

## ЛЕКЦІЯ 9

### Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем.

Броунівський рух і дифузія, зв'язок між ними. Рівняння Ейнштейна. Значення теорії броунівського руху для підтвердження молекулярно-атомної будови речовини. Середній зсув, флуктуація густини в колоїдному розчині, закони Фіка. Особливості осмотичного тиску в колоїдних системах. Седиментаційно-дифузійна рівновага, рівняння Лапласа - Перрена. Принципи седиментаційного аналізу. Ультрацентрифуга.

### Методи одержання та очищення дисперсних систем.

Умови та особливості одержання ліофільних і ліофобних дисперсних систем. Синтез колоїдних систем за допомогою методів фізичної й хімічної конденсації. Механізм і кінетика конденсації. Будова колоїдної міцели. Форма міцели. Одержання колоїдних систем за допомогою методів диспергування (млини, ультразвук, електричні дугові розряди). Вивчення реологічних властивостей розчинів полімерів. Адсорбційне зниження твердості (ефект Ребіндера). Пептизація. Правило осадків Оствальда. Самочинне диспергування. Методи очищення дисперсних систем. Ультрафільтрація. Діаліз. Електродіаліз

Величезне значення для розвитку науки наприкінці XIX – початку XX століття мало вивчення явищ, пов'язаних з особливостями процесів переносу речовини в дисперсних системах. Це явища, пов'язані зі спрямованим переносом часток під дією поля сили тяжіння або в результаті їхнього теплового руху, зумовлюють **молекулярно-кінетичні властивості** колоїдних систем (**броунівський рух, осмос і дифузія**). Молекулярно-кінетичні властивості проявляються в рідкій і газоподібній дисперсійних середовищах, молекули яких мають певну рухливість.

Молекули рідких і газоподібної дисперсійної середовищ перебувають у постійному русі й зіштовхуються один з одним. Середню відстань, яку проходить молекула до зіткнення із сусідньою молекулою, називають *середньою довжиною вільного пробігу*. Для молекул повітря при 273 К вона становить 71 нм, а при 298 К – 20 нм. З наведених даних витікає, що довжина вільного пробігу значно перевищує розміри самих молекул.

Молекули навіть однієї речовини мають різну кінетичну енергію. Проте, при даній температурі середнє значення кінетичної енергії молекул завжди залишається постійним. Воно становить

$$\text{для 1 молекули: } E_1 = \frac{mv^2}{2} = \frac{3k_B T}{2}; \quad \text{для 1 моль: } E = \frac{Mv^2}{2} = \frac{3RT}{2},$$

де  $m$  – маса однієї молекули,  $M$  – маса одного моль речовини,  $v$  – швидкість руху молекул.

**Флуктуація (відхилення від середнього) значень кінетичної енергії молекул дисперсійного середовища і є причиною молекулярно-кінетичних властивостей.**

Встановлення й вивчення молекулярно-кінетичних властивостей дисперсних систем стало можливим у результаті застосування статистичних методів дослідження. Статистичні методи дослідження припускають застосування до систем, що складають із безлічі елементів (у цьому випадку молекул) теорії імовірності. Виходячи з допущення про безладність руху окремих молекул, теорія визначає найбільш імовірне сполучення для систем, що складаються з безлічі молекул.

Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем, наприклад, колоїдних розчинів, подібні до аналогічних властивостей молекулярних розчинів неелектролітів. Однак у колоїдних розчинів ці властивості виражені значно слабкіше, тому що при одній і тій же масовій частці число часток у колоїдному розчині значно менше, ніж у істинному. Варто звернути увагу на те, що **оскільки молекулярно-кінетичні властивості визначаються не хімічним складом речовини, а числом кінетичних одиниць (атомів, молекул, іонів, колоїдних часток), то концентрацію колоїдної системи варто виражати числом часток дисперсної фази в одиниці об'єму системи.**

Часткова або чисельна концентрація – це число окремих часток в одиниці об'єму дисперсної системи:

$$c_v = \frac{N_r}{V_o} \cdot \frac{1}{M^3},$$

де  $V_o$  – загальний об'єм дисперсної системи,  $N_r$  – число часток дисперсної фази.

Зв'язок з масою й розмірами часток така:

$$\text{так як } N_r = \frac{m_{ДФ}}{m_r}, \quad \text{то } c_v = \frac{c_m}{m_r} = \frac{c_m}{V_r \rho_r},$$

де  $m_{ДФ}$  і  $m_r$  – це маса всіх часток дисперсної фази й однієї частки відповідно.

Таким чином, при одній і тій же масовій частці часткова концентрація тим менше, чим крупніше частки.

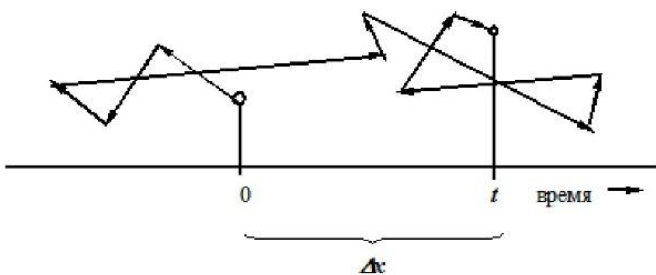
**Броунівський рух** – це безперервний безладний рух часток мікроскопічних і колоїдних розмірів, що не загасають у часі. Цей рух тим інтенсивніше, чим вище температура й чим менше маса частки й в'язкість дисперсійного середовища.

Броунівський рух відкрив в 1827 г англійський ботанік Роберт Броун, розглядаючи під мікроскопом водну суспензію квіткового пилка. Припущення про те, що причиною його є здатність до руху живих об'єктів, незабаром довелося залишити, тому що дрібні частки мармуру й інших неживих матеріалів поведилися подібним же чином. Дуже дрібні частки при цьому переміщуються на відстані, у багато разів пере-

вищуючі їхні власні розміри, більші частки перебувають у стані постійного коливання (тремтіння) біля положення рівноваги. Тремтіння й переміщення часток прискорюється з підвищенням температури й не пов'язане з якими-небудь зовнішніми механічними впливами. Пояснення цього явища довгий час зв'язували із зовнішніми причинами – порушенням механічної рівноваги, температурних умов і т.д. Гуї й Екснер припустили, що воно є наслідком теплового руху молекул дисперсійного середовища. Ця точка зору була теоретично підтверджена Ейнштейном і Смолуховським (1904), а потім доведена експериментально Перреном, Сведбергом і ін. дослідниками.

Загалом явище броунівського руху можна представити в такий спосіб. Молекули середовища (рідини або газу) зіштовхуються із часткою дисперсної фази, у результаті чого вона отримує величезне число одночасних ударів з усіх боків. Якщо частка має в порівнянні з молекулами більші розміри, то число цих ударів таке велике, що за законами статистики результуючий імпульс виявляється рівним нулю, і така частка не буде рухатися, чому сприяє також її значна інертність. У випадку малих часток ультрамікрогетерогенних систем імовірність нерівномірного розподілу імпульсів, отриманих з різних сторін, збільшується. У результаті залежно від розмірів і конфігурації частка здобуває коливальний, обертальний або поступальний рух. Таким чином, **броунівський рух з'явився першим експериментальним підтвердженням існування молекул і справедливості атомно-молекулярної теорії.**

Оскільки переміщення кожної частки випадково, середній арифметичний зсув всіх часток при досить великому їхньому числі виявляється рівним нулю (під час відсутності спрямованого потоку рідини або градієнта концентрації дисперсної фази). Однак частки рухаються, і кожна з них іде від вихідного положення. Тому кількісною характеристикою броунівського руху прийнято вважати **середній зсув**  $\Delta x$  частки за час  $t$ , тобто спостережувану проекцію відрізка прямої, що з'єднує початкову точку руху (при  $t = 0$ ), з положенням частки в момент  $t$  на горизонтальну площину (мал.).



Середній зсув визначається по рівнянню **Ейнштейна - Смолуховського:**

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

де  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $t$  – час дифузії.

Статистична теорія, що приводить до цього рівняння, має численні й незаперечні підтвердження. Результати, отримані для часток різної природи й розмірів, показали близька відповідність обмірюваних і обчислених величин  $\overline{\Delta^2}$ , з'явилися блискучим доказом реальності існування молекул і підтвердили статистичний характер другого закону термодинаміки. У колоїдній хімії теорія броунівського руху виявився фактично першою кількісною теорією.

Броунівський рух є головною рушійною силою переміщення колоїдних часток при дифузії.

**Дифузійною** називається мимовільний процес вирівнювання концентрації молекул, іонів або колоїдних часток під впливом їхнього теплового руху. Процес дифузії йде мимовільно, оскільки він супроводжується збільшенням ентропії системи. Нагадаємо, що рівномірний розподіл речовини в системі відповідає її найбільш імовірному стану. Процес дифузії є необоротним, він протікає до повного вирівнювання концентрації, тому що **хаотичний розподіл часток відповідає максимальній ентропії системи.** Повернення системи в первісний стан можливо тільки в результаті зовнішніх впливів.

Стационарна дифузія є найпростішим варіантом явища дифузії. Для неї характерна сталість у часі градієнта концентрації  $\left(\frac{dc}{d\tau} = const\right)$ . Для кількісного опису дифузії використовується **закон Фіка** (1855 р.), що був установлений за аналогією із законами переносу тепла й електрики й може бути записаний у вигляді:

$$I_{\text{диф}} = \frac{1}{s} \cdot \frac{dQ}{d\tau} = -D \frac{dc}{dx},$$

де  $I_{\text{диф}}$  *питомий дифузійний потік* – кількість речовини, що дифундує за одиницю часу через перетин

одиничної площі;  $\frac{dc}{dx}$  – градієнт концентрації,  $D$  – коефіцієнт дифузії.

Знак "мінус" показує, що дифузія спрямована убік, протилежний градієнту концентрації.

Із цього рівняння ясно видно фізичний зміст коефіцієнта дифузії, найважливішої характеристики процесу дифузії. По фізичному змісті він являє собою кількість речовини, що дифундує за одиницю часу через одиничну площу перетину при градієнті концентрації, рівній одиниці. Розмірність  $D$  у системі СІ –  $\text{м}^2/\text{с}$ . Значення коефіцієнта дифузії залежить тільки від розмірів часток, що дифундують, в'язкості середовища й температури.

А. Ейнштейном було виведене рівняння для розрахунку коефіцієнта  $D$ .

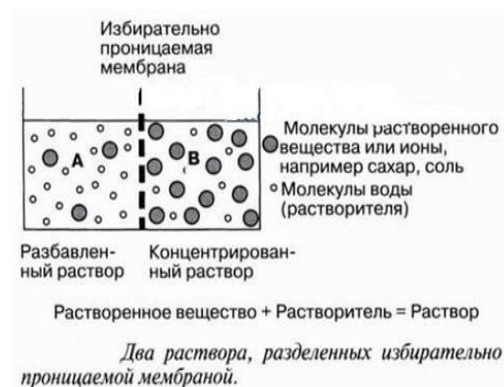
$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

де  $k$  - константа Больцмана,  $k = \frac{R}{N_A}$

Рівняння Ейнштейна та Смолюховського отримані на підставі припущення про теплову природу броунівського руху. Тому самі вони не можуть бути доказом правильності такого припущення, але допомагають підтвердити його експериментально. Справедливість закону Ейнштейна - Смолюховського для ліозолів була підтверджена Т. Сведбергом (1909), який за допомогою ультрамікроскопа безпосередньо вимірював середній зсув часток колоїдного золота залежно від часу й в'язкості середовища. Трохи пізніше **Ж. Перрен (1910) використовував закон Ейнштейна - Смолюховського для першого експериментального визначення числа Авогадро** при вивченні броунівського руху колоїдних часток гуммігута у воді. Отримане ним значення перебувало в гарній відповідності з теоретично обчисленими іншими методами значеннями числа Авогадро.

**Другий закон Фіка:** швидкість зміни щільності дифузійного потоку пропорційна швидкості зміни градієнта концентрації з тим же коефіцієнтом  $D$  і так само спрямована в іншу сторону.

**Що таке осмос?** Осмос – це одностороння дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану за умови різниці концентрацій розчину по обидві сторони мембрани.



При поділі двох розчинів різної концентрації або розчину й чистого розчинника напівпроникною перегородкою (мембраною) виникає потік розчинника від меншої концентрації речовини до більшої, що приводить до вирівнювання концентрацій. Виникнення потоку обумовлене тим, що число ударів молекул розчинника об мембрану з боку більшого розведеного розчину (або чистого розчинника) буде більше, ніж з боку більшого концентрованого розчину. Це надлишкове число ударів і є причиною переміщення розчинника через пори мембрани туди, де молекул менше. Подібне пояснення є **кінетичним трактуванням** причини осмосу.

Існує ще й **термодинамічне пояснення** осмотичного переносу. Хімічний потенціал чистої рідини  $\mu_2$  перевищує хімічний потенціал тої ж рідини в розчині  $\mu_1$ . Процес іде мимовільно у бік меншого хімічного потенціалу доти, поки не відбудеться вирівнювання хімічних потенціалів, тобто до досягнення умови  $\mu_1 = \mu_2$ . Тут важливо відволіктися від безпосередньо явища осмосу й розібратися в такому терміні як **осмотичний тиск**. У підручнику по фізиці виявився дуже гарний приклад: якщо кинути в склянку з водою зморщену ізюминку, то вона через якийсь час розбухне. Усередину її ввійде вода (її молекули малі й добре проходять через шкірочку ізюминки), а цукри й інші речовини залишаться усередині ягоди (їхні молекули занадто великі). Вода буде прагнути вирівняти концентрацію солей усередині й зовні, але в якийсь момент наступить межа місткості й процес надходження води усередину зупиниться. **Осмотичний тиск — це тиск, який варто прикласти до розчину щоб припинити надходження води усередину.** Осмос характерний не тільки для істинних, але й для колоїдних розчинів.

**Осмотичний тиск не є проявом зовнішнього впливу.** Він виникає мимовільно, як **наслідок молекулярно-кінетичних властивостей дисперсійного середовища.**

Рівноважний осмотичний тиск для розчинів неелектролітів розраховують на підставі закону Вант-Гоффа по рівнянню:

$$\pi = cRT,$$

де  $c$  – молярність розчину.

Для колоїдних систем можна записати

$$\pi = cRT = \frac{C_v}{N_A} RT = C_v k_B T.$$

Таким чином,  $\pi$  пропорційне числу часток розчиненої або диспергованої речовини в одиниці об'єму розчину й не залежить від природи й маси часток.

При **273 K для 1M розчину будь-якої речовини  $\pi = 1000$  [моль/м<sup>3</sup>]·8,314 [Дж/моль·K]·273 K = 2,27·10<sup>6</sup> Па (2,27 МПа).**

Давайте ще раз зіставимо осмотичний тиск істинних розчинів і колоїдних систем. Розрахунки показують, що у ліофобних золях внаслідок їхньої низької агрегативної стійкості й більших розмірів часток

часткова концентрація (число часток в одиниці об'єму!) звичайно на 5-6 порядків менше, ніж у істинних розчинах при тій же масовій частці. Маса однієї частки золю може бути знайдена простим розрахунком. Припустимо: діаметр частки  $d = 10^{-8}$  м, густина речовини частки  $\rho = 2 \cdot 10^4$  кг/м<sup>3</sup>. У припущенні сферичної форми об'єм частки  $V = \pi d^3/6 \approx 5 \cdot 10^{-23}$  м<sup>3</sup>, маса частки  $m = V\rho = 5 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 10^4 = 10^{-20}$  кг. При масовій частці золю близько 0,5 % в 1 л знаходиться  $5 \cdot 10^{-3}$  кг часток або  $c_v = 5 \cdot 10^{-3} / (10^{-20} \cdot 6 \cdot 10^{23}) \approx 10^{-6}$  моль часток/дм<sup>3</sup>. Таким чином, концентрація часток у золі менше, ніж в 1 М розчині в  $10^6$  разів. Отже, осмотичний тиск також повинне бути нижче в  $10^6$  разів:  $\pi = 2,27$  Па.

Як уже згадувалося, така мала величина осмотичного тиску трудно піддається виміру. Крім цього, осмотичний тиск, створюваний колоїдними частками, маскується або спотворюється присутніми в золях електролітами. Причому, навіть невелика концентрація електроліту значно впливає на величину  $\pi$ . Є ще одна обставина, що перешкоджає використанню вимірів осмотичного тиску для характеристики золів. Воно пов'язане з термодинамічною нестійкістю золів.

**Седиментація** – це ще одне з явищ, пов'язаних з молекулярно-кінетичними властивостями дисперсних систем.

Седиментацією називають процес осідання (у рідких випадках спливання) часток дисперсної фази в рідкому або газоподібному середовищі під дією сили ваги. Седиментація характерна для суспензій. В емульсіях, навпаки, частки дисперсної фази звичайно спливають.

### **Методи одержання та очищення дисперсних систем.**

*Умови та особливості одержання ліофільних і ліофобних дисперсних систем. Синтез колоїдних систем за допомогою методів фізичної й хімічної конденсації. Механізм і кінетика конденсації. Одержання колоїдних систем за допомогою методів диспергування (млини, ультразвук, електричні дугові розряди). Вивчення реологічних властивостей розчинів полімерів. Адсорбційне зниження твердості (ефект Ребіндера). Пептизація. Правило осадків Оствальда. Самочинне диспергування. Методи очищення дисперсних систем. Ультрафільтрація. Діаліз. Електродіаліз*

Серед дисперсних систем найбільше чітко вираженими колоїдно-хімічними властивостями володіють системи з розміром часток  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  м. Саме ці системи називають *істинно колоїдними* або просто *колоїдними* системами. Найбільш типовими їхніми представниками є золі, тобто високодисперсні системи Т/Ж або Т/Г (аерозолі). У кожному разі для одержання часток такого розміру необхідно зробити якусь РОБОТУ над тілом. Варто потрудитися, необхідно затратити деяку енергію. Ці витрати можуть бути описані різними способами, один з них - рівняння Кіка

$$E = b \ln \frac{l_1}{l_2},$$

з якого видно, що величина роботи, необхідної для роздроблення тіла від розміру  $l_1$  до розміру  $l_2$  описується логарифмічною залежністю (для роздроблення шматочка крейди до часток розміром  $10^{-7}$  м потрібно близько 420 кДж енергії=роботи)

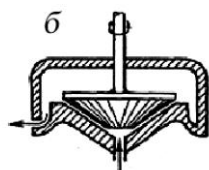
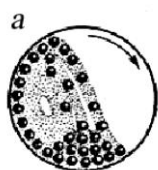
Для одержання колоїдних систем принципово можуть бути використані два підходи. Колоїдні системи можуть бути отримані або шляхом **асоціації** (*метод конденсації*) молекул або іонів істинних розчинів, або збільшенням ступеня роздробленості часток ДФ грубодисперсних систем (*метод диспергування*). При цьому досягається колоїдний ступінь дисперсності ( $10^9$ - $10^7$  м<sup>-1</sup>).

Таким чином є **два варіанти - подрібнити велике тіло до розмірів колоїдних розмірів; або об'єднати частки, більш дрібні, ніж колоїдні до розмірів колоїдних.**

Диспергаційні методи: **механічні й фізичні.**

Механічне диспергування здійснюють різними способами: стиранням, роздавлюванням, розколюванням, розпиленням, струшуванням, вибухом і т.п. За допомогою ступок, вальців, жерновів, дробарок, млинів). з яких найпоширеніші – це **кульові й струминні**. Здрібнюванням одержують дисперсні системи Т/Т, Т/Ж и Ж/Ж

Найбільш тонке диспергування твердих і рідких матеріалів (до 100 нм =  $10^{-7}$  м) забезпечують колоїдні млини, принцип дії яких заснований на виникненні зусиль, що розривають, у суспензії або емульсії під дією відцентрової сили у вузькому зазорі між ротором, що обертається з високою швидкістю (15-20 тис. об/хв) і статором (або між дисками).



кульова (а) і колоїдна (б) млина

Млино в колоїдних млинах здійснюється дуже швидко. До винаходу колоїдного млина графіт, наприклад, розтирали на кульових млинах, і на це йшло 15-20 діб. Колоїдні млини виконують цю роботу за 15-20 хвилин.

**Найчастіше виникає необхідність у здрібнюванні матеріалів, що володіють високою твердістю. У цьому випадку витрати часу й енергії на диспергування можуть істотно зрости.** При додаванні до дисперсної системи ПАР в кількості, достатньому для утворення моношару, істотно знижуються механічні витрати на руйнування твердих тіл. Сенс - будь-яка поверхня твердого тіла має дефекти (мік-

ротріщини, відколи). Ці дефекти можуть бути істотно посилені при додаванні ПАР (кислоти, луку, солі, мила).

«Мокре диспергування» - метод, що дозволяє домогтися зниження міцності твердих тіл в адсорбційно-активних середовищах (розчинах ПАР, електролітах, розплавах солей) широко використовується як у побуті, так і в промисловості з давніх часів. Суть методу полягає в полегшенні утворення нової поверхні (тобто зменшення витрат роботи, необхідної для руйнування матеріалів) за рахунок адсорбції на ній значених речовин. Описане явище зниження опору твердих тіл пружним і пластичним деформаціям, наукове обґрунтування якого дано П.О. Ребіндером в 1982 г, названо **ефектом Ребіндера**. Ілюстрації ефекту Ребіндера: використання ПАР (мило, піна або гель) полегшує гоління волосся; косити траву набагато легше в росу або після дощу (у цьому випадку вода відіграє роль ПАР). Ефект Ребіндера використовується в більшості технологічних процесів, що включають стадії роздрібнення матеріалів.

Більше того, мікрочастинки, що виникають при диспергуванні, покриваються ПАР, що не дає їм можливості зліпатися. (стабілізація дисперсних систем). Поняття ПАР повинне трактуватися як «речовина, що знижує поверхневий натяг». Іноді це масло, іноді це мило, іноді це вода. Залежно від того, з ПОВЕРХНЕЮ ЧОГО взаємодіє дана речовина. Наприклад для металів ПАР - це метали. Скажімо, якщо по листі олова провести лінію талієм, то лист олова з легкістю розколеться по цій лінії. Аналогічно поводитьься ртуть стосовно цинку. Стекло можна різати ножицями під поверхнею мильної води (не як папір, звісно, але сколюватися буде набагато легше).

Гідропушки - для дроблення гірських порід (сполучення ударного навантаження з водою). Свердління, фрезерування - при наявності ПАР вище точність обробки поверхні.

Треба помітити, що кількість ПАР повинна бути ОПТИМАЛЬНОЮ. 1% ПАР знижує витрати енергії на 30%.

У промисловості так одержують будматеріали (цемент, бетонну крихту, сухі фарби, шпаклівки й інші будівельні суміші у вигляді сухих порошоків і суспензій), лікарські засоби (порошки, мазі, пасти, емульсії), харчові продукти (пряності, мелена кава) і ін. *Але! Механічним диспергуванням за звичай вдається одержати дисперсні системи тільки з досить великим розміром часток (не менш 100 нм).*

**Фізичні методи.** Фізичне диспергування, на відміну від механічного, припускає використання таких прийомів здрібнювання матеріалів, які не вимагають витрат механічної роботи.

**Термічні.** Підвищення (і зниження) температури збільшує крихкість твердих речовин. Підморожене м'ясо краще нарізається. Одержання соку з не дуже соковитих плодів (сік з м'якоттю) - заморозити, роздрібнити механічно. Якщо після цього ще й висушити - одержуємо порошок. Далі - «просто додай води» і готовий натуральний напій.

Підвищення температури – спалювання твердих речовин з одержанням аерозолів (дими з розмірами часток біля  $10^{-9}$  м).

#### **Електромагнітні.**

**Ультразвуковий:** Метод заснований на виникненні в рідині або твердому тілі локальних стисків або розтягань при проходженні хвилі високої енергії, а також внаслідок **утворення й «зхлопування» порожнин, заповнюваних розчиненими в рідині газами (кавітація)**. У результаті за короткі проміжки часу ( $10^{-9}$ - $10^{-7}$  с) виникають **величезні локальні зміни тиску ( $\sim 10^8$  Па)**, які розривають частки на більш дрібні.

**Кавітація** (від лат. *cavita* — порожнеча) – процес паротворення й наступного зхлопування пухирців пари з одночасним конденсаванням пари в потоці рідини, що супроводжується шумом і гідравлічними ударами, утворення в рідині порожнин (кавітаційних пухирців, або каверн), заповнених парою рідини, у якій виникає. Кавітація виникає в результаті місцевого зниження тиску в рідині, що може відбуватися або при збільшенні її швидкості (гідродинамічна кавітація), або при проходженні акустичної хвилі великої інтенсивності під час напівперіоду розрідження (акустична кавітація), існують і інші причини виникнення ефекту. Переміщаючись із потоком в область із більш високим тиском або під час напівперіоду стиску, кавітаційний пухирець зхлопується, випромінюючи при цьому ударну хвилю.

Таким шляхом одержують органозолі крихких металів, гідрозолі сірки, графіту, гідроксидів металів, різних полімерів, колоїдні розчини гіпсу, лікарських речовин.

До **електричних** методів фізичного диспергування відносять метод *розпилення заряджених часток матеріалів в електричному полі* (так роблять, головним чином, дроблення рідин на краплі) і метод *диспергування в розряді високої напруги* (електрична дуга) – метод дозволяє одержувати золі металів (срібла, золота, вольфраму) з розмірами часток біля  $10^{-9}$  м

Суть методу *електричного розпилення матеріалів у вольтової дузі (метод Бредига: в 1898 р.* Георг Бредиг (1868–1944), що працював у той час в Оствальдовской лабораторії в Лейпцизі, *запропонував свій метод електричного розпилення металів вольтовою дугою усередині рідини.)* полягає в тому, що через охолоджуване дисперсійне середовище пропускають електричний струм між електродами виготовленими з матеріалу, колоїдний розчин якого бажано одержати. Таким методом в основному одержують золі металів. У цьому випадку метод ґрунтується тільки на фізичному розпиленні металів з наступною конденсацією пари. При введенні в дисперсійне середовище додаткових реагентів (окислювачів, комплексоутворювачів) можливе одержання оксидів і інших сполук металів за рахунок протікання хімічних реакцій. Метод, винайдений Г. Бредигом, може розглядатися і як конденсаційний метод.

**Лазерні методи.** Світлова енергія, сконцентрована в малому діаметрі, найбільш потужний вплив - різання, розкрий матеріалів.

**Конденсаційні методи.** Незважаючи на широке застосування диспергаційних методів, вони максимального ступеня дисперсності. Такі системи одержують конденсаційними методами, що не вимагають здійснення зовнішньої роботи.

### **Фізична конденсація:**

- Конденсація з пари і розчинів
- Заміна розчинника

*Конденсація буває гомогенна й гетерогенна.*

Гомогенна конденсація припускає формування нової фази на зародках, що мимовільно виникають у результаті флуктуацій густини й концентрації в системі, а гетерогенна - формування нової фази на вже наявних поверхнях (ядрах конденсації - стінки посудин, частки домішок).

Необхідна умова конденсації - **пересиченість й нерівноважний розподіл речовини в об'ємі, а також утворення центрів конденсації або зародків.**

Пересичені **розчини** – розчини, у яких кількість розчиненої речовини більше, ніж у насиченому розчині цієї ж речовини при тих же значеннях температури й тиску. Такі розчини нестійкі й при контакті з розчиненою речовиною або навіть без видимого зовнішнього впливу переходять у насичені розчини, виділяючи надлишок розчиненої речовини.

Ступінь пересиченості:

$$\Delta S = \frac{C_s}{C_0},$$

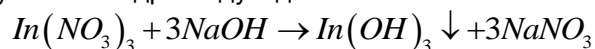
де  $C_s$  - концентрація пересиченого розчину;  $C_0$  - концентрація насиченого розчину.

Для утворення високодисперсних систем необхідно, щоб були створені умови для одночасного створення великої кількості зародків, а швидкість їхнього росту повинна бути невисокою.

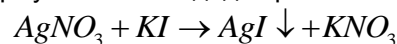
У методі **конденсації з пари** параметри системи регулюють таким чином, щоб тиск пар речовини, з якого планують одержати дисперсну систему, перевищував її рівноважний тиск; у результаті виникає пересиченість, і з гомогенної системи виділяється нова фаза у вигляді мікроскопічних часток, тобто утвориться дисперсна система. Як приклад можна привести утворення туману. Як це відбувається? У денний час доби утвориться насичена при даній температурі пара води, а при більше низькій нічній температурі така пара є вже пересиченою і утвориться нова фаза - зважені в повітрі крапельки рідини, які ми називаємо туманом.

**Метод заміни розчинника** є фізико-хімічним підходом до одержання дисперсних систем. Він заснований на тім, що деякі речовини добре розчиняються в одному середовищі з утворенням істинного розчину (каніфоль у спирті, хлорид натрію у воді), а в інших середовищах їхня розчинність набагато нижче (каніфоль у воді, хлорид натрію в бензолі). У такому випадку при поступовому додаванні води у спиртовий розчин каніфолі відбувається утворення водно-спиртової суміші; при цьому розчинність каніфолі різко знижується й відбувається утворення колоїдного розчину каніфолі. Аналогічним чином одержують золі хлориду натрію в бензолі, сірки у воді й ін.

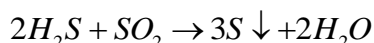
**Хімічна конденсація** є основним конденсаційним методом. Метод заснований на проведенні хімічних реакцій, у результаті яких із істинних розчинів реагентів утворюються малорозчинні речовини, які складають частки дисперсної фази. **Для хімічної конденсації можуть бути використані реакції всіх типів: окислювання-відновлення, гідролізу, обміну, заміщення, нейтралізації й т.д.** Наприклад, у процесі лужного гідролізу одержують золі гідроксиду індію:



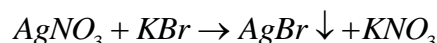
По реакції подвійного обміну одержують золь іодиду срібла:



Для утворення стійкого золю необхідно, щоб результаті хімічної реакції не утворювалися електроліти.



Сприятлива ситуація  
Високодисперсний золь



несприятлива  
коагуляція, більший розмір часток

Хімічні методи дозволяють одержувати майже монодисперсні системи за рахунок роздільного одержання зародків і їхнього росту в сприятливих умовах. (метод Зігмонді). На форму часток істотний вплив робить гравітаційне поле - у невагомості виходять частки більш правильної форми.

До **фізико-хімічного диспергування** відноситься метод **пептизації**. Пептизацією називають **переведення пухких осадів під дією пептизаторів у стан колоїдного розчину**. Пухкі осади - частки яких не втратили колоїдного ступеня дисперсності й розділені прошарками дисперсійного середовища. При зберіганні осадів відбуваються явища рекристалізації й старіння, що приводить до зрощування часток один з одним, що перешкоджає пептизації.

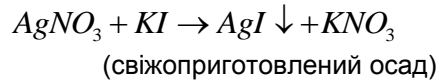
Розрізняють пептизацію:

- адсорбційну;
- диссолюційну;
- промивання осаду розчинником.

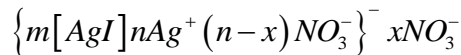
Розглянемо одержання золів методом пептизації на прикладах:

*Одержання золю іодиду срібла адсорбційною пептизацією.*

Приготуємо осад іодиду срібла AgI:

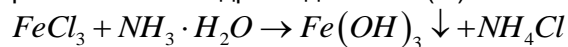


Візьмемо надлишок AgNO<sub>3</sub> (який відіграє роль пептизатору). При цьому утвориться золь, структурна одиниця дисперсної фази якого називається *міцелою*.

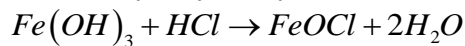


*Диссолюційна пептизація* відрізняється від адсорбційної тільки відсутністю в готовому виді електроліту-пептизатора. До осаду додається реагент, у результаті взаємодії його з поверхнею утвориться пептизатор.

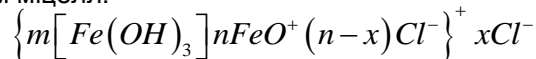
Розглянемо на прикладі одержання золячи гідроксида заліза (III).



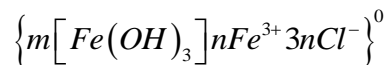
Свіжоприготовлений осад поміщаємо на фільтр і обережно додаємо HCl:



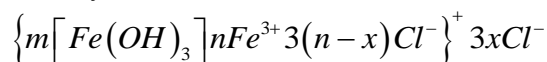
FeOCl що утворився є електролітом-пептизатором. Далі відбуваються такі ж процеси, як і при адсорбційній пептизації з утворенням міцелл:



**Метод промивання осаду розчинником** (декантація) використовується, якщо осад отриманий при значному надлишку одного з реагентів. Більша концентрація іонів у розчині викликає стиск подвійного електричного шару. Іони дифузійного шару проникають в адсорбційний, у результаті заряд колоїдної частки стає рівним 0 і відбувається агрегація часток:



Після промивання осаду міцелла буде мати вигляд:



Тривала декантація не дозволяє одержати золь - занадто мала концентрація іонів.

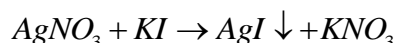
Фактори, що впливають на пептизацію:

1. Стан осаду. Легко пептизуються свіжоприготовлені осади, у яких частки існують поки у вигляді окремих елементів.
2. Струшування, перемішування поліпшує перехід осаду в золь
3. Підвищення температури. Тепловий рух розмиває ПЕШ, чим підвищує стійкість золю
4. Співвідношення між об'ємом осаду й об'ємом пептизатору повинне бути оптимальним.

Пептизація використовується для одержання золів гідроксидів металів, деяких барвників та ін.

### Очищення дисперсних систем

У нашій прикладі, що описує одержання золю AgI,



у розчині залишається значна кількість іонів (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> та K<sup>+</sup>). Чим же іони, що залишилися, заважають золю? Збільшення концентрації іонів у розчині **приводить до збільшення іонної сили розчину**, що у свою чергу викликає **зменшення товщини іонної атмосфери (стиск іонного шару)**. Отже, противоіони дифузійного шару розташовуються вже не «розмиті», а наближаються до противоіонів, що перебувають в адсорбційному шарі, і навіть проникають усередину його, усе сильніше «нейтралізуючи» заряд потенціалвизначаючих іонів. У результаті заряд колоїдної частки, а, отже, і стійкість дисперсної системи зменшуються.

Для видалення низькомолекулярних домішок (зокрема, дестабілізуючих електролітів) золі після одержання часто піддають очищенню. Очищення золів здійснюється **мембранними методами - діалізом та ультрафільтрацією**.

**Мембрана** - поділяюча фаза, розташована між двома іншими фазами й діюча як активний (якщо є переносники) або пасивний (якщо мембрана нейтральна до речовини, що переноситься) бар'єр у процесі переносу речовини між фазами.

Мембрана й фільтр відрізняються будовою й участю в процесі поділу. **Мембрана** затримує речовину на поверхні, **фільтр** затримує речовину всім об'ємом і тому називається глибинним (класичний приклад - паперовий фільтр). Мембрана засмічується швидше, ніж фільтр. Матеріалом мембран може бути кераміка, скло, полімери (поліетілен, полімери, целюлоза і її ефіри, полівінілхлорид і т.д.) Як напівпроникні мембрани раніше застосовувалися свинячий і бичачий міхури, плавальні міхури риб, кишки різних тварин і ін. Пізніше стали застосовувати колодієві мембрани (колодій - розчин нітрату целюлози в суміші етилового спирту й ефіру). Потім - целофанові (гідратцелюлозні мембрани).

**Діаліз** - найстарший метод очищення колоїдних розчинів від іонних і молекулярних домішок із застосуванням мембран. Рушійною силою процесу є градієнт концентрації. Поділ досягається за рахунок розходження у швидкостях переносу через мембрану часток з різними молекулярними розмірами. Через мембрану проходять низькомолекулярні розчинені речовини й іони, у той час як колоїдні частки й розчинені речовини з молярною масою більше 1000 г/моль затримуються. Для цих цілей застосовують мембрани, виготовлені із тваринних і рослинних перетинок, задубленого желатину, мембрани з колодію, ацетату целюлози й целофану, пергаментного паперу, керамічних пористих матеріалів і ін.

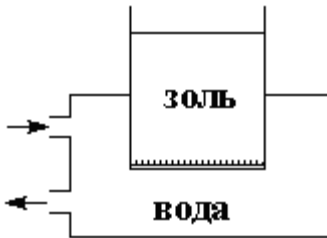


Схема діалізатора

Щоб очистити золь від молекулярних і іонних домішок, його поміщають у посудину з напівпроникними стінками (або дном) и опускають у велику посудину із чистим розчинником. Невеликі молекули й іони дифундують у зовнішню судину діалізатора, колоїдні частки залишаються у внутрішній. Молекули води при цьому проникають через мембрану у зворотному напрямку. У результаті після очищення колоїдна система виявляється розведеною. Переминяючи воду в зовнішній судині, можна очистити колоїдну систему від домішок. А по змісту речовини в розчиннику (визначається аналітично) можна судити про ступінь очищення.

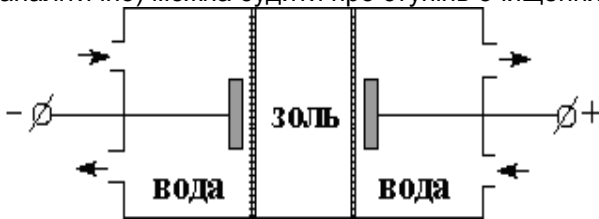


Схема електродіалізатора

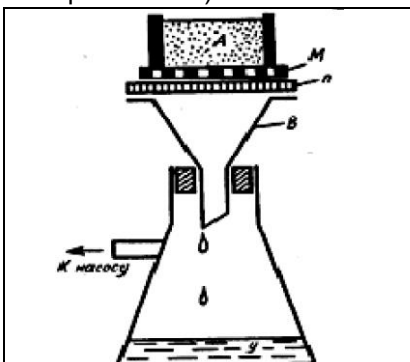
Очищення колоїдних розчинів таким способом вимагає значного часу (дні, тижні й навіть місяці). Тому всі вдосконалення діалізу ішли по лінії його **прискорення**. Використовуються різні методи - збільшення площі мембрани, зменшення шару рідини, що очищується (можна частіше міняти зовнішню рідину (воду)), підвищення температури, додаток електричного поля (**електродіаліз**). Електродіаліз дозволяє

закінчити процес очищення протягом декількох годин.

У виробничих умовах діалізом очищують від солей білки (желатин, агар-агар, гуміарабік), барвники, силкагель, дубильні речовини. Діаліз широко використовується для очищення розчинів білків і інших ВМС від розчинених солей, і т.п., електродіаліз - для знесолення води, молочної сироватки, знекислювання цитрусових соків.

Про закінчення діалізу можна судити по провідності розчину (мінімальна провідність (струм) - діаліз закінчений).

Тривалий діаліз не корисний і може привести до коагуляції золю (з колоїдного розчину вимиваються противоіони).



Найпростіший прилад для ультрафільтрації: А - колоїдний розчин; М - мембрана, п - пластина із дрібними отворами, що служить опорою для мембрани; В - лійка; В - ультрафільтрат.

**Ультрафільтрація** є мембранним процесом, що проводиться під тиском. В основі методу лежить явище **зворотного осмосу**. Поділ розчинів методом **зворотного осмосу** засновано на проникненні через мембрану розчинника й затримуванні розчинених речовин.

Рушійною силою процесу є градієнт тиску. Напрямок руху рідини при зворотному осмосі протилежний напрямку осмотичного потоку. Із цієї причини рух рідини через мембрану під дією зовнішнього тиску одержав назву «зворотного осмосу». Перепад тиску по обох сторони  $\Delta p = p - \pi$ , де  $p$  - надлишковий тиск над розчином,  $\pi$  - осмотичний тиск розчину й  $p > \pi$ .

Зворотний осмос має широкий спектр використання: від очищення розчинника (у цьому випадку продуктом є **пермеат**, тобто те, що проходить через мембрану, від англійського **permeate** - проходить крізь) до концентрування розчиненої речовини (у цьому випадку продукт - **ретант**, тобто те, що затримується, від англійського **returned** - що повертається). Зворотний осмос можна використовувати для знесолення морської води з метою одержання питної води, або для виробництва ультрачистої води для напів-



провідникової й медичної промисловості. Від звичайного фільтрування ультрафільтрація відрізняється, головним чином, розміром пор мембрани: пори мембрани для ультрафільтрації не повинні перевищувати розмірів часток золячи. Тому перепади тиску досягають 110 кПа й вище. Крім того, цим методом одержують більш концентрований золь, а не осад, що утвориться при звичайному фільтруванні. Ультрафільтраційні мембрани працюють за принципом сита.

У процесі ультрафільтрації мембраною затримуються частки дисперсної фази або макромолекули, а дисперсійне середовище з небажаними низькомолекулярними домішками проходить через мембрану.

Застосування мембран з певним розміром пор дозволяє розділити колоїдні частки на фракції по розмірах і орієнтовно визначити ці розміри. Так були знайдені розміри деяких вірусів. Все це говорить про те, що ультрафільтрація є не тільки методом очищення колоїдних систем, але й може бути використана як спосіб дисперсійного аналізу й для препаративного поділу дисперсних систем.

Цікавим прикладом сполучення діалізу й ультрафільтрації є апарат «штучна нирка», призначений для тимчасової заміни функції нирок при гострій нирковій недостатності. Кров під тиском, створюваним пульсуючим насосом («штучне серце»), протікає у вузькому зазорі між двома мембранами, омиваними зовні фізіологічним розчином (фізіологічні розчини – це водяні розчини, близькі по сольовій сполуці, величині  $pH$  і іншим властивостям до крові здорової людини, наприклад, розчин, що містить 0,9 % NaCl і 4,5 % глюкози). Завдяки великій площі мембран ( $\sim 15000 \text{ см}^2$ ) із крові за 3-4 години видаляються всі «шлаки».