбувається зі швидкістю, що зменшується. Процес уповільненої оборотної деформації називається *пружною післядією*, і здатність до нього визначає властивість еластичності; при цьому, чим більший час релаксації деформації, тим більша еластичність тіла.

Еластичні деформації, на відміну від пружних, мають ентропійний характер. Наприклад, еластична деформація полімеру призводить до менш імовірного розподілу конформацій молекул, що супроводжується зменшенням ентропії ( $\Delta S < 0$ ). Після зняття навантаження зразок полімеру самочинно скорочується, повертаючись до найбільш імовірного розподілу конформацій, тобто ентропія системи зростає ( $\Delta S > 0$ ).

При короткочасній дії сил реологічні властивості тіл Максвелла і Кельвіна обертаються: перше поводить як пружний матеріал, а друге – як в'язка рідина. Це зумовлено тим, що за малий час у тілі Максвелла не встигають розвиватися залишкові деформації, пропорційні часу, а в тілі Кельвіна через малу величину деформації внесок пружних сил у загальний опір стає неістотним.

Наявність сил опору, подібних сухому тертю, додає матеріалам *пластичність* – здатність деформуватися при помірних зусиллях і зберігати форму. Поєднання сил в'язкого і сухого тертя призводить до появи *в'язкопластичних* властивостей. Прикладом тіла, що виявляє в'язкі або пружні властивості у залежності від напруження, є в'язкопластична *модель Бінгама*. Ця модель поєднує всі три елементарні моделі: до паралельно з'єднаних елементів Ньютона і Сен-Венана–Кулона послідовно приєднаний елемент Гука. Іноді цю модель розглядають тільки у вигляді паралельно сполучених елементів в'язкого і сухого тертя (рис.ХІ.6) без урахування пружного елемента (на рисунку обведений пунктиром), деформація якого не залежить від часу. Математичною моделлю в'язкопластичного тіла є *рівняння Бінгама*:

$$P = P_m + \eta^* \frac{d\gamma}{dt}, \quad (\text{XI.15})$$

де  $\eta^*$  – пластична в'язкість.

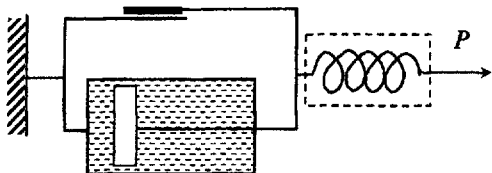


Рис. XI.6. Модель Бінгама

За фізичним змістом пластична в'язкість  $\eta^*$  відрізняється від ньютонівської в'язкості  $\eta$ . Зв'язок між цими величинами визначається співвідношенням:

$$\eta = \left( P_m + \eta^* \frac{d\gamma}{dt} \right) / \frac{d\gamma}{dt} = \eta^* + \frac{P_m}{d\gamma/dt}. \quad (\text{XI.16})$$

Як випливає з (XI.16), ньютонівська в'язкість враховує всі види опору течії, а пластична в'язкість, як частина ньютонівської, не враховує міцність структури, що характеризується  $P_m$ , але відображає швидкість її руйнування.

Аналіз моделі Бінгама показує, що при  $P_m = 0$ , співвідношення (XI.15) переходить у закон Ньютона, при  $P > P_m$  швидкість деформації зростає лінійно із збільшенням напруження, а при  $P < P_m$  швидкість деформації дорівнює нулю (див. модель Сен-Венана – Кулона). Потрібно відзначити, що в моделі Бінгама при малих напруженнях розвиваються тільки пружні деформації, але при напруженнях, що перевищують межу текучості, тобто при  $P > P_m$ , має місце пластична деформація, яка зростає до нескінченності (течія в'язкопластичного тіла).

Прикладом систем, реологічна поведінка яких підпорядковується рівнянню Бінгама, можуть служити пасти, глини, консистентні мастила, тобто системи, які мають просторову структуру з малою міцністю. Течія таких систем розпочинається лише тоді, коли напруження зсуву перевищить межу текучості  $P_m$ , тобто напруження, необхідне для руйнування структури.

При дослідженні реологічних властивостей найбільш наочним є графічне представлення результатів у вигляді реограм або кривих течії, які будують у координатах  $d\gamma/dt - P$  (рис. XI.7) або  $\eta - P$ .

Реологічні властивості ідеальних рідин однозначно характеризуються в'язкістю, і в цьому випадку графічна залежність у координатах  $dy/dt - P$  є прямою, що проходить через початок координат (рис. XI.7а). Але в'язкість структурованих рідин, наприклад, багатоатомних спиртів, залежить від швидкості деформації (рис. XI.7б). Тому їх реологічні властивості характеризують за допомогою *ефективної*, або так званої *уявної* в'язкості  $\eta_{ef} = P/(dy/dt)$ .

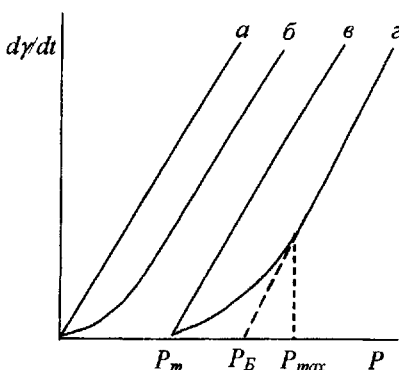


Рис. XI.7. Крива течії структурованої системи

Для систем, реологічна поведінка яких підпорядковується рівнянню Бінгама, залежність  $dy/dt - P$  лінійна (рис. XI.7в). Між тим для більшості твердоподібних систем залежність  $dy/dt - P$  нелінійна (рис. XI.7г). Це пояснюється тим, що при досягненні межі текучості структура руйнується поступово по мірі збільшення  $dy/dt$ . Можна виділити три критичні напруження зсуву: перша, або мінімальна межа текучості  $P_m$ , що відповідає початку течії (початку руйнування структури); далі межа текучості за Бінгамом  $P_B$ , що відповідає відрізу на осі абсцис, який відсікається продовженням лінійної ділянки кривої; третій відповідає максимальній межі текучості  $P_{max}$ , при якій крива переходить у пряму лінію. Очевидно,  $P_{max}$  являє собою те напруження при якому структура в рідині руйнується повністю.

Таким чином, розглянуті найбільш важливі моделі, за допомогою яких можна охарактеризувати реологічні властивості різних тіл. Можливі й інші, у тому числі більш складні комбінації основних реологічних елементів, адекватність яких реальним матеріалам досягається підбором величин  $\eta$ ,  $\eta^*$ ,  $E$ ,  $P_m$ , а також  $\tau$  і  $\theta$ .

Зручність того чи іншого рівняння є не єдиним і не самим важливим критерієм при описі реологічної поведінки. Найбільш істотним є виявлення причин виникнення пружних, пластичних і інших властивостей, встановлення залежності параметрів, що характери-

зують структурно-механічні властивості систем від складу і структури середовища, що деформується. Рішення цієї основної задачі пов'язане з вивченням фізико-хімічних закономірностей процесів структуроутворення.

## **XI.2. Виникнення і особливості структур у дисперсних системах**

Структура дисперсної системи визначається характером взаємодій і концентрацією частинок дисперсної фази. Як відомо, дисперсні системи за характером взаємодії між частинками поділяють на вільнодисперсні і зв'язанодисперсні (гл. V).

Вільнодисперсні системи не чинять опору зусиллю зсуву, мають текучість і їх реологічні властивості близькі до властивостей дисперсійного середовища. Відповідно до класифікації П. О. Ребіндера ці системи відносять до безструктурних. Такими є розбавлені агрегативно стійкі дисперсні системи (більшість ліозолів, досить розбавлені суспензії і емульсії, аерозолі).

У структурованих системах частинки дисперсної фази пов'язані одна з одною за рахунок міжмолекулярних сил і не здатні до незалежного переміщення, а здатні здійснювати лише коливальні рухи (наприклад, гелі).

Тип і властивості структур, що утворюються в дисперсних системах, залежать від характеру сил міжмолекулярних взаємодій. Згідно з класифікацією П. О. Ребіндера всі структури в колоїдних системах поділяють на два основних типи: *коагуляційні* і *конденсаційно-кристалізаційні*. В основу цієї класифікації покладена потенціальна крива взаємодії частинок, що впливає з теорії ДЛФО (рис. XI.8).

*Конденсаційно-кристалізаційне* структуроутворення, якому передує коагуляція в першому потенціальному мінімумі  $I$ , здійснюється шляхом безпосередньої взаємодії між частинками. На малих відстанях внаслідок дії ван-дер-ваальсових сил частинки міцно зв'язуються одна з одною з утворенням жорсткої об'ємної структури. Ці структури виникають внаслідок зрощення частинок при конденсації або кристалізації з розчинів або розплавів. Якщо частинки аморфні, то структура, що утворюється, є конденсаційною. Кристалічні частинки утворюють кристалізаційні структури.



Можливі різні механізми отримання конденсаційних структур із істинних розчинів: утворення мікрогетерогенної системи (колоїдної дисперсії частинок нової фази) може передувати з'єднанню цих частинок в просторову сітку, але може здійснюватися і шляхом поступового зчеплення сегментів макромолекул, які створюють молекулярну сітку, у волокна та плівки нової фази.

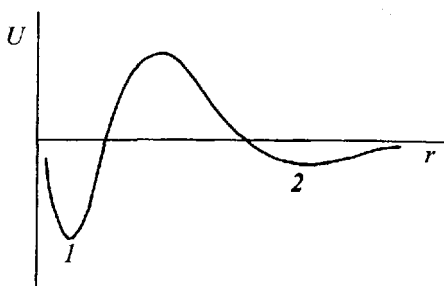


Рис. ХІ.8. Залежність енергії взаємодії  $U$  двох частинок від відстані  $r$  між ними

Утворення структур цього типу складає основу твердіння цементів, гіпсу, створення пористих синтетичних полімерних матеріалів. Формуванням і властивостями цих структур можна у значній мірі управляти, вводячи ПАР і електроліти.

Конденсаційно-кристалізаційні структури мають високу міцність і пружні властивості, але не здатні відновлювати структуру після її руйнування. Остання обставина пояснюється тим, що після руйнування зв'язків місця можливих контактів блокуються сольватними оболонками.

Теорія конденсаційного структуроутворення не накладає обмежень на молекулярну масу або хімічну природу речовини. Однак, потрібно звернути увагу на ще одну важливу особливість: зростання неорганічних кристалів, як відомо, призводить не тільки до підвищення міцності структури, але і спричиняє значні внутрішні напруження, що створюються лінійно зростаючими кристалами. Це, в свою чергу, призводить до зниження характеристик міцності кристалізаційних структур. Частинки ж полімерної фази ростуть не обов'язково строго лінійно, тому вплив внутрішніх напружень на механічні властивості конденсаційних структур повинен бути набагато слабшим.

Коагуляційні структури виникають за рахунок ван-дер-ваальсових сил притягання частинок, що викликають коагуляцію на відстанях, які відповідають другому мінімуму (2) на потенціальній кривій (рис. ХІ.8), коли між частинками дисперсної фази є

прошарки середовища. До них відносяться структури, що звичайно виникають внаслідок зниження агрегативної стійкості дисперсної системи.

При коагуляції у ближньому мінімумі частинки повністю втрачають чинники стійкості (подвійний електричний шар, сольватну оболонку тощо) і злипаються всією своєю поверхнею з утворенням щільних агрегатів. При утворенні коагуляційних структур відбувається ліофобізація лише окремих ділянок поверхні. На них виникають точкові контакти, формуючи первинні ланки просторової структури, що заповнені дисперсійним середовищем. Має місце перехід від вільнодисперсного стану до зв'язанодисперсного – цей процес зветься *гелеутворенням*. Сприятливою умовою для утворення коагуляційних структур є анізотрична форма частинок (ланцюжкова або паличкоподібна), оскільки центри точкових контактів виникають звичайно на кінцях частинок. Введення ПАР або електролітів сприяє або перешкоджає утворенню структур.

Зв'язок частинок в області вторинного мінімуму порівняно слабкий, тому структура легко руйнується при перемішуванні, струшуванні, течії. Ця обставина, а також наявність залишкових рідких прошарків в зонах контактів визначають всі реологічні властивості коагуляційних структур: відносно низьку міцність, але досить високу пластичність. Їм властива здатність до самочинного оборотного відновлення структури після її механічного руйнування – *тиксотропія*. Тиксотропію можна розглядати як оборотний перехід золь  $\rightleftharpoons$  гель, що виникає при механічній дії. Явище пояснюється розривом контактів, що створюють структуру, з подальшим оборотним їх відновленням у процесі броунівського руху частинок.

Поступове відновлення структури і, отже, наростання її міцності відбувається не тільки, коли система перебуває в спокої, але і при течії системи зі швидкістю, меншою за ту, яка спричинила руйнування первинної структури. У тих випадках, коли взаємодія частинок можлива лише при певному їх просторовому розташуванні, відновлення структури після її механічного руйнування відбувається через значні проміжки часу. Тому реологічні криві, отримані в умовах зростання швидкості або напруження зсуву, і криві, отримані при зниженні швидкості зсуву, звичайно не співпадають. Криві течії системи, якій притаманна тиксотропія, пред-

ставлені на рис. XI.9. Крива 1 відбиває рівноважну залежність, яку отримують при підвищенні напруження; при зменшенні напруження структурне відновлення в системі внаслідок збереження залишкової деформації відбувається відповідно з кривою 2. Відстань між кривими 1 і 2 по осі абсцис або площа петлі гістерезису характеризують ступінь тиксотропності системи. Час відновлення структури  $\tau$  називають *тиксотропним періодом*, який за аналогією з періодом повільної коагуляції визначається швидкістю дифузії, а також висотою енергетичного бар'єра, який потрібно подолати для утворення структури. Величини  $\tau$  для реальних систем можуть складати як частки секунди, так і десятки годин.

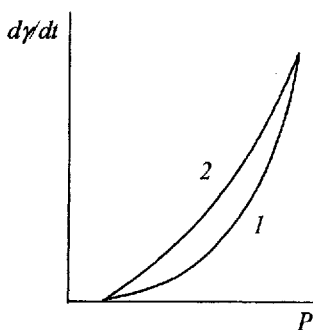


Рис. XI.9. Гістерезис тиксотропної системи

Тиксотропні властивості проявляють деякі ґрунти внаслідок чого виникають такі небезпечні явища як обвали та пливуні. Ці властивості мають масляні фарби, які можна наносити на вертикальні поверхні у вигляді рідких розчинів пігментів в оліфі, при цьому нанесена фарба після зняття тиску щітки не стікає внаслідок швидко наступаючого структурування. Завдяки тиксотропним властивостям глинистих розчинів, що застосовуються при глибинному бурінні свердловин, попереджається осідання частинок породи у свердловині та можливе через це заклинення бурового інструмента при тимчасовій зупинці буріння.

Для протоплазми у клітинах живих організмів також притаманна тиксотропія. Гелі міозину проявляють сильно виражені тиксотропні властивості, що важливо для роботи м'язів.

Явище, зворотне тиксотропії, що полягає у виникненні і зміцненні структури внаслідок механічного впливу, називається *реопексією* (у перекладі з грецької — утворення гелю при русі). Це явище було відкрито Фройндліхом. Серед причин реопексії, що виникає при течії, розглядається можливість паралельної орієнтації витягнутих частинок, яка сприяє збільшенню кількості точок контактів та утворенню гелю. З іншої точки зору, причиною реопексії є виникнення слабкої турбулентності при течії, яка прискорює утво-

рення контактів між частинками.

З часом коагуляційні структури здатні зміцнюватися за рахунок перегрупування частинок внаслідок теплового руху, що в свою чергу призводить до збільшення числа контактів і стисненню системи з видавленням частини дисперсійного середовища. Це явище називається *синерезисом* (наприклад, черствіння хліба, поява водяної плівки на холодці, мармеладі).

Синерезису сприяють збільшення концентрації електроліту, підвищення температури, введення десольватуючого агента, а також гнучкість і рухливість коагуляційної структури.

Процес поступового зрощення частинок може призвести до утворення монолітного кристала. Прикладом цього явища може служити процес, що відбувається в природі протягом геологічних епох: золь  $\text{SiO}_2 \rightarrow$  силікагель  $\rightarrow$  опал  $\rightarrow$  халцедон  $\rightarrow$  кварц.

Системи з коагуляційними структурами, з яких при висушуванні відділене дисперсійне середовище, звуться *ксерогелями* (грецьк. κερως – сухий). Вони здатні поглинати середовище в разі контакту з ним. Цей процес зумовлений як звичайним капілярним поглинанням, так і виникненням розклинювального тиску, внаслідок дії якого розсовуються елементи структури та відбувається заповнення проміжків середовищем. В останньому випадку мова йде про набухання ксерогелю.

Різноманітність структур у реальних дисперсних системах не дозволяє чітко поділити їх на два вказаних типи. Перетворення коагуляційних структур у кристалізаційно-конденсаційні відбувається звичайно при їх висушуванні, пресуванні або сплавленні; причому при обробці матеріалів здійснюється перехід через безліч проміжних структурних станів, внаслідок чого змінюються і реологічні властивості.

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

*Рідиноподібні* системи, в свою чергу, класифікують на *ньютонівські* та *неньютонівські* рідини. В'язкість ньютонівських рідин не залежить від напруження зсуву і є величиною сталою (наприклад, вода, спирти, ацетон, плазма крові). Тобто течія таких рідин підпорядковується рівнянню Ньютона (XI.3), згідно з яким швидкість

деформації зростає лінійно зі збільшенням напруження зсуву. Подібні рідини звуть *нормальними*. Криві течії ньютонівських рідин наведені на рис. XI.6.*a* та XI.9.1.

Неньютонівськими називаються рідини, в'язкість яких залежить від напруження зсуву. Відповідно течія неньютонівських рідин не підпорядковується рівнянню (XI.3), а самі рідини звуть *аномальними*. У цих випадках швидкість деформації нелінійно змінюється зі збільшенням напруження зсуву (рис. XI.7*b*). Так поведуть себе деякі розбавлені міцелярні розчини колоїдних ПАР, природні суспензії зі сферичними частинками, кров. Типові криві течії рідиноподібних тіл наведені на рис. XI.10.

Розподіл текучих матеріалів на ньютонівські і неньютонівські відображає їх поведінку тільки в сталому процесі безперервного деформування з деякою швидкістю, причому мається на увазі, що стан і властивості системи у часі не змінюються.

Узагальненням закону Ньютона на випадок нелінійної залежності  $d\gamma/dt$  від  $P$  є емпіричне рівняння *Оствальда–Вейля* (у деяких виданнях *Оствальда–де-Віля*):

$$P = k(d\gamma/dt)^n, \quad (XI.17)$$

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

Якщо  $n = 1$ , рідина є ньютонівською і параметр  $k$  співпадає зі значенням ньютонівської в'язкості  $\eta$  (крива 1 на рис. XI.10). Розбавлені дисперсні системи, як правило, відносяться до ньютонівських рідин.

При  $n > 1$  швидкість деформації зі збільшенням напруження зсуву зростає повільніше (крива 2 на рис. XI.10), ніж згідно з лінійним законом (крива 2'). При цьому ньютонівська в'язкість росте зі збільшенням напруження зсуву. Цей тип кривих відноситься до

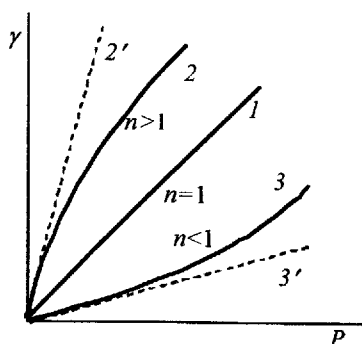


Рис. XI.10. Криві течії рідиноподібних тіл:  
1 – ньютонівські рідини;  
2 – дилатантні рідини;  
3 – псевдопластичні рідини

так званих *дилатантних рідин*. Дилатантна поведінка спостерігається у концентрованих агрегативно стійких суспензіях, де немає постійного контакту між частинками. Це притаманне дисперсним системам з великим вмістом твердої фази, прикладом яких є керамічні маси. При течії таких систем дисперсійне середовище відіграє роль мастила, зменшуючи силу тертя. Явище дилатансії відкрив Рейнольдс (1885), який показав, що течія в системі є можливою тільки при малих напруженнях зсуву та малій зміні відносного розташування частинок. Значні напруження призводять до зближення частинок та зменшення вільного простору для течії. Внаслідок цього рух рідини утруднюється і може зовсім припинитися.

У випадку  $n < 1$  ньютонівська в'язкість знижується із зростанням напруження зсуву, що характерно для псевдопластичних рідин (крива 3 на рис. XI.10). Суспензії з асиметричними частинками, розчини полімерів виявляють псевдопластичні властивості.

Структуровані системи внаслідок наявності сил взаємодії між їх частинками, виявляють певною мірою властивості твердих тіл – здатність зберігати форму, деяку міцність, еластичність. Як було встановлено Ф. М. Шведовим, а пізніше Бінгамом, структури в твердоподібних системах, через малу міцність зв'язку між окремими елементами легко руйнуються. Ці системи набувають здатність текти при досягненні напруження, що дорівнює межі текучості. Реологічна поведінка таких систем може бути описана рівнянням Бінгама (рівн. XI.15, рис. XI.11). Так поведуть себе масляні фарби, пульпи, бурові розчини, пасти. Для них на відміну від типових твердоподібних тіл характерна низька межа текучості.

Для коагуляційних твердоподібних структур характерні порівняно невеликі межі текучості та досить широка область текучості, внаслідок чого системи такого типу мають важливу технологічну властивість – формуємість. Прикладом може служити керамічна маса, яка при напруженнях, які дещо перевищують межу текучості, приймає будь-яку форму та не виявляє течії при напруженнях, менших за межу текучості під дією сили тяжіння.

Тиксотропія, властива коагуляційним структурам, проявляється в твердоподібних системах тільки з вільною упаковкою, коли частинки під дією навантаження можуть переміщатися одна відносно од-

ної на відстанях, при яких притягання між ними значно знижується.

Типові криві течії твердоподібних тіл наведені на рис. XI.11.

Твердоподібні дисперсні системи поділяються на бінгамівські і небінгамівські. Їх поведінка описується загальним рівнянням:

$$P - P_m = k(dy/dt)^n. \quad (XI.18)$$

При  $n = 1$  рівняння описує реологічну поведінку бінгамівського тіла; при  $n > 1$  – пластичного дилатантного тіла; при  $n < 1$  – псевдопластичного твердоподібного тіла.

Для твердоподібних матеріалів з конденсаційно-кристалізаційною структурою (бетони, тверда кераміка) характерні велика (за величиною напруження) область гуківської деформації, відсутність області текучості, крихкість – в них раніше настає руйнування структури. Тому таким системам не властиві повзучість і тиксотропія.

Твердоподібні дисперсні системи, суцільна просторова сітка яких заповнена рідиною, в колоїдній хімії називають гелями (див. розд. V.2.4): до них можна віднести вугілля, торф, ґрунти тощо. Гелі, утворені з розчинів органічних високомолекулярних сполук, звичайно називають *драглями*. Їх реологічна поведінка буде розглянута нижче.

Потрібно зауважити, що твердоподібні і рідиноподібні системи відрізняються не тільки наявністю або відсутністю межі текучості, але і відмінністю в поведінці при розвитку деформацій. У структурованих рідинах (бінгамівських) із зростанням напруження зсуву спостерігається перехід до ньютонівської течії, відповідної гранично зруйнованій структурі (рис. XI.7з). У твердоподібних тілах збільшення навантаження призводить до розриву суцільності тіла

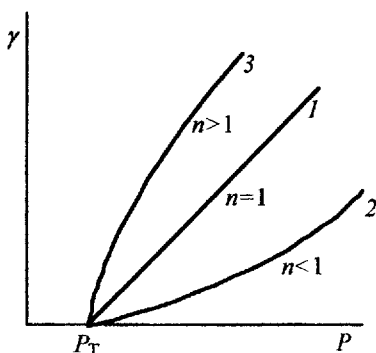


Рис. XI.11. Криві течії твердоподібних тіл: 1 – бінгамівське тіло; 2 – псевдопластичне твердоподібне тіло; 3 – дилатантне тіло

міжні структурно-механічні властивості.

Особливості структурно-механічних властивостей тіл, визначаються, як було показано вище, міжчастинковими відстанями, енергією взаємодії, орієнтацією і геометрією частинок. Важливим аспектом при обговоренні цього питання є наявність дальнього порядку, властивого багатьом структурованим системам. Відомі орієнтовані структури – тактоїди та інші ПКС (див. розд. V.2 та IX.5).

Для ефективного управління процесом утворення дисперсних матеріалів із заданою структурою та властивостями необхідно вивчати не тільки закономірності структуроутворення, але й особливості руйнування структури. Це має важливе практичне значення при експлуатації матеріалів в умовах пониження міцності внаслідок “втоми” матеріалу.

### XI.3. В'язкість дисперсних систем

Інтерес до вимірювань в'язкості різноманітних рідин виник у зв'язку з роботами Ж. Пуазейля, який в 30 – 40-х роках XIX ст. встановив закономірності течії рідини в капілярах. На особливу роль віскозиметрії в дослідженні колоїдних розчинів вказував в своїх роботах ще Т. Греам.

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

Реологічні властивості розбавленої дисперсної системи, що містить тверді сферичні частинки, визначаються поведінкою окремих частинок у потоці. При зсуві шарів рідини сферична частинка переміщується поступально зі швидкістю, яка дорівнює швидкості потоку рідинного середовища, і крім того, залучається в обертальний рух. Розсіяння енергії внаслідок тертя поверхні частинки з се-



редовищем зумовлене тільки цим обертальним рухом, оскільки у поступальному русі центр частинки нерухомий відносно потоку рідини в площині розташування центра. Таким чином, чим більше об'єм, що займає дисперсна фаза, тим більшим буде розсіювання енергії, а отже, тим вищою повинна бути в'язкість такої системи.

У найпростішому випадку, для порівняно розбавлених водних розчинів колоїдних ПАР, справедливе рівняння Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi), \quad (\text{XI.19})$$

де  $\eta$  – в'язкість колоїдного розчину,  $\eta_0$  – в'язкість води при тій же температурі,  $\varphi$  – об'ємна частка дисперсної фази,  $\alpha$  – коефіцієнт форми (для сферичних частинок  $\alpha = 2,5$ ). У концентрованих розчинах ПАР це рівняння вже непридатне; більше того, при збільшенні концентрації в'язкість зростає надзвичайно різко, і зрештою виникають рідкокристалічні і структуровані системи.

Вводячи поняття *питомої в'язкості* ( $\eta_{\text{пит}}$ ), рівняння (XI.19) можна представити у вигляді

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \varphi. \quad (\text{XI.20})$$

Рівняння (XI.19, XI.20) виконуються при наступних умовах: система нестискувана, течія ламінарна, відсутні ковзання між частинками і рідиною і взаємодія між частинками. Із теорії Ейнштейна витікає, що в'язкість дисперсної системи з частинками, які не взаємодіють між собою, не залежить від їх розміру.

Рівняння Ейнштейна виправдовується тільки для ньютонівських рідин. Коефіцієнт  $\alpha$  для частинок несферичної форми, як правило, більший за 2,5. Для сильно анізодіаметричних частинок рівняння Ейнштейна непридатне. Це пояснюється тим, що при малих швидкостях зсуву такі частинки хаотично обертаються в рідині, при цьому значне число частинок може розташовуватися уперек потоку, внаслідок чого в'язкість дисперсної системи у порівнянні з в'язкістю дисперсійного середовища значно підвищується. При великих швидкостях відбувається орієнтація частинок вздовж потоку і в'язкість системи зменшується. І в першому, і у другому випадках порушується ньютонівська поведінка рідини. П. О. Ребіндер з

співробітниками показав це ще в 50-х роках на прикладі олеатів натрію і амонію (іон  $\text{NH}_4^+$  гідратований гірше, ніж іон  $\text{Na}^+$ , і внаслідок цього міцели олеату амонію більш схильні утворювати гнучкі стрічки).

Рівняння Ейнштейна одержане в припущенні відсутності взаємодії між частинками дисперсної фази, тому воно справедливе для розбавлених розчинів.

Зі збільшенням концентрації дисперсної фази зростає взаємодія між частинками і спостерігаються відхилення від рівняння Ейнштейна (в'язкість у концентрованих системах зростає з концентрацією майже експоненціально), що зумовлено взаємодією частинок і, як наслідок, структуроутворенням. Такі системи відносяться до неньютонівських рідин. У найбільшій мірі це характерно для досить концентрованих систем, особливо тих, які містять паличкоподібні частинки. Окремі ділянки поверхні таких частинок позбавлені адсорбційних шарів або розвинених сольватних оболонок. Міжмолекулярна взаємодія на цих ділянках може спричинити злипання частинок, але більш повному контакту між частинками перешкоджають захисні шари на інших частинах поверхні. Наслідком такої взаємодії є утворення агрегатів, що містять в собі нерухому (імобілізовану) рідину. При малих швидкостях течії зчеплення між частинками встигає відновлюватися, і в'язкість системи виявляється значною. Висока швидкість потоку перешкоджає повному відновленню зв'язків між частинками, що призводить до зниження в'язкості. На реологічних кривих (рис. XI.12) для таких

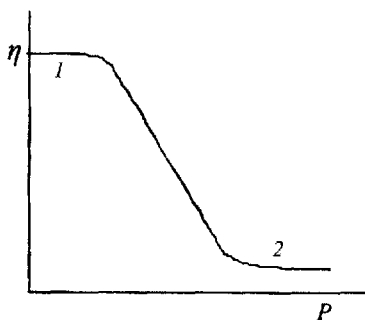


Рис. XI.12. Реологічна крива структурованої системи

систем виявляються дві ділянки постійної в'язкості: 1 — відповідає незруйнованій структурі, 2 — повному її руйнуванню, між ними знаходиться ділянка змінної в'язкості, що відповідає різним ступеням руйнування структури.

Крім того, відхилення експериментально визначених значень в'язкості від величин, знайдених за допомогою рівняння Ейнштейна, зумовлене сольватацією

частинок. Сольватацією можна також пояснити і те, що в багатьох випадках спостерігається залежність в'язкості від дисперсності системи при однаковій об'ємній концентрації дисперсної фази. Вплив сольватації можна пояснити таким чином. Ефективна об'ємна концентрація сольватованих частинок дисперсної фази  $\varphi$  і об'ємна концентрація частинок без сольватних оболонок  $\varphi_0$  пов'язані співвідношенням

$$\varphi = \varphi_0(1 + \delta/r), \quad (\text{XI.21})$$

де  $\delta$  і  $r$  – товщина сольватної оболонки і радіус частинки відповідно.

Із цього співвідношення слідує, що чим менші частинки дисперсної фази, тим більша їх ефективна об'ємна концентрація, а отже в'язкість повинна зростати зі зменшенням розміру частинок. Подібна картина спостерігалася в дослідях Одена при вивченні в'язкості золя сірки.

Потрібно також мати на увазі можливість електростатичної взаємодії між однойменно зарядженими частинками дисперсної фази, яка зумовлює більш високу в'язкість системи у порівнянні з золями, що не містять заряджених частинок. Підвищення в'язкості внаслідок наявності на поверхні частинок подвійного електричного шару називається *електров'язкісним ефектом*. Смолюховським було виведено рівняння, яке пов'язує питому в'язкість дисперсної системи з величиною електрокінетичного потенціалу:

$$\eta_{\text{пит}} = 2,5\varphi \left[ 1 + \frac{1}{\eta_0 \kappa^2} \left( \frac{\varepsilon_r \zeta}{2\pi} \right)^2 \right], \quad (\text{XI.22})$$

де  $\eta_0$  – в'язкість дисперсійного середовища,  $\kappa$  – питома електрична провідність,  $r$  – радіус частинок,  $\varepsilon_r$  – відносна діелектрична проникність.

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

За деякими іншими теоріями величина електров'язкісного ефекту значно менша, ніж це впливає з рівняння Смолюховського.

Тому зміною в'язкості можна знехтувати, коли товщина подвійного електричного шару мала у порівнянні з радіусом частинки.

Для опису в'язкості розчинів середніх концентрацій на основі теорії Ейнштейна виведене рівняння

$$\ln(\eta/\eta_0) = \alpha\varphi, \quad (\text{XI.23})$$

в якому відношення  $\eta/\eta_0$  називається *відносною в'язкістю*.

Для систем зі сферичними частинками і клубками молекул полімерів об'ємну концентрацію можна виразити таким чином (з урахуванням збільшення ефективного об'єму за рахунок поверхневих шарів і набухання):

$$\frac{V + V_s}{m} c = \frac{(r + \Delta)^3}{r^3 \rho} c, \quad (\text{XI.24})$$

де  $V$  і  $r$  – власний об'єм і радіус частинки;  $V_s$  і  $\Delta$  – приріст об'єму і радіуса частинки внаслідок утворення поверхневого шару та набухання;  $c$  – масова концентрація дисперсної фази;  $m$  – власна маса частинки.

Більш загальним рівнянням, що описує течію рідин (у тому числі неньютонівських), є рівняння Оствальда–Вейля (XI.17) у формі:

$$\eta = \frac{P}{(d\gamma/dt)} = k(d\gamma/dt)^{n-1}, \quad (\text{XI.25})$$

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

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

## XI.4. Структурно-механічні властивості ВМС

Структурно-механічні властивості розчинів ВМС багато в чому визначаються особливостями структури полімерів. Як відзначалося раніше, існує декілька типів структури полімерів, а саме: лінійна,

розгалужена, просторова, зшита. Основні особливості будови полімерів, що визначають їх властивості, полягають, по-перше, в існуванні двох типів зв'язків: хімічних, що з'єднують атоми в ланцюзі, і міжмолекулярних (ван-дер-ваальсові, сольовофобні взаємодії неполярних груп, водневий зв'язок), що зв'язують між собою макромолекулярні ланцюги. По-друге, в гнучкості ланцюгів, пов'язаній з внутрішнім обертанням ланки макромолекули, завдяки якому макромолекула здатна приймати різні конформації (глобули, клубки, довгасті структури тощо).

Висока гнучкість ланцюгів зумовлює пружнопластичні властивості матеріалів на основі ВМС.

Полімери можна віднести до структур кристалізаційно-конденсаційного типу. Для полімерів найбільш характерний аморфний стан, який характеризується наявністю ближнього порядку в розташуванні атомів і молекул. Але при певних умовах вони можуть перейти (частково або повністю) в кристалічний стан, якому властивий тривимірний далекий порядок. Необхідною умовою кристалізації є регулярність будови полімеру. Процес кристалізації здійснюється при деяких оптимальних значеннях температури і гнучкості ланцюга, оскільки слабкий тепловий рух не забезпечує необхідну орієнтацію ланки, а дуже інтенсивний – її порушує. Температура, вище за яку полімер практично не кристалізується, називається *температурою кристалізації*.

Аморфному фазовому стану лінійних полімерів відповідають три різних фізичних стани: *склоподібний*, *вискоеластичний* і *в'язкотекучий* (у цих же станах можуть бути отримані і полімери, здатні до кристалізації).

Склоподібний стан досягається шляхом охолодження полімеру нижче за *температуру склування*  $T_g$ , при якій полімер повністю твердне без утворення кристалічних ґраток. У цьому стані обертання ланок або переміщення ланцюгів відсутні, але можливі коливання атомів біля положення рівноваги. При температурах вищих за  $T_g$  полімер переходить у вискоеластичний стан, для якого характерні коливальні рухи ланок (обмежене обертання), що дозволяють макромолекулі згинатися і оборотно змінювати ефективну для ланцюга конформацію під дією зовнішнього навантаження, тобто виявляти властивість еластичності. При подальшому підви-

щенні температури ланцюги набувають здатність до тангенціального переміщення при навантаженні, що перевищує деякий силовий бар'єр. Полімер переходить у в'язкотекучий стан, а температура  $T_f$ , при якій це відбувається, називається *температурою текучості*. При охолодженні полімер проходить ці стани у зворотному порядку. Потрібно зауважити, що ці переходи не є фазовими і тому відбуваються без розриву безперервності термодинамічних функцій. Їх можна визначити експериментально, вимірюючи залежність деформації від температури при постійному напруженні.

Висока еластичність характерна для неполярних макромолекул (поліізопрен, полібутадиєн та інші). Введення невеликого числа полярних груп не порушує еластичності (поліхлоропрен), змінюючи лише величину модуля пружності. Для сильно полярних макромолекул еластичність полімеру виявляється тільки при підвищенні температури, оскільки інтенсивна міжмолекулярна взаємодія збільшує  $T_g$ , через що ці полімери при кімнатній температурі знаходяться в склоподібному стані.

Деформації у вискоеластичному стані оборотні, але процес переходу в вихідний стан носить релаксацийний характер. Збільшення полярності молекул супроводиться зростанням часу релаксації внаслідок зменшення кінетичної гнучкості ланцюгів. При наявності рідкої просторової сітки полімери не втрачають еластичних властивостей, але модуль пружності зростає. Зі зростанням числа місткових зв'язків полімери втрачають здібність до еластичної деформації (ебоніт).

Пластичні властивості (пластична течія) зумовлені послідовним переміщенням ланцюгів. Рух ланцюга як цілого пов'язаний зі значними витратами енергії на одночасне подолання великого числа міжмолекулярних зв'язків. Тому течію полімерів можна уявити як послідовне переміщення окремих ланок ланцюга. Пластичність також пов'язана з гнучкістю ланцюгів і їх еластичними властивостями.

Чинники, що зумовлюють збільшення жорсткості структури, знижують або повністю виключають пластичність. Так, зшиті полімери навіть при розрідженій сітці втрачають здатність до необоротних деформацій, а отже не можуть перейти у в'язкотекучий стан. Введення великого числа полярних груп різко збільшує

в'язкість, знижуючи пластичність і текучість. Звичайно в практиці для збільшення пластичності вводять *пластифікатори*. Пластифікатори, взаємодіючи з макромолекулами, як би сольватують їх. Молекули цих речовин розташовуються між макромолекулами або блоками, розсовують їх, послаблюючи міжмолекулярну взаємодію, і тим самим знижують  $T_g$  і  $T_f$ . Для неполярних полімерів застосовують неполярні пластифікатори, наприклад,  $CCl_4$ , а для полярних – полярні (дибутилфталат).

Таким чином, основні параметри, що визначають структурно-механічні властивості полімерних матеріалів (модуль пружності, пластична в'язкість, час релаксації та інші) є функціями будови полімерів.

## ХІ.5. Розчини ВМС

Згідно з ранніми уявленнями, розвиненими Майером і Марком, макромолекули в розчині знаходяться у вигляді міцел. Відповідно до цієї теорії, кінетичними одиницями в розчині ВМС є агрегати макромолекул, що утримуються разом міжмолекулярними силами.

Однак, подальші дослідження показали, що ВМС у відповідних розчинниках самочинно диспергують до окремих молекул. Один з авторів молекулярної теорії Штаудінгер уявляв ці макромолекули в розчині у вигляді жорстких паличок, але згодом було показано, що поведінка макромолекул у розчині більше схожа на поведінку згорнутих в клубок гнучких ниток. Факт існування окремих макромолекул у розчині підтверджується визначенням молекулярної маси. На користь молекулярної теорії свідчить і те, що розчинення ВМС у “хороших” розчинниках відбувається самочинно, а розчини, що утворюються, термодинамічно стійкі. Розчини ВМС знаходяться в стані термодинамічної рівноваги і до них застосовне правило фаз Гіббса, яке у разі колоїдних розчинів не виконується.

Зі збільшенням концентрації ВМС імовірність зіткнень молекул розчиненої речовини зростає, що призводить до утворення асоціатів. Середній період життя асоціатів у розчинах ВМС більший, ніж низькомолекулярних асоціатів. Пониження температури, як і зростання концентрації, призводить до збільшення розміру і міцності асоціатів, зростання тривалості їх життя. За певних умов

асоціати стають настільки великими та міцними, що їх в розчині можна розглядати як нову фазу. Утворення цієї другої фази може спричинити в системі розшарування, одним з виявів якого є *коацервація* – виділення нової рідкої фази у вигляді найдрібніших крапель. Концентрація ВМС у коацерватних краплях збільшується, а у вихідному розчині – меншає. Явище коацервації також може виникнути і при введенні електролітів у розчин ВМС. Наприклад, у розчинах білків внаслідок висолюючої дії електролітів утворюються коацервати білка.

Завдяки гнучкості макромолекул асоціація може призвести до виникнення у системі просторової сітки, внаслідок чого утворюються драгли.

Самочинне розчинення ВМС супроводжується зменшенням ізобарно-ізоtermічного потенціалу ( $\Delta G < 0$  при  $p = \text{const}$ ) або зменшенням ізохорно-ізоtermічного потенціалу ( $\Delta F < 0$  при  $V = \text{const}$ ). Як випливає з другого закону термодинаміки, це можливо, якщо при розчиненні виділяється теплота або знижується внутрішня енергія системи, тобто  $\Delta H < 0$  або  $\Delta U < 0$ , а також при умові, що  $\Delta S > 0$ . Ці умови досить часто виконуються на практиці. Зокрема, полярний циклогексанол є хорошим розчинником для полярного нітрату целюлози, оскільки процес розчинення супроводиться зменшенням  $\Delta H$  і зростанням  $\Delta S$ , тобто зменшенню  $\Delta G$  сприяють обидва чинники.

Однак деякі полімери, молекули яких сольватовані слабо, розчиняються з поглинанням теплоти, тобто  $\Delta H > 0$ , в подібних випадках самочинне розчинення можливе при умові, що  $\Delta S > 0$  і  $T\Delta S > \Delta H$  (або  $T\Delta S > \Delta U$ ). Так, розчинність неполярних полімерів у вуглеводнях цілком визначається ентропійною складовою процесу розчинення, наприклад, розчинення неполярного поліізобутилену в неполярному ізооктані.

Вплив ентропійного чинника при розчиненні ВМС з гнучкими макромолекулами більший, ніж у разі полімерів з жорсткими макромолекулами, оскільки перші можуть розташовуватися в розчині значно більшим числом способів, що, в свою чергу, сприяє розчиненню. Розчинення каучуку в толуолі – процес ендотермічний, однак цей ефект перекидається збільшенням ентропії завдяки гнучкості макромолекул каучуку.



При підвищенні температури внесок ентропійного фактора у процес розчинення зростає і, отже, повинна існувати температура  $T_{\text{крит}}$ , вище за яку спостерігається необмежене зміщення полімеру з розчинником при будь-яких їх співвідношеннях. Теоретично критична температура розчинення може бути розрахована за співвідношенням

$$T_{\text{крит}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} . \quad (\text{XI.26})$$

Однак на практиці  $T_{\text{крит}}$  досягається рідко через низькі температури кипіння розчинників і низьку температуру деструкції ВМС.

## XI.6. Набухання ВМС

Однією з особливостей розчинення ВМС, що відрізняють їх від низькомолекулярних речовин, є збільшення об'єму і ваги полімеру у часі при його взаємодії з розчинником. Це явище називають *набуханням*. При цьому, якщо об'єм полімеру збільшується при набуханні, то загальний об'єм системи (речовина і розчинник) меншає. Цей ефект називається *контракцією* і пояснюється сольватацією, внаслідок якої відбувається ущільнення системи.

Специфіка набухання полягає в тому, що взаємодіють і змішуються молекули, які розрізняються між собою на багато порядків за своїми розмірами і рухливістю. Тому перехід макромолекул в фазу розчинника відбувається дуже повільно. У той же час молекули низькомолекулярного розчинника швидко просочуються у структуру полімеру, розсовуючи ланцюги і збільшуючи об'єм. З цієї точки зору процес набухання являє собою одностороннє зміщення.

Однак було б невірним уявляти цей процес тільки як просте механічне входження молекул розчинника в структуру полімеру. Процес набухання завжди специфічний, тобто цей ефект виявляється лише в розчинниках, які сольватують полімер. Хоча в деяких випадках, наприклад, при набуханні каучуку в бензолі, основний ефект взаємодії зумовлений збільшенням свободи руху ланок ланцюга, що призводить до зростання числа можливих конформацій, оскільки  $T\Delta S > \Delta H > 0$ .

Звичайно при виборі розчинника, здатного спричинити набухання полімеру, керуються емпіричним правилом: подібне розчиняється в подібному, тобто полярні полімери повинні набухати у полярних розчинниках, а неполярні – у неполярних.

Важливими термодинамічними характеристиками набухання є диференціальна робота  $\varepsilon_n$ , інтегральна  $q_i$  і диференціальна  $q_d$  теплоти набухання. Диференціальна робота набухання визначається за співвідношенням:

$$\varepsilon_n = RT \ln \frac{p}{p_s}, \quad (\text{XI.27})$$

де  $p$  і  $p_s$  – тиск насиченої пари розчинника над набряклим полімером і чистим розчинником.

Інтегральна і диференціальна теплоти набухання визначаються аналогічно відповідній теплоті у сорбційних процесах. Відмінність полягає в тому, що замість ступеня заповнення поверхні при набуханні використовують *ступінь набухання*  $\alpha$ , який є кількісною мірою цього процесу і визначається масою розчинника, поглиненого одиницею маси речовини при даній температурі:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (\text{XI.28})$$

де  $m_0$  і  $m$  – маси вихідного та набряклого полімеру.

Встановлено, що залежність інтегральної теплоти набухання від ступеня набухання слідує емпіричному рівнянню

$$q_i = \frac{a\alpha}{b - \alpha}, \quad (\text{XI.29})$$

де  $a$  і  $b$  – константи, що залежать від природи речовини, що набухає, і розчинника.

Закономірності зміни інтегральної теплоти набухання подібні до змін теплоти сорбції.

Диференціальна теплота набухання може бути отримана диференціюванням інтегральної теплоти за ступенем набухання:

$$q_d = \frac{dq_i}{d\alpha} = \frac{ab}{(b + \alpha)^2} \quad (XI.30)$$

Із співвідношення (XI.30) слідує, що при  $\alpha \rightarrow 0$   $q_d$  має максимальне значення, рівне  $q_{max} = a/b$ .

Теплоти набухання за закономірностями зміни мало відрізняються від теплових ефектів розчинення, що дає підставу розглядати набухання як розчинення розчинника в ВМС (табл. ХІ.1).

Таблиця ХІ.1

Інтегральні та диференціальні теплоти набухання (Дж·г<sup>-1</sup>)  
деяких високомолекулярних сполук

Речовина	Розчинник	$q_i$	$q_d$ (для сухої речовини)
Казеїн	Вода	106	1108
Нуклеїн	Вода	98	1296
Індулін	Вода	91	1756
Волокно деревини	Вода	71	—
Целюлоза	Вода	45	1630
Ацетат целюлози	Трихлоретилен	48	451
Ацетат целюлози	Бензилхлорид	34	318
Ацетат целюлози	Бензиловий спирт	34	288
Нітрат целюлози	Мурашина кислота	28	251
Нітрат целюлози	Етиловий спирт	23	364

Процес набухання умовно можна поділити на дві стадії. На першій стадії відбувається сольватація макромолекул, що супроводжується виділенням теплоти, тобто  $\Delta H < 0$ . На цій стадії ентропія системи не змінюється або ж дещо знижується за рахунок упорядкування молекул розчинника внаслідок сольватації, тобто  $\Delta S < 0$ . Якщо  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , то  $\Delta G < 0$  – процес самочинний. Звичайно кількість розчинника, який поглинається на цій стадії, становить 20 – 40 % від маси сухої речовини.

Для другої стадії характерне значне збільшення об'єму і маси полімеру, оскільки кількість поглиненого розчинника може в декілька разів перевищити масу сухого зразка. Набухання на цій стадії відбувається без помітного зменшення загального об'єму системи. Процес супроводжується зростанням ентропії, отже  $T\Delta S > 0$ , тоді

як  $\Delta H \approx 0$ , і, відповідно,  $\Delta G = -T\Delta S < 0$ . Таким чином, можна зробити висновок, що процес набухання при сталих тиску і температурі перебігає самочинно. При цьому збільшення ентропії системи на другій стадії звичайно пов'язують із зростанням числа можливих конформацій.

Особливості перебігу другої стадії набухання можна пояснити осмотичними явищами. Поглинання розчинника в кількості, яка перевищує сольватаційне зв'язування, завжди супроводжується виникненням тиску набухання  $\pi$ , який може досягати десятків і сотень мегапаскалів. Тиск набухання еквівалентний зовнішньому тиску, який треба прикласти, щоб зупинити процес збільшення об'єму речовини, що набухає. Він може бути розрахований аналогічно осмотичному тиску за рівнянням:

$$\pi = -\frac{RT}{V_M} \ln a_1 = -\frac{RT}{V_M} \ln \frac{p}{p_s}, \quad (\text{XI.31})$$

де  $V_M$  і  $a_1$  – мольний об'єм і активність розчинника відповідно.

Осмотичне проникнення розчинника всередину зразка полімеру в одних випадках може продовжуватися до повного його розчинення. У інших випадках процес продовжується доти, поки еластичне напруження набряклої речовини не врівноважить тиск набухання, після чого полімер залишається в обмежено набряклому стані (див. розд. VIII.2.2).

Таким чином, набухання може бути *необмеженим* і *обмеженим*. У першому випадку маса зразка  $m$  і ступінь набухання  $\alpha$  про-

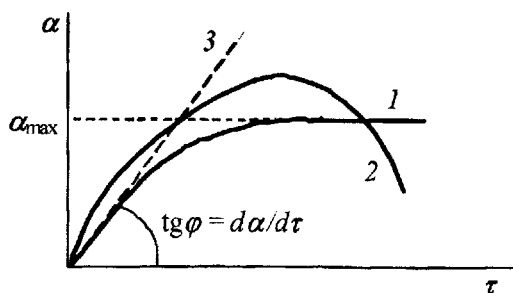


Рис. XI.13. Обмежене (1) і необмежене (2) набухання

ходять через максимум, після чого полімер починає розчинятися. У подібних випадках процес набухання потрібно розглядати як початкову стадію розчинення. У другому випадку  $m$  і  $\alpha$  досягають граничної величини (рис. XI.13).

Обмеженість процесу набухання і можливість самочинного розчинення визначаються співвідношенням між енергією зв'язків у полімері і енергією сольватації з урахуванням ентропійного чинника. У разі лінійних полімерів, макромолекули яких пов'язані ван-дер-ваальсовими силами, витрати енергії за рахунок сольватації призводить до необмеженого набухання і до самочинного розчинення. У зшитих полімерах для розриву хімічних зв'язків звичайно потрібні значні витрати енергії, які перевищують сумарний сольватаційний і ентропійний ефекти, тому для просторових полімерів характерне обмежене набухання, причому, чим більша жорсткість ланцюгів, тим нижча  $\alpha$ . Так, полімери, зшиті короткими містковими зв'язками, як правило, не набухають. Наприклад, каучук лінійної будови необмежено набухає в бензолі, частково вулканізований каучук – обмежено, а сильно вулканізований (ебоніт) – не набухає взагалі.

До сказаного вище можна додати, що при набуханні зшитих полімерів гнучкі ділянки макромолекул розтягуються, розпрямляються, іншими словами, переходять у менш імовірний стан, внаслідок чого ентропія системи знижується. Це зменшення ентропії може виявитися рівним зміні ентропії за рахунок процесу зміщення – у такому випадку процес набухання припиняється.

Введення полярних груп або збільшення їх числа сприяє зростанню ступеня набухання полімеру в полярних розчинниках і зниженню  $\alpha$  в неполярних розчинниках.

Визначаючи ступінь набухання через задані проміжки часу, можна отримати залежність, що характеризує швидкість процесу (рис. ХІ.13). Аналітично цю залежність можна представити диференціальним рівнянням:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}), \quad (\text{ХІ.32})$$

де  $\alpha_{\max}$  – ступінь граничного набухання;  $\alpha_{\tau}$  – ступінь набухання на момент часу  $\tau$ ,  $k$  – константа швидкості набухання, що залежить від температури, природи полімеру і розчинника.

Швидкості набухання різних полімерів можна порівнювати за нахилом дотичних, проведених до кривих у точці початку координат (рис. ХІ.13, крива 3), а здатність полімерів до набухання потріб-

бно характеризувати граничним ступенем набухання.

На швидкість набухання істотний вплив надають температура і тиск. Якщо набухання супроводжується виділенням теплоти, то, згідно з принципом Ле-Шательє, з підвищенням температури ступінь набухання меншає, але швидкість набухання зростає відповідно збільшенню швидкості дифузії. Оскільки об'єм системи при набуханні меншає, то при підвищенні тиску ступінь набухання зростає.

Набуханню та розчинності полімеру в значній мірі сприяє гнучкість ланцюгів, тоді як кристалічні полімери не розчиняються навіть в розчинниках, близьких за полярністю. Збільшення молекулярної маси призводить до зниження здатності до набухання полімерів одного полімергомологічного ряду в одному і тому ж розчиннику, оскільки із зростанням маси збільшуються витрати енергії на розштовхування молекул.

Дисоціація функціональних груп сприяє як набуханню, так і розчиненню ВМС, оскільки збільшення кількості частинок у системі внаслідок дисоціації призводить до ще більшого зростання ентропії. Ступінь набухання та розчинність поліамфолітів істотно залежать від кислотності середовища, при цьому їх мінімальні значення відповідають ізоелектричній точці.

Значний вплив на процес набухання виявляє присутність неорганічних електролітів. Дію електролітів можна пояснити, виходячи з теорії мембранної рівноваги Доннана (див. розд. VI.2).

### XI.7. Драгли

Обмежено набряклі полімери називають драглями (холодцями). Однак драгли можуть бути отримані також шляхом конденсації окремих макромолекул у розчині. У цьому випадку перехід розчину полімеру в стан драглів при тій же концентрації називається *здраглюванням*, наприклад, при охолодженні 5 %-ний розчин желатину перетворюється в драгли.

Здраглювання в розчинах ВМС може відбуватися самочинно внаслідок зміни температури, при підвищенні концентрації розчину або при доданні невеликої кількості електролітів. Причина здраглювання полягає у виникненні зв'язків між молекулами ВМС, при цьому можливий безперервний перехід від найпростіших точ-

кових контактів макромолекул одна з одною до областей із впорядкованою просторовою структурою.

Драгли та процеси здраглювання мають велике значення для біології і медицини, оскільки тканини тваринного та рослинного походження в більшості своїй є драглями. Зі здраглюванням пов'язаний також ряд технологічних процесів, наприклад, утворення клейового шару при склеюванні, отримання штучного волокна, в харчовій промисловості.

Об'єм системи при здраглюванні звичайно зменшується, однак у деяких випадках, як наприклад, при здраглюванні кремнієвої кислоти, спостерігається збільшення об'єму. У цьому випадку процес здраглювання йде паралельно з полімеризацією кислоти, тому збільшення об'єму пояснюється виділенням води, яка раніше була хімічно зв'язана з  $\text{SiO}_2$ .

У деяких випадках утворення драглів є екзотермічним процесом, що пов'язано з утворенням кристалітів і виділенням теплоти кристалізації.

На здатність до здраглювання водних розчинів поліамфолітів впливає рН середовища. Очевидно, що найбільш інтенсивним здраглювання буде поблизу ізоелектричної точки. Дія добавок електролітів на здраглювання білків протилежна їх впливу на процес набухання: ті іони, що збільшують набухання сухого полімеру, сповільнюють здраглювання в розчині або роблять його взагалі неможливим.

Крім виникнення зв'язків між окремими макромолекулами в розчинах ВМС за певних умов можливе утворення зв'язку між функціональними групами (ділянками) однієї і тієї ж макромолекули, внаслідок чого утворюються глобулярні драгли.

Незалежно від способу отримання структурно-механічні властивості драглів мають загальні особливості. На механічні властивості драглів сильно впливає їх концентрація.

Якщо число можливих контактів в одиниці об'єму системи і інтенсивність зв'язків невеликі, то в таких драглях можлива течія навіть при невеликих зусиллях зсуву, і вони мають тиксотропні властивості. Драгли з великим числом зв'язків між макромолекулами мало еластичні через жорсткість структури, що утворюється в них, і не виявляють тиксотропних властивостей, тобто руйнування

структури драглів внаслідок механічного впливу носить, як правило, необоротний характер.

Драглям, просторова сітка яких створюється не ван-дер-ваальсовими, а хімічними або водневими зв'язками, не властива тиксотропія, Драглі, які утворені полімерами, проявляють пружні і еластичні властивості, що зумовлено міцністю і гнучкістю макромолекулярної сітки, а також твердоподібністю орієнтованих шарів молекул розчинника. З цієї ж причини звичайні драглі не здатні до пластичної течії, в той час як глобулярні драглі здатні текти. Тому останні лише умовно можуть бути віднесені до драглів.

Деякі драглі здатні розсіювати світло внаслідок утворення в них кристалітів.

Специфічною властивістю ряду драглів є можливість витіснення рідини, що заповнює структурну сітку драглів, тобто синерезис (див. розд. XI.2). У результаті утворюються дві макрофази: рідка і драглеподібна, які можна розглядати як розчин ВМС в розчиннику і розчин розчинника у високомолекулярному компоненті. Звичайно цим процесом супроводиться старіння драглів. Прикладами синерезису в драглях можуть служити згортання молока, поява крапель сироватки на свіжому зрізі сиру або вершкового масла.

Явище синерезису можна пояснити таким чином. Якщо при утворенні драглів рівновага в системі ще не досягнута, то в системі будуть продовжуватися процеси, спрямовані на досягнення рівноваги. Це можуть бути як хімічні перетворення, які проходять у речовині драглів (наприклад, розкладання ксантогенату целюлози), так і процеси досягнення рівноваги в драглях при їх охолодженні (у разі низької розчинності ВМС в середовищі) та процеси рекристалізації ліогелів. Внаслідок перебігу подібних процесів у драглях відбувається поступове стиснення сітки (матриці), що супроводжується видавленням середовища. Синерезис належить розглядати як самочинний перехід коагуляційної структури в конденсаційно-кристалізаційну.

При синерезисі відбувається ущільнення драглів. Граничним об'ємом драглів при синерезисі є сума об'ємів самих макромолекул і об'єму розчинника, що входить в сольватні оболонки молекул ВМС. Межа, до якої прагне об'єм драглів при синерезисі, залежить від концентрації; звичайно синерезис тим більший, чим



вища концентрація розчинника у вихідних драглях. Внаслідок ущільнення драглів при синерезисі їх міцність підвищується, але при цьому вони втрачають еластичність.

Синерезису сприяють всі чинники, які прискорюють коагуляцію: підвищення тиску, зростання концентрації ВМС, введення електролітів, додання розчинників, в яких даний полімер погано розчинний. Встановлено також, що синерезис тим менший, чим більша маса драглів, оскільки рідина, яка повинна бути віджата при синерезисі із систем великого розміру, повинна долати більший опір.

Незначне підвищення температури, як правило, сприяє синерезису, оскільки при цьому полегшується переміщення молекул, необхідне для ущільнення драглів. Значне підвищення температури може призвести до розчинення драглів.

## ХІ.8. В'язкість розчинів ВМС

В'язкість розчинів полімерів звичайно вища за в'язкість розчинів низькомолекулярних сполук і колоїдних розчинів тих же концентрацій. Тільки дуже розбавлені розчини ВМС поводяться як ньютонівські рідини. Висока в'язкість розчинів ВМС зумовлена особливостями гідродинаміки систем, що містять довгасті і гнучкі макромолекули, а також виявом міжмолекулярних взаємодій макромолекул одна з одною та з молекулами розчинника, наявністю в розчинах асоціатів, які легко руйнуються.

В'язкість *розведених розчинів* високомолекулярних сполук може бути описана за допомогою рівняння Ейнштейна (ХІ.19).

Міжмолекулярні взаємодії звичайно враховують, вводячи у вираз для питомої в'язкості члени, пропорціональні квадрату, кубу і т.д. концентрації розчиненої речовини, наприклад:

$$\eta_{\text{num}} = Ac + Bc^2 + Cc^3 + \dots \quad (\text{ХІ.33})$$

Концентраційна залежність в'язкості розчинів, що містять лінійні макромолекули, описується *рівнянням Штаудінгера*:

$$\eta_{\text{num}} = KMc, \quad (\text{ХІ.34})$$

де  $K$  – константа для даного полімергомологічного ряду в даному розчиннику,  $M$  – молекулярна маса полімеру,  $c$  – масова концент-

рація полімеру.

Тоді *приведена в'язкість*  $\eta_{\text{num}}/c = KM$  не залежить від концентрації розчину полімеру і пропорціональна його молекулярній масі. Рівняння (XI.34) може бути використане для визначення молекулярної маси полімеру, для чого заздалегідь визначають константу  $K$  в розчинах низькомолекулярних членів полімергомологічного ряду.

Хаггінс запропонував наступне рівняння для приведеної в'язкості розчинів полімерів:

$$\frac{\eta_{\text{num}}}{c} = [\eta](1 + K'[\eta]c + K''[\eta]^2c^2 + \dots), \quad (\text{XI.35})$$

де  $[\eta]$  – характеристична в'язкість,  $K'$  і  $K''$  – константи.

*Характеристична в'язкість*  $[\eta]$  визначає гідродинамічний опір макромолекул потоку рідини в гранично розбавлених розчинах, коли молекули практично не взаємодіють. Тому значення  $[\eta]$  знаходять екстраполяцією величини  $\eta_{\text{num}}/c$  до нульової концентрації розчину:  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{num}}/c)$ .

Постійна  $K'$  характеризує взаємодію макромолекул з розчинником. Її можна визначити при невеликих концентраціях, коли взаємодія між макромолекулами не проявляється. Тоді рівняння (XI.35) переходить в співвідношення:

$$\eta_{\text{num}}/c = [\eta] + K'[\eta]^2c, \quad (\text{XI.36})$$

яке є рівнянням прямої, за тангенсом кута нахилу якої визначають константу  $K'$ .

Константа  $K''$  характеризує взаємодію між макромолекулами при парних зіткненнях.

Рівняння (XI.35) спочатку було запропоноване для опису в'язкості розчинів полімерів, а потім поширено і на солі.

Якщо для розчинів неіонних полімерів приведена в'язкість при  $c \rightarrow 0$  переходить у характеристичну, то для *водних розчинів поліелектролітів* спостерігається постійне зростання приведеної в'язкості зі зменшенням концентрації. Така особливість зумовлена збільшенням ступеня дисоціації поліелектролітів при розведенні та зростанням заряду макромолекули і відповідно її об'єму (за рахунок відштовхування однойменно заряджених функціональних груп).

В'язкість розчинів поліелектролітів залежить від рН середовища. У водному розчині при певному значенні рН, що відповідає ізоелектричній точці, числа іонізованих основних і кислотних груп однакові, причому кількість як тих, так і інших, мінімально. Взаємодія різнойменно заряджених груп приведе до згортання макромолекули, тому в'язкість розчину при значенні рН, що відповідає ізоелектричній точці, мінімальна (рис. ХІ.14, точка С). Оскільки білок звичайно є більш сильною кислотою, ніж основою, то ізоелектрична точка лежить при  $\text{pH} < 7$ .

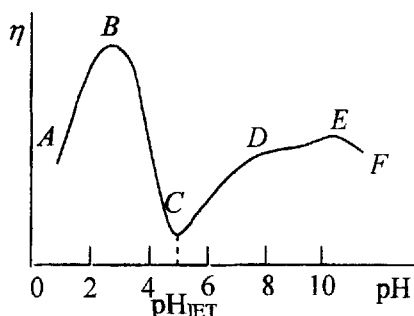


Рис. ХІ.14. Залежність відносної в'язкості розчину желатину від рН середовища

При  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ІЕТ}}$  (наприклад, в розчинах  $\text{HCl}$ ) згорнена в клубок ланцюгова молекула білка, що поводить себе в цьому випадку як основа, буде розпрямлятися (див. розд. VIII.2.3). Це призведе до зростання в'язкості (рис. ХІ.14, ділянка BC). При значному надлишку  $\text{HCl}$  через наявність великої кількості іонів  $\text{Cl}^-$  ступінь іонізації сполуки  $\text{ClNH}_3\text{--R--COOH}$  знизиться, молекули знову розпочнуть згортатися в клубок, внаслідок чого в'язкість знижується (рис. ХІ.14, ділянка AB).

При  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ІЕТ}}$  молекула набуває негативного заряду, і внаслідок відштовхування однойменно заряджених груп прагне розпрямитися, що також призводить до зростання в'язкості розчину (рис. ХІ.14, ділянка CDE). У сильно лужному середовищі іонізація солі  $\text{NH}_2\text{--R--COONa}$ , що утворюється, знижується, густина заряду меншає і молекула знову згорнеться в клубок, внаслідок чого в'язкість розчину знизиться (рис. ХІ.14, ділянка EF).

## ХІ.9. Експериментальні методи визначення в'язкості

Реологічний експеримент є важливим джерелом відомостей про структуру, взаємодію частинок і стан їх поверхні. Обчислення

характеристик дисперсної системи за даними реологічного експерименту вимагає знання найбільш поширених методів проведення реологічного досліджу, їх можливостей, а також розрахункових співвідношень. Одним з розділів реології є *віскозиметрія* – наука, яка теоретично й експериментально встановлює основні закономірності деформації та течії тіл і вивчає в'язкість різнних об'єктів.

Для вимірювання в'язкості рідин існують різні прилади – віскозиметри, які за областями застосування можна умовно поділити на віскозиметри для рідин з малою, середньою в'язкістю та для сильно в'язких рідин. Існують також прилади, в яких одночасно вимірюють в'язкість, граничне напруження зсуву і інші показники механічних властивостей дисперсних систем. Дія всіх приладів заснована на невеликому числі фізичних принципів. З цієї точки зору віскозиметри поділяються на капілярні, ротаційні та віскозиметри з падаючою кулькою. Методи вимірювання в'язкості поділяються відповідно до типу вибраного віскозиметра.

*Метод падаючої кульки* зводиться до визначення швидкості вільного падіння в рідині кульки відомих об'єму і маси. Принцип дії віскозиметрів, що використовуються у цьому методі, заснований на рівнянні Стокса. Згідно з рівнянням (VI.38) шлях, пройдений падаючою кулькою в рідині за одиницю часу, зворотно пропорційний в'язкості рідини, або час падіння кульки в рідині прямо пропорційний її в'язкості.

Прилад являє собою скляний циліндр, заповнений рідиною, в якій невелика кулька з відомих діаметром і масою падає під дією сили тяжіння. Експериментально визначають час падіння кульки в рідині між двома мітками на циліндрі, відстань між якими відома. Для того, щоб не виникало турбулентного руху рідини, швидкість падіння кульки повинна бути невеликою, а судина, в якій проводиться дослід, досить широкою. Коефіцієнт в'язкості обчислюють за рівнянням:

$$\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9u}, \quad (\text{XI.37})$$

де  $\rho$  і  $\rho_0$  – густина кульки та рідини,  $r$  – радіус кульки,  $u$  – швидкість падіння кульки в рідині,  $g$  – прискорення вільного падіння.

Цей метод застосовують для дослідження рідин, в'язкість яких приблизно на порядок більша за в'язкість води.

Метод витікання рідини через капіляр заснований на вимірюванні часу витікання певного об'єму рідини через капіляр, радіус і довжина якого відомі. У цьому методі використовують віскозиметри, принцип дії яких заснований на використанні закону Пуазейля. При стаціонарній ламінарній течії рідини в'язкість розраховують за рівнянням Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P \tau}{8 V l}, \quad (\text{XI.38})$$

де  $V$  – об'єм рідини, що витікає через капіляр з радіусом  $r$  і довжиною  $l$  за час  $\tau$ ,  $\Delta P$  – різниця тиску на кінцях капіляра.

Віскозиметри такого типу (віскозиметри Оствальда, Уббелодє, Пінкевича та інші), являють собою U-подібну трубку, одне з колін якої виконане у вигляді капіляра (рис. XI.15).

Враховуючи поправки на кінетичну енергію витікання і розсіювання енергії за рахунок викривлення ліній потоку рідини на кінцях капіляра і об'єднуючи постійні величини, рівняння (XI.38) можна записати у вигляді:

$$\eta = \rho(A\tau - B/\tau), \quad (\text{XI.39})$$

де  $A$  і  $B$  – сталі віскозиметра,  $\rho$  – густина рідини, що досліджується.

У тих випадках, коли поправка на кінетичну енергію витікання нікчемно мала, то  $A \gg B$  і в'язкість пропорційна часу витікання:

$$\eta = A\rho\tau. \quad (\text{XI.40})$$

Для знаходження сталих віскозиметра  $A$  і  $B$  вимірюють час витікання кількох рідин з відомою в'язкістю.

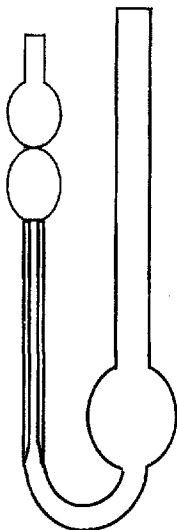


Рис. XI.15.  
Капілярний  
віскозиметр  
Оствальда

**Ротаційний віскозиметр.** Теоретичною основою методу є закон в'язкості Ньютона. Схема ротаційного віскозиметра наведена на рис. XI.16. Головну частину цих приладів становлять два коаксіальних циліндри 1 і 2 різного діаметра. Рідина, що вивчається, знаходиться у зазорі  $\delta$  між циліндрами. Один із циліндрів (звичайно внутрішній) приводять в обертання за допомогою електромотора 3, а інший залишається нерухомим. При цьому рідина, що перебуває між циліндрами, буде також обертатися концентричними циліндричними шарами зі швидкістю, яка змінюється від швидкості циліндра, що обертається, до швидкості, рівної нулю, тобто швидкості шару, прилеглого до зовнішнього циліндра. Визначають кутову швидкість  $\Omega$  обертання внутрішнього циліндра при заданому крутильному моменті  $M_\tau$ . В'язкість розраховують за рівнянням Маргулеса:

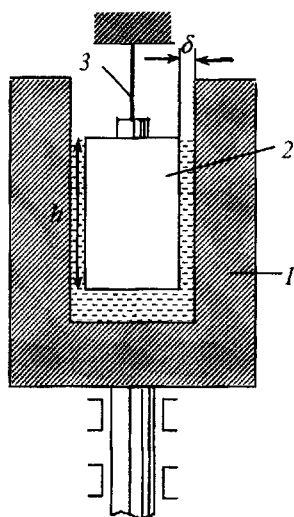


Рис. XI.16. Ротаційний віскозиметр

де:  $R_1$  і  $R_2$  – радіуси циліндрів,  $h$  – висота шару рідини у зазорі між циліндрами.

$$\eta = \frac{M_\tau}{4\pi h \Omega} \left( \frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right), \quad (\text{XI.41})$$

де:  $R_1$  і  $R_2$  – радіуси циліндрів,  $h$  – висота шару рідини у зазорі між циліндрами.

Об'єднуючи всі постійні величини, що характеризують геометрію циліндрів, отримуємо:

$$\eta = K \frac{M_\tau}{\Omega}, \quad (\text{XI.42})$$

де  $K$  – стала кожної пари циліндрів, яку визначають при вимірюванні з рідинами, в'язкість яких відома.

Визначення в'язкості слід проводити при сталій температурі незалежно від обраного методу, оскільки в'язкість – це кінетична властивість, що суттєво залежить від температури.

## ЛІТЕРАТУРА

### Основна

- Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 462 с.
- Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
- Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
- Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
- Химическая энциклопедия – М.: Советская Энциклопедия; Большая Российская Энциклопедия, 1988 – 1998. – Т. 1 – 5.
- Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах: Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
- Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. – К.: Наукова думка, 2008. – 424 с.
- Суздаев И. П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
- Коллоидно-химические основы нанонауки. / Под ред. А.П. Шпака и З.Р. Ульберг. – К.: Академперіодика, 2005. – 466 с.
- Сергеев Г. Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
- Сумм Б. Д., Иванова Н. И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 11. – С. 995-1007.

### Інші підручники та монографії

- Сумм Б. Д. Основы коллоидной химии. – М.: Академия, 2009. – 240 с.
- Зимон А. Д. Коллоидная химия. – М.: Агар, 2003. – 320 с.
- Колоїдна хімія / За ред. В. В. Манка. – К.: Вища школа, 1999. – 238 с.
- Усков И. А., Еременко Б. В., Пелишенко С. С., Нижник В. В. Коллоидная химия. – К.: Вища школа, 1988. – 167 с.
- Захарченко В. Н. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1989. – 238 с.

- Шелудко А. Д. Коллоидная химия: Пер. с болгар. – М.: Мир, 1984. – 320 с.
- Красовский И. В., Вайль Е. И., Безуглый В. Д. Физическая и коллоидная химия. – К.: Вища школа, 1983. – 352 с.
- Капиллярная химия / Под ред. Тамару: Пер. с япон. – М.: Мир, 1983. – 272 с.
- Физико-химия наноструктурированных материалов: Учеб. пос. / Под ред. Б. Н. Климова и С. Н. Штыкова. – Саратов: Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, 2009. – 217 с.
- Myers D. Surfaces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications. Second ed. – N.Y.: Wiley-VCH, 1999. – 501 p.
- Himenez P. C., Rajagopalan R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. – N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1997. – 650 p.
- Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces. – London: Academic Press Ltd., 1992. – 450 p.
- Everett D. H. Basic Principles of Colloid Science. – London: Royal Society of Chemistry, 1988. – 243 p.
- Handbook of surface and colloid chemistry. Third ed. / Ed. by K. S. Birdi. – Boca Raton-London-N.Y.: CRC Press Taylor&Francis Group. – 2009. – 745 p.

### Практикуми та задачі

- Колоїдна хімія / М. О. Мchedlov-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, С. В. Єльцов, О. М. Дубина, В. Г. Панченко; за ред. М. О. Мchedlova-Петросяна. – Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.
- Фізична та колоїдна хімія: Лабораторний практикум / В. І. Кабачний, В. П. Колеснік, Л. Д. Грицан та ін.; за ред. В. І. Кабачного. – Харків: Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2004. – 200 с.
- Зимон А.Д., Бондарев Ю.И., Зарубин Д.П., Козлова Л.В., Павлов А.Н. Коллоидная химия наночастиц: Методические указания. – М.: МГУТУ, 2007. – 32 с.
- Філіпченко Т. А., Поліщук Т. Б., Ніколаєвський А. М. Збірник задач з колоїдної хімії. – Донецьк: Вид. ДонНУ, 2001. – 86 с.
- Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 215 с.
- Кленин В. И. Практикум по коллоидной химии. – М.: Соль, 1996. – 56 с.



- Коллоидная химия и химия высокомолекулярных соединений: Метод. указания / Сост.: В. Н. Измайлова, В. С. Пшежецкий. – М.: Изд. МГУ, 1982. – 48 с.
- Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина и др. – Л.: Химия, 1964. – 332 с.
- Практикум по коллоидной химии / В. И. Баранова, Е. Е. Бибик, Н. М. Кожевникова и др. – М.: Высшая школа, 1983. – 216 с.
- Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. – М.: Высшая школа, 1973. – 208 с.
- Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Под ред. Р. Э. Неймана. – М.: Высшая школа, 1972. – 176 с.

### Додаткова література до окремих глав

#### до глави I

- Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
- Русанов А. И., Прохоров В. А. Межфазная тензиометрия. – СПб: Химия, 1994. – 400 с.
- Гулько В. М., Туров В. В., Горбик П. П. Вода на межфазной границе. – К.: Наукова думка, 2009. – 694 с.
- Тарасевич Ю. И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. – К.: Наукова думка, 2011. – 390 с.
- Тарасевич Ю. И. Поверхностная энергия гидрофильных и гидрофобных адсорбентов // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. – № 2. – С. 235-243.
- Тарасевич Ю. И. Энергетика взаимодействия воды и других жидкостей с поверхностью гидрофильных и гидрофобных сорбентов по данным теплот смачивания // Теор. и экспер. химия. – 2008. – Т. 44. – № 1. – С. 1-23.
- Адамова Л. В. Процессы на поверхности раздела фаз. – Екатеринбург: Уральский государственный университет им. А. М. Горького, 2007. – 125 с.

#### до глави II

- Кисилев А. В. Поверхностные явления и адсорбция // Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т. 1. – 624 с.

Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. – М.: Мир, 1984. – 269 с.

Beck J. S. et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114. – N. 27. – P. 10834-10843.

до глави III

Адамсон А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 568 с.

Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. – М.: Мир, 1984. – 269 с.

до глави IV

Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с.

Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах: Пер. с англ. К. В. Чмутова и Н. А. Кремера. – М.: Мир, 1967. – 431 с.

Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена: Пер. с нем. под ред. К. В. Чмутова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 499 с.

до глави V

Наука о коллоидах. Т.1. Необратимые системы / Под ред. Т. Р. Кройта: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1955. – 540 с.

Фольмер М. Кинетика образования новой фазы: Пер. с нем. под ред. К. М. Горбуновой и А. А. Чернова. – М.: Наука, 1986. – 208 с.

Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами: Пер. с англ. под ред. Ю.С. Липатова. – М.: Мир, 1986. – 487 с.

Натансон Э. М. Коллоидные металлы. – К.: Изд-во АН УССР, 1959. – 348 с.

Мчедлов-Петросян Н.О. Растворы фуллерена  $C_{60}$ : коллоидный аспект // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1. – № 1. – С. 19-37.

Логинов А. В., Горбунова В. В., Бойцов Т. Б. Методы получения металлических коллоидов // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67. – Вып. 2. – С. 189-201.

Дыкман Л. А., Богатырев В. А. Наночастицы золота: получение, функционализация, использование в биохимии и иммунохимии // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 2. – С. 199-213.

Богатырев В. А., Дыкман Л. А., Хлебцов Н. Г. Методы синтеза наночастиц с плазмонным резонансом. – Саратов: Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, 2009. – 35 с.

Смирнов Б. М. Фрактальные кластеры // Успехи физических наук.

– 1986. – Т. 149. – Вып. 2. – С. 177-219.

*до главы VI*

*Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез. – М.: Наука, 1976. – 332 с.  
*Коузов П. А.* Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – Л.: Химия, 1987. – 264 с.

*до главы VII*

*Кленин В. И.* Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1995. – 736 с.  
*Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1977. – 177 с.

*до главы VIII*

*Русанов А. И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – СПб: Химия, 1992. – 280 с.  
*Курський М. Д., Кучеренко С. М.* Биомембранология. – К.: Вища школа, 1993. – 260 с.  
*Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н.* Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 251 с.  
*Марголис Л. Б., Бергельсон Л. Д.* Липосомы и их взаимодействие с клетками. – М.: Наука, 1986. – 240 с.  
*Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И.* Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.  
*Штыков С. Н.* Организованные среды – мир жидких наносистем // Природа. – 2009. – № 7. – С. 12-20.  
*Липатов Ю. С.* Коллоидная химия полимеров. – К.: Наукова думка, 1984. – 344 с.  
*Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах: Пер. с англ. Г. П. Ямпольской под ред. Б. Д. Сумма. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.  
*Вережников В. Н.* Организованные среды на основе коллоидных поверхностно-активных веществ. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. – 74 с.  
*Grayson S. M., Fréchet J. M. J.* Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications // Chemical Reviews. – 2001. – V. 101. – N 12. – P. 3819-3867.  
*Ballauff M.* Spherical polyelectrolyte brushes // Progr. Polym. Sci. – 2007. – V. 32. – P. 135-1151.

## до глави IX

- Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
- Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
- Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем: Пер. с нем. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.
- Муллер В. М. Теория обратимой коагуляции // Коллоидный журнал. – 1996. – Т. 58. – № 5. – С. 634-647.
- Дерягин Б. Д. Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект) // Успехи химии. – 1979. – Т. 43. – Вып. 4. – С. 675-721.
- Бойнович Л. Б. Дальнедействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 510-528.
- Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. – Л.: Химия, 1971. – 192 с.
- Chen K. L. et al. Assessing the colloidal properties of engineered nanoparticles in water: case studies from fullerene C<sub>60</sub> nanoparticles and carbon nanotubes // Environmental Chemistry. – 2010. – Vol. 7. – P. 10-27.
- Petosa A. R. et al. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions // Environmental Science and Technology. – 2010. – Vol. 44. – N. 17. – P. 6532-6549.

## до глави X

- Эмульсии / Под ред. А. А. Абрамзона: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1972. – 448 с.
- Грин Х., Лейн В. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы. – Л.: Химия, 1972. – 428 с.
- Хаскова Т. Н., Кругляков П. М. Закономерности концентрирования и разделения поверхностно-активных веществ в пене // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 3. – С. 251-264.
- Кругляков П. М. Механизмы пеногасящего действия // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 6. – С. 493-505.

## до глави XI

- Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах: Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384 с.

## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Абсорбція, 85  
Автоадсорбція, 85  
Адагуляція, 357  
Адгезія, 59, 60, 65  
Адитивний вплив, 393  
Адсорбат, 85, 91, 101  
Адсорбент, 111  
    класифікація, 110  
    мікропористий, 107, 115  
Адсорбтив, 85, 101  
Адсорбційно-сольватний бар'єр, 401  
Адсорбція, 81, 192  
    абсолютна, 81, 93  
    гіббсова, 40, 80  
    гідролітична, 182  
    гранична, 141  
    з розчинів, 119  
    зопічна, 89  
    зостера, 89  
    зотерма, 89  
    ізобара, 89  
    іонів, 181  
    іонів селективна, 163  
    мономолекулярна, 89  
    негативна, 138  
    обмінна, 181  
    полімолекулярна, 99, 100, 101  
    специфічна, 173  
    специфічна іонів, 173, 180  
    ступінчаста, 99  
    фізична, 86, 87  
Адукти, 323  
Аерозолі, 198, 411  
    молекулярно-кінетичні властивості, 413  
Активатори, 74  
Активні центри, 96, 100  
Активність  
    адсорбційна, 140  
    поверхнева, 137  
Аніоніти, 182  
Анодофорез, 264  
Антагонізм, 393  
Афрони, 211  
Балоелектризація, 416  
Біомембрани, 350  
Броунівський рух, 234, 236, 426  
В'язкість  
    відносна, 464  
    динамічна, 444  
    дисперсних систем, 460  
    ньютонівських рідин, 456  
    питома, 461  
    пластична, 450  
    приведена, 478  
    розчинів полімерів, 477  
    характеристична, 478  
Взаємодії  
    гідрофобні, 32, 35  
    дисперсійні, 32  
    індукційні, 32  
    орієнтаційні, 32  
    специфічні, 32  
Виключена площа, 150  
Висолювання, 311  
Віскозиметрія, 480  
Вода  
    зв'язана, 36  
    об'ємна, 36  
Гелі, 195, 198, 459  
Геміміцела, 154, 204, 346  
Гетерокоагуляція, 395

- Гідратація  
гідрофільна, 34  
гідрофобна, 34, 35  
негативна, 34  
позитивна, 34
- Гідротропія, 338
- Гідрофілізація, 63
- Гідрофільність, 32
- Гідрофільно-ліпофільний баланс, 326, 430
- Гідрофобізація, 73
- Гідрофобність, 32
- Гіпсометрична висота, 247
- Гістерезис, 113
- Гранула, 229
- Двовірна рідина, 150
- Двовірний газ, 150
- Двовірний тиск, 149, 347
- Дезагрегація, 195
- Денатурація, 155, 309
- Дендримери, 314
- Депресори, 74
- Десорбція, 86
- Детергенти, 303, 341, 422
- Деформація, 442  
відносна, 442  
залишкова, 442  
зсув, 442  
непружна, 442  
пружна, 442  
стиснення, 442
- Дими, 411
- Дисперсійний аналіз, 200
- Дисперсність, 27, 74
- Дифузійний потік, 245
- Діаграма Мі, 279
- Діаліз, 16, 231
- Дослід  
Бузага, 372  
Плато, 59  
Франкліна, 151
- Драглі, 195, 204, 209, 459, 474
- Екстинкція, 274
- Еластичність, 449
- Електродіаліз, 232
- Електрокінетичні явища, 256, 264
- Електроліт  
індиферентний, 265  
неіндиферентний, 266
- Електрометр Ліппмана, 178
- Електронна мікроскопія, 299
- Електрооптика, 299
- Електроосмос, 255, 257
- Електроосмотична рухливість, 259
- Електрофорез, 255, 261
- Електрофоретична рухливість, 262
- Електрофоретичне гальмування, 262
- Емульгатори, 427
- Емульсії, 197, 198, 422  
броньовані, 427  
висококонцентровані, 426  
другого роду, 423  
електрична провідність, 424  
концентровані, 425  
критичні, 209, 433  
множинні, 430  
обернення фаз, 432  
першого роду, 423  
Пікерінга, 427  
розбавлені, 425  
час існування, 427
- Емульсійна полімеризація, 340
- Енергія  
питома поверхнева, 43  
поверхнева, 37, 38, 58, 67, 79  
повна поверхнева, 44  
повна поверхнева, 41, 44
- Ентальпія адсорбції  
диференціальна, 92

- Ентропія адсорбції  
диференціальна, 91
- Ефект  
акустичний, 297  
Гіббса, 439  
гідрофобний, 34  
динамооптичний Максвелла, 298  
Дорна, 256, 263  
електров'язкісний, 463  
Квінке, 255  
Кельвіна, 283  
Керра, 297  
Котона-Мутона, 297  
Марангоні, 71  
Ребіндера, 213  
релаксацийний, 262  
суспензійний, 420  
Тінделла, 298  
Томсона-Кельвіна, 192, 196, 357
- Закон  
Больцмана, 168, 172  
Бугера-Ламберта-Бера, 273  
Генрі, 94  
гіпсометричний, 246  
Гаука, 443  
Ейнштейна, 424  
Ньютона, 258, 444  
Ома, 260  
Стокса, 237, 244, 248, 254, 277  
Фіка, 237  
шостого степеня, 386
- Застигання, 311
- Захист колоїдів, 401
- Звикання, 394
- Здраглювання, 475
- Змашуюча дія, 158
- Змочування  
вибіркове, 63  
ентропія, 67  
крайовий кут, 33, 61, 63, 65  
неповне, 61  
повне, 61
- Золоте число, 404
- Зони коагуляції, 392
- Ізоелектричний стан, 164, 313
- Ізоіонна точка, 314
- Ізотерма  
адсорбції, 89, 345  
Генрі, 94, 135  
Ленгмюра, 96, 97, 118, 121, 136  
мономолекулярної адсорбції, 140, 368  
поверхневого натягу, 138  
полімолекулярної адсорбції, 101, 104  
Фройндліха, 94  
характеристична, 106
- Ізотермічна перегонка, 76, 192, 283
- Індикатриса розсіяння, 279
- Іони  
діалізуємі, 240  
недіалізуємі, 240  
потенціалвизначаючі, 161
- Іоніти, 182, 183, 188
- Іонний обмін, 181, 190  
застосування, 190
- Іонообмінна рівновага, 184
- Іонообмінники  
рідкі, 187
- Іонообмінні смоли, 184, 312
- Каламуті, 419
- Капілярна конденсація, 76, 112
- Капілярна стала, 140
- Капілярне опускання, 51
- Капілярне підняття, 50, 51, 346
- Капілярний тиск, 49, 53
- Касієв пурпур, 405
- Катіоніти, 182, 187
- Катодофорез, 264
- ККМ, 304, 306, 317, 325  
друга, 335  
методи визначення, 317
- Кластери, 35, 303, 333
- Коагелі, 205
- Коагулююча дія, 357, 368

- Коагулят, 193, 195  
Коагуляція, 59, 192, 209, 211, 212, 355  
    взаємна, 396  
    кінетика, 358  
    концентраційна, 385  
    нейтралізаційна, 386  
    оборотність, 356, 406  
    ортокінетична, 364  
    перикінетична, 363  
    повільна, 363  
    спонтанна, 397  
    сумішшю електролітів, 393  
    швидка, 358, 385  
Коалесценція, 59, 192  
Коацервація, 193  
Когезія, 60  
Коефіцієнт  
    афінності, 110  
    в'язкості, 481  
    віріальний, 287, 318  
    внутрішнього тертя, 444  
    дифузії, 237  
    екстинкції, 274  
    іонного обміну, 185  
    ослаблення, 273  
    поверхневого натягу, 30  
    поглинання молярний, 273  
    пропускання, 273  
    розділення, 123  
    розподілу, 121  
    розтікання, 68, 151  
    сповільнення коагуляції, 363  
    стабільності, 363  
    термічний граничної адсорбції, 115  
    тертя, 237, 238, 244  
    фільності, 33  
    форми, 424  
    шорсткості, 64  
Коефіцієнт  
    розтікання, 71  
Коіони, 162  
Колектори, 73  
Коллапс плівки, 154  
Конденсор темного поля, 289  
Константа  
    адсорбційної рівноваги, 122, 147  
    Генрі, 93, 136  
    іонного обміну, 184, 185  
    обміну, 121  
    рівноваги міцелоутворення, 321  
    седиментації, 244  
    швидкості адсорбції, 117  
    швидкості коагуляції, 363  
Контракція, 469  
Конус Тіндела, 275  
Конформація, 308  
Крива  
    електрокалілярна, 179  
    кінетична, 426  
    розподілу диференціальна, 251  
    розподілу інтегральна, 250  
    седиментації, 248, 249, 250  
    стиснення, 152  
    течії, 451, 457, 459  
Кривизна  
    поверхні, 28  
    примусова меніска, 50  
Кривизна поверхні, 29  
Ксерогелі, 198, 204  
Кювета ПЛАВМ, 149  
Ламела, 334  
Лінза, 70  
Ліогелі, 205  
Ліотропні ряди, 185  
Ліофілізація, 211, 342  
Ліофільність, 32, 304  
Ліофобність, 32, 207  
Ліпіди, 349  
Ліпосоми, 350  
Ліпофільність, 32  
Ліпофобність, 32  
Лучезаломлення подвійне, 297  
Межа  
    Плато, 436



- пружності, 443  
тескучості, 450  
Мезопори, 202  
Мезофаза, 337  
нематична, 337  
смектична, 337  
Метод  
Бредіга, 215  
визначення адсорбції, 126  
висячої краплі, 54  
витікання рідини через капіляр, 481  
відриву кільця (Дю Нуї), 55  
відриву пластинки (Вільгельмі), 56  
диспергаційний, 191, 212  
заміни розчинника, 212, 222  
Зігмонді, 200  
капілярного підняття, 54  
конденсаційний, 191  
максимального тиску бульбашки, 57  
Міллікена, 238  
надлишкових величин Гіббса, 40, 80  
Одена, 253  
падаючої кульки, 480  
Ребіндера, 57  
ртутної порометрії, 53  
сидячої краплі, 54  
спектра мутності, 293  
сталагмометричний, 56  
шару кінцевої товщини, 41  
Міжфазний натяг, 30, 48  
Мікроемульсії, 339  
обернені, 354  
Мікропори, 115, 202  
Мікропрофілограф, 64  
Мікрофаза, 330  
Міцела, 200, 204, 208, 227, 229, 332  
Дебая, 333  
ліофобного золю, 228  
МакБена, 333  
обернена, 352  
Харглі, 333  
Міцелоутворення, 316, 321, 353  
термодинаміка, 328  
Міцелярний каталіз, 339  
Млин  
колоїдний, 214  
кульовий, 213  
Модель  
Бінгама, 449  
Гука, 445  
Кельвіна, 448  
Максвелла, 447  
Ньютона, 445  
орієнтованих клинів, 429  
Сен-Венана-Кулона, 445  
Модифікація поверхні, 65  
Модуль пружності, 439  
Юнга, 443  
Молекулярна площинка, 155  
Молекулярні колоїди, 303  
Мономолекулярний шар, 143  
Мутність, 274, 280, 287, 291, 292, 419  
Набухання, 309, 469  
необмежене, 472  
обмежене, 472  
тиск, 472  
Напівколоїди, 304  
Напруження деформації, 442  
Неправильні ряди, 392  
Нефелометрія, 288, 289  
Обернення фаз, 195  
Об'єм адсорбційний, 109  
Обмінна ємність, 188  
динамічна, 188  
статична, 188  
Обмінний комплекс, 183  
Олеофільність, 32  
Олеофобність, 32  
Опалесценція, 274, 275, 286, 296  
Оптична густина, 273

- Оптичне поглинання, 274  
Осмотичний тиск, 239, 242, 287  
Оствальдівське визрівання, 77  
Паалевська рідина, 405  
ПАР, 138, 302, 319, 327, 431, 461  
    аніонні, 322  
    асоціативні, 303  
    будова міцел, 332  
    застосування, 341  
    катіонні, 322  
    колоїдні, 316, 321  
    миюча дія, 341  
    несіоногенні, 322  
    цвітеріонні, 327  
    число агрегації, 318, 329  
Парахор, 46  
Пасти, 422  
Пенетрація, 428  
Пептизатор, 195, 407  
Пептизація, 195, 215, 229, 406  
Перезарядка поверхні, 269  
Пересичення, 216  
Періодичні колоїдні структури, 194, 205, 389  
Піни, 434  
    кратність, 435  
Піноутворювачі, 74, 437  
Пластифікатори, 467  
Пластичність, 449  
Плівки  
    газоподібні, 153  
    конденсовані рідкі, 154  
    Ленгмюра, 158  
    Ленгмюра–Блоджетт, 158  
    розтягнуті рідкі, 154  
    суцільні, 153  
    тверді, 154  
Плуроники, 347  
Поверхнева  
    дисоціація, 162  
    іонізація, 160  
    плівка, 150  
    провідність, 260  
Поверхневий  
    заряд, 171, 176  
    надлишок, 40  
    шар, 39  
Поверхневий натяг, 29, 38, 46  
    ізотерма, 140  
    коефіцієнт, 30  
    методи визначення, 53  
Поверхнево-активні речовини, 138  
Поверхня  
    вільна енергія, 30  
    внутрішня шару Гельмгольца, 173  
    гідрофільна, 62  
    гідрофобна, 62  
    еквіпотенціальна, 108  
    зовнішня шару Гельмгольца, 173  
    однорідна, 107  
    олеофільна, 62  
    питома, 27, 104, 111  
    розділяюча, 40, 42, 80  
    розриву, 39  
Поглинання світла  
    консервативне, 272  
    консумптивне, 272  
Показник  
    поглинання, 273  
    розсіяння, 274  
Поліелектроліти, 311  
Полііони, 311  
Полікислоти, 311  
Поліморфізм міцел, 334  
Поліморфні переходи, 335  
Поліоснови, 311  
Полярність, 44  
Пори адсорбентів, 112  
Поріг коагуляції, 357, 365, 385  
Порошки, 427  
Потенціал  
    адсорбційний, 91, 108  
    адсорбційний шару Штерна, 174  
    електричний, 169, 178  
    електрокінетичний, 256, 262, 265

- електрохімічний, 161, 164  
капілярний, 113  
Леннарда – Джонса, 87  
мембранний, 351  
плівок, 152  
поверхні, 172  
седиментації, 256  
течії, 255, 263
- Правило**  
Антонова, 46, 47, 69  
Банкрофта, 430  
Дерягіна–Ейлерса–Корфа, 387  
Дюкло–Траубе, 124, 140, 144, 326, 369, 400  
зрівнювання полярностей  
Ребіндера, 429  
зрівнювання полярності фаз  
Ребіндера, 124, 159, 344  
Коєна, 163  
осадка Во.Оствальда, 410  
Панета–Фаянса–Гана, 162, 181  
фаз Гіббса, 330  
Шульце–Гарді, 364, 372, 384
- Приведена товщина, 171**
- Принцип незалежності  
поверхневої дії, 143, 148**
- Протиіони, 161, 163, 176, 182, 183, 186**
- Пружна післядія, 449**
- Псевдофаза, 330**
- Реакційна здатність, 74**
- Реологія, 442**  
друга аксіома, 443  
перша аксіома, 443
- Реопексія, 422, 455**
- Репліка, 300**
- Рівновага**  
іонообмінна, 332  
мембранна (доннанівська), 240  
седиментаційно-дифузійна, 193, 243, 246
- Рівняння**  
адсорбційне Гіббса, 83, 120  
Ангстрема, 293  
Арреніуса, 118  
Бачинського, 46  
БЕТ, 103, 104, 105  
Бінгама, 450, 458  
Ван-дер-Ваальса, 150  
Вант-Гоффа, 239, 328  
Вейнага і Катца, 47  
Венцеля–Дерягіна, 64  
Гельмгольца–Смолуховського, 259, 260, 263  
Генрі, 95, 98, 103  
Гіббса, 137, 141, 142, 148  
Гіббса адсорбційне, 139  
Гіббса–Гельмгольца, 43  
Гіббса–Дюгема, 83, 120  
Дебая, 287, 318  
Дубініна–Радущкевича, 110  
Дюпре, 60, 65  
Ейнштейна, 461  
Ейнштейна–Смолуховського, 237, 359, 414  
електрокапілярної кривої, 178  
Етвеша, 46  
ізотерми адсорбції, 116  
Кельвіна, 113  
Клаузіуса–Клапейрона, 78, 92  
Лапласа, 74, 246  
Ленгмюра, 97, 141, 147  
Ліппмана  
друге, 177  
перше, 176  
Менделєєва–Клапейрона, 149  
Мозотті, 278  
Нернста, 161  
Нікольського, 185, 267  
Одена, 250  
Осєєна, 413  
Оствальда–Вейля, 457, 464  
Пуазейля, 481  
Пуассона, 169, 258  
Ребіндера, 213  
Ребіндера–Шукіна, 304, 331  
Релея, 278, 286  
рівноважної газової  
хроматографії, 135  
Смолуховського, 361, 463

- стану поверхневого шару, 149  
Томсона–Кельвіна, 216  
Фольмера–Фрумкіна, 150  
Френкеля, 116  
Фройндліха, 95  
Хаггінса, 478  
Хеллера, 285, 293  
Хіла–де Бура, 150  
Хюттіга, 106  
Шишковського, 140, 148, 159, 345  
Штаудінгера, 478  
Юнга, 62, 65
- Рідина**  
бокова, 261  
дилатантна, 458  
нсьютонівська, 457  
ньютонівська, 456  
підлягаюча, 150
- Рідкоізотропний стан**, 154
- Рідкокристалічний стан**, 336
- Робота**  
адгезії, 60, 151  
адсорбції інтегральна, 91  
адсорбції максимальна  
диференціальна, 116  
адсорбції ПАВ, 147  
диференціальна набування, 470  
когезії, 60, 151  
об'ємного диспергування, 213  
створення нових поверхонь, 213
- Розклинювальний тиск**, 194, 373  
адсорбційна складова, 376  
електростатична складова, 375, 378  
молекулярна складова, 376, 379  
стерична складова, 402  
структурна складова, 376, 398
- Розтікання**, 61, 62, 68, 151
- Розчини ВМС**, 467
- Розчинність дисперсних частинок**, 76
- Ряди Гофмейстера**, 186
- Сегмент ВМС**, 308
- Седиментаційний аналіз**, 248
- Седиментаційний потік**, 245
- Седиментація**, 193, 243
- Седиментометр**, 253
- Семіколоїди**, 304
- Середній зсув**, 235
- Сили**  
Ван-дер-Ваальса, 32  
Дебая, 32  
Кеєзона, 32  
Лондона, 32
- Синергізм**, 348, 393
- Синерезис**, 456
- Система**  
безструктурна, 204, 452  
бінгамівська, 459  
вільнодисперсна, 452  
гідрофільна, 206  
гідрофобна, 206  
грубодисперсна, 199  
зв'язанодисперсна, 452  
критична, 307  
ліофільна, 191, 206, 208, 302, 307  
ліофобна, 192, 206, 207  
мікрогетерогенна, 199, 411  
монодисперсна, 27, 200  
полідисперсна, 27, 200  
рідиноподібна, 456  
структурована, 204  
ультрамикрогетерогенна, 200  
ячейково-плівкова, 205
- Смог**, 196
- Солюбілізація**  
солюбілізат, 338  
солюбілізатор, 338
- Солюбілізація**, 338
- Солюбілізація**, 342
- Солюбілізація**  
зворотна, 353
- Сорбція**, 86, 183
- Спектр мутності**, 292
- Спектр поглинання**, 296
- Стабілізатор**, 194, 208, 229, 407
- Стала Гамакера**, 380

- Сталагмометр, 56  
Старіння, 202  
Стеричний множник, 362  
Стійкість  
агрегативна, 193, 355  
кінетична, 193  
седиментаційна, 193, 247, 355  
седиментаційна кінетична, 247  
седиментаційна термодинамічна, 247  
фазова, 193  
Структура  
зшита, 465  
коагуляційна, 453  
лінійна, 465  
просторова, 465  
розгалужена, 465  
Структура білка, 309  
Структурно-механічний бар'єр, 402  
Структурування, 195, 209  
конденсаційно-кристалізаційне, 452  
Струм  
конвективний, 416  
провідності, 417  
течії, 263  
Фуко, 294  
Ступінь  
асиметризації, 303  
втягання, 123  
дисперсності, 27, 43, 199, 227  
заповнення моношару, 98  
набухання, 470  
розділення, 123  
Суспензії, 198, 419  
грубі, 419  
тонкі, 419  
Сфера Платона, 57  
Тактоїди, 390, 460  
Текучість, 444  
Температура  
кристалізації, 465  
критична, 44  
критична розчинення, 469  
обернення фаз, 432  
склування, 465  
текучості, 466  
Тензида, 303  
Теорія  
БЕТ, 100  
броунівського руху, 234  
Во. Оствальда, 372  
Гельмгольца–Перрена, 167  
Гуї–Чепмена, 168, 377  
ДЛФО, 373  
Дюкло, 371  
Мандельштама–Дебая, 286  
Мі, 285  
мономолекулярної адсорбції, 96  
Мюллера, 371  
об'ємного заповнення мікропор, 115  
Паулі, 371  
Поляні, 107, 125  
Рабіновича і Каргіна, 371  
розсіювання світла, 277, 284  
Фройндліха, 371  
швидкої коагуляції, 359  
Штаудінгера, 467  
Штерна, 173  
Теплота  
адсорбції, 86, 101, 117  
адсорбції ізостерична, 92  
адсорбції інтегральна, 93  
адсорбції чиста, 92  
адсорбції чиста диференціальна, 92  
змочування, 33, 66  
змочування диференціальна, 66  
змочування інтегральна, 67  
змочування повна, 68  
набухання інтегральна, 470  
утворення поверхні, 43  
фазового перетворення, 78  
Терези  
Лентгюра, 152  
Фігуровського, 253  
Термопреципітація, 415

- Термофорез, 414  
Тиксотропія, 422, 454  
Тиксотропний період, 455  
Точка  
ізоелектрична, 164, 166, 479  
ізоіонна, 166  
Крафта, 329  
нульового заряду, 177  
Покельс, 151  
помутніння, 331  
Тумани, 411  
Турбідиметр, 292  
Турбідиметричне титрування, 293  
Турбідиметрія, 292  
Ультрамiкроскоп, 288, 289  
Ультрамiкроскопія, 288  
Ультрафільтрація, 233  
Ультрацентрифуга, 253  
Фактори стійкості, 401  
Фізико-хімічна механіка, 441  
Флокули, 192  
Флокулянт, 195, 422  
Флокуляція, 192, 401, 405  
Флотация, 72  
масляна, 72  
пінна, 72  
плівкова, 72  
Флотореагенти, 73  
Флуктуації, 286  
рівняння Ейнштейна, 415  
Флуоресценція, 276  
Формула  
Гіббса–Фройндліха–Оствальда, 76  
Джурена, 51  
Кеннінгема, 413  
Лапласа, 49  
Томсона–Кельвіна, 75, 218  
Фосфоліпіди, 349  
Фотофорез, 415  
Фрактальна розмірність, 203  
Фуллерени, 112  
Характеристична крива, 109  
Хемісорбція, 86  
Хімічний потенціал, 38, 91, 139, 241  
Холестерин, 352  
Хроматограма, 131  
Хроматограф, 131  
Хроматографія, 128  
газова, 129  
Центрифугування, 248  
Час  
життя емульсії, 426  
половинної коагуляції, 361  
релаксації деформації, 448  
релаксації напруження, 448  
Частинка колоїдна, 192, 194, 229  
Частокіл Ленгмюра, 144, 149  
Числа ГЛБ, 326, 431  
Шар  
адсорбційний, 332  
Гельмгольца, 168  
Гуї, 168  
дифузний, 162, 168  
мультимолекулярний, 157  
орієнтований, 158  
подвійний електричний, 160, 181, 420  
Штерна, 320  
Штерна–Гельмгольца, 173  
Швидкість  
адсорбції, 116  
деформації, 445  
зростання зародків, 219  
набухання, 474  
обмінної адсорбції, 184  
розширювання, 426  
седиментації, 244  
утворення зародків, 219, 220  
Шорсткість поверхні, 64  
Явища капілярні, 48

---

Коллоидная химия : учебник / Н. О. Мchedлов-Петросян, В. И. Лебедь, Е. Н. Глазкова, А. В. Лебедь; под ред. проф. Н. О. Мchedлова-Петросяна. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. – 500 с.

ISBN 978-966-623-892-7

Учебник состоит из одиннадцати глав и охватывает все разделы университетской программы по коллоидной химии. В первой части учебника рассматриваются общие свойства поверхности и поверхностные явления (термодинамика поверхностного слоя, молекулярная адсорбция, поверхностные монослои и плёнки, электроповерхностные явления и ионный обмен). Во второй части рассмотрены классификация, способы получения и свойства разнообразных дисперсных систем – лиофильных и лиофобных систем, растворов ВМС, микрогетерогенных систем – их молекулярно-кинетические, электрические, оптические свойства, явления мицеллообразования коллоидных поверхностно-активных веществ и солюбилизации, агрегативная устойчивость и коагуляция, реологические и структурно-механические свойства.

Библиография содержит как основную рекомендованную литературу, так и дополнительную, а также ссылки на специальные монографии и другие источники к каждой из глав.

Навчальне видання

**Мchedлов-Петросян Микола Отарович**  
**Лебідь Валентин Ілліч**  
**Глазкова Олена Миколаївна**  
**Лебідь Олександр Валентинович**

## **Колоїдна хімія**

### **Підручник**

2-ге видання, виправлене і доповнене

Коректор *О. В. Гавриленко*  
Комп'ютерне верстання *О. В. Лебідь*  
Макет обкладинки *О. О. Літвінова*

Формат 60×84/16. Умов. друк. арк. 25,24. Тираж 300 прим. Зам. № 0709.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,  
61022, Харків, пл. Свободи, 4.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09  
Видавництво  
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна,  
Тел. 705-24-32

Надруковано з готових оригінал-макетів у друкарні ФОП Азамаєв В. Р.  
Єдиний державний реєстр юридичних осіб та фізичних осіб-підприємців.  
Запис № 24800170000026884 від 25.11.1998 р.  
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру  
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції.  
Серія ХК № 135 від 23.02.05 р.  
м. Харків, вул. Познанська 6, к. 84 тел. (057) 362-01-52.  
e-mail:bookfabrik@rambler.ru