

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**Л.В. Камкіна, С.М. Масленко, Г.І.  
Шевченко, І.В. Голуб, В.П. Чінчаєва**

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

**Розділ “Поверхневі явища та дисперсні системи”**

**Затверджено на засіданні Вченої ради академії  
як навчальний посібник**

**Дніпропетровськ НМетАУ 2007**

УДК 544.77

Камкіна Л.В., Масленко С.М., Шевченко Г.І., Голуб І.В., Чінчаєва В.П. Фізична хімія. Розділ “Поверхневі явища та дисперсні системи”: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2007. – 53 с.

Навчальний посібник є розділом дисципліни “Фізична хімія”. В ньому викладені основні поняття та закони, що регулюють існування поверхневих явищ та дисперсних систем. Наведені формули для розрахунків основних характеристик поверхневих явищ та дисперсних систем, надані розв’язання типових задач, завдання для індивідуальної роботи студентів.

Призначений для студентів, які навчаються за напрямками 0904 – металургія та 0916 – хімічна технологія та інженерія.

Іл. 8. Табл. 3. Бібліогр.: 7 найм.

Відповідальна за випуск Л.В. Камкіна, д-р техн. наук, проф.

Рецензент В.Д. Мешко, канд. хім. наук, доц. (НГУ)

С.М. Худякова, канд. хім. наук, ст. викл. (ДНУ)

© Національна металургійна  
академія України, 2007

## ВСТУП

Поверхневі явища, закономірності, яким вони підкоряються, властивості дисперсних систем, а також процеси, що в них відбуваються, вивчає колоїдна хімія. При цьому вона використовує як методи фізичної хімії, так і власні колоїдно-хімічні методи дослідження високодисперсних гетерогенних систем. Подібні системи широко зустрічаються у природі, побуті та різних галузях промисловості. Дослідження властивостей дисперсних систем дає можливість більш глибокого теоретичного розуміння структури речовин та суті багатьох природних і технологічних процесів. Зараз важко знайти галузь промисловості, де б не використовували колоїдні або інші високодисперсні системи.

Колоїдні системи спеціально створюють, використовують або вони виникають як побічні продукти технологічних процесів в усіх галузях металургійного виробництва. Руйнування колоїдних систем має велике значення при очищенні технологічної води та газів, що утворюються у процесі плавлення чорних та кольорових металів. Для грамотного управління технологічними процесами інженер-металург повинен знати закони, яким підкоряються дисперсні системи та тісно зв'язані з ними поверхневі явища, що протікають на межі поділу фаз, уміти кількісно охарактеризувати та описати властивості цих систем.

Навчальний посібник складається з двох розділів, в яких викладені основні закономірності поверхневих явищ, будова колоїдних міцел та властивості дисперсних систем, що мають практичне значення для металургійної, вогнетривної та коксохімічної промисловості. На початку кожного розділу викладені основні визначення, закони, формули і рівняння, що потрібні для обчислення поверхневих явищ та властивостей дисперсних систем. Наведені приклади розв'язання типових задач, запропоновані завдання для практичних занять і самостійної роботи студентів.

# 1. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Поверхневі явища супроводжують будь-які гетерогенні процеси, котрі лежать в основі металургійної, коксохімічної, вогнетривної та інших галузей промисловості.

За своїми фізико-хімічними властивостями поверхня поділу, на якій відбуваються гетерогенні процеси, різко відрізняється від властивостей внутрішніх областей обох межуючих фаз. Поверхневі молекули мають надлишкову енергію, яку називають поверхневою енергією. Саме вона і є причиною появи на межі поділу особливих поверхневих явищ, до яких відносяться адсорбція, поверхневий натяг, змочування.

## 1.1. Адсорбція

Адсорбція – це процес самочинної зміни концентрації одного з компонентів гетерогенної системи на поверхні поділу фаз.

Адсорбція може відбуватись на межі поділу різних гетерогенних систем: газ–тверде тіло, розчин–тверде тіло та газ–розчин. Величина адсорбції залежить від структури, питомої поверхні твердого адсорбенту, концентрації або тиску адсорбтиву, температури та інших чинників.

Тверді адсорбенти повинні мати велику питому поверхню

$$S_{num.} = \frac{S}{m}, \quad (1.1)$$

де  $S_{num.}$  – це поверхня 1 г адсорбенту,  $m^2/g$ ;  $S$  – сумарна поверхня даної маси ( $m$ ) адсорбенту,  $m^2$ .

Питома поверхня твердого адсорбенту, який адсорбує газ, може бути розрахована за рівнянням

$$S_{num.} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot S_0}{22,4 \cdot 10^{-3} \cdot m}, \quad (1.2)$$

де  $V_m$  – об'єм газу, який повністю заповнює поверхню 1 г адсорбенту,  $m^3$ ;  $N_A$  – число Авогадро, яке дорівнює  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул/моль;  $m$  – маса адсорбенту, г;  $22,4 \cdot 10^{-3}$  – об'єм 1 моль газу,  $m^3$ ;  $S_0$  – площа, яку займає 1 молекула адсорбтиву,  $m^2$ .

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}, \quad (1.3)$$

де  $\Gamma_{\infty}$  - гранична адсорбція, *моль/м<sup>2</sup>*.

Кількісна залежність величини адсорбції від тиску або концентрації газу виражається ізотермою адсорбції Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KP}{1+KP}, \quad (1.4)$$

або

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1+KC}, \quad (1.5)$$

де  $\Gamma$  – величина адсорбції, що показує кількість речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту або одиницею маси адсорбенту, *кмоль/м<sup>3</sup>* (*кмоль/г*);  $\Gamma_{\infty}$  - величина граничної адсорбції, що показує кількість речовини, адсорбованої одиницею поверхні або одиницею маси адсорбенту, яка відповідає повному заповненню усіх активних центрів, *кмоль/м<sup>2</sup>* (*кмоль/г*);  $P$  – рівноважний парціальний тиск адсорбтиву, *Па*;  $C$  – рівноважна концентрація адсорбтиву, *кмоль/м<sup>3</sup>*;  $K$  – константа адсорбційної рівноваги, *м<sup>3</sup>·Па/кмоль*.

Гранична адсорбція та константа адсорбційної рівноваги залежить від природи компонентів системи і не залежить від тиску (концентрації) адсорбтиву і температури.

Математичною обробкою рівняння Ленгмюра можна перетворити у форму

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} \cdot \frac{1}{P}, \quad (1.6)$$

що є рівнянням прямої в координатах  $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{P}\right)$ . Отримане рівняння дозволяє визначити граничну адсорбцію і константу адсорбційної рівноваги за допомогою графіка (рис.1.1). Відрізок, який відсікає пряма на осі ординат,

$\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$  дозволяє визначити граничну адсорбцію, а кутовий коефіцієнт прямої

$\frac{1}{\Gamma_{\infty}K} = \text{tg } a$  - константу адсорбційної рівноваги ( $\text{tg } a = \frac{BC}{AB}$ ).

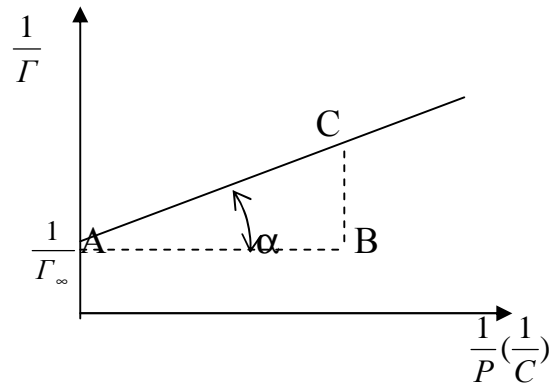


Рис. 1.1. Ізотерма адсорбції в координатах лінійної форми рівняння Ленгмюра

Залежність величини адсорбції від тиску виражає рівняння Фрейндліха

$$\Gamma = K \cdot P^{\frac{1}{n}}, \quad (1.7)$$

де  $K$  і  $n$  – сталі величини для даного адсорбенту і адсорбтива при даній температурі.

Кількість речовини, адсорбованої з розчину 1 г адсорбенту, визначається за формулою

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m \cdot 1000}, \quad (1.8)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація розчину,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ;  $C$  – концентрація розчину після встановлення адсорбційної рівноваги,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ;  $V$  – об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція,  $\text{дм}^3$ ;  $m$  – маса адсорбенту,  $\text{г}$ .

Зв'язок між надлишком адсорбтиву в поверхневому шарі ( $\Gamma$ ), концентрацією речовини ( $C$ ) у розчині та його поверхневим натягом ( $s$ ) на межі поділу газ – розчин при сталій температурі дається рівнянням Гіббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{ds}{dC}, \quad (1.9)$$

де  $-\frac{ds}{dC}$  – поверхнева активність речовини,  $\text{Дж м}/\text{кмоль}$ .

Якщо поверхневий натяг рідини збільшується при підвищенні концентрації, то  $\frac{ds}{dC} > 0$ , а  $\Gamma < 0$ . Тобто концентрація речовини в поверхневому шарі буде менша, ніж в об'ємі розчину. В системі відбувається негативна адсорбція.

Якщо ж поверхневий натяг рідини зменшується при збільшенні концентрації, то  $\frac{ds}{dC} < 0$ , а  $\Gamma > 0$ . За цих умов концентрація речовини в поверхневому шарі буде більша, ніж в об'ємі розчину, тобто відбувається позитивна адсорбція. Якщо поверхневий натяг рідини не залежить від концентрації речовини, то  $\frac{ds}{dC} = 0$  і  $\Gamma = 0$ . Концентрація речовини в поверхневому шарі та в об'ємі розчину буде однаковою. В системі адсорбція не відбувається.

При введенні у розчин поверхнево-активних речовин (ПАР) поверхневий натяг рідини зменшується. При незначних концентраціях ПАВ поверхневий натяг розчину зменшується прямо пропорційно до концентрації.

$$\Delta s = s_0 - s = K \cdot C, \quad (1.10)$$

де  $\Delta s$  - зменшення поверхневого натягу розчину, Дж/м<sup>2</sup>;  $s_0$  і  $s$  - відповідно поверхневий натяг чистого розчинника і розчину, Дж/м<sup>2</sup>;  $C$  - концентрація поверхнево-активної речовини, кмоль/м<sup>3</sup>;  $K$  - константа, Дж·м/кмоль.

При відносно великих концентраціях ПАР зниження поверхневого натягу розчину з ростом концентрації описує емпіричне рівняння Шишковського

$$s = s_0 - a \ln(1 + bC), \quad (1.11)$$

де  $a$  - константа, яка слабо залежить від природи поверхнево-активної речовини (однакова для даного гомологічного ряду), Дж/м<sup>2</sup>;  $b$  - питома капілярна стала, що характерна для кожної ПАР, м<sup>3</sup>/кмоль.

Адсорбція на межі поділу розчин-газ залежить від будови і розміру молекул ПАР. За правилом Дюкло-Траубе поверхнева активність водних розчинів гомологічного ряду граничних жирних кислот на межі поділу розчин-повітря тим вища, чим більша довжина вуглеводневого радикала. В середньому поверхнева активність кислоти збільшується в 3,2 рази на кожну групу - CH<sub>2</sub>.

Серед теорій, що пояснюють механізм протікання процесу адсорбції, найбільш універсальною є теорія БЕТ, яка була розроблена в 1935-1940 рр.

Брунауером, Емметом і Теллером. Для багат шарової адсорбції автори вивели рівняння ізотерми адсорбції

$$V = V_m \frac{K \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(1 + K \frac{P}{P_s} - \frac{P}{P_s}\right)}, \quad (1.12)$$

де  $V$  – об’єм адсорбованого газу,  $m^3/g$ ;  $V_m$  – об’єм адсорбованого газу при заповненні поверхні адсорбенту суцільним мономолекулярним шаром адсорбтиву,  $m^3/g$ ;  $P$  і  $P_s$  – відповідно рівноважний тиск адсорбованого газу і тиск насиченої пари при даній температурі,  $Pa$ ;  $K$  – константа адсорбційної рівноваги.

## 1.2. Змочування

Явище змочування обумовлене величиною міжфазної вільної енергії і співвідношенням сил когезії та адгезії, діючих між фазами. Когезія – це сила притягання між однаковими молекулами фази. Адгезія – це сила, що діє між молекулами, які знаходяться в різних фазах.

Якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж між собою, то переважає сила адгезії і рідина розтікається по поверхні твердого тіла, тобто змочує його.

Якщо ж молекули рідини взаємодіють одна з одною сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, то переважає сила когезії і рідина не розтікається по поверхні твердого тіла.

Змочування твердого тіла рідиною характеризується крайовим кутом змочування ( $\theta$ ), який можна визначити за рівнянням Юнга

$$\cos \theta = \frac{s_{T-G} - s_{T-P}}{s_{P-G}}, \quad (1.13)$$

де  $s_{T-G}$  – поверхнева енергія на межі поділу тверде тіло – газ, яка намагається розтягнути краплю уздовж поверхні твердого тіла;  $s_{T-P}$  – міжфазна поверхнева енергія на межі тверде тіло – рідина, яка намагається стягнути краплю;  $s_{P-G}$  – поверхневий натяг рідини.

Якщо  $s_{T-G} > s_{T-P}$ , то тверде тіло буде змочуватись рідиною, крайовий кут змочування буде гострим. При повному змочуванні  $\theta = 0^\circ$ , а  $\cos \theta = 1$ .



Щоб рідина розтікалась і змочувала поверхню твердого тіла потрібно, щоб енергія системи зменшувалась.

Якщо  $\sigma_{T-G} > \sigma_{G-P}$ , то рідина розтікатись не буде. При цьому крайовий кут змочування буде тупим. Рідина зовсім не змочує поверхню твердого тіла, якщо  $\theta = 180^\circ$ , а  $\cos \theta = -1$ .

На крайовий кут змочування впливає хімічна природа рідини, природа і структура поверхні твердого тіла, наявність тонких оксидних плівок на його поверхні, домішків, які забруднюють поверхню тощо.

На явищі вибіркового змочування засноване збагачення ряду корисних копалин: залізних руд, вугілля. Цей процес називається флотацією. Для збагачення руди використовують пінну флотацію, суть якої полягає в тому, що в суспензію мінералу (флотаційну пульпу) вводять бульбашки повітря. Спливаючи, бульбашки повітря збирають на своїй поверхні ті частинки руди, на якій вода утворює великий крайовий кут, тобто не змочує їх. В результаті на поверхні пульпи утворюється мінералізована піна, насичена частинками руди, що знімається спеціальним пристроєм. Частинки пустої породи добре змочуються водою і осідають на днище агрегату. Оптимальний розмір частинок руди при збагачуванні складає 0,01–0,15 мм. Таким чином, збагачування руди відбувається за рахунок різного змочування частинок руди і пустої породи.

### *Розв'язання типових задач*

**Задача 1.** 50 см<sup>3</sup> 0,2н. розчину оцтової кислоти змішали з 5 г активованого вугілля. Після досягнення адсорбційної рівноваги на титрування 10 см<sup>3</sup> розчину кислоти пішло 15 см<sup>3</sup> 0,1н. розчину NaOH. Визначте величину адсорбції кислоти 1г активованого вугілля.

Розв'язання. Величину адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям визначимо за рівнянням (1.8)

$$G = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{1000 \cdot m},$$

де  $C_0$  і  $C$  – відповідно початкова концентрація і концентрація розчину після встановлення адсорбційної рівноваги, моль-екв/л;  $V$  - об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса адсорбенту, г.

Концентрацію розчину оцтової кислоти після встановлення адсорбційної рівноваги розрахуємо за рівнянням

$$C_{к-ти} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{к-ти}} = \frac{0,1 \cdot 15}{10} = 0,15 \text{ моль-екв/л.}$$

Підставимо в рівняння (1.8) числове значення і отримаємо

$$\Gamma = \frac{(0,2 - 0,15) \cdot 50}{1000 \cdot 5} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль-екв/г.}$$

Таким чином, 1 г активованого вугілля адсорбує  $5 \cdot 10^{-4}$  моль-екв оцтової кислоти.

**Задача 2.** При тисках 31 900, 130 500 і 290 000 Па величина адсорбції аргону коксовим вугіллям при 195 К становить 5,0; 15,4 та 24,0 мг/г. Визначте величину граничної адсорбції аргону та константу адсорбційної рівноваги в рівнянні Ленгмюра.

Розв'язання. Визначимо сталі величини рівняння Ленгмюра графічним методом за допомогою рівняння (1.6)

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{P},$$

що є рівнянням прямої в координатах  $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{P}\right)$ .

Для побудови графіка  $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{P}\right)$  розрахуємо величини  $\frac{1}{\Gamma}$  та  $\frac{1}{P}$ .

$\frac{1}{\Gamma}, \text{ г/мг}$	0,2	0,06	0,04
$\frac{1}{P} \cdot 10^5, \text{ 1/Па}$	3	0,7	0,3

Відрізок, який відсікає пряма на осі ординат,  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$  дозволяє визначити величину граничної адсорбції:  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = 0,012 \text{ г/мг}$ , тоді  $\Gamma_{\infty} = \frac{1}{0,012} = 83,8 \text{ мг/г}$ .

Кутовий коефіцієнт прямої  $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K} = \text{tg} \alpha$  дозволяє визначити константу адсорбційної рівноваги. Розрахуємо тангенс кута нахилу прямої

$$\text{tg} \alpha = \frac{ab}{bc} = \frac{0,14}{2,3 \cdot 10^{-5}} = 6086.$$

За отриманими даними будуємо графік  $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{P}\right)$ .

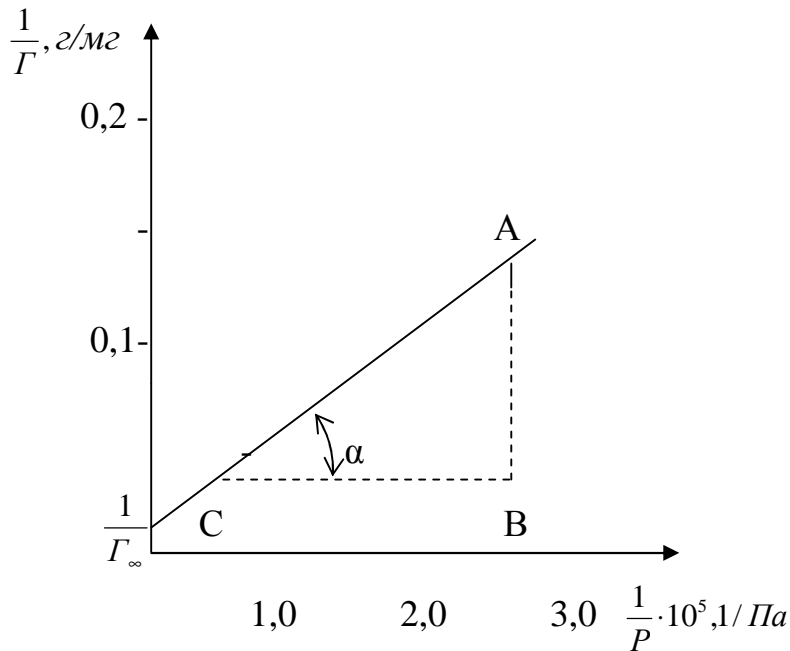


Рис. 1.2. Ізотерма адсорбції

Таким чином  $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K} = 6086$ , звідки  $K = \frac{1}{83,3 \cdot 6086} = 1,97 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$ .

**Задача 3.** Визначте величину адсорбції масляної кислоти при 298 K на межі поділу водний розчин-повітря з концентрацією кислоти  $0,15 \text{ кмоль/м}^3$ . Встановлено, що при концентраціях масляної кислоти  $0,000; 0,021; 0,050; 0,104; 0,246$  і  $0,489 \text{ кмоль/м}^3$  поверхневий натяг розчину дорівнює  $0,074; 0,069; 0,064; 0,060; 0,051$  і  $0,044 \text{ Дж/м}^2$  відповідно.

Розв'язання. Величину адсорбції масляної кислоти визначимо за рівнянням Гіббса (1.9)

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

де  $C$  – концентрація розчину,  $\text{кмоль/м}^3$ ;  $R$  – універсальна газова стала, дорівнює  $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ ;  $T$  – температура, K;  $-\frac{ds}{dC}$  – поверхнева активність,  $\text{Дж} \cdot \text{м/кмоль}$ .

Знайдемо поверхневу активність кислоти  $\left(-\frac{ds}{dC}\right)$  графічним методом.

За експериментальними даними будемо графік залежності поверхневого натягу розчину кислоти від її концентрації,  $s = f(C)$ .

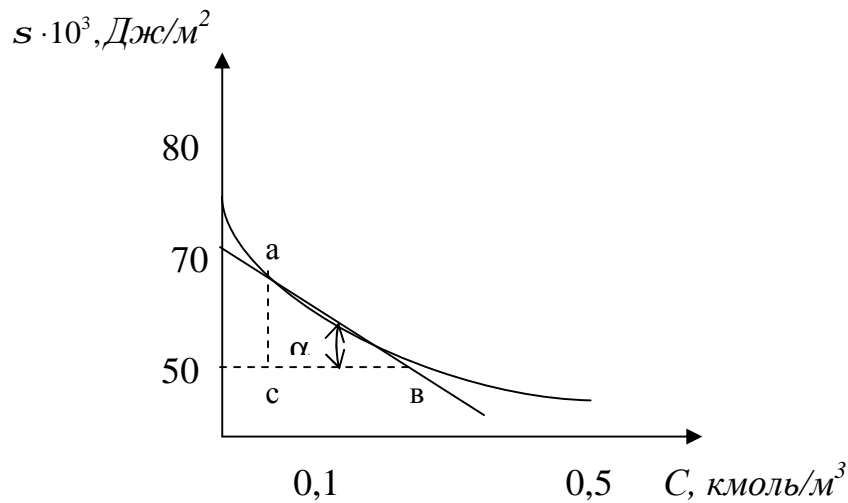


Рис. 1.3 Залежність поверхневого натягу розчину від концентрації

До отриманої кривої через точку, яка відповідає заданій концентрації ( $0,15 \text{ кмоль/м}^3$ ), проводимо дотичну. Поверхнева активність кислоти буде дорівнювати тангенсу кута нахилу цієї дотичної

$$-\frac{ds}{dC} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{ab}{bc} = \frac{0,062 - 0,05}{0,25 - 0,05} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{м/кмоль}.$$

Підставимо числові значення в рівняння (1.9) і отримаємо величину адсорбції.

$$\Gamma = \frac{0,15}{8,31 \cdot 298} \cdot 6 \cdot 10^{-2} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

**Задача 4.** Який об'єм аміаку адсорбується на поверхні 45 г активованого вугілля при 273 K і  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , якщо при цьому уся поверхня вугілля повністю покривається  $\text{NH}_3$ . Поверхня 1 г активованого вугілля дорівнює  $1000 \text{ м}^2$ . Діаметр молекули  $\text{NH}_3$  дорівнює  $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Молекули газу торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовуються в кутах квадрата.

Розв'язання. Об'єм адсорбованого газу розрахуємо за формулою (1.2)

$$V_m = \frac{S_{\text{num.}} \cdot m \cdot 22,4}{N_A \cdot S_0},$$

де  $S_{num.}$  - питома поверхня твердого адсорбенту,  $m^2/g$ ;  $m$  – маса адсорбенту,  $g$ ; 22,4 л - об'єм 1 моль газу за нормальних умов;  $N_A$  – число Авогадро, дорівнює  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул/моль;  $S_0$  – площа, яку займає 1 молекула,  $m^2$ .

Визначимо площу, яку займає 1 молекула, за рівнянням

$$S_0 = d^2 = (3 \cdot 10^{-10})^2 = 9 \cdot 10^{-20} m^2.$$

Підставимо числові значення у формулу (1.2) та отримаємо об'єм адсорбованого газу

$$V_m = \frac{1000 \cdot 45 \cdot 22,4}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 9 \cdot 10^{-20}} = 18,6 л.$$

Таким чином, для повного покриття поверхні вугілля потрібно 18,6 л аміаку.

**Задача 5.** Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції теорії БЕТ, розрахуйте об'єм аргону, який адсорбується 1г платинового катализатора при 100 К і 120 Па.

Тиск насиченої пари аргону 380 Па. Об'єм аргону, що покриває поверхню катализатора суцільним моношаром, дорівнює 0,2  $см^3/g$ , а константа адсорбційної рівноваги дорівнює 191.

Розв'язання. Об'єм адсорбованого аргону розрахуємо за рівнянням (1.12)

$$V = V_m \frac{K \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(1 + K \frac{P}{P_s} - \frac{P}{P_s}\right)},$$

де  $V$  і  $V_m$  - відповідно об'єм адсорбованого газу та об'єм газу при утворенні на поверхні адсорбенту суцільного мономолекулярного шару адсорбтиву,  $см^3/g$ ;  $P$  і  $P_s$  – відповідно рівноважний тиск адсорбованого газу і тиск насиченої пари газу при даній температурі, Па;  $K$  – константа адсорбційної рівноваги.

Підставимо у рівняння числові значення

$$V = 0,2 \frac{191 \cdot \frac{120}{380}}{\left(1 - \frac{120}{380}\right) \left(1 + 191 \cdot \frac{120}{380} - \frac{120}{380}\right)} = 0,289 см^3/g.$$

Таким чином, при 100 К та 120 Па 1 г платинового катализатора адсорбує 0,289  $см^3$  аргону.

**Задачі для практичних занять, самостійної роботи  
(домашніх завдань) та контрольних робіт**

1. Визначте величину адсорбції азоту на цеоліті при рівноважному тиску  $100 \text{ Па}$ , якщо гранична адсорбція дорівнює  $36,9 \cdot 10^{-9} \text{ кг/кг}$ , а константа адсорбційної рівноваги –  $0,156 \text{ Па}^{-1}$ .

2. При тисках  $665, 1333, 3990, 9970, 13300$  і  $26600 \text{ Па}$  адсорбція вуглекислого газу на цеоліті при  $293 \text{ К}$  дорівнює відповідно  $0,086; 0,112; 0,152; 0,174; 0,178$  та  $0,188 \text{ кмоль/кг}$ . Використовуючи графічний метод, визначте граничну адсорбцію та константу адсорбційної рівноваги в рівнянні Ленгмюра.

3. Розрахуйте величину граничної адсорбції азоту на цеоліті при рівноважному тиску  $100 \text{ Па}$ , якщо за цих умов величина адсорбції складає  $34,68 \cdot 10^{-9} \text{ кг/кг}$ , а константа адсорбційної рівноваги дорівнює  $0,156 \text{ Па}^{-1}$ .

4. При тисках  $6650, 13300, 19250, 26000, 39900$  і  $66500 \text{ Па}$  адсорбція етану на цеоліті при  $298 \text{ К}$  відповідно дорівнює  $0,0020; 0,00237; 0,00253; 0,00263; 0,00277$  та  $0,00284 \text{ кмоль/кг}$ . Використовуючи графічний метод, визначте граничну адсорбцію та константу адсорбційної рівноваги в рівнянні Ленгмюра.

5. При тисках  $6650, 13300, 26600, 39900$  і  $53200 \text{ Па}$  адсорбція вуглекислого газу на активованому вугіллі при  $291 \text{ К}$  відповідно дорівнюють  $0,070; 0,091; 0,102; 0,107$  та  $0,108 \text{ кмоль/кг}$ . Визначте граничну адсорбцію та константу адсорбційної рівноваги в рівнянні Ленгмюра.

6. Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції теорії БЕТ, розрахуйте об'єм криптону, який був адсорбований при  $77,5 \text{ К}$  і  $91,23 \text{ Па}$   $1 \text{ г}$  срібного каталізатора. Адсорбція багаточарова. Тиск насиченої пари криптону  $342,64 \text{ Па}$ ; об'єм, який займає суцільний моношар газу, дорівнює  $0,146 \text{ см}^3/\text{г}$ ; константа рівняння –  $136$ .

7. Константи рівняння Шишковського для водного розчину валеріанової кислоти при  $273 \text{ К}$   $a=14,72 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ;  $b=10,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ . Концентрація розчину становить  $0,4 \text{ кмоль/м}^3$ . Визначте поверхневий натяг розчину, якщо поверхневий натяг води за цих умов дорівнює  $75,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

8. Визначте, який об'єм аміаку при  $273\text{ K}$  і  $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$  може адсорбуватись на поверхні  $50\text{ г}$  активованого вугілля, якщо уся його поверхня буде повністю вкрита аміаком. Поверхня  $1\text{ г}$  вугілля займає  $1000\text{ м}^2$ , діаметр молекули аміаку дорівнює  $3 \cdot 10^{-10}\text{ м}$ . Молекули торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер знаходяться в кутах квадрата.

9.  $25\text{ см}^3$   $0,3\text{ н. розчину}$  оцтової кислоти змішали з  $3\text{ г}$  активованого вугілля. Після досягнення адсорбційної рівноваги на титрування  $5\text{ см}^3$  розчину кислоти пішло  $10\text{ см}^3$   $0,05\text{ н. розчину}$  NaOH. Визначте величину адсорбції оцтової кислоти на поверхні  $1\text{ г}$  вугілля.

10. Використовуючи рівняння адсорбції Фрейндліха, побудуйте ізотерму адсорбції вуглекислого газу на активованому вугіллі при  $313\text{ K}$  в інтервалі тиску від  $300$  до  $2000\text{ Па}$ , якщо константи рівняння  $K = 0,024\text{ кмоль/м}^2 \cdot \text{Па}$ ;  $n = 0,4$ .

11. Розрахуйте площу, яку займає  $1$  молекула аніліну на поверхні поділу водний розчин-повітря, якщо гранична адсорбція аніліну дорівнює  $6 \cdot 10^{-9}\text{ кмоль/м}^2$ .

12. Розрахуйте площу, яку займає  $1$  молекула ізомасляної кислоти на поверхні поділу водний розчин-повітря, якщо гранична адсорбція кислоти становить  $5,48 \cdot 10^{-6}\text{ моль/м}^2$ .

13. Визначте об'єм водню при  $273\text{ K}$  і  $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ , який адсорбується  $100\text{ мл}$  адсорбенту, що має питому поверхню  $850\text{ м}^2/\text{мл}$ . Причому, тільки  $95\%$  усієї поверхні адсорбенту є активною. Діаметр молекули водню дорівнює  $27\text{ нм}$ . Адсорбція моношарова. Адсорбовані молекули торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовуються в кутах квадрата.

14. Концентрація водного розчину ізомасляної кислоти при  $291\text{ K}$  дорівнює  $0,5\text{ кмоль/м}^3$ . Поверхневий натяг розчину складає  $17,43 \cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$ , а води  $72,5 \cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$ . Визначте константу  $\alpha$  в рівнянні Шишковського, якщо  $b = 19,6\text{ м}^3/\text{кмоль}$ .

15.  $2\text{ г}$  перліту при  $273\text{ K}$  і  $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$  адсорбує на своїй поверхні  $0,3\text{ л}$  кисню, що покриває поверхню адсорбенту суцільним мономолекуля-

рним шаром. Визначте площу, яку займає 1 молекула кисню, якщо питома поверхня перліту складає  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ .

16. Концентрація водного розчину валеріанової кислоти дорівнює  $0,5 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . Поверхневий натяг розчину складає  $50,3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$ , а води  $75,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$ . Розрахуйте константу  $b$  в рівнянні Шишковського, якщо константа  $\alpha$  дорівнює  $13,52 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$  при  $273 \text{ К}$ .

17. Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції теорії БЕТ, розрахуйте об'єм криптону, що покриває поверхню платинового каталізатора в один шар, якщо при  $65,46 \text{ Па}$  каталізатор адсорбує  $0,41 \text{ см}^3/\text{г}$  газу (адсорбція багат шарова). Тиск насиченої пари криптону дорівнює  $342,46 \text{ Па}$ , константа адсорбційної рівноваги дорівнює  $150$ .

18. Константи рівняння Шишковського для водного розчину ізомасляної кислоти при  $291 \text{ К}$  дорівнюють  $\alpha = 23 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$ ;  $b = 19,6 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ . Поверхневий натяг води за цих умов становить  $72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$ . Визначте, при якій концентрації поверхневий натяг розчину дорівнюватиме  $60 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$ .

19. Визначте, який об'єм кисню при  $273 \text{ К}$  і  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  зможе адсорбувати  $100 \text{ г}$  перліту, якщо активна поверхня адсорбенту складає  $75\%$ , а кисень адсорбується мономолекулярним шаром. Поверхня перліту дорівнює  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ , діаметр молекули кисню  $0,387 \text{ нм}$ . Молекули кисню торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовуються в кутах квадрата.

20. Розрахуйте граничну адсорбцію газу на поверхні твердого адсорбенту, якщо при рівноважному тиску  $200 \text{ Па}$  поверхня твердого адсорбенту адсорбує  $52,6 \cdot 10^{-6} \text{ кг}/\text{кг}$  газу. Константа адсорбційної рівноваги становить  $0,2 \text{ Па}^{-1}$ .

21.  $50 \text{ г}$  активованого вугілля при  $273 \text{ К}$  і  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  адсорбує  $15,2 \text{ л}$  аміаку. Який відсоток поверхні вугілля працює активно, якщо його поверхня складає  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , а діаметр молекули аміаку дорівнює  $0,3 \text{ нм}$ . Молекули аміаку торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовуються в кутах квадрата. Адсорбція багат шарова.



22. Об'єм азоту при  $273\text{ K}$  і  $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ , необхідний для покриття  $1\text{ г}$  силікогелю мономолекулярним шаром, дорівнює  $129\text{ мл}$ . Розрахуйте питому площу силікогелю, якщо молекула азоту займає площу  $16,2 \cdot 10^{-20}\text{ м}^2$ .

23. Концентрація водного розчину валеріанової кислоти дорівнює  $0,4\text{ кмоль/м}^3$ . Поверхневий натяг розчину складає  $51,33 \cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$ , а води  $75,5 \cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$ . Розрахуйте константу  $\alpha$  в рівнянні Шишковського при  $273\text{ K}$ , якщо  $b = 10,4\text{ м}^3/\text{кмоль}$ .

24. Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції теорії БЕТ, розрахуйте питому поверхню срібного каталізатора, якщо при  $77,5\text{ K}$  і  $91,23\text{ Па}$  на ньому адсорбується  $0,195\text{ см}^3/\text{г}$  криптону. Площа, яку займає 1 молекула криптону, дорівнює  $19,5 \cdot 10^{-20}\text{ м}^2$ , густина криптону складає  $3,74\text{ г/л}$ , а тиск насиченої пари криптону  $342,64\text{ Па}$ . Константа адсорбційної рівноваги дорівнює  $136$ . Адсорбція багаточарова. Молярна маса криптону складає  $83,8\text{ г/моль}$ .

25. Константи рівняння Шишковського для водного розчину ізомасляної кислоти при  $291\text{ K}$  дорівнюють  $\alpha = 23 \cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$ ,  $b = 19,6\text{ м}^3/\text{кмоль}$ . Поверхневий натяг води за цих умов становить  $72,1 \cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$ . Розрахуйте поверхневий натяг розчину при концентрації  $0,5\text{ кмоль/м}^3$ .

26. Розрахуйте питому поверхню каталізатора,  $1\text{ г}$  якого при утворенні моношару адсорбує  $103\text{ см}^3$  азоту при  $T = 273\text{ K}$  і  $P = 1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Площа, яку займає 1 молекула азоту, дорівнює  $16,2 \cdot 10^{-20}\text{ м}^2$ .

27. Гранична адсорбція стеаринової кислоти на поверхні сталі становить  $2 \cdot 10^{-9}\text{ кг/кг}$ . Площа, яку займає 1 молекула кислоти, дорівнює  $0,2 \cdot 10^{-18}\text{ м}^2$ . Молярна маса  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  становить  $284\text{ г/моль}$ . Визначте питому поверхню сталі.

28. Поверхневий натяг  $0,1\text{ M}$  розчину ізомасляної кислоти дорівнює  $47,5 \cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$ , а води –  $72,5 \cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$  при  $291\text{ K}$ . Визначте поверхневу активність кислоти за цих умов.

29. Питома поверхня силікогелю дорівнює  $760\text{ м}^2/\text{г}$ . Діаметр молекули аміаку дорівнює  $3 \cdot 10^{-8}\text{ см}$ . Визначте максимальний об'єм аміаку, який покриє поверхню силікогелю суцільним мономолекулярним шаром.

30. При  $24^{\circ}\text{C}$  поверхнева активність  $0,1 \text{ кмоль/м}^3$  розчину олеїново-кислого натрію дорівнює  $1,03 \text{ Дж}\cdot\text{м/кмоль}$ . Розрахуйте величину адсорбції цієї речовини на поверхні поділу розчин-повітря.

### Багатоваріантна задача

За експериментальними даними, отриманими при  $298 \text{ К}$  (табл.1.1), побудуйте графік залежності поверхневого натягу масляної кислоти ( $s$ ) від концентрації ( $C$ ).

Визначте поверхневу активність і адсорбцію масляної кислоти на поверхні поділу розчин-повітря при концентрації  $C_x$  (табл.1.2).

Таблиця 1.1

Залежність поверхневого натягу розчину масляної кислоти від концентрації

$s \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	74,01	69,51	64,30	63,70	59,58	56,41	51,09	47,21	44,92	44,10
$C, \text{ кмоль/м}^3$	0,000	0,021	0,050	0,060	0,104	0,160	0,246	0,350	0,450	0,489

Таблиця 1.2

Варіанти концентрацій кислоти, при яких визначається величина адсорбції

Варіант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_x, \text{ кмоль/м}^3$	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,12	0,14
Варіант	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$C_x, \text{ кмоль/м}^3$	0,16	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22	0,23	0,24	0,25	0,26
Варіант	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$C_x, \text{ кмоль/м}^3$	0,27	0,28	0,30	0,32	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,40

## 2. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Дисперсні системи – це гетерогенні системи з високим ступенем дисперсності частинок. Вони різноманітні за своєю природою, мають різні властивості і складаються з двох або більше фаз. Якщо система двокомпонентна, то один з компонентів називається дисперсною фазою, а другий – дисперсійним середовищем. До дисперсних систем відносяться суспензії, аерозолі, емульсії, піни, порошки, колоїдні розчини та інші.

### 2.1. Колоїдні розчини. Будова колоїдних міцел

Колоїдні розчини (золі) – це високодисперсні гетерогенні системи, в яких дисперсна фаза представлена не молекулами, а агрегатами, що складаються з великої кількості молекул важкорозчинної речовини. Розміри частинок колоїдних розчинів дорівнюють  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  см. Ці розчини термодинамічно нестійкі і мають велику вільну поверхневу енергію.

Відповідно до міцелярної теорії будь-який колоїдний розчин складається з міцел і дисперсійного середовища. В основі міцели лежить важкорозчинний у даному дисперсійному середовищі агрегат, який складається з великої кількості мікрокристалів. Поверхня агрегату за рахунок вільної поверхневої енергії адсорбує з оточуючого середовища відповідно до правила Панета-Фаянса переважно ті іони, що мають з ним спільні хімічні елементи. Іони, адсорбовані агрегатом, називають потенціалвизначаючими. Разом з агрегатом вони утворюють ядро. Ядро притягує до себе з розчину протиіони, на які діють дві сили: електростатична та дифузійна. Під дією електростатичної сили протиіони притягуються до ядра. Дифузійна сила розсіює протиіони по всьому розчину. В результаті сумісної дії цих сил одна частина протиіонів міцно зв'язується з ядром колоїдної частинки, утворюючи щільний адсорбційний шар. Ядро з частиною міцно зв'язаних протиіонів називається колоїдною частинкою. Вона має заряд, обумовлений потенціалвизначаючими іонами. Друга частина протиіонів утворює дифузійний шар, який доволі слабо зв'язаний з ядром. Колоїдна частинка разом із дифузійним шаром називається міцелою, яка в цілому електронейтральна.

До основних умов отримання колоїдних розчинів відносяться: мала розчинність дисперсної фази у дисперсійному середовищі; певний ступінь дисперсності частинок; наявність у системі стабілізатора. Стабілізатор – це речовина, яку спеціально вводять у систему, або одна з вихідних речовин, що знаходиться у надлишку, іони якої можуть добудувати кристалічну ґратку або переважно адсорбуватись на поверхні агрегату.

Будову міцели можна зобразити у вигляді формули. Наприклад, гідрозоль  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  має наступну будову, якщо стабілізатором є  $\text{FeOCl}$ . Агрегат міцели складається з молекул  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Стабілізатор дисоціює на іони за схемою:  $\text{FeOCl} = \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$ . Агрегат адсорбує на своїй поверхні іони  $\text{FeO}^+$ . Ядро притягує протиіони  $\text{Cl}^-$  з оточуючого середовища. Дифузійний шар утворюють також іони  $\text{Cl}^-$ . Формула міцели такого золю має вигляд:

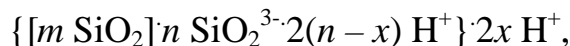


де  $m$  – кількість молекул в агрегаті частинки;  $n$  – кількість потенціалвизначаючих іонів стабілізатора, адсорбованих поверхнею агрегату;  $(n - x)$  – кількість протиіонів, які входять в адсорбційний шар;  $x$  – кількість протиіонів, які утворюють дифузійний шар.

### Розв'язання типових задач

**Задача 1.** Напишіть формулу міцели гідрозолу кремнезему.

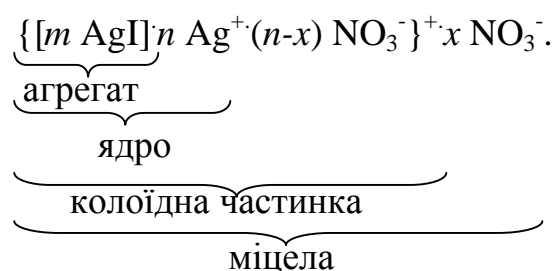
Розв'язання. Поверхня агрегату міцели кремнезему, що складається з  $m$  молекул  $\text{SiO}_2$ , реагуючи з оточуючою його водою, утворює метакремніюву кислоту  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Метакремніюва кислота – слабкий електроліт, що дисоціює на іони за схемою  $\text{H}_2\text{SiO}_3 = 2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$  і виконує роль стабілізатора. Формула міцели такого золю має вигляд



де  $m$  – кількість молекул в агрегаті міцели;  $n$  – кількість потенціалвизначаючих іонів стабілізатора, адсорбованих поверхнею агрегату;  $(n - x)$  – кількість протиіонів, що входять в адсорбційний шар;  $x$  – кількість протиіонів, які утворюють дифузійний шар.

**Задача 2.** Напишіть формулу міцели золю йодиду срібла, якщо стабілізатором є розчин азотнокислого срібла. Вкажіть заряд колоїдної частинки, агрегат, ядро, колоїдну частинку і міцелу.

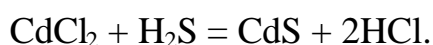
Розв'язання. Основу міцели складає  $m$  молекул  $\text{AgI}$ . Стабілізатор дисоціює на іони за схемою  $\text{AgNO}_3 = \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ . На поверхні агрегату з розчину  $\text{AgNO}_3$  адсорбується  $n$  іонів  $\text{Ag}^+$ , які називаються потенціалвизначаючими. Протиіонами будуть іони  $\text{NO}_3^-$ . Міцела золю  $\text{AgI}$  буде мати наступну формулу:



Знак заряду колоїдної частинки визначається знаком заряду потенціалвизначаючих іонів. Таким чином, колоїдна частинка буде мати позитивний заряд. Критерієм правильності написання міцели є її електронейтральність:  $n$  (позитивних зарядів) =  $[(n - x) + x]$  (негативних зарядів), тобто число позитивних зарядів повинно дорівнювати числу негативних зарядів.

**Задача 3.** При отриманні золю  $\text{CdS}$  змішали 5 мл 0,03н. розчину  $\text{CdCl}_2$  з 30 мл 0,01н. розчину  $\text{H}_2\text{S}$ . Напишіть формулу міцели отриманого золю та вкажіть заряд колоїдної частинки.

Розв'язання. При змішуванні речовини прореагують між собою за рівнянням



Агрегатом міцели буде важкорозчинна сполука  $\text{CdS}$ . Будова міцели і заряд колоїдної частинки залежать від того, який з реагентів буде у надлишку. Розрахуємо кількість моль-еквівалентів кожного реагенту за рівнянням

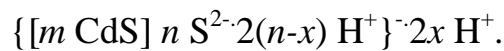
$$n_i = \frac{C_i \cdot V_i}{1000},$$

де  $C_i$  - молярна концентрація еквівалентів, моль-екв/л;  $V_i$  - об'єм розчину, мл.

$$n_{CdCl_2} = \frac{0,03 \cdot 5}{1000} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль-екв.}$$

$$n_{H_2S} = \frac{0,01 \cdot 30}{1000} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль-екв.}$$

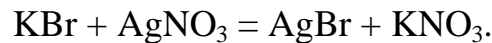
Так як  $n_{H_2S} > n_{CdCl_2}$ , то у надлишку знаходиться реагент  $H_2S$ , який і буде виконувати роль стабілізатора. Припустимо, що  $H_2S$  дисоціює на іони за наступною схемою:  $H_2S = 2H^+ + S^{2-}$ . За цих умов формула міцели буде мати вигляд



Колоїдна частинка матиме негативний заряд, так як потенціалвизначаючими іонами в даному випадку будуть іони  $S^{2-}$ .

**Задача 4.** Який об'єм 0,01н. розчину  $KBr$  треба додати до 10 мл 0,25н. розчину  $AgNO_3$ , щоб колоїдні частинки золю  $AgBr$  мали позитивний заряд? Напишіть формулу міцели цього золю.

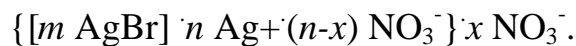
Розв'язання. Між реагентами протікає реакція



Щоб отримати золь з позитивно зарядженими частинками, необхідно мати у надлишку розчин  $AgNO_3$ . У відповідності до закону моль-еквівалентів  $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ . З цього рівняння визначимо об'єм  $KBr$ , який прореагує з 10 мл 0,25н. розчину  $AgNO_3$ .

$$V_{KBr} = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} = \frac{0,25 \cdot 10}{0,01} = 250 \text{ мл розчину } KBr.$$

Щоб розчин  $AgNO_3$  був у надлишку, необхідно додати до нього об'єм  $KBr$  менший за 250 мл. В цьому випадку отриманий золь буде мати негативно заряджені частинки. Будова золю  $AgBr$  відповідатиме наступній формулі



**Задачі для практичних занять, самостійної роботи  
(домашніх завдань) та контрольних робіт**

1. Напишіть формули міцел золь, отриманих при змішуванні розчинів:

а) 10 мл 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  і 20 мл 0,5н. розчину  $\text{CaCl}_2$ ;

б) 10 мл 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  і 5 мл 0,1н. розчину  $\text{CaCl}_2$ .

2. Напишіть формули міцел золь, які утворюються в результаті реакції між  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{CuSO}_4$ , якщо в реакційній суміші буде:

а) надлишок  $\text{CaCl}_2$ ;

б) надлишок  $\text{CuSO}_4$ .

До якого електроду будуть рухатись утворені колоїдні частинки в електричному полі?

3. Який об'єм 0,2н.  $\text{CaCl}_2$  треба додати до 25 мл 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , щоб отримати золь з негативно зарядженими частинками. Напишіть формулу міцели для цього золю.

4. Змішали

а) 10 мл 1н. розчину  $\text{BaCl}_2$  з 1 л 0,01н. розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

б) 40 мл 0,1н. розчину  $\text{BaCl}_2$  з 40 мл 0,1н. розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Визначте, в якому випадку буде утворюватись золь? Напишіть формулу міцели цього золю та вкажіть заряд колоїдних частинок.

5. Для отримання гідрозолю хлориду срібла змішали 10 мл 0,02н. розчину  $\text{KCl}$  з 100 мл 0,005н. розчину  $\text{AgNO}_3$ . Напишіть формулу міцели золю та вкажіть, до якого електроду будуть рухатись ці колоїдні частинки в електричному полі.

6. Напишіть формули міцел золь, що утворюються при змішуванні

а) 40 мл 0,5н. розчину  $\text{NaOH}$  з 20 мл 0,5н. розчину  $\text{FeCl}_3$ ;

б) 20 мл 0,5н. розчину  $\text{NaOH}$  з 100 мл 0,5н. розчину  $\text{FeCl}_3$ .

Вкажіть потенціалвизначаючі іони та протиіони.

7. Розрахуйте об'єм 0,005н. розчину  $\text{AgNO}_3$ , який треба додати до 25 мл 0,015н. розчину  $\text{KI}$ , щоб отримати золь  $\text{AgI}$  з негативно зарядженими колоїдними частинками. Напишіть формулу міцели цього золю.

8. Напишіть формули міцел золь, що утворюються в результаті реакції між  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  і  $\text{NaOH}$ , коли в реакційній суміші у надлишку буде розчин:

а)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б)  $\text{NaOH}$ . Вкажіть заряди колоїдних частинок.

9. Змішали

а) 100 мл 0,1н. розчину  $\text{BaCl}_2$  з 100 мл 0,1н. розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

б) 50 мл 0,1н. розчину  $\text{BaCl}_2$  з 100 мл 0,1н. розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Вкажіть, в якому випадку буде утворюватись золь та напишіть формулу міцели цього золю.

10. Золь сульфату магнію отримали шляхом змішування 10 мл 0,5н. розчину  $\text{MgCl}_2$  і 30 мл 1н. розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Напишіть формулу міцели золю та вкажіть, до якого електроду будуть рухатись колоїдні частинки в електричному полі.

11. Розрахуйте об'ємне співвідношення, в якому треба змішати 0,025% розчин  $\text{NaCl}$  з 0,001н. розчином  $\text{AgNO}_3$ , щоб отримати незаряджені частинки хлориду срібла. Напишіть формулу міцели золю  $\text{AgCl}$ , якщо в системі буде надлишок  $\text{NaCl}$ .

12. При пропусканні надлишку  $\text{H}_2\text{S}$  через підкислений розчин солі трьохвалентного миш'яку утворюється золь  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Напишіть формулу міцели золю, вкажіть агрегат, ядро і колоїдну частинку золю.

13. Змішали

а) 10 мл 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  з 50 мл 1н. розчину  $\text{BaCl}_2$ ;

б) 100 мл 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  з 50 мл 0,1н. розчину  $\text{BaCl}_2$ .

Напишіть формули міцел золь, що утворюються, та вкажіть знак заряду колоїдних частинок.

14. Золь фероціаніду міді утворюється під дією надлишку хлориду міді на розчин фероціаніду калію. Напишіть формулу міцели золю та вкажіть знак заряду колоїдної частинки.

15. Напишіть формули міцел золь, отриманих при змішуванні розчинів

а) 10 мл 0,5н. розчину  $\text{CaCl}_2$  і 20 мл 0,2н. розчину  $\text{CuSO}_4$ ;

б) 20 мл 0,5н. розчину  $\text{CaCl}_2$  і 100 мл 0,2н. розчину  $\text{CuSO}_4$ .

Вкажіть агрегат, ядро, колоїдну частинку та визначте знак заряду.

16. Змішали

а) 100 мл 1н. розчину  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  з 100 мл 1н. розчину  $\text{KOH}$ ;

б) 100 мл 1н. розчину  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  з 100 мл 0,5н. розчину  $\text{KOH}$ .

Визначте, в якому випадку буде утворюватись золь. Напишіть формулу міцели цього золю.



17. Визначте об'єм 0,5н. розчину  $MgCl_2$ , який треба додати до 200 мл 1н. розчину  $Na_2SO_4$ , щоб колоїдна частинка в електричному полі рухалась до катоду. Напишіть формулу міцели золю.

18. Напишіть формули міцел зольей, що утворюються при змішуванні розчинів

а) 1 л 0,1н. розчину  $MnCl_2$  і 1 л 0,2н. розчину  $H_2S$ ;

б) 10 мл 1н. розчину  $MnCl_2$  і 10 мл 0,001н. розчину  $H_2S$ .

Вкажіть знак заряду колоїдних частинок.

19. Гідрозоль  $CdS$  отримали при пропусканні надлишку  $H_2S$  через підкислений розчин  $CdCl_2$ . Напишіть формулу міцели золю, вкажіть агрегат і ядро колоїдної частинки.

20. Напишіть можливі формули міцел зольей, що утворюються при змішуванні розчинів

а) 100 мл 0,1н. розчину  $ZnSO_4$  і 200 мл 0,05н. розчину  $NaOH$ ;

б) 200 мл 0,05н. розчину  $ZnSO_4$  і 50 мл 0,1н. розчину  $NaOH$ .

Вкажіть знак заряду колоїдних частинок.

21. Змішали

а) 10 мл 0,5н. розчину  $BaCl_2$  з 10 мл 0,5н. розчину  $Na_2CO_3$ ;

б) 20 мл 0,5н. розчину  $BaCl_2$  з 10 мл 0,5н. розчину  $Na_2CO_3$ .

Вкажіть, в якому випадку утворюється золь. Напишіть формулу міцели золю, що утворився в цьому випадку.

22. До розчину  $CuCl_2$  додали надлишок  $Na_2CO_3$ . Напишіть формулу міцели золю, вкажіть потенціалвизначаючі іони і протиіони. Чи зміниться будова міцели золю, якщо в надлишку буде розчин  $CuCl_2$ ?

23. Змішали

а) 10 мл 0,2н. розчину  $CaCl_2$  з 100 мл 0,1н. розчину  $Na_3PO_4$ ;

б) 100 мл 0,1н. розчину  $CaCl_2$  з 100 мл 0,2н. розчину  $Na_3PO_4$ .

Напишіть формули міцел зольей та вкажіть знак заряду частинок.

24. Визначте об'єм 0,1н. розчину  $AgNO_3$ , який треба додати до 10 мл 0,05н. розчину  $KBr$ , щоб утворилися частинки, які б рухались би до аноду в електричному полі. Напишіть формулу міцели золю.

25. Напишіть формули міцел золю сірки, якщо стабілізатором буде:

а)  $H_2S_5O_6$ ; б)  $H_2S$ .

Чи однаковим буде знак заряду колоїдних частинок?

26. Напишіть формулу міцели золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , якщо стабілізатором буде розчин  $\text{FeCl}_3$ . Вкажіть знак заряду колоїдних частинок.

27. Напишіть формулу міцели золю  $\text{BaSO}_4$ , отриманого при змішуванні 1 л 0,001н. розчину  $\text{BaCl}_2$  з таким же об'ємом 0,01н. розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

28. Напишіть формули міцел золь, які отримані при змішуванні:

а) 100 мл 0,01н. розчину  $\text{AgNO}_3$  і 10 мл 0,01н. розчину  $\text{NaBr}$ ;

б) 30 мл 0,02н. розчину  $\text{AgNO}_3$  і 200 мл 0,01н. розчину  $\text{NaBr}$ .

Вкажіть агрегат, ядро, колоїдну частинку та її заряд.

29. Напишіть формули міцел золь, які були отримані при змішуванні розчинів:

а) 10 мл 0,1н. розчину  $\text{CdCl}_2$  і 10 мл 0,01н. розчину  $\text{H}_2\text{S}$ ;

б) 50 мл 0,2н. розчину  $\text{CdCl}_2$  і 150 мл 0,2н. розчину  $\text{H}_2\text{S}$ .

До яких електродів будуть рухатись частинки цих золь?

30. Напишіть формулу міцели золя золота, якщо стабілізатором є  $\text{KAuO}_2$ . Вкажіть знак заряду колоїдних частинок.

## 2.2. Властивості колоїдних розчинів

### 2.2.1. Оптичні властивості колоїдних розчинів

Вивчення оптичних властивостей колоїдних систем дозволило з'ясувати природу колоїдних розчинів, розробити цілий ряд методів спостереження за поведінкою цих систем, визначення розмірів і форми їх частинок, кількісно обґрунтувати такі процеси, як дифузія, броунівський рух, седиментація і коагуляція. Оптичні властивості колоїдних розчинів обумовлені їх мікрогетерогенністю і різко відрізняються від властивостей істинних розчинів.

При падінні променя світла на дисперсну систему спостерігаються такі явища, як проходження світла через систему, заломлення, відбиття, розсіювання та абсорбція світла частинками дисперсної фази.

Для колоїдних розчинів характерні розсіювання та абсорбція світла частинками цих систем. Розсіювання світла колоїдними частинками пов'язане з явищем дифракції, внаслідок якої промені огинають колоїдні

частинки і змінюють свій напрямок, розсіюючись в усі боки. Світлорозсіювання в дисперсних системах спостерігається тоді, коли довжина хвилі падаючого світла більше за розмір частинок дисперсної фази. В іншому випадку частинки дисперсної фази будуть відбивати промені світла.

Інтенсивність світлорозсіювання залежить від кількості частинок в одиниці об'єму, їх об'єму та довжини хвилі падаючого світла. Ця залежність виражається рівнянням Релея

$$I = I_0 K \frac{n \cdot V^2}{\lambda^4}, \quad (2.1)$$

де  $I$  і  $I_0$  - відповідно інтенсивність розсіяного і падаючого світла;  $K$  - стала, що залежить від показників заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища;  $n$ - число частинок в одиниці об'єму;  $V$ - об'єм частинки;  $\lambda$  - довжина хвилі падаючого світла.

Абсорбція світла – це поглинання світла об'ємом розчину. Поглинання світла залежить від хімічної природи речовин та їх фізико-хімічних властивостей. В прозорих, безкольорових розчинах світло поглинається лише розчиненою речовиною. Абсорбція світла в цих системах підкоряється закону Бугера-Ламберта-Бера

$$I_n = I_0 \cdot \exp(-eCl), \quad (2.2)$$

де  $I_0$  і  $I_n$  - відповідно інтенсивність падаючого світла і світла, що пройшло через розчин;  $C$ - молярна концентрація розчину;  $l$ - товщина шару розчину, що поглинає світло;  $e$  - молярний коефіцієнт поглинання світла.

Якщо молярна концентрація і товщина поглинаючого шару розчину дорівнюють одиниці, то

$$e = \ln \frac{I_0}{I_n}. \quad (2.3)$$

Молярний коефіцієнт поглинання залежить від довжини хвилі абсорбованого світла, температури, природи розчиненої речовини і розчинника, але не залежить від концентрації розчину. Якщо  $e = 0$ , то розчин не абсорбує світла.

В колоїдних розчинах інтенсивність світла, що пройшло через систему, може зменшуватись не тільки внаслідок поглинання, але й за рахунок розсіювання світла частинками дисперсної фази. Через це, використо-

вуючи закон Бугера-Ламберта-Бера, необхідно, окрім коефіцієнта поглинання, врахувати і коефіцієнт світлорозсіювання ( $A$ )

$$I_n = I_0 \cdot \exp(-(A + e)Cl) . \quad (2.4)$$

### 2.2.2. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних розчинів

Якісної різниці між молекулярно-кінетичними властивостями істинних та колоїдних розчинів немає. Молекулярно-кінетична теорія розглядає колоїдні розчини, як частковий випадок істинних розчинів, в яких дисперсна фаза – це розчинена речовина, а дисперсійне середовище – розчинник. Для колоїдних розчинів характерний броунівський рух – це тепловий рух колоїдних частинок.

Інтенсивність броунівського руху, що не залежить від часу, тим більша, чим вища температура і менше в'язкість середовища.

Рух колоїдних частинок є результатом безпорядних ударів, які вони отримують від молекул середовища, що знаходяться у тепловому русі. Якщо частка достатньо мала, то число ударів, що приходяться на неї з різних боків, звичайно неоднакове. Через це частки отримують імпульси, які змушують їх рухатись в різних напрямках за складними траєкторіями. Із збільшенням розміру і маси частинок інтенсивність броунівського руху зменшується, бо зростає інерція часток. У часток з розміром більше  $5 \cdot 10^{-4}$  см броунівський рух відсутній. Відповідно до молекулярно-кінетичної теорії колоїдна частка може змінювати свій напрямок і швидкість до  $10^{20}$  разів за секунду. Завдяки цьому істинний шлях частки визначити неможливо, але можна визначити середньоквадратичний зсув частки  $\bar{X}$  за одиницю часу за рівнянням

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{X_1^2 + X_2^2 + \dots + X_n^2}{n}} , \quad (2.5)$$

де  $X_1, X_2, \dots, X_n$  - окремі проекції зсуву частки на вісь, паралельну обраному напрямку,  $m$ ;  $n$  – кількість вимірів (достатньо велика).

Статистична теорія броунівського руху, розроблена А. Ейнштейном і М. Смолуховським, припускає цілковиту хаотичність руху колоїдних часток, тобто повну рівноправність усіх напрямків руху часток, і дозволяє розрахувати їх середньоквадратичний зсув за рівнянням

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RTt}{3ph \cdot rN_A}}, \quad (2.6)$$

де  $R$  – газова стала, Дж/моль К;  $T$  – температура, К;  $h$  – в'язкість середовища, Па·с;  $r$  – радіус сферичної частки, м;  $N_A$  – число Авогадро;  $t$  – тривалість досліду, с.

Броунівський рух обумовлює процес дифузії в колоїдних системах. Дифузія – це самочинний процес вирівнювання концентрації молекул, іонів або колоїдних часток під впливом теплового хаотичного руху. Таким чином, дифузія є макроскопічним проявом теплового руху часток і завжди протікає тим швидше, чим більше температура. Явище дифузії – процес необоротний і протікає до повного вирівнювання концентрації, так як хаотичному розподілу часток відповідає максимальна ентропія системи. Ейнштейн встановив зв'язок між середньоквадратичним зсувом часток і коефіцієнтом дифузії

$$\bar{X} = \sqrt{2Dt}, \quad (2.7)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії, м<sup>2</sup>/с.

Коефіцієнт дифузії – це швидкість дифузії речовини через одиницю площини за одиницю часу при градієнті концентрації, що дорівнює одиниці.

Коефіцієнт дифузії можна розрахувати за рівнянням Ейнштейна

$$D = \frac{RT}{6ph \cdot rN_A}. \quad (2.8)$$

З рівняння видно, що коефіцієнт дифузії прямо пропорціональний абсолютній температурі і обернено пропорціональний в'язкості середовища та радіусу часток. Оскільки розміри колоїдних часток дуже великі у порівнянні з розмірами молекул, то коефіцієнт дифузії колоїдних часток дуже малий.

Колоїдні частки в розчинах знаходяться під дією сили тяжіння і сили тертя. У результаті сумісної дії цих сил частинки, маючи різну ступінь дисперсності, рівномірно розподіляються по висоті стовпа рідини. Здатність дисперсної системи зберігати рівномірний розподіл часток по всьому об'єму називається седиментаційною або кінетичною стійкістю системи.

Процесу седиментації (осіданню) часток протидіє процес дифузії. Грубодисперсні системи седиментаційно нестійкі, їх частинки будуть осідати, бо занадто важкі. Вони практично не дифундують і для них не характерний броунівський рух. Навпаки, високодисперсні системи мають високу кінетичну стійкість, бо їм властивий тепловий рух і здатність до дифузії. Колоїдні системи по стійкості займають проміжне положення. В реальних системах більш великі частинки осідають швидше, малі частинки – повільніше. Завдяки цьому чіткої верхньої межі з чистим середовищем немає.

Рівноважний розподіл частинок системи за висотою розчину підкоряється гіпсометричному закону

$$\ln \frac{C_0}{C} = \frac{mN_A g h}{RT}, \quad (2.9)$$

де  $C_0$  і  $C$  – відповідно концентрація дисперсної фази на первісному рівні і на висоті  $h$ ;  $N_A$  – число Авогадро;  $g$  – прискорення вільного падіння;  $T$  – температура;  $R$  – універсальна газова стала;  $m$  – ефективна маса частинки.

Для частинок сферичної форми

$$m = \rho r^3 = \frac{4}{3} \pi \rho r^3. \quad (2.10)$$

Мірою термодинамічної стійкості системи до седиментації є висота  $h$ , на протязі якої концентрація дисперсної фази змінюється в декілька разів.

$$h = \frac{RT \ln \frac{C_0}{C}}{u \cdot N_A g (r - r_0)}. \quad (2.11)$$

Чим більша висота  $h$ , тим система термодинамічно більш стійка до седиментації. Стійкість системи зростає зі зменшенням розміру частинок та різниці між густиною частинки і середовища.

Дисперсність систем має велике значення при вирішенні багатьох теоретичних і практичних питань металургійної, коксохімічної, вогнетривної та інших галузей промисловості. Визначення розміру часток та відносного вмісту фракцій з різними розмірами часток є задачею седиментаційного аналізу, який ґрунтується на спостереженні за швидкістю осідання частинок під дією сили тяжіння. При стаціонарному режимі осідання коло-

їдних частинок зберігається рівновага між силою тертя і силою тяжіння. Швидкість осідання частинок можна розрахувати за формулою

$$u = \frac{2r^2}{9h}(r - r_0)g, \quad (2.12)$$

де  $r$  – радіус частинок дисперсної фази,  $m$ ;  $h$  – в'язкість середовища,  $Pa \cdot s$ ;  $r_0$  і  $r$  – відповідно густина дисперсного середовища і дисперсної фази,  $kg/m^3$ ;  $g$  – прискорення вільного падіння,  $m/s^2$ .

Відповідно до рівняння (2.12) швидкість седиментації частинок прямо пропорційна їх радіусу, обернено пропорційна в'язкості середовища і залежить від різниці  $(r - r_0)$ . Якщо  $r > r_0$ , то в системі відбувається осідання частинок. При  $r < r_0$  частинки спливають.

З рівняння (2.12) радіус частинок дорівнюватиме

$$r = \sqrt{\frac{9h \cdot u}{2(r - r_0)g}}. \quad (2.13)$$

Для певної дисперсної системи  $\rho_0, \rho, \eta, g$  – сталі величини. Тоді радіус частинок дисперсної фази буде визначатись за формулою

$$r = k\sqrt{u}. \quad (2.14)$$

Швидкість осідання частинки визначається шляхом  $(H)$ , який вона пройшла за час  $t$ .

$$u = \frac{H}{t}. \quad (2.15)$$

Підставивши рівняння (2.15) у рівняння (2.14), отримаємо рівняння для розрахунку радіуса частинок дисперсної фази

$$r = k\sqrt{\frac{H}{t}}, \quad (2.16)$$

де

$$k = \sqrt{\frac{9h}{2(r - r_0)g}}. \quad (2.17)$$

Отримане рівняння справедливе для сферичних частинок, які повністю змочуються рідиною і мають розмір  $10^{-2} \div 10^{-5}$  см. Концентрація суспензії не повинна перевищувати 2 %.

Результати седиментаційного аналізу можна представити у вигляді седиментаційної, інтегральної і диференціальної кривих.

Седиментаційна крива – це залежність маси осаду ( $m$ ) від часу осідання ( $\tau$ ) (рис.2.1).

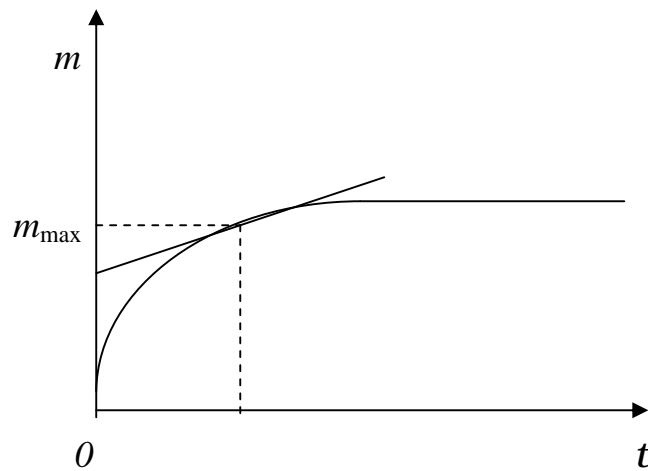


Рис.2.1. Седиментаційна крива

Дотична, проведена до седиментаційної кривої, відсікає на осі ординат відрізок, який відповідає масі фракції, що повністю осіла за час  $\tau$ .

Для характеристики фракційного складу суспензії будують інтегральні і диференціальні криві розподілу частинок за розмірами, що показують масову частку кожної фракції (рис.2.2).

Максимум на диференціальній кривій (рис.2.2.б) відповідає розміру частинок, яких у розчині найбільше.

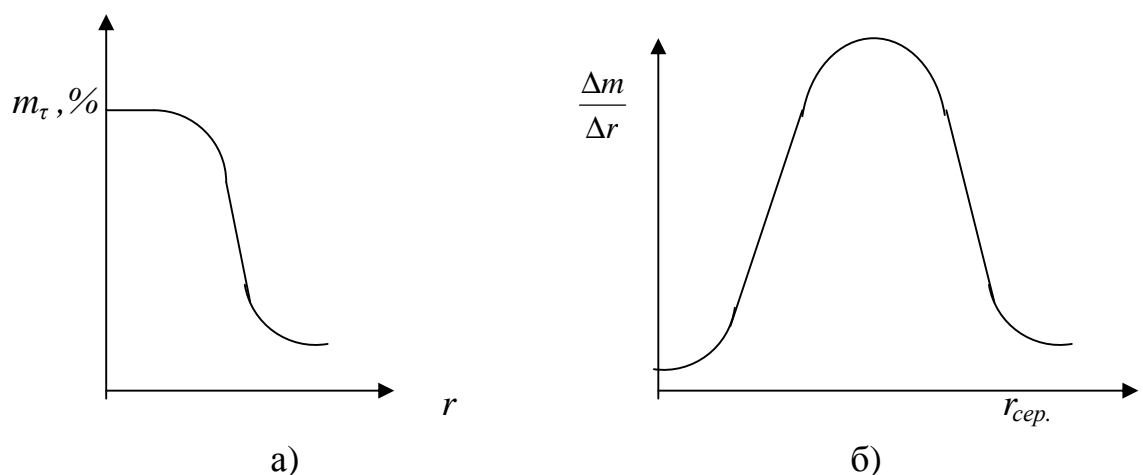


Рис.2.2. Інтегральна (а) і диференціальна (б) криві розподілу частинок за розмірами



### Розв'язання типових задач

**Задача 1.** Розрахуйте середньоквадратичний зсув частинок  $\text{AlCl}_3$  радіусом  $10^{-7}$  м за 1 секунду при  $T=300$  К в водному середовищі, якщо густина частинок  $\text{AlCl}_3$  дорівнює  $5,6 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, а води –  $10^3$  кг/м<sup>3</sup>, в'язкість води –  $10^{-3}$  Па·с.

Розв'язання. Середньоквадратичний зсув частинок дисперсної фази розрахуємо за рівнянням (2.6)

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RTt}{3\phi h \cdot rN_A}} = \sqrt{\frac{8,31 \cdot 300 \cdot 1}{3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 2,096 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

**Задача 2.** Визначте коефіцієнт дифузії та час осідання у воді частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $T = 293$  К, якщо радіус частинок дорівнює  $10^{-9}$  м, висота осідання – 0,1 м, густина частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $3,9 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, води –  $10^3$  кг/м<sup>3</sup>, а в'язкість води –  $10^{-3}$  Па·с. Зробіть оцінку седиментаційної стійкості дисперсної системи.

Розв'язання. Коефіцієнт дифузії розрахуємо за рівнянням (2.8)

$$D = \frac{RT}{6\phi h \cdot rN_A} = \frac{8,31 \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 2,15 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{с.}$$

Час осідання частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  визначимо з рівняння (2.15)  $t = \frac{H}{u}$ .

Швидкість осідання частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  розрахуємо за формулою (2.12)

$$u = \frac{2r^2}{9h} (r - r_0)g = \frac{2 \cdot (10^{-9})^2 \cdot (3,9 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3) \cdot 9,8}{9 \cdot 10^{-3}} = 6,32 \cdot 10^{-12} \text{ м/с.}$$

Тоді  $t = \frac{0,1}{6,32 \cdot 10^{-12}} = 16 \cdot 10^9 \text{ с} = 4,4 \cdot 10^6 \text{ год.}$

Оскільки час осідання частинок дуже великий, то система кінетично стійка.

**Задача 3.** Визначте радіус частинок глухівської глини, що осідають з висоти 10 см за 30 хвилин, якщо в'язкість дисперсійного середовища дорівнює  $10^{-3}$  Па·с, а густина –  $10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Густина частинок глини становить  $2,72 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Розв'язання. Радіус частинок глини розрахуємо за рівнянням (2.13)

$$r = \sqrt{\frac{9h \cdot u}{2(r - r_0)g}},$$

де  $\eta$  - в'язкість середовища, Па·с;  $\rho_0$  – густина середовища, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho$  – густина дисперсної фази, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – прискорення вільного падіння, дорівнює 9,8 м/с<sup>2</sup>;  $u$  – швидкість осідання частинок, яку можна визначити за рівнянням (2.15)

$$u = \frac{H}{t} = \frac{0,1}{30 \cdot 60} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.}$$

Тоді радіус частинок глухівської глини дорівнюватиме

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot 5,5 \cdot 10^{-5}}{2(2,72 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3) \cdot 9,8}} = 3,83 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

**Задача 4.** Визначте висоту, на якій концентрація гідрозолу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зменшиться у 2 рази при 300 К, якщо радіус частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дорівнює 5·10<sup>-7</sup> см, густина частинок складає 3,9·10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup>, а середовища – 1·10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup>.

Розв'язання. Відповідно до рівняння (2.11) 
$$h = \frac{RT \ln \frac{C_0}{C}}{v \cdot N_A \cdot g(r - r_0)}.$$

Об'єм частинок сферичної форми розрахуємо за формулою

$$u = 4/3\pi r^3 = 4/3 \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-9})^3 = 5,23 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3.$$

Тоді 
$$h = \frac{8,31 \cdot 300 \cdot \ln 2}{5,23 \cdot 10^{-25} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 9,8(3,9 - 1)10^3} = \frac{1720,17}{8947,9} = 0,192 \text{ м} = 19,2 \text{ см.}$$

**Задача 5.** Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте на її основі інтегральну і диференціальну криві розподілу часток Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у воді за наступними даними: висота осідання  $H = 0,08$  м; в'язкість води  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с; густина води  $\rho_0 = 1,0 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; густина Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rho = 4 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Розв'язання. На основі дослідних даних (табл.2.1) будуємо седиментаційну криву, що представляє собою залежність маси речовини, яка осіла, від часу осідання  $\{m=f(\tau)\}$ . Крива седиментації має вигляд (рис.2.3).

У полідисперсних системах частинки різних радіусів осідають одночасно, але з різною швидкістю.

За допомогою седиментаційної кривої будують інтегральну криву розподілу частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у дисперсійному середовищі. Інтегральна крива – це залежність відносної маси речовини (у відсотках від загального вмісту дисперсної фази в системі), що осіла на момент часу  $\tau$ , від еквівалентного радіуса частинок  $m_{\tau, \%} = f(r)$ . Для її будови в точках кривої седиментації,

які відповідають різним значенням часу, будують дотичні. Вони відсікають на осі ординат відрізки, котрі показують значення маси речовини  $m_\tau$ , що випала на цей момент часу в осад:  $m_1$  – за час  $\tau_1$ ;  $m_2$  – за час  $\tau_2$ ; ...  $m_{max}$  – за час  $\tau_{max}$ .  $m_{max}$  – максимальна маса седиментаційного осаду за весь час осідання. Відрізок ординати від початку координат до першої дотичної, відповідає масі найбільш великої фракції. Останній відрізок між останньою дотичною і горизонтальною прямою показує масу самої дрібної фракції.

Таблиця 2.1

Дані для побудови кривих седиментаційного аналізу

№	$m, \text{кг}$	$\tau, \text{хв.}$	$m_\tau, \text{кг}$	$m_\tau, \%$	$r \cdot 10^5, \text{м}$	$\Delta m, \text{кг}$	$\frac{\Delta m}{\Delta r} \cdot 10^{-5}, \text{кг/м}$	$r_{сер.} \cdot 10^5, \text{м}$
1	8	0,5	0,5	1,5	2,06	1,4	7	0,5
2	11	1	1	3	1,44	2,8	14	0,7
3	18	2	1,7	5	1,04	2,1	10,5	0,9
4	21	4	3	9	0,72	1,3	6,5	1,1
5	26	6	3,4	10	0,56	0,8	4	1,3
6	29	8	3,7	10,9	0,52	0,6	3	1,5
7	34	12	4	11,7	0,40	0,6	3	1,7
8	34	16				0,5	2,5	1,9

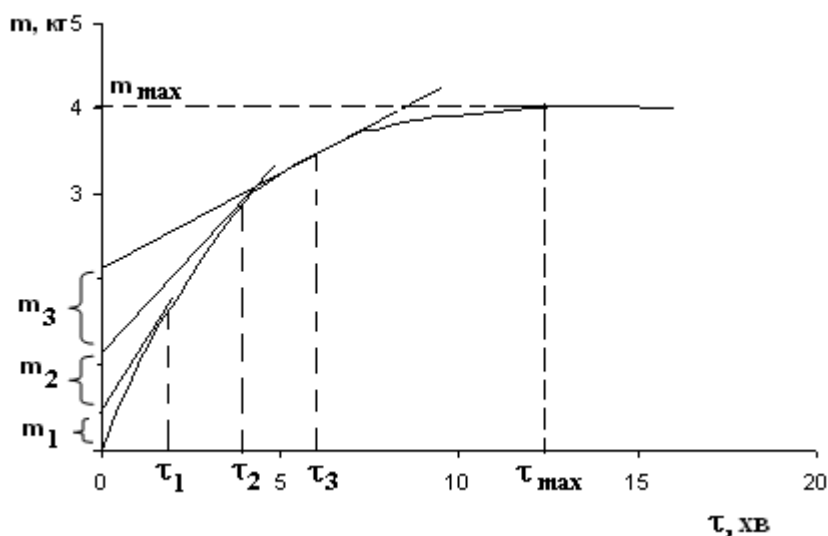


Рис. 2.3. Седиментаційна крива полідисперсної системи

На осі ординат відкладають відносну масу осаду  $m_t, \%$ , що осіла на момент часу  $\tau$ , яку розраховують за формулою

$$m_t, \% = \frac{m_t \cdot 100}{m_{\max}} .$$

$$m_1, \% = \frac{0,5 \cdot 100}{34} = 1,5;$$

$$m_2, \% = \frac{1 \cdot 100}{34} = 3...$$

На осі абсцис відкладають значення еквівалентних радіусів, які розраховують за рівнянням (2.16)

$$r = k \sqrt{\frac{H}{t}} ,$$

де  $H$  – висота осідання частинок за час  $\tau$ ,  $c$ ;  $k$  – стала, яка дорівнює

$$k = \sqrt{\frac{9h}{2(r - r_0)g}} .$$

$$k = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-3}}{2(4 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3) \cdot 9,8}} = 0,4 \cdot 10^{-3} .$$

Визначивши значення  $k$ , розрахуємо еквівалентні радіуси за рівнянням (2.16)

$$r_1 = 0,4 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{0,08}{30}} = 2,06 \cdot 10^{-5} \text{ м} ,$$

$$r_2 = 0,4 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{0,08}{60}} = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ м} \dots .$$

Загальний вигляд інтегральної кривої для полідисперсної системи зображений на рис. 2.4.

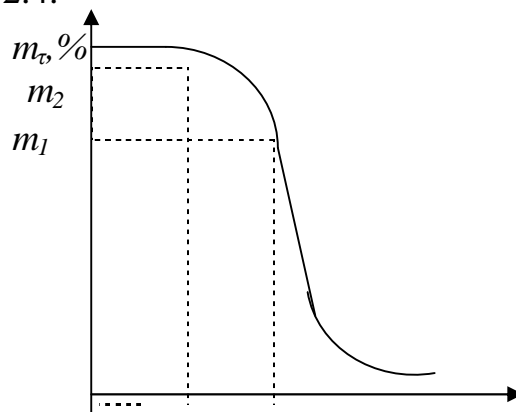


Рис. 2.4. Інтегральна крива розподілу частинок за радіусом

Інтегральна крива дозволяє визначити вміст фракцій у відсотках.

Диференціальна крива – це залежність  $\frac{\Delta m}{\Delta r}$  від середнього радіуса частинок. Для її будови вісь абсцис інтегральної кривої розбивають на рівні інтервали радіусів  $\Delta r$  (8 – 10 точок). Потім будують ординати до перетину інтегральної кривої. Отримані точки зносять на вісь ординат і знаходять значення  $\Delta m$ , як різницю між двома сусідніми ординатами. Розраховують значення  $\frac{\Delta m}{\Delta r}$ , які відкладають на осі ординат.

$$\frac{\Delta m_1}{\Delta r} = \frac{1,4}{0,2 \cdot 10^{-5}} = 7 \cdot 10^5 \text{ кг/м};$$

$$\frac{\Delta m_2}{\Delta r} = \frac{2,8}{0,2 \cdot 10^{-5}} = 14 \cdot 10^5 \text{ кг/м} \dots$$

На осі абсцис відкладають значення середнього радіуса, який розраховують за формулою  $r_{\text{сеп.}} = \frac{r_1 + r_2}{2}$ .

Диференціальна крива має вигляд (рис. 2.5).

Максимум на диференціальній кривій показує радіуси частинок, яких в системі найбільше.

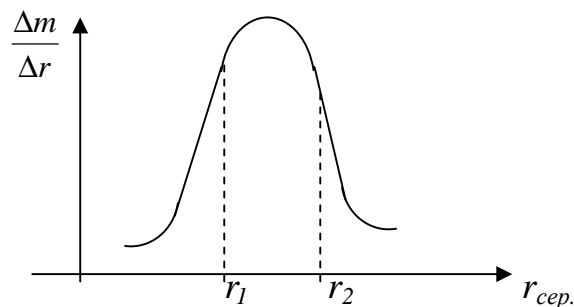


Рис. 2.5. Диференціальна крива розподілу частинок

### Задачі для практичних занять, самостійної роботи (домашніх завдань) та контрольних робіт

1. Середньоквадратичний зсув частинок гідрозоллю  $\text{SiO}_2$  за 3 с дорівнює 8 мкм. Визначте радіус частинки, якщо в'язкість дисперсійного середовища становить  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с при 293 К.

2. Визначте коефіцієнт дифузії та середньоквадратичний зсув частинок гідрозолу за 10 с, якщо радіус частинки дорівнює 50 нм, температура 300 К, а в'язкість середовища становить  $1 \times 10^{-3}$  Па·с.

3. Частинки бентоніту радіусом у 6 мкм осідають у водному середовищі, в'язкість якого дорівнює  $2 \cdot 10^{-3}$  Па·с, а густина –  $1,1 \text{ кг/м}^3$ . Густина бентоніту становить  $2,1 \text{ кг/м}^3$ . Температура 283 К. Визначте час осідання частинок на відстань 0,1 м.

4. Середньоквадратичний зсув частинок гідрозолу дорівнює 10 мкм при температурі 298 К. Визначте час, за який відбувається зсув частинки радіусом  $6 \times 10^{-8}$  м у середовищі, в'язкість якого становить  $1,1 \times 10^{-3}$  Па·с.

5. Визначте радіус частинок  $\text{BaSO}_4$ , якщо вони осідають у водному середовищі за 1350 с на відстань 0,226 м. Густина  $\text{BaSO}_4$  та води відповідно дорівнюють 4,5 і  $1,0 \text{ г/см}^3$ . В'язкість води –  $1 \times 10^{-3}$  Па·с.

6. Для гідрозолу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  розрахуйте висоту, на якій концентрація частинок зменшиться у 2,7 рази. Частинки мають сферичну форму з радіусом  $10^{-9}$  м;  $0,5 \cdot 10^{-8}$  м;  $10^{-7}$  м. Густина  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дорівнює  $3,9 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ , води –  $1 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ , температура 293 К.

7. Коефіцієнт дифузії колоїдних частинок золота у воді при 298 К дорівнює  $2,7 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{доб}$ . Визначте радіус частинок гідрозолу золота, якщо в'язкість води –  $1 \times 10^{-3}$  Па·с.

8. Визначте висоту, на якій після встановлення дифузійно-седиментаційної рівноваги концентрація частинок гідрозолу  $\text{SiO}_2$  зменшиться у 2 рази. Частинки золю мають сферичну форму з радіусом 0,2 нм; 0,1 нм; 0,01 нм. Густина  $\text{SiO}_2$  дорівнює  $2,7 \text{ г/см}^3$ , а води –  $1,0 \text{ г/см}^3$ , температура 298 К.

9. Розрахуйте час, за який сферичні частинки скла у воді осідають на відстань в 1 см, якщо радіус частинок дорівнює 0,1 мкм; 1 мкм; 10 мкм. Густина дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно дорівнюють 2,4 та  $1,0 \text{ г/см}^3$ . В'язкість середовища –  $1 \times 10^{-3}$  Па·с.

10. Розрахуйте середньоквадратичний зсув колоїдних частинок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при 293 К за 4 с та коефіцієнт дифузії, якщо радіус дорівнює  $2 \times 10^{-8}$  м, в'язкість води –  $1 \times 10^{-3}$  Па·с.

11. Визначте висоту над поверхнею Землі, на якій кількість частинок аерозолі вугільного диму зменшиться у 2 рази, якщо радіус частинок сферичної форми дорівнює  $4 \times 10^{-8}$  м, їх густина –  $1,2 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Температура 300 К. Густиною повітря можна знехтувати.

12. Розрахуйте концентрацію частинок диму на висоті 1 м, якщо на вихідному рівні їх концентрація була  $1,5 \times 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Частинки диму сферичної форми мають радіус  $10^{-8}$  м, їх густина –  $1,2 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Температура становить 290 К. Густиною повітря можна знехтувати.

13. Розрахуйте середньоквадратичний зсув сферичних частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у воді за 10 с та швидкість їх седиментації при температурі 293 К, якщо густина Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дорівнює  $3,9 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, води –  $1 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, в'язкість води –  $1 \times 10^{-3}$  Па·с. Порівняйте седиментаційну стійкість дисперсних систем, частинки яких мають радіус  $10^{-6}$  і  $10^{-9}$  м.

14. Визначте радіус частинок SiO<sub>2</sub>, якщо час їх осідання на відстань в 1 см складає 30 с; 60 хв; 100 год. Густина SiO<sub>2</sub> дорівнює  $2,7$  г/см<sup>3</sup>, води –  $1,1$  г/см<sup>3</sup>. В'язкість води –  $1,5 \times 10^{-3}$  Па·с.

15. Визначте та порівняйте швидкості осідання у повітрі з висоти 10 м частинок аерозолі NH<sub>4</sub>Cl, які мають радіус  $10^{-6}$ ;  $10^{-7}$ ;  $10^{-8}$  м. В'язкість повітря дорівнює  $1,8 \times 10^{-5}$  Па·с. Густина частинок NH<sub>4</sub>Cl становить  $1,5 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Густиною повітря можна знехтувати. Температура 293 К.

16. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок воронежської глини у воді, використовуючи графічний метод обробки кривої седиментації, за наступними даними

$\tau$ , хв.	0,5	1	2	4	6	8	12	16	20	24
$m$ , мг	8	11	18	21	26	29	34	38	40	40

Висота осідання  $H = 0,09$  м; густина глини  $\rho = 2,72 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; густина води  $\rho_0 = 1 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; в'язкість  $\eta = 1 \times 10^{-3}$  Па·с.

17. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок часов'ярської глини у

водному розчині оцтової кислоти, використовуючи графічний метод обробки кривої седиментації, за наступними даними

$\tau, хв$	0,5	1	2	3	5	7	9	12	15
$m, мг$	8	12	15	18	25	30	33	35	35

Висота осідання  $H = 0,093 м$ ; густина глини  $\rho = 2,76 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ; густина дисперсійного середовища  $\rho_0 = 1,1 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ; в'язкість  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

18. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок суспензії глухівської глини у воді, використовуючи графічний метод обробки кривої седиментації, за наступними даними

$\tau, хв.$	1	2	3	5	10	15	20	25	30	35
$m, мг$	6,5	12	17,5	25	37	44	47,5	49	50	50

Висота осідання  $H = 0,12 м$ ; густина глини  $\rho = 2,74 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ; густина дисперсійного середовища  $\rho_0 = 1 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ; в'язкість  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

19. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок  $Al_2O_3$  у метанолі, використовуючи графічний метод обробки кривої седиментації, за наступними даними

$\tau, хв$	2	3	5	10	20	30	50	80	120	150
$m, мг$	19	31	46	57	65	69	74	78	80	80

Висота осідання  $H = 0,08 м$ ; густина дисперсної фази  $\rho = 3,9 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ; густина дисперсійного середовища  $\rho_0 = 0,79 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ; в'язкість  $\eta = 1,2 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

20. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок тальку у воді, використовуючи графічний метод обробки кривої седиментації, за наступними даними

$\tau, хв$	15	30	60	120	240	360	480	600
$m, мг$	3	6	8	9	12	13	13,5	13,5



Висота осідання  $H = 0,1$  м; густина тальку  $\rho = 2,74 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; густина дисперсійного середовища  $\rho_0 = 1 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; в'язкість  $\eta = 1 \times 10^{-3}$  Па·с.

21. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок глини у воді, використовуючи графічний метод обробки кривої седиментації, за наступними даними

$\tau$ , хв	0,25	0,5	1	2	4	8	12	16	24	28
$m$ , мг	2	7	11	14	22	37	45	48	50	50

Висота осідання  $H = 0,1$  м; густина глини  $\rho = 2,73 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; густина води  $\rho_0 = 1 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; в'язкість  $\eta = 1 \times 10^{-3}$  Па·с.

22. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок SiO<sub>2</sub> у воді, використовуючи графічний метод обробки кривої седиментації, за наступними даними

$\tau$ , хв	1	2	3	5	10	14	16	20	23
$m$ , мг	2,5	7,5	11	15	20	22	23	25	25

Висота осідання  $H = 0,09$  м; густина SiO<sub>2</sub>  $\rho = 2,8 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; густина води  $\rho_0 = 1 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; в'язкість  $\eta = 1 \times 10^{-3}$  Па·с.

23. Розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок SiO<sub>2</sub> у воді за наступними експериментальними даними, які отримали в результаті графічної обробки седиментаційної кривої ( $\tau$  – час осідання частинок для точки седиментаційної кривої, до якої проведена дотична)

$\tau$ , с	120	360	600	960	1200	1500	1800
$m$ , %	22,9	25,2	73,0	86,5	92,3	98,0	100,0

Висота осідання  $H = 0,1$  м; густина SiO<sub>2</sub>  $\rho = 2,8 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; густина води  $\rho_0 = 1 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; в'язкість  $\eta = 1 \times 10^{-3}$  Па·с.

24. Розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок SiO<sub>2</sub> у воді за наступними експериментальними даними,

які отримали в результаті графічної обробки кривої седиментації ( $\tau$  – час осідання частинок для точки седиментаційної кривої, до якої проведена дотична)

$\tau, хв$	1	2	5	7	9	15	20	30	40
$m, \%$	27	29	46	52	58	65	79	84	88

Висота осідання  $H = 0,08$  м; густина  $\text{SiO}_2$   $\rho = 2,8 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; густина води  $\rho_0 = 1 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; в'язкість  $\eta = 1 \times 10^{-3}$  Па·с.

25. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок каоліну у воді, використовуючи графічний метод обробки кривої седиментації, за наступними даними

$\tau, хв$	1	2	3	5	10	15	20	25	30	35
$m, мг$	8	14	18	22	30	37	44	46	48	48

Висота осідання  $H = 0,8$  м; густина каоліну  $\rho = 2,3 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; густина води  $\rho_0 = 1 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; в'язкість  $\eta = 1 \times 10^{-3}$  Па·с.

26. Розрахуйте коефіцієнт дифузії та середньоквадратичний зсув частинок аерозолі з радіусом  $2 \cdot 10^{-8}$  м за 10 с при температурі 298 К. В'язкість повітря  $\eta = 1,8 \times 10^{-5}$  Па·с.

27. Визначте швидкість осідання крапель водяного туману, які мають радіуси  $10^{-4}$  м і  $10^{-6}$  м. В'язкість повітря дорівнює  $1,8 \times 10^{-5}$  Па·с. Великою густиною повітря можна знехтувати. Густина води  $1 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

28. Розрахуйте швидкість осідання частинок суспензії каоліну у воді при 288 К. Радіус частинок дорівнює  $2 \cdot 10^{-6}$  м, густина каоліну –  $2,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, а води –  $1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. В'язкість води  $\eta = 1,14 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

29. Визначте час осідання у воді частинок піску, що мають радіуси  $10^{-5}$  і  $10^{-8}$  м, з висоти 0,1 м за наступних умов:  $T = 273$  К; густина піску  $\rho = 2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; густина води  $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; в'язкість води  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

30. Визначте коефіцієнт дифузії та середньоквадратичний зсув частинок ZnO з радіусом  $2 \cdot 10^{-6}$  м за 5 с. В'язкість повітря дорівнює  $1,7 \cdot 10^{-5}$  Па·с.  $T = 283$  К.

### 2.2.3. Електричні властивості колоїдних розчинів

Електричні властивості колоїдних розчинів пов'язані з наявністю подвійного електричного шару і заряду у колоїдних частинок.

Подвійний електричний шар у колоїдних частинок може утворюватись внаслідок вибіркової адсорбції іонів стабілізатора (утворення золю AgI) або в результаті гідролізу та дисоціації поверхневих молекул агрегату (утворення золю SiO<sub>2</sub>). Він складається з іонів одного знаку, відносно міцно зв'язаних з агрегатом, і еквівалентної кількості протиіонів, які знаходяться у рідкому дисперсійному середовищі поблизу міжфазної поверхні поділу. Протиіони можуть наблизитись до межі поділу фаз на відстань, що відповідає радіусу іона.

Відповідно до теорії Штерна протиіони не можуть бути зосередженими тільки біля міжфазної поверхні і утворювати моноіонний шар. Вони розсіяні у рідині на деякій відстані від поверхні поділу. Потенціалвизначаючі іони нерухомо закріплені у площині межі поділу твердої і рідкої фаз. Вони утворюють внутрішню обкладку, а протиіони – зовнішню обкладку. Протиіони, які утримуються поблизу поверхні поділу за рахунок сумісної дії сил електростатичного притягання та специфічної адсорбції, утворюють адсорбційну частину зовнішньої обкладки. Протиіони, що необхідні для повної компенсації поверхневого заряду, утворюють дифузійну частину зовнішньої обкладки подвійного електричного шару.

Основною характеристикою подвійного електричного шару є потенціал поля  $\varphi$  – робота перенесення одиниці заряду з даної точки поля у середині подвійного шару в глибину об'єму рідини, де концентрація позитивних і негативних зарядів однакова. Потенціал на поверхні поділу фаз називається поверхневим –  $\varphi_s$ . Він складається зі стрибка потенціалу в щільній частині ( $\varphi_0$ ) і стрибка потенціалу в дифузійній частині подвійного електричного шару ( $\varphi_\delta$ )

$$\varphi_s = \varphi_0 + \varphi_\delta . \quad (2.18)$$

З електричними властивостями колоїдних систем пов'язані електрокінетичні явища: електрофорез і електроосмос.

Електрофорез – це явище переміщення частинок дисперсної фази в дисперсійному середовищі під дією зовнішнього електричного поля.

Електроосмос – це явище переміщення дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази ( через пористі діафрагми, мембрани, шари дрібних частинок) під дією зовнішнього електричного поля.

При переміщенні в електричному полі колоїдна частинка захоплює з собою адсорбційний шар рідини, яка вміщує частину протиіонів, що міцно зв'язані з ядром колоїдної частинки. Відповідно до теорії подвійного електричного шару, рух рідини відбувається не по твердій поверхні непосредно, а трохи далі, за межами нерухомого (адсорбційного) шару в площині, яку називають площиною сковзання. Через це електрокінетичні явища визначаються не загальним зарядом і потенціалом поверхні, а зарядом і потенціалом у площині сковзання. Різниця потенціалів між рухомою (дифузійною) і нерухомою (адсорбційною) частинами подвійного електричного шару називається електрокінетичним потенціалом або дзета-потенціалом ( $\zeta$ ). У розбавлених розчинах  $\zeta$ -потенціал близький до значення  $\phi_\delta$ .

Величина дзета-потенціалу залежить від природи електроліту і заряду іона. Розрахувати електрокінетичний потенціал можна за рівнянням

$$\zeta = \frac{4ph \cdot u \cdot 300^2}{e}, \quad (2.19)$$

де  $\eta$  - в'язкість розчину;  $\epsilon$  –діелектрична стала;  $u$  – електрофоретична рухливість – лінійна швидкість руху частинок при одиничному градієнті потенціалу зовнішнього електричного поля.

Електрокінетичний потенціал характеризує агрегативну стійкість колоїдних частинок, тобто здатність зберігати постійну ступінь дисперсності.

#### **2.2.4. Агрегативна стійкість і коагуляція колоїдних розчинів**

Агрегативна стійкість колоїдних систем обумовлена електростатичним відштовхуванням однойменно заряджених частинок, дією сил неелектростатичного характеру, зв'язаних з наявністю сольватних оболонок на поверхні частинок, та розклинюючою дією середовища. Великий вплив на агрегативну стійкість дисперсних систем має співвідношення міжмолекулярних сил притягання і сил електростатичного відштовхування.

Порушення агрегативної стійкості колоїдних розчинів у бік збільшення частинок внаслідок їх злипання під дією молекулярних сил притягання називається коагуляцією. Коагуляція колоїдних частинок може бути викликана старінням системи, зміною концентрації дисперсної фази, температури, введенням колоїдних частинок протилежного знаку заряду або електролітів.

Найбільш важливою є коагуляція колоїдів електролітами. Експериментально встановлені закономірності коагуляції, відомі під назвою правил коагуляції. Основними з них є:

1. Будь-який електроліт, введений в певній кількості, може визвати коагуляцію ліофобного золю.

2. Для початку коагуляції необхідно, щоб концентрація електроліту перевищила деяку мінімальну величину, яку називають порогом коагуляції ( $C_K$ ). Поріг коагуляції – це мінімальна кількість електроліту, необхідна для швидкої коагуляції 1 м<sup>3</sup> золю. Розрахувати поріг коагуляції можна за рівнянням

$$C_K = \frac{n \cdot 1000}{V_{заг.}}, \quad (2.20)$$

де  $n$  – кількість моль-еквівалентів електроліту, доданого до колоїдного розчину, яку визначають за формулою

$$n = \frac{V_{ел.} \cdot C_{ел.}}{1000}; \quad (2.21)$$

$V_{заг.}$  – загальний об'єм золю і доданого електроліту.

Тоді 
$$C_K = \frac{V_{ел.} \cdot C_{ел.}}{V_z. + V_{ел.}}, \quad (2.22)$$

де  $V_{ел.}$  – об'єм електроліту, мл;  $V_z.$  – об'єм золю, мл.

3. Коагулюючою дією володіє лише той іон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки. Чим більше заряд іону, тим сильніша його коагулююча здатність. Ця закономірність була встановлена Шульце і Гарді. Залежність порога коагуляції ліофобних золів від заряду іона описується рівнянням

$$C_K^I : C_K^{II} : C_K^{III} = 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6. \quad (2.23)$$

Коагулююча здатність іонів однакового заряду зростає зі збільшенням радіуса іона.

4. Коагулююча дія органічних іонів зростає зі збільшенням адсорбційної здатності.

5. При коагуляції спостерігається зниження електрокінетичного потенціалу до критичної величини ( $\sim 0,03$  В).

Певне значення має взаємна коагуляція колоїдних розчинів. Будь-який стійкий золь можна розглядати як електроліт, у якого один з іонів має великий заряд і масу. При змішуванні двох колоїдних розчинів відбувається їх взаємна коагуляція. При цьому загальна кількість позитивних зарядів у частинок одного колоїдного розчину повинна дорівнювати загальній кількості негативних зарядів у частинок другого колоїда. Але електростатичне притягання частинок – не єдина умова взаємної коагуляції колоїдних розчинів. Можливо, що між частинками колоїдів виникає адсорбційна і хімічна взаємодія, бо коагулювати можуть і однойменно заряджені золі, які розрізняються природою дисперсної фази і складом іонної атмосфери.

Дуже часто треба не зруйнувати, а захистити колоїдні розчини від коагуляції. Невеликі добавки поверхнево-активних речовин впливають на агрегативну стійкість колоїдних систем. У ряді випадків відбувається пептизація дисперсної фази, тобто збільшення кількості дрібних частинок, що беруть участь у створенні коагуляційної структури. В інших випадках, наприклад, у процесі кристалізації молекули поверхнево-активної речовини вибірково адсорбуються на гранях виникаючих зародків нової фази, змінюють форму кристалів і уповільнюють їх зростання. Цей ефект адсорбційного модифікування приводить до підвищення дисперсності.

В якості поверхнево-активних речовин для стабілізації золь використовують желатин, казеїн, крохмаль, гемоглобін тощо.

### *Розв'язання типових задач*

**Задача 1.** У пробірки, що містять по 10 мл золю, додали: у першу – 1 мл 0,1н. розчину  $Al(NO_3)_3$ , у другу – 3 мл 1н. розчину  $Ca(NO_3)_2$ , у третю – 5 мл 10н. розчину  $KNO_3$ . В усіх пробірках відбулася коагуляція. Визначте, який заряд мали частинки золю.

Розв'язання. Визначимо пороги коагуляції електролітів за рівнянням (2.22)

$$C_K = \frac{V_{ел.} \cdot C_{ел.}}{V_з. + V_{ел.}}$$

Тоді  $C_{K,1} = \frac{1 \cdot 0,1}{10+1} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ моль-екв/л,}$

$$C_{K,2} = \frac{3 \cdot 1}{10+3} = 0,23 \text{ моль-екв/л,}$$

$$C_{K,3} = \frac{5 \cdot 10}{10+5} = 3,33 \text{ моль-екв/л.}$$

Таким чином, пороги коагуляції  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{KNO}_3$  відповідно дорівнюють  $9,09 \cdot 10^{-3}$ ; 0,23; 3,33 моль-екв/л. Оскільки аніони в усіх електролітів однакові, а пороги коагуляції різні, то коагулюючими іонами будуть катіони електролітів. Отже, частинки золю мають негативний заряд.

**Задача 2.** Визначте, скільки мілілітрів 1н. розчину  $\text{CaCl}_2$  необхідно взяти для коагуляції негативно зарядженого золю, якщо коагуляція даного золю може бути визвана 100 мл 1н. розчину  $\text{NaCl}$ .

Розв'язання. Оскільки частинки золю мають негативний заряд, то коагулюючими іонами будуть катіони електролітів, які мають різні заряди. Визначимо кількість моль-еквівалентів  $\text{NaCl}$ , що визиває коагуляцію золю за формулою (2.21)

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{V_{ел.} \cdot C_{ел.}}{1000} = \frac{100 \cdot 1}{1000} = 0,1 \text{ моль-екв.}$$

Знаючи, що  $C_K^I : C_K^{II} = 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6$ , розрахуємо кількість моль-еквівалентів  $\text{CaCl}_2$ , яка визиватиме коагуляцію золю.

$$0,1 : n_{\text{CaCl}_2} = 1 : \frac{1}{64}$$

Звідси

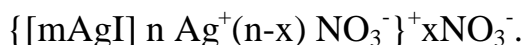
$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{0,1}{64} = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ моль-екв.}$$

Об'єм  $\text{CaCl}_2$ , який визиватиме коагуляцію золю, визначимо за рівнянням

$$V_{ел.} = \frac{1000 \cdot n}{C_{ел.}} = \frac{1000 \cdot 1,56 \cdot 10^{-3}}{1} = 1,56 \text{ мл.}$$

**Задача 3.** Розрахуйте, який об'єм 0,1н. розчину  $\text{AlCl}_3$  треба взяти для коагуляції золю  $\text{AgI}$  (стабілізатор –  $\text{AgNO}_3$ ), якщо на його коагуляцію витрачено 5 мл 0,2н. розчину  $\text{CaCl}_2$ .

Розв'язання. Визначимо заряд колоїдних частинок, для чого напишемо формулу міцели золю  $\text{AgI}$ .



Колоїдні частинки золю мають позитивний заряд. Тоді коагулюючими іонами електrolітів будуть аніони.

Розрахуємо кількість моль-еквівалентів  $\text{CaCl}_2$ , яка визиває коагуляцію золю.

$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{V_{\text{ел.}} \cdot C_{\text{ел.}}}{1000} = \frac{5 \cdot 0,2}{1000} = 10^{-3} \text{ моль-екв.}$$

Оскільки аніони обох електrolітів мають однаковий заряд, то поріг коагуляції  $\text{AlCl}_3$  буде дорівнювати порогу коагуляції  $\text{CaCl}_2$ . Об'єм розчину  $\text{AlCl}_3$  визначимо за рівнянням

$$V_{\text{AlCl}_3} = \frac{n \cdot 1000}{C_{\text{AlCl}_3}} = \frac{10^{-3} \cdot 10^3}{0,1} = 10 \text{ мл.}$$

### **Задачі для практичних занять, самостійної роботи (домашніх завдань) та контрольних робіт**

1. Коагуляція золю  $\text{AgI}$  (стабілізатор  $\text{KI}$ ) відбувається при додаванні 15 мл 0,01н. розчину  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Визначте, який об'єм 0,01н. розчину  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  треба додати, щоб визвати коагуляцію цього золю.

2. Щоб визвати коагуляцію 10 мл золю, додали в першому випадку 20 мл 0,5н. розчину  $\text{NaCl}$ , у другому – 12 мл 0,05н. розчину  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , у третьому – 0,5 мл 0,01н. розчину  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . Визначте, який заряд мають частинки золю.

3. Який об'єм 0,1н. розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  треба додати для коагуляції 10 мл золю  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ? Поріг коагуляції дорівнює  $19,35 \cdot 10^{-3}$  моль-екв/л.

4. Для коагуляції золю  $\{[\text{mAgI}] \text{ n Ag}^+(\text{n-x}) \text{ NO}_3^-\}^+ \text{xNO}_3^-$  необхідно додати 1,5 мл 1н. розчину  $\text{KNO}_3$ . Визначте, який об'єм 0,1н. розчину



$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  або 0,01н. розчину  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  треба додати, щоб визвати коагуляцію золю.

5. Визначте, який об'єм 1н. розчину  $\text{AlCl}_3$  або 1н. розчину  $\text{CaCl}_2$  необхідно узяти для коагуляції золю з негативно зарядженими частками, якщо його коагуляція була визвана 10 мл 0,1н. розчину  $\text{KCl}$ .

6. Визначте орієнтовний поріг коагуляції золю 1н. розчином  $\text{AlCl}_3$ , якщо для коагуляції 20 мл цього золю знадобилось 10 мл 0,1н. розчину  $\text{CaCl}_2$  або 10 мл 1н. розчину  $\text{KCl}$ .

7. Визначте, який об'єм 1н. розчину  $\text{K}_3\text{PO}_4$  треба додати, щоб відбулася коагуляція золю, якщо для коагуляції певної кількості даного золю знадобилось 5 мл 0,1н. розчину  $\text{K}_2\text{SO}_4$  або 2 мл 0,25н. розчину  $\text{KCl}$ . Який заряд мають колоїдні частинки золю?

8. Коагуляція золю  $\text{AgI}$  (стабілізатор  $\text{KI}$ ) відбулася при додаванні 0,1 мл 0,5н. розчину  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Який об'єм 0,01н. розчину  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  або 1н. розчину  $\text{KNO}_3$  треба додати, щоб відбулась коагуляція цього золю?

9. Знайдіть орієнтовний поріг коагуляції золю  $\text{NiS}$  (стабілізатор  $\text{H}_2\text{S}$ ) 1н. розчином  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , якщо для коагуляції 10 мл цього золю знадобилось 5 мл 0,1н. розчину  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  або 5 мл 1н. розчину  $\text{NaCl}$ .

10. Який об'єм 0,01н. розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  треба додати до 1 л золю  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , щоб визвати його коагуляцію? Поріг коагуляції золю дорівнює  $0,65 \cdot 10^{-3}$  моль-екв/л.

11. У скільки разів зменшиться поріг коагуляції золю  $\text{As}_2\text{S}_3$ , якщо для коагуляції 10 мл золю замість 1,2 мл 0,5н. розчину  $\text{NaCl}$  узяти 0,4 мл 0,036н. розчину  $\text{MgCl}_2$  або 0,1 мл 0,01н. розчину  $\text{AlCl}_3$ ?

12. На коагуляцію 30 мл золю  $\text{NiS}$  (стабілізатор  $\text{H}_2\text{S}$ ) пішло 6 мл 3н. розчину  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Розрахуйте поріг коагуляції цього золю розчином  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

13. Визначте об'єми електролітів, необхідних для коагуляції золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (стабілізатор  $\text{NaOH}$ ), якщо замість 10 мл 0,1н. розчину  $\text{KCl}$  узяти 1н. розчин  $\text{CaCl}_2$  або 1н. розчин  $\text{AlCl}_3$ .

14. Щоб визвати коагуляцію золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , до 10 мл золю додали у першому досліді 1,05 мл 1н. розчину  $\text{KCl}$ , у другому – 6,25 мл 0,01н. роз-

чину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а у третьому – 3,7 мл 0,001н. розчину  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Визначте знак заряду частинок золю.

15. На коагуляцію 20 мл негативно заряджених частинок золю пішло 4 мл 3н. розчину  $\text{KCl}$ . Розрахуйте пороги коагуляції золю розчинами  $\text{KCl}$  та  $\text{AlCl}_3$ . Скільки  $\text{KCl}$  та  $\text{AlCl}_3$  (кг) потрібно для коагуляції  $100 \text{ м}^3$  цього золю?

16. Для коагуляції 5 мл золю треба відповідно по 5 мл 1,8н. розчину  $\text{KCl}$ , 0,08н. розчину  $\text{CaCl}_2$  і 0,006н. розчину  $\text{AlCl}_3$ . Визначте заряд колоїдних частинок.

17. Визначте об'єм 0,01н. розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , який треба додати до 1 л золю  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , щоб визвати його коагуляцію. Поріг коагуляції цього золю дорівнює  $0,63 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$ .

18. У три колби було налито по 100 мл золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Для коагуляції цього золю у першу колбу додали 10,5 мл 1н. розчину  $\text{KCl}$ , в другу – 62,5 мл 0,01н. розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , у третю – 37 мл 0,001н. розчину  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Визначте знак заряду частинок золю.

19. Для коагуляції золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  до 5 мл золю необхідно додати 4 мл 3н. розчину  $\text{NaCl}$  або 0,5 мл 0,01н. розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Визначте знак заряду частинок золю.

20. Визначте об'єм 0,1н. розчину  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , який треба додати, щоб відбулася коагуляція золю. Відомо, що для коагуляції цього золю знадобилось 10 мл 0,1н. розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  або 5 мл 0,2н. розчину  $\text{NaCl}$ . Який заряд мали частинки золю?

21. Для коагуляції золю  $\text{CoS}$  (стабілізатор  $\text{H}_2\text{S}$ ) знадобились 10 мл 0,1н. розчину  $\text{NaCl}$ . Визначте об'єми 1н. розчинів  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{CaCl}_2$ , які необхідні для коагуляції цього золю.

22. Гідрозоль  $\text{AgI}$  отримали шляхом змішування рівних об'ємів 0,008н. розчину  $\text{KI}$  і 0,01н. розчину  $\text{AgNO}_3$ . Коагуляція отриманого золю відбувається при додаванні 8 мл 0,1н. розчину  $\text{KCl}$ . Визначте об'єм 0,2н. розчину  $\text{CaCl}_2$ , який треба додати до золю, щоб відбулася його коагуляція.

23. Для коагуляції 15 мл золю знадобилось 10 мл 1н. розчину  $\text{NaNO}_3$ , 3 мл 1н. розчину  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  та 3 мл 0,1н. розчину  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Визначте заряд колоїдних частинок золю.

24. Визначте об'єм 1*н.* розчину  $\text{NaNO}_3$ , який треба додати до золю  $\text{Ca(OH)}_2$  (стабілізатор  $\text{KOH}$ ), щоб визвати коагуляцію цього золю. Відомо, що його коагуляція відбувається при додаванні 2 *мл* 1*н.* розчину  $\text{MgCl}_2$ .

25. Знайдіть орієнтовний поріг коагуляції золю 1*н.* розчином  $\text{Fe(NO}_3)_3$ , якщо відомо, що для коагуляції 10 *мл* цього золю знадобилось 5 *мл* 0,1*н.* розчину  $\text{Ca(NO}_3)_2$  або 5 *мл* 1*н.* розчину  $\text{NaNO}_3$ .

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 386 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
4. Усков И.А., Еременко Б.В., Пилипенко С.С. и др. Коллоидная химия. – К.: Высш. шк., 1988. – 167 с.
5. Расчеты и задачи по коллоидной химии. / Под ред. В.И. Барановой – М.: Высш. шк., 1989. – 288 с.
6. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. / Под ред. Ю. Г. Фролова, А.С. Гродского – М.: Химия, 1986. – 216 с.
7. Шутова А.И. Задачник по коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1966. – 87 с.

## ЗМІСТ

В С Т У П .....	3
1. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА .....	4
1.1. Адсорбція.....	4
1.2. Змочування .....	8
2. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ .....	19
2.1. Колоїдні розчини. Будова колоїдних міцел .....	19
2.2. Властивості колоїдних розчинів .....	26
2.2.1. Оптичні властивості колоїдних розчинів .....	26
2.2.2. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних розчинів...	28
2.2.3. Електричні властивості колоїдних розчинів .....	43
2.2.4. Агрегативна стійкість і коагуляція колоїдних розчинів .....	44
Л І Т Е Р А Т У Р А.....	53

**Навчальне видання**

**Камкіна Людмила Володимирівна**

**Масленко Світлана Миколаївна**

**Шевченко Галина Іванівна**

**Голуб Ірина Валеріївна**

**Чінчаєва Валентина Павлівна**

## **ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

### **Розділ “Поверхневі явища та дисперсні системи”**

**Навчальний посібник**

Тем. План 2007, поз. 12

Підписано до друку 20.06.07. Формат 60x84  $\frac{1}{16}$ . Папір друк. Друк плоский.  
Облік.-вид. арк. 3,11. Умов. друк. арк. 3,07. Тираж 100 пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України  
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

---

Редакційно-видавничій відділ НМетАУ