

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»**

Некрасов О.П., Дженюк А.В.

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
З КУРСУ
«ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ»**

Харків – 2026

ЗМІСТ

Вступ	3
Робота 1. Визначення питомої адсорбції на поверхні розподілу «тверде тіло – розчин»	5
1.1. Завдання до лабораторної роботи	10
1.1. Контрольні запитання	12
Робота 2. Кінетика набухання високомолекулярних речовин	16
2.1 Завдання до лабораторної роботи	23
2.2 Контрольні запитання	25
Робота 3. Визначення віскозиметричної константи Хагінса та молекулярної маси полімерів	29
3.1 Завдання до лабораторної роботи	39
3.2 Контрольні запитання	42
Робота 4. Дослідження міцелоутворення в розчинах поверхнево-активних речовин	46
4.1 Завдання до лабораторної роботи	54
4.2 Контрольні запитання	57
Робота 5. Визначення порога коагуляції золю електролітами	61
5.1 Завдання до лабораторної роботи	68
5.2 Контрольні запитання	73
Робота 6. Вивчення електрокінетичних явищ у колоїдних системах	77
6.1 Завдання до лабораторної роботи	85
6.2. Контрольні запитання	87
Список літератури	91

ВСТУП

Мета лабораторного практикума – закріпити знання теоретичних основ фізичної та колоїдної хімії і прищепити студентам навички експериментальної роботи. Нині не можна назвати жодного розділу вказаної дисципліни, який не був би найтіснішим чином пов'язаний із розвитком хімічної та харчової галузей.

Традиційний спосіб викладання вказаного курсу завжди розділяв теоретичні та лабораторні заняття. Проте модернізація навчальних планів, зміна концепції викладання, що вимагає збільшення самостійної роботи студентів, використання методів дистанційного навчання, наполегливо потребують навчального посібника, у якому органічно поєднано елементи лабораторних робіт і лекційного курсу. Їого застосування в навчальному процесі дасть змогу надати індивідуальну спрямованість підготовці кожного фахівця, виключити можливі обмеження та непорозуміння. Наведені в достатній кількості контрольні запитання дають змогу кожному студенту керувати процесом оволодіння дисципліною.

Відмінною рисою пропонованого практикума є прагнення до розвитку у студентів навичок самостійного наукового пошуку.

У лабораторному практикумі переважно знайшли відображення ті експериментальні методи, які тією чи іншою мірою можуть бути використані в науковій та інженерній діяльності майбутнього фахівця в галузі прикладної хімії та харчових технологій.

За навчальним планом проходження студентами лабораторних робіт часто випереджає лекційний курс, тому кожній практичній складовій передують необхідні для її розуміння теоретичні відомості. Характер останніх дозволяє підготуватися до виконання робіт у будь-якому порядку, обумовленому організацією навчального процесу.

Графічні методи зображення і аналізу широко застосовують під час обробки результатів фізико-хімічних вимірювань. Під час побудови графіків необхідно керуватися такими основними правилами:

1. Графіки бажано будувати на міліметровому папері в олівці, вклеювати в лабораторний журнал. Усі написи на графіку робити чорнилом.

2. Початок координат і осі повинні збігатися з великою сіткою міліметрового паперу.

3. На осі абсцис слід відкласти значення незалежної змінної, а на осі ординат – залежної змінної. На кожній координатній осі вказувати властивість та одиниці, в яких вона вимірюється.

4. Масштаб графіка слід вибирати таким чином, щоб координати будь-якої точки можна було знайти без додаткових розрахунків.

5. За експериментальними точками проводиться плавна усереднювальна крива, при цьому частина з точок може випасти. Неприпустимо проводити ламану криву з охопленням усіх експериментальних точок. Лінія має бути тонкою, але чітко видимою і займати майже все поле креслення. Шкали X і Y повинні починатися з найближчого до найменшого округленого значення даної величини, а закінчуватися найближчим до найбільшого округленого значення. У разі величин із порядком слід брати масштаб цілих чисел, множачи його на масштабний коефіцієнт.

РОБОТА 1. ВИЗНАЧЕННЯ ПИТОМОЇ АДСОРБЦІЇ НА ПОВЕРХНІ РОЗПОДІЛУ «ТВЕРДЕ ТІЛО – РОЗЧИН»

Мета роботи – кількісне визначення адсорбції органічної кислоти на вугіллі різних сортів, визначення констант у рівнянні Бедеккера-Фрейндліха.

Теоретичні відомості

Адсорбенти – високодисперсні штучні та природні тіла з великою зовнішньою (непористі) або внутрішньою (пористі) поверхнею, на якій відбувається адсорбція речовин із газів або розчинів.

Адсорбційні властивості адсорбентів визначаються природою твердого тіла, хімічним складом і станом поверхні, ступенем її хімічної та геометричної неоднорідності, величиною питомої поверхні, розмірами та характером пор. Найчастіше на практиці застосовують пористі адсорбенти, які отримують:

а) активуванням грубодисперсних твердих матеріалів шляхом впливу на них хімічно активних середовищ (перегрітих парів H_2O , CO_2 з утворенням активованого вугілля);

б) шляхом вирощування частинок золів, утворенням з них гелів з пухким пакуванням частинок, висушуванням, унаслідок чого отримують адсорбенти з великою кількістю пор (ксерогелі).

Адсорбенти поділяють на такі групи:

1) **непористі**, на поверхні яких зі зростанням тиску пари або концентрації речовини в розчині вільно відбувається моно- і полідисперсна адсорбція;

2) **широкопористі**, розміри пір яких близькі одна до одної і становлять понад $5 \cdot 10^{-9}$ м, причому первинний адсорбційний процес у цих порах близький до такого на непористих адсорбентах тієї самої природи, але за досить високих тисків пари він супроводжується капілярною конденсацією, яка призводить до заповнення пір рідиною;

3) **вузькопористі**, з розмірами пір менше ніж $5 \cdot 10^{-9}$ м; речовини, що сильно адсорбуються, заповнюють ці пори вже за малих тисків, причому пори повністю або частково поведуться як молекулярні сита;

4) **неодноріднопористі**, з розмитим розподілом об'єму пор за розмірами; під час адсорбції проявляються риси, характерні як для другого, так і для третього типів адсорбентів.

У процесі отримання адсорбентів і під час їхньої експлуатації в результаті термічної обробки відбувається спікання: поверхня адсорбенту стає одноріднішою, збільшуються розміри частинок, що утворюють скелет адсорбенту, скорочується питома поверхня, розширюються пори, збільшується їхній об'єм. Очевидно, все це істотно змінює адсорбційні властивості твердих адсорбентів.

Активоване вугілля сильно адсорбує органічні речовини - вуглеводні та багато їхніх похідних, слабкіше - нижчі спирти, аміак і особливо погано - воду. Зазвичай активоване вугілля має неоднорідну поверхню і пористість.

Вивчивши адсорбцію конкретного зразка активованого вугілля, його можна найефективніше використовувати: для уловлювання і повернення у виробництво парів цінних органічних розчинників; для розділення газових сумішей; у протигазовій техніці як адсорбенти і як основу для каталітичних і хемосорбційно-активних добавок; у газовій хроматографії для розділення газів та нижчих вуглеводнів; для очищення розчинів у воді та інших дуже полярних рідинах від домішок органічних речовин; у медицині для поглинання газів та отруйних речовин при шлунково-кишкових захворюваннях, для гемодіалізу.

Адсорбція на межі тверде тіло - розчин у загальних рисах схожа на адсорбцію газів і парів на твердій поверхні, проте вона сильно ускладнена наявністю третього компонента - розчинника (середовища), молекули якого також можуть адсорбуватися на поверхні адсорбенту, будучи конкурентами молекул адсорбтива. Крім того, необхідно завжди брати до уваги наявність

взаємодії між молекулами адсорбтиву і молекулами середовища, причому адсорбтив може бути як електролітом, так і неелектролітом.

Кількість адсорбованої речовини знаходять за різницею концентрацій її до і після адсорбції. Визначення концентрації розчину до адсорбції і після неї може бути виконано будь-яким методом кількісного аналізу.

У роботі ми визначатимемо концентрацію розчину органічної кислоти методом титрування розчином лугу. Для цього кожену пробу кислоти титрують розчином лугу в присутності індикатора (фенолфталеїну). Зміна забарвлення проби кислоти, а саме поява слабкорозового кольору, свідчить про досягнення точки еквівалентності, за якої виконується співвідношення $C_1V_1 = C_2V_2$ (тобто добуток концентрації та об'єму кислоти дорівнює добутку концентрації та об'єму лугу). Отже, для визначення шуканої концентрації кислоти необхідно скористатися виразом:

$$C_x = \frac{C_1V_1}{V_2}, \quad (1.1)$$

Питома адсорбція на поверхні розподілу «тверде тіло – розчин» позначається літерою грецького алфавіту «гамма» – Γ – це кількість речовини, адсорбованої на одиниці маси твердого адсорбенту $\frac{n}{m}$, кмоль/кг, де n – число кмоль речовини, m – наважка твердого адсорбенту, кг.

Величину Γ визначають за виразом (1.2):

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot Q}{m}, \quad (1.2)$$

де Γ – питома адсорбція, тобто кількість речовини, адсорбованої на одиниці маси твердого адсорбенту (кмоль/кг);

C_0 – концентрація розчину до адсорбції, кмоль/м³;

C_p – рівноважна концентрація після адсорбції, кмоль/м³;

Q – об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція, м³;

m – наважка твердого адсорбенту, кг.

В області середніх концентрацій для пористих адсорбентів виконується емпіричне рівняння ізотерми адсорбції Бедеккера-Фрейндліха:

$$\Gamma = \beta C_p^{\frac{1}{n}}, \quad (1.3)$$

де Γ – питома адсорбція;

C_p – рівноважна концентрація розчину після адсорбції, кмоль/м³;

β і $\frac{1}{n}$ – емпіричні константи, що залежать від природи адсорбенту й адсорбату, температури, наявності сторонніх речовин, причому $\frac{1}{n} < 1$

Очевидно, що β являє собою величину адсорбції за рівноважної концентрації адсорбтиву, що дорівнює 1 кмоль/м³, і змінюється в широких межах. Показник $\frac{1}{n}$ характеризує ступінь наближення ізотерми до прямої лінії.

Для знаходження констант рівняння Бедеккера-Фрейндліха (1.3) його перетворюють у логарифмічну форму:

$$\lg \Gamma = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C_p. \quad (1.4)$$

Графік залежності $\lg \Gamma = f(\lg C_p)$ являє собою пряму лінію, що відсікає на осі ординат відрізок, який чисельно дорівнює $\lg \beta$, а $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n} = \frac{a}{b}$ (рис. 1.2).

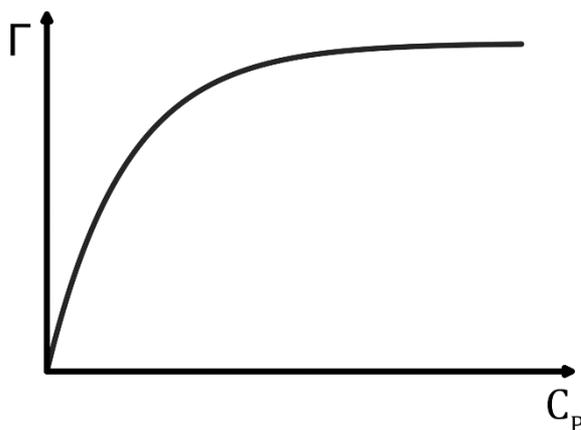


Рисунок 1.1 – Ізотерма адсорбції Бедеккера-Фрейндліха

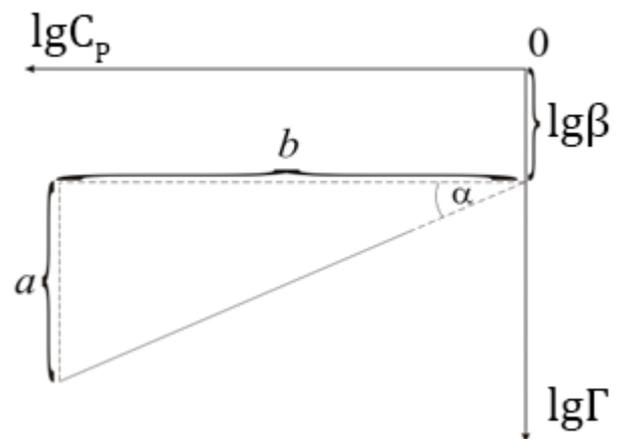


Рисунок 1.2 – Визначення коефіцієнтів рівняння Бедеккера-Фрейндліха

Порядок виконання роботи

У кожному індивідуальному завданні досліджують процес адсорбції певної органічної кислоти з водного розчину на активованому вугіллі. Визначення здійснюють наступним чином. На аналітичних вагах зважують 6 проб вугілля – адсорбенту, маса кожної по $2 \cdot 10^{-3}$ кг. Заливають у кожен колбу по 50 см^3 розчину кислоти приготованих заздалегідь різних концентрацій. У кожен колбу поміщають наважку вугілля, закривають пробками і ретельно збовтують протягом 30 хв. Після цього розчини відфільтровують через фільтрувальний папір, відкидають перші (5–10) см^3 фільтрату, оскільки спочатку фільтрувальний папір поглинає частину кислоти, чим спотворює результати вимірювання.

Подальше фільтрування через папір, уже насичений кислотою, не спричиняє помітних змін концентрації розчину. Потім титрують кожен пробу кислоти розчином лугу в присутності індикатора (фенолфталеїн) і визначають нову концентрацію розчину кислоти над вугіллям після встановлення адсорбційної рівноваги. Результати титрування вносять у табл. 1.1.

Таблиця 1.1– Експериментальні дані адсорбції на вугіллі

$T, \text{ К}$	$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		$Q = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$		$C_{\text{л}}, \text{ кмоль/м}^3$	
$V_0 \cdot 10^6, \text{ м}^3$						
$V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$						
$V_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$						

де $V_{\text{пр}}$ – об'єм проби, м^3 ;

V_0 і V_i – об'єми лугу, витрачені на титрування проби до і після адсорбції відповідно, м^3 ;

m – маса наважки адсорбенту, кг;

Q – об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція, м^3 ;

$C_{\text{л}}$ – концентрація лугу, кмоль/м^3 ;

За даними титрування (табл. 1.1) виконують обчислення:

1) Спочатку, використовуючи рівняння (1.1), визначають початкову концентрацію (C_0) та рівноважну концентрацію (C_p) кожного розчину кислоти;

2) Далі обчислюють питому адсорбцію (Γ) для кожного розчину відповідно до рівняння (1.2).

3) Потім будують ізотерму адсорбції $\Gamma = f(C_p)$, де C_p – рівноважна концентрація кислоти після адсорбції, кмоль/м³ (зразок – рис. 1.1).

4) Після цього будують графік залежності $\lg \Gamma = f(\lg C_p)$ (зразок – рис. 1.2), який являє собою пряму лінію, що відсікає на осі ординат відрізок, який чисельно дорівнює $\lg \beta$ (на його основі обчислюють значення константи β), а $\operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b}$ чисельно дорівнює константі $\frac{1}{n}$ (для обчислення значення $\operatorname{tg} \alpha$ необхідно користуватись лінійними розмірами відрізків « a » і « b », а не абсолютними значеннями за осями x і y).

5) Кінцевий результат роботи має містити два графіки (приклади – рис. 1.1 і рис. 1.2), а також обчислені значення констант рівняння Бедеккера-Фрейндліха – β і $\frac{1}{n}$.

1.1 Завдання до лабораторної роботи 1

Визначити коефіцієнти рівняння ізотерми адсорбції Бедеккера-Фрейндліха за такими даними:

1 Адсорбент - вугілля N2, адсорбат - оцтова кислота у воді

$T = 298 \text{ K}$	$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		$Q = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$		$C_{\text{л}} = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$	
$V_0 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	25,0	18,8	9,4	4,7	2,3	2,0
$V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$	21,0	14,6	6,6	3,2	1,4	1,2
$V_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	10,0	15,0	15,0	15,0	15,0	25,0

2 Адсорбент - вугілля N1, адсорбат - оцтова кислота у воді

$T = 298 \text{ K}$	$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		$Q = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$		$C_{\text{л}} = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$	
$V_0 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	16,7	25,1	20,8	20,8	15,6	7,8
$V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$	15,3	22,1	17,7	17,0	12,3	6,3
$V_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	1,0	3,0	5,0	10,0	15,0	15,0

3 Адсорбент - вугілля N4, адсорбат - пропіонова кислота у воді

$T = 298 \text{ K}$	$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		$Q = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$		$C_{\text{л}} = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$	
$V_0 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	20,0	20,0	15,0	7,5	3,9	3,2
$V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$	18,4	17,2	11,7	5,1	2,1	1,5
$V_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	5,0	10,0	15,0	15,0	15,0	25,0

4 Адсорбент - вугілля N2, адсорбат - мурашина кислота у воді

$T = 298 \text{ K}$	$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		$Q = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$		$C_{\text{л}} = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$	
$V_0 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	18,0	13,8	22,6	16,8	8,4	4,2
$V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$	15,6	11,2	17,2	11,7	5,7	2,7
$V_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	2,0	3,0	10,0	15,0	15,0	15,0

5. Адсорбент - вугілля N4, адсорбат мурашина кислота у воді

$T = 298 \text{ K}$	$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		$Q = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$		$C_{\text{л}} = 0,2 \text{ кмоль/м}^3$	
$V_0 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	26,5	26,5	26,6	26,4	24,8	12,5
$V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$	23,5	21,9	20,8	19,2	17,5	8,7
$V_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	1,0	2,0	4,0	8,0	15,0	15,0

6. Адсорбент - вугілля N3, адсорбат - оцтова кислота у воді

$T = 298 \text{ K}$	$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		$Q = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$		$C_{\text{л}} = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$	
$V_0 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	19,2	16,0	24,0	12,0	6,0	3,0
$V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$	16,8	12,6	16,5	7,5	3,5	1,7
$V_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	3,0	5,0	15,0	15,0	15,0	15,0

7. Адсорбент - вугілля N1, адсорбат - оцтова кислота у воді

$T = 298 \text{ K}$	$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		$Q = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$		$C_{\text{л}} = 0,2 \text{ кмоль/м}^3$	
$V_0 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	11,0	11,0	13,8	13,8	10,4	5,2
$V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$	9,4	8,8	10,0	9,3	6,4	2,9
$V_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0	15,0

8. Адсорбент - вугілля N1, адсорбат - оцтова кислота у воді

$T = 298 \text{ K}$	$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		$Q = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$		$C_{\text{л}} = 0,2 \text{ кмоль/м}^3$	
$V_0 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	21,5	21,5	16,2	13,5	13,5	9,8
$V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$	20,3	19,6	14,3	11,3	10,5	6,8
$V_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0

9. Адсорбент - вугілля N2, адсорбат - оцтова кислота у воді

$T = 298 \text{ K}$	$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		$Q = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$		$C_{\text{л}} = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$	
$V_0 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	14,4	21,6	18,0	18,0	13,5	6,8
$V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$	13,2	18,9	15,0	14,2	10,2	5,0
$V_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	1,0	3,0	5,0	10,0	15,0	15,0

10. Адсорбент - вугілля N3, адсорбат - оцтова кислота у воді

$T = 298 \text{ K}$	$m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		$Q = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$		$C_{\text{л}} = 0,25 \text{ кмоль/м}^3$	
$V_0 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	30,0	30,0	22,4	18,7	18,8	14,1
$V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$	29,0	28,4	20,8	17,2	17,1	12,6
$V_{\text{пр}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0	15,0

1.2. Контрольні запитання

1. Які умови застосування твердих емульгаторів?
2. За якого значення рН слід проводити розділення суміші амінокислот на колонках, заповнених катіонітом, (ізоелектрична точка білка дорівнює 4,7)?
3. Який вигляд має ізотерма адсорбції високомолекулярної речовини?
4. Чому вугілля краще адсорбує поверхнево-активні речовини із водних розчинів, а силікагель (гель кремнієвої кислоти) – із вуглеводневих?
5. Як змінюється адсорбція та вигляд ізотерми адсорбції при зміні температури?
6. Коли і чому виникає "адсорбційний гістерезис"?
7. Як за допомогою гарячої праски можна виводити плями жиру з поверхні тканини?
8. Чому крапля води рухається нерівномірно похилою поверхнею скла?
9. Як і чому заряджена міжфазна межа "водний розчин електроліту – повітря"?

10. У чому суть процесу "активації" вугілля?
11. Що означає вислів "крапля по краплі камінь точить"?
12. Як практично використовують поверхневі плівки?
13. Поверхня якого типу має більшу адсорбуючу здатність— аморфна чи кристалічна— і чому?
14. Як на практиці використовується обмінна адсорбція?
15. Який вигляд мають ізотерми змочування для ліофільних і ліофобних поверхонь?
16. У чому особливості росту кристалів у присутності барвників?
17. Чи можна виміряти поверхневий натяг рідин за допомогою приладу для вимірювання в'язкості (капілярного віскозиметра Оствальда, наприклад)?
18. Як експериментально довести, що молекули ПАР орієнтовані на міжфазній межі?
19. Чому диференціальні теплоти адсорбції сильно змінюються залежно від кількості попередньо адсорбованої на поверхні речовини?
20. Що називається "зверненням правила Траубе"?
21. Яка енергія рухає рідину у вертикально встановленому капілярі?
22. Якщо на запилену поверхню води помістити цукор, то пил збирається біля нього. Чим це можна пояснити?
23. Чому при видаленні з поверхні тканини жирної плями рекомендують спочатку змочувати розчинником краї плями, а не центр?
24. Що станеться, якщо суміш $C_6H_5NH_2$ і C_6H_5OH пропустити через хроматографічну колонку, заповнену катіонітом?
25. Як експериментально визначити теплоту адсорбції, які види теплоти існують?
26. У чому сутність методу БЕТ визначення питомої поверхні адсорбенту?
27. Які особливості адсорбції електролітів із розчинів на твердих адсорбентах?

28. Що таке "характеристична крива" і як її визначити?
29. Як адсорбуються на поверхні " $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$ " ПАР, що однаково добре розчиняються у воді та бензолі?
30. Що таке "поверхнева активність"? Які методи визначення та розрахунку цієї величини?
31. У чому полягає фізичний зміст констант рівняння Шишковського і Ленгмюра?
32. Чи можна за ізотермою адсорбції визначити тип адсорбції (адсорбція фізична чи хімічна)?
33. Як змінюються зі зростанням температури коефіцієнти рівняння Бедеккера-Фрейндліха?
34. Для аналізу рідкого барвника ним змочують край смужки фільтрувального паперу. Пояснити, що при цьому відбувається?
35. Чому для боротьби з вогкістю стін будівлі між стіною і фундаментом поміщають листи картону, просочені кам'яновугільною смолою?
36. Які методи використовують для визначення поверхневого натягу рідин і твердих тіл?
37. Як експериментально визначити величину адсорбції газу на твердому адсорбенті?
38. Що станеться, якщо поблизу краплі $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (олеїнової кислоти) помістити кілька крапель концентрованого водного розчину NH_3 ?
39. У чому суть хроматографічного аналізу сумішей газів?
40. Які сили спричиняють капілярну конденсацію?
41. Чому під час сушіння дров на сонці на холодному кінці поліна виступають крапельки води?
42. Яке значення адсорбційних шарів у дисперсних системах?
43. Що таке "поверхневі плівки"? Які їхні види, властивості?
44. Чому в процесі заточування різального інструменту його періодично занурюють у солону воду, а пляшки від рослинної олії миють водою з сіллю?

45. Одна сферична колба наполовину заповнена водою, а інша наполовину – ртуттю. Якого положення набудуть ці рідини в стані невагомості?

46. Як пояснити, що шматок крейди на мокрій тканині швидко вбирає вологу, а суха тканина на мокрому шматку крейди не відволожиться?

47. У чому полягає "правило вирівнювання полярностей", які особливості його застосування?

48. Чому поверхня рідин вважається гомогенною, а в твердих тіл поверхні гетерогенні?

49. Що станеться з адсорбційною здатністю твердого адсорбенту, якщо його поверхню частково зруйнувати?

50. Під час розчинення у воді C_2H_5OH поверхневий натяг H_2O знижується. Чи змінюється при цьому її внутрішній тиск?

51. Як пояснити перебіг кривої "поверхневий натяг– концентрація ПАР"
 $\sigma = f(C)$

52. Якими способами вимірюється поверхневий тиск?

53. Як змінюється в процесі адсорбції ентропія речовини?

54. Чи правильно стверджувати, що чисельні значення поверхневого натягу і вільної питомої поверхневої енергії дорівнюють між собою?

55. Для чого перед фарбуванням поверхню спочатку ґрунтують?

56. Який зв'язок між тиском газу всередині сферичної бульбашки та зовнішнім тиском?

57. Чи відрізняються поверхнева та об'ємна густина води? Що називається "автоадсорбцією"?

58. Що станеться, якщо велику та маленьку мильну бульбашку з'єднати вузькою трубкою?

59. Як пов'язана робота адгезії з величиною крайового кута змочування?

60. Чому необхідно, щоб по всій довжині сталагмометра діаметр капіляра був постійний?

РОБОТА 2.

КІНЕТИКА НАБУХАННЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ РЕЧОВИН (ВМР)

Мета роботи – визначення константи швидкості набухання висомолекулярних речовин у різних розчинниках.

Теоретичні відомості

Мимовільне проникнення молекул низькомолекулярних рідин або газоподібних сполук між молекулами ВМР і пов'язане з цим розсування ланок і ланцюгів полімеру є **процесом набухання**. Можливість набухання полімеру в тій чи іншій речовині залежить від спорідненості між ними. Неполлярні полімери сильно набухають у неполярних рідинах та їхніх парах, полярні – у близьких їм за природою речовинах. Удавана односторонність набухання пояснюється тим, що швидкість дифузії молекул низькомолекулярної рідини значно перевершує швидкість дифузії молекул полімеру. Набухання завжди супроводжується розсуванням макромолекул або їхніх пачок (внутрішньопаросткове і міжпаросткове набухання). Об'єм набряклого полімеру може дорівнювати або в більшості випадків бути меншим за суму об'ємів компонентів (контракція). Набряклий полімер являє собою істинний термодинамічно стійкий розчин низькомолекулярного компонента в полімері.

Розрізняють такі **стадії набухання**:

1) **сольватація** макромолекул полімеру – характеризується виділенням тепла і впорядкуванням молекул розчинника поблизу макромолекул ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$), руйнуються зв'язки між окремими макромолекулами, їх ланцюги стають більш вільними, беруть участь у тепловому русі;

2) **набухання або розчинення** – зумовлено ентропійним фактором ($\Delta H \approx 0$, $\Delta S \gg 0$) осмотичного проникнення низькомолекулярної рідини або пари всередину полімеру.

Розрізняють **види набухання**:

1) **необмежене**, характерне для лінійних і розгалужених полімерів, що призводить до повного розчинення полімеру;

2) **обмежене**, властиве лінійним і розгалуженим полімерам під час контакту з поганими розчинниками, а також полімерам, що мають просторову структуру, унаслідок чого (рис. 2.1, 2.2) утворюється студень.

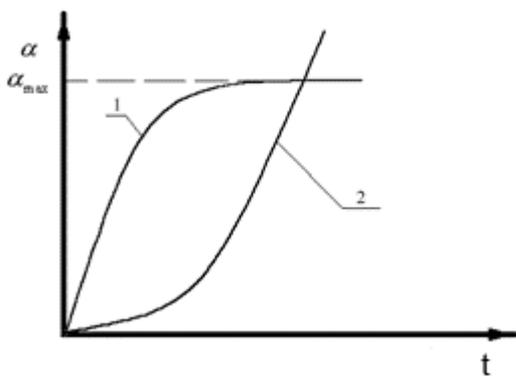


Рисунок 2.1– Ізотерми обмеженого (1) і необмеженого (2) набухання

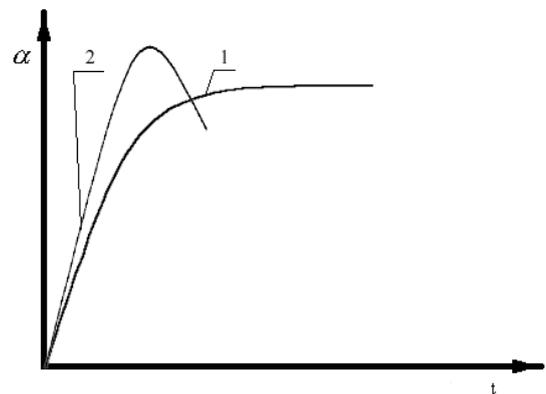


Рисунок 2.2– Кінетичні криві обмеженого (1) і необмеженого (2) набухання

Студень – це однорідна система, що складається з просторової сітки молекул полімеру, комірки якої заповнені молекулами низькомолекулярної рідини – розчинника. Таку систему можна назвати розчином низькомолекулярної речовини у високомолекулярній речовині (полімері). При зміні температури обмежене набухання лінійних і розгалужених полімерів може перейти в необмежене набухання. Просторові полімери набухають тільки обмежено. За обмеженого набрякання завжди виникає **тиск набрякання** (вельми значний), еквівалентний зовнішньому тиску, який

потрібно докласти до набрякаючого полімеру, щоб припинити збільшення його об'єму.

Для повного розчинення полімеру потрібен доволі тривалий час, оскільки внаслідок малої швидкості дифузії великих молекул полімеру рівноважний стан у розчині досягається досить повільно. Процес обмеженого набухання зазвичай характеризується **ступенем набухання** α , %

$$\alpha_1 = \frac{(m - m_0) \cdot 100}{m_0}, \quad (2.1)$$

$$\alpha_2 = \frac{(V - V_0) \cdot 100}{V_0}. \quad (2.2)$$

де α_1 – ваговий ступінь набухання, %;

α_2 – об'ємний ступінь набухання, %;

m_0 і m – маса зразка до і після набухання, кг;

V_0 і V – об'єм зразка до і після набухання, м³.

Ступінь набухання чисельно дорівнює кількості кг рідини, поглинутої 1 кг сухого полімеру. Під час набухання полімеру в рідині відбувається вимивання зі зразка низькомолекулярних фракцій, тому знайдений за формулою (1.1) ступінь набухання може бути нижчим, ніж визначений для набухання в парах розчинника. Маса набряклого зразка m складається з маси сухої речовини m_0 і маси рідини m_1 , поглинутої наважкою полімеру, тобто $m = m_0 + m_1$ або $m = m_0 + V_1 \cdot \rho$, де V_1 – об'єм, а ρ – густина поглинутої рідини.

Тоді

$$\alpha_1 = \frac{(m - m_0) \cdot 100}{m_0} = \frac{(m_0 + V_1 \cdot \rho - m_0) \cdot 100}{m_0} = \frac{V_1 \cdot \rho \cdot 100}{m_0}. \quad (2.3)$$

Ступінь набухання змінюється в часі. За обмеженого набухання досягається максимальний або рівноважний ступінь набрякання α_{max} , що не змінюється в часі. Порівнювати полімери за їхньою здатністю до набрякання

слід тільки за значеннями рівноважного ступеня набрякання, що залежить від спорідненості полімеру до рідини або її пари.

На набухання і розчинення полімерів впливають:

1) **фізичний стан полімеру** – легше набухають полімери у в'язкотекучому і високоеластичному стані, гірше – у склоподібному, зовсім погано – у кристалічному стані;

2) **характер взаємодії з розчинником** – у хороших розчинниках набухання необмежене, у поганих – обмежене;

3) **будова макромолекул полімеру** – якщо макромолекули зшиті поперечними зв'язками в просторові сітки, навіть у хороших розчинниках набрякання буде обмеженим – розтягнуті сітки не дадуть можливості більше збільшуватися об'єму полімеру, за великої кількості поперечних зв'язків полімери зовсім не набухають;

4) **форма зразка** – під час набухання сильно змінюється форма зразка, і для порівняння ступеня набухання необхідно мати зразки однакової форми;

5) **температура** – оскільки перша стадія процесу набухання екзотермічна, то зі зростанням температури α_{max} знижується; на другій стадії, ендотермічній, α_{max} зростає зі зростанням температури;

6) **зовнішній тиск** – оскільки об'єм системи під час набухання зменшується, зі збільшенням зовнішнього тиску рівноважний ступінь набухання зростає;

7) **наявність домішок (електролітів)**, які залежно від того, чи введені вони в зразок, чи в рідину, в якій відбувається набухання, можуть як збільшувати, так і знижувати набухання.

Обмежене набухання задовільно описується кінетичним рівнянням 1-го порядку, аналогічним рівнянню для швидкості розчинення твердих речовин у рідині (оскільки рідину взято в надлишку, а швидкість процесу визначається швидкістю одностороннього процесу дифузії рідини в холодець):

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(\alpha_{max} - \alpha), \quad (2.4)$$

де $\frac{d\alpha}{dt}$ – швидкість набухання в момент часу ; t

α – ступінь набухання в цей же момент часу;

α_{max} – максимальний ступінь набухання;

K – постійна для цієї системи, що визначає здатність речовини до набухання, $хв^{-1}$.

Константа швидкості набухання K залежить від природи полімеру і розчинника, температури та наявності домішок. Швидкість набухання завжди збільшується зі зростанням температури, оскільки в системі швидше встановлюється рівновага.

Інтегруючи рівняння (2.4), отримаємо:

$$K = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha}. \quad (2.5)$$

Формула (2.5) – це рівняння прямої лінії в координатах $\lg \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha} = f(t)$.

За графіком знаходять величину $\frac{K}{2,303}$ як тангенс кута нахилу цієї прямої до осі абсцис.

Швидкості набухання різних полімерів слід порівнювати за нахилом дотичних, проведених до кривих із початку координат.

Під час експлуатації виробів з полімерних матеріалів слід враховувати можливість їхнього набухання і підбирати для різних рідких і пароподібних середовищ полімери, що мінімально набухають у цих середовищах. Під час переробки полімерів у вироби дуже важливо, щоб компоненти, які додаються до полімеру, добре з ним поєднувалися, тобто щоб полімер у цих компонентах добре набухав. Для оцінки якості деяких харчових продуктів використовують

їхню здатність до набухання, продукти з низьким ступенем набухання гірше розварюються і мають знижені споживчі властивості.

Порядок виконання роботи

Визначення ведеться за допомогою приладу Б.А. Догадкіна (рис. 2.3).

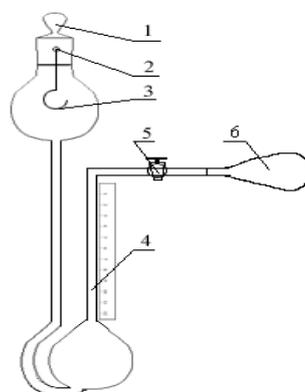


Рисунок 2.3– Схема приладу для вивчення кінетики набухання об'ємним методом

На аналітичних вагах зважують шматочок досліджуваного полімеру. Через отвір із пробкою 1 заливають у верхню кульку приладу рідину, в якій набрякатиме полімер, так, щоб її рівень перебував дещо нижче за верхню поділку градуйованої трубки 4 (одна мала поділка відповідає $0,1 \text{ см}^3$). Триходовий кран 5 при цьому має бути з'єднаний з атмосферою. Закривають пробку 1, до гачка 3 якої підвішений шматочок досліджуваного полімеру, так, щоб отвір у пробці 1 співпав з отвором 2 на шліфі пробки 1. Відзначають початковий рівень рідини в градуйованій трубці 4 (h_0) і повертають триходовий кран 5, від'єднуючи його від атмосфери.

За допомогою гумової груші 6 переливають рідину у верхню кульку так, щоб вона повністю покрила досліджуваний зразок. Повертають триходовий кран 5, ізолюючи прилад від атмосфери і груші, і зсувають пробку 1 таким чином, щоб отвори 2 на шліфі і пробці не збігалися. Через певний проміжок часу t знову збігаються отвори 2 на пробці 1 і на шліфі, обережно повертають

триходовий кран 5, з'єднуючи прилад з атмосферою, і відмічають рівень рідини h у градуйованій трубці. Об'єм поглинутої рідини дорівнює $V_1 = 2(h_0 - h)$, оскільки зміна об'єму рідини розподілилася порівну в обох колінах (трубки однакового радіуса).

Повторюють операцію заповнення верхньої кульки і ведуть експеримент доти, доки об'єм рідини в приладі залишатиметься постійним. Результати дослідів заносять у табл. 2.1.

Таблиця 2.1– Експериментальні та розрахункові дані

Час від початку дослідів t , хв	Об'єм поглинутої рідини V_1 , см ³	Ступінь набухання α	$\lg\left(\frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha}\right)$

Обчисливши значення ступеня набухання α за формулою (2.3), будують графік залежності $\alpha = f(t)$ (рис. 2.1), з якого визначають значення α_{max} . Потім

будують графік залежності $\lg\frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha}$ від t (рис. 2.4) і знаходять константу

швидкості набрякання K , хв⁻¹, оскільки $\operatorname{tg}\varphi = \frac{K}{2,303} = \frac{a}{b}$

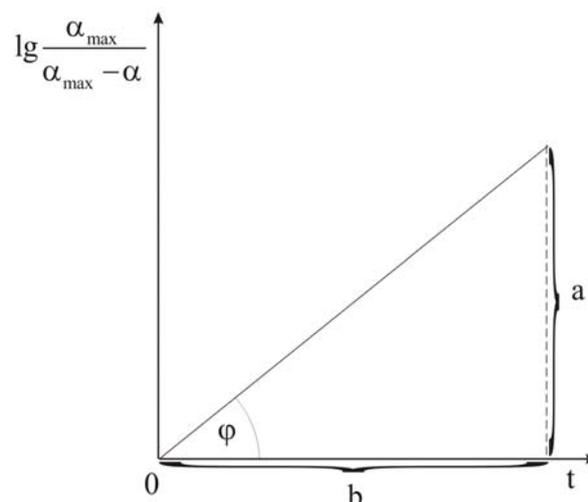


Рисунок 2.4– Визначення константи швидкості набухання

2.1 Завдання до лабораторної роботи 2

Визначити величину константи швидкості набухання полімеру.

1. Каучук в амілацетаті

$T = 293 \text{ K}$			$m = 2,042 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 875 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	1,2	2,6	4,6	5,9	7,1	7,6	7,9	8,1	8,3
$t, \text{ хв}$	0	10	20	30	50	70	100	150	200	300

2. Каучук в ізоамілацетаті

$T = 293 \text{ K}$			$m = 1,726 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 872 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	1,1	2,5	4,3	5,5	6,6	7,1	7,4	7,5	7,7
$t, \text{ хв}$	0	10	20	30	50	70	100	150	200	300

3. Каучук у бензолі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 1,574 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 879 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	0,7	1,6	2,8	3,6	4,3	4,6	4,8	4,9	5,0
$t, \text{ хв}$	0	4	7	13	17	22	30	40	60	80

4. Каучук у хлороформі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 2,125 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 1488 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	0,5	0,8	1,4	1,9	2,4	2,7	2,9	3,1	3,2
$t, \text{ хв}$	0	8	14	44	74	112	180	240	310	390

5. Каучук у толуолі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 2,340 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 867 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	0,9	1,8	2,7	3,3	4,3	4,8	5,0	5,1	5,2
$t, \text{ хв}$	0	4	8	12	17	25	35	45	65	90

6. Поліметилакрилат у толуолі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 1,982 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 867 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	0,5	0,8	1,4	1,9	2,4	3,0	3,5	4,0	4,1
$t, \text{ хв}$	0	8	14	20	30	44	60	80	140	230

7. Поліаценафтилен у бензолі

$T = 303 \text{ K}$			$m = 2,452 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 869 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	1,1	1,8	2,4	3,1	3,8	4,4	4,9	5,1	5,2
$t, \text{ хв}$	0	8	14	20	30	45	60	80	105	140

8. Полібутадиєн у хлорбензолі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 2,230 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 1106 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	0,7	1,6	2,7	3,1	3,8	4,2	4,5	4,6	4,7
$t, \text{ хв}$	0	5	15	30	40	60	85	115	130	150

9. Полівінілацетат в ацетоні

$T = 293 \text{ K}$			$m = 2,354 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 791 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	0,8	1,7	2,9	3,7	4,4	4,7	4,9	5,0	5,1
$t, \text{ хв}$	0	1	2	3	5	7	10	15	20	30

10. Полівінілпіролідон в ацетоні

$T = 293 \text{ K}$			$m = 2,112 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 791 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	1,1	1,8	2,8	3,6	4,3	4,8	5,2	5,4	5,5
$t, \text{ хв}$	0	4	7	13	17	22	30	40	60	80

11. Полівінілхлорид у циклогексані

$T = 293 \text{ K}$			$m = 1,637 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 779 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	1,0	2,0	2,8	3,6	4,2	4,8	5,0	5,2	5,3
$t, \text{ хв}$	0	2	3	5	8	11	15	21	30	45

12. Поліізобутилен у бензолі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 1,846 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 879 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	1,6	2,9	4,7	5,9	7,4	7,9	8,2	8,7	8,8
$t, \text{ хв}$	0	12	24	48	75	125	160	190	240	280

13. Поліізобутилен у хлорбензолі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 2,421 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 1106 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	1,7	3,0	4,8	6,3	7,8	8,3	8,7	9,0	9,1
$t, \text{ хв}$	0	15	25	50	80	130	160	200	250	300

14. Поліізобутилен у толуолі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 2,573 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 867 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	1,1	1,8	2,4	3,1	4,1	4,7	5,3	5,6	5,7
$t, \text{ хв}$	0	10	20	30	50	70	100	150	200	300

15. Поліацетонафтилен в о-ксилолі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 2,076 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 880 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	0,1	0,4	0,6	0,8	1,1	1,2	1,3	1,4	1,41
$t, \text{ хв}$	0	12	24	48	75	125	160	190	240	280

16. Полібутадиєн у бензолі

$T = 303 \text{ K}$			$m = 1,971 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 869 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	0,6	1,2	1,9	2,5	3,1	3,4	3,7	3,8	3,9
$t, \text{ хв}$	0	4	8	12	17	25	35	45	65	90

17. Полівінілпіролідон у толуолі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 2,324 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 867 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	0,2	0,5	1,0	1,4	1,6	1,8	1,9	2,0	2,1
$t, \text{ хв}$	0	6	18	42	70	110	150	200	240	350

18. Полівінілхлорид у хлорбензолі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 3,102 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 1106 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	0,2	0,5	0,9	1,4	1,8	2,0	2,2	2,3	2,4
$t, \text{ хв}$	0	10	26	47	80	120	150	200	300	400

19. Полівінілхлорид у дихлоретані

$T = 293 \text{ K}$			$m = 2,925 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 1232 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	1,0	1,7	2,4	2,7	3,0	3,3	3,4	3,5	3,6
$t, \text{ хв}$	0	7	16	31	49	67	90	120	140	180

20. Поліацетонафтилен у толуолі

$T = 293 \text{ K}$			$m = 3,080 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$					$d = 867 \text{ кг/м}^3$		
$V_1 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0	1,0	1,4	2,1	2,5	2,8	3,1	3,2	3,3	3,4
$t, \text{ хв}$	0	8	15	30	50	70	100	150	200	250

2.2. Контрольні запитання

1. Як пов'язані процеси застудіння й набухання білків з рН середовища (навести графіки)?
2. Чому зайве споживання солі в їжу призводить до гіпертонії (підвищений артеріальний тиск)?
3. Які особливості обводнення та висушування глин?
4. Що таке "ступінь набухання"? Як він визначається?
5. Як залежить тиск набухання від концентрації сухого ВМВ і ступеня набухання?

6. Чому під час термообробки м'яса рекомендують використовувати соки (яблучний, виноградний тощо)?
7. Як пояснити вибіркковість процесу набухання?
8. Який вигляд має залежність інтегральної та диференціальної теплоти набухання від ступеня набухання?
9. Чому верблюду здатен влити в себе за раз близько 200 літрів води, хоча в шлунку в нього немає спеціальної ємності?
10. Як впливають температура і ПАР на константу швидкості набухання?
11. Як і чому змінюється з часом тиск набухання?
12. що таке "контракція"? Від чого вона залежить?
13. Що означає підпорядкування кінетики набухання рівнянню реакції першого порядку, для якого виду набухання це справедливо?
14. Як залежить явище контракції від ступеня набухання ВМВ?
15. Чому набрякає місце укусу бджолою або осою?
16. Які методи існують для визначення тиску набухання в гелях?
17. Який вплив різних електролітів на набухання?
18. Як пояснити ізотерми обмеженого та необмеженого набухання?
19. У чому особливості взаємодії з водою і спиртом агар-агару та силікагелю?
20. Які методи існують для визначення константи швидкості набухання?
21. Який вигляд має залежність між кількістю поглиненої рідини та пружністю пари над зразком?
22. Чи оборотний процес набухання?
23. Як відбувається звільнення запасеної верблюдом води?
24. Що таке "гель"? Які його властивості?
25. Яка роль капілярних явищ у процесі набухання?
26. Якими тепловими ефектами супроводжується набухання?
27. Чому сіль залишиться сухою за будь-якої вологості повітря, якщо додати до неї 10 % картопляного крохмалю?

28. Яке пояснення та практичне застосування явища "синерезису"?
29. Як пов'язана швидкість набухання з теплотою процесу?
30. Чому готуючи картопляний суп з овочами (огірки, щавель, помідори тощо), їх слід класти в самому кінці?
31. У чому полягає практичне значення явища синерезису?
32. Чи можливе повне видалення розчинника зі зразка, що набряк?
33. Чому, щоб бобові швидше зварилися, їх напередодні треба залити холодною водою?
34. Чи можна вказати, який зі зразків має більший ступінь набухання, порівнявши пружність пари над поверхнею зразків?
35. Що станеться, якщо спирт налити на холодець желатину?
36. Яка природа явища "тиксотропія"?
37. Як впливають на набухання нейтральні солі?
38. Який фізичний зміст константи швидкості набухання?
39. Як впливає температура на швидкість застудіння гелів?
40. У чому особливість реакцій у холодцях (кільця Лізеганга)?
41. Як пояснити процес розчинення ВМВ з точки зору термодинаміки?
42. У чому особливість набухання холодцю желатину в ізоелектричній точці?
43. Як визначити величину тиску набухання?
44. Яка роль нирок у живому організмі?
45. Як довести, чи оборотний процес зневоднення крихких гелів?
46. У чому причини явища коацервації розчину желатину?
47. Як залежить набухання целюлози від концентрації NaOH?
48. Що станеться, якщо до гелю, що набрякає, докласти зовнішній тиск, що перевищує тиск набрякання?
49. Чи можна відрізнити поглинання рідини гелем (капілярне поглинання) і набухання (осмотичне поглинання)?

50. Який вигляд графіка "швидкість набухання– ступінь набухання" для процесу обмеженого набухання?
51. Що означає, що після охолодження нагрітого холодоцю його об'єм стає більшим за початковий?
52. У чому суть явища гістерезису під час набухання?
53. Що станеться, якщо холодець желатину, набряклий у чистій воді, помістити в розбавлений розчин желатину?
54. Який вигляд залежності ступеня набухання від рН середовища для полікислоти?
55. Як вплине на розчинення полярних ВМВ додавання органічних розчинників до води?
56. Чому насіння, що зимує в ґрунті, не гине від морозів?
57. Який ксерогель набрякає сильніше,– отриманий із розведеного чи концентрованого розчину желатину в H_2O ?
58. Який вид залежності ступеня набрякання від рН середовища для поліоснови?
59. Яка гранична величина ступеня набрякання за обмеженого та необмеженого набрякання?
60. Що станеться, якщо сухий желатин помістити в насичений розчин $NaCl$?

РОБОТА 3.

ВИЯВЛЕННЯ ВІСКОЗИМЕТРИЧНОЇ КОНСТАНТИ ХАГІНСА ТА МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІМЕРІВ

Мета роботи – дослідження залежності динамічної в'язкості від концентрації розчину полімеру, що дає можливість визначення віскозиметричної константи Хагінса та молекулярної маси полімеру.

Теоретичні відомості

Молекулярна маса високомолекулярних речовин (ВМР) – найважливіша характеристика, що визначає їхні фізичні та технологічні властивості. Оскільки під час синтезу полімерів завжди виходить суміш макромолекул з різними масами (різного ступеня полімеризації), то є сенс говорити про середні значення молекулярної маси; повний опис полімеру здійснюється функцією розподілу за молекулярними масами.

При експериментальному визначенні молекулярної маси знаходять те чи інше середнє значення, залежно від обраного методу вимірювання. Властивості розчину полімерів можуть залежати як від кількості розчинених макромолекул полімеру даної молекулярної маси, так і від їхньої вагової концентрації. Якщо полімер монодисперсний (тобто макромолекули не відрізняються за молекулярною масою), то маса полімеру буде прямо пропорційна числу макромолекул, а середні молекулярні маси, виміряні різними способами, матимуть завжди одне й те саме значення. Для полідисперсного полімеру середні значення молекулярної маси не збігаються, вони не повинні бути однаковими в усіх випадках.

В'язкість є мірою внутрішнього тертя рідин і характеризує опір їхній течії під час дії зовнішніх напружень. Коефіцієнт динамічної в'язкості η визначається тепловим рухом у системі, розміром і формою молекул і

залежить від міжмолекулярних сил. У зв'язку з цим віскозиметричні вимірювання дуже часто використовуються для визначення молекулярної маси лінійних полімерів, а також для оцінки розмірів і форми макромолекул у розчині.

Вимірювання в'язкості проводять у розведених розчинах, коли взаємодія молекул розчиненої речовини не проявляється. У разі розчинів полімерних речовин ці умови реалізуються тільки за дуже малих концентрацій. Однак в'язкість навіть таких розчинів значно перевершує в'язкість чистого розчинника. Тому під час віскозиметричних досліджень розчинів полімерів часто визначають не абсолютні значення динамічної в'язкості η , Па·с, а відносну в'язкість $\eta_{\text{відн}}$, тобто відношення в'язкості розчину до в'язкості чистого розчинника η_0 :

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (3.1)$$

Відносне збільшення в'язкості розчину за рахунок розчиненого полімеру виражають через питому в'язкість:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{відн}} - 1. \quad (3.2)$$

Питома в'язкість розчину $\eta_{\text{пит}}$, як і відносна в'язкість, $\eta_{\text{відн}}$ – величина безрозмірна.

При віскозиметричних дослідженнях полімерних розчинів також широко використовують значення приведеної в'язкості $\eta_{\text{пр}}$ – відношення питомої в'язкості до концентрації розчину:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{C}. \quad (3.3)$$

Якщо рідина є ньютонівською, приведена в'язкість не змінюється з підвищенням концентрації розчину. Розчини полімерів не підкоряються

реологічному рівнянню Ейнштейна, і для них характерним є збільшення приведеної в'язкості зі зростанням вмісту полімерної речовини.

За малих значень C концентраційна залежність приведеної в'язкості розчинів полімерів виражається прямою лінією, що має певний нахил (рис. 6.1).

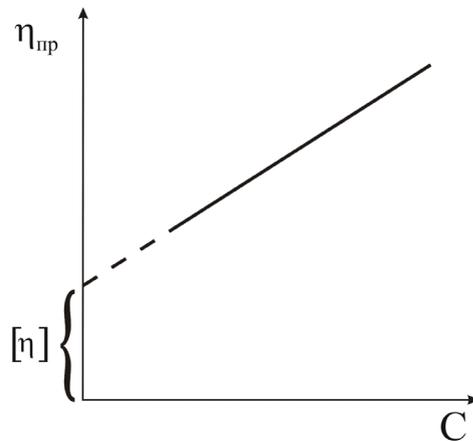


Рисунок 3.1– Приведена в'язкість розчинів полімерів як функція концентрації

Ця залежність може бути описана таким рівнянням:

$$\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} = A + B \cdot C, \quad (3.4)$$

де A і B – коефіцієнти розкладання $\frac{\eta_{\text{пит}}}{C}$ у ряд за концентрацією C .

Величина коефіцієнта A характеризує відхилення полімерного розчину від ньютонівської рідини і відповідає тангенсу кута нахилу прямої.

Коефіцієнт A відповідає відрізку, що відсікається на осі ординат. Величина постійної A не залежить від концентрації розчину і являє собою граничне значення наведеної в'язкості. Граничну приведену в'язкість розчину називають **характеристичною в'язкістю**:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} \right). \quad (3.5)$$

Характеристична в'язкість $[\eta]$ визначає гідродинамічний опір макромолекул потоку рідини в розчинах, у яких полімерні молекули

перебувають на настільки великих відстанях одна від одної, що практично не взаємодіють.

Досліджуючи низку розчинів полімерів, Хагінс установив, що нахили прямих $\frac{\eta_{уд}}{C} = f(C)$ пропорційні квадрату характеристичної в'язкості $[\eta]$. Таким чином, виражаючи значення коефіцієнтів A і B через характеристичну в'язкість $[\eta]$, з рівняння (3.4) отримують:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K^1 \cdot [\eta]^2 \cdot C, \quad (3.6)$$

де K^1 – константа для даної системи полімер - розчинник (віскозиметрична константа Хагінса).

Значення константи K^1 залежать від ступеня спорідненості між полімером і розчинником. Чим більше компоненти розчину відрізняються за природою, тим величина коефіцієнта K^1 вища.

Якщо розчинник слабо взаємодіє з розчиненими молекулами, то сили зчеплення між ними починають відігравати помітну роль і частково компенсують ефект сил відштовхування. Знижуючи температуру розчину, можна в деяких поганих розчинниках повністю скомпенсувати зчеплення макромолекул їхнім відштовхуванням, відповідна температура є θ -точкою, а таке середовище називається. У хороших розчинниках значення віскозиметричної константи Хагінса становлять 0,2–0,3, а в θ -розчинниках $K^1 = 0,5$.

Нахил прямих ліній $\frac{\eta_{пит}}{C} = f(C)$ і величина характеристичної в'язкості $[\eta]$ залежать від молекулярної маси M розчиненого полімеру (рис. 3.2).

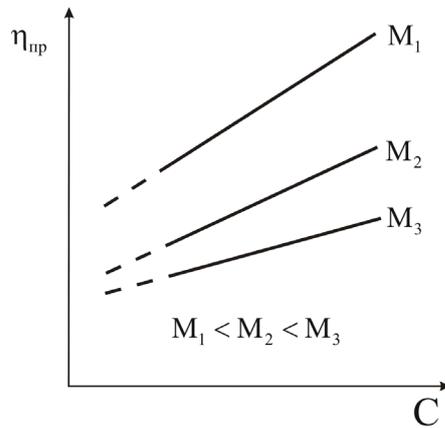


Рисунок 3.2– Приведена в'язкість як функція концентрації для різних гомологів

Чим більша молекулярна маса полімеру M , тим вище значення $[\eta]$ і більший тангенс кута нахилу прямих ліній.

При розгляді залежності в'язкості від молекулярної маси слід враховувати особливості поведінки макромолекул у розчині. Макромолекули лінійних полімерів являють собою статистичні клубки, що містять значну кількість розчинника. Середній діаметр такого клубка у випадку θ -розчинника має вигляд:

$$\overline{\delta^2} = a^2 \cdot Z = a^2 \cdot M / M_0,$$

де a – довжина окремої ланки ланцюга;

Z – ступінь полімеризації;

M – молекулярна маса полімеру;

M_0 – молекулярна маса ланки ланцюга.

В'язкість суспензії кульок визначається законом Ейнштейна

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \cdot \frac{b \cdot c}{M},$$

де b – об'єм, займаний клубком. Тоді за визначенням

$$[\eta] = 2,5 \cdot \frac{b}{M}.$$

Оскільки кожен клубок рухається як одне ціле із розчинником, що заповнює його, то

$$b = \frac{\pi}{6} \cdot \delta^3 = \frac{\pi \cdot a^3}{6 \cdot M_0^{\frac{3}{2}}} \cdot M^{\frac{3}{2}}.$$

Звідки

$$[\eta] = 0,4 \cdot \frac{\pi \cdot a^3}{M_0^{\frac{3}{2}}} \cdot M^{\frac{1}{2}} = A \cdot M^{0,5}.$$

У θ -точці характеристична в'язкість пропорційна кореню квадратному з молекулярної маси, що підтверджується досвідом. Якщо дещо відступити від θ -точки, то зв'язок характеристичної в'язкості з молекулярною масою полімеру найточніше виражається формулою Марка-Хаувінка

$$[\eta] = K_{\eta} \cdot M^{\alpha}, \quad (3.7)$$

де K_{η} – константа для кожного полімергомологічного ряду і даного розчинника, що залежить від температури;

α – константа, величина якої характеризує форму макромолекул у розчині та пов'язана з гнучкістю ланцюга.

Значення константи α перебувають зазвичай у межах від 0,6 до 0,8. У квазіідеальних розчинах (θ -розчинниках), коли макромолекули згорнуті в найщільніші клубки і не проникні для розчинника, $\alpha = 0,5$.

Зі збільшенням термодинамічної спорідненості між полімером і розчинником (підвищенням "якості" розчинника) макромолекули розгортаються, набуваючи форми більш пухких клубків, і значення параметра α зростають. Існують полімери з ланцюгами проміжної жорсткості, для яких $0,5 < \alpha < 1,7$, (у ефірів целюлози $\alpha = 0,9 - 1,1$). Для абсолютно жорстких паличок добре підтверджується практикою вираз $[\eta] = K_{\eta} \cdot M^{1,7}$, наприклад у синтетичних поліпептидів.

Обидві константи K_η і α визначають емпірично для даної системи полімер - розчинник, після чого можна користуватися величиною $[\eta]$ для характеристики молекулярної маси. Для полідисперсного зразка виходить середньостатистична характеристика \overline{M}_η – середньов'язкісна молекулярна маса.

Знаючи значення параметрів K_η і α , за допомогою рівняння Марка-Хаувінка можна легко розрахувати молекулярну масу полімеру. Молекулярна маса полімеру M , знайдена за рівнянням (3.7), відповідає середньов'язкісному значенню молекулярної маси M_η .

Експериментально визначені величини характеристичної в'язкості полімерних розчинів можна розглядати як сумарні, що складаються зі значень $[\eta]_i$ окремих фракцій полімеру, кожна з молекулярною масою M_i :

$$[\eta] = \sum_i [\eta]_i \cdot W_i, \quad (3.8)$$

де W_i – масова частка макромолекул, що мали молекулярну масу M_i .

Масова частка W_i являє собою відношення маси даної i -ї фракції до маси всіх фракцій зразка досліджуваного полімеру:

$$W_i = \frac{M_i \cdot N_i}{\sum_i M_i \cdot N_i}, \quad (3.9)$$

де N_i – число молекул із молекулярною масою M_i .

Згідно з рівнянням (3.7), характеристична в'язкість $[\eta]_i$ фракції з макромолекулами i -ї довжини:

$$[\eta]_i = K_\eta \cdot M_i^\alpha. \quad (3.10)$$

Звідси характеристична в'язкість полімерного розчину визначається таким чином:

$$[\eta]_i = K_\eta \cdot M_i^\alpha = \frac{K_\eta \cdot \sum_i^n M_i^{1+\alpha} \cdot N_i}{\sum_i^n M_i \cdot N_i}, \quad (3.11)$$

а значення середньов'язкісної молекулярної маси:

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum_i^n M_i^{1+\alpha} \cdot N_i}{\sum_i^n M_i \cdot N_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}}. \quad (3.12)$$

У разі реальних полімерів, які є полідисперсними, значення середньов'язкісних молекулярних мас \overline{M}_η не збігаються зі значеннями середньочислових \overline{M}_n і середньомасових \overline{M}_w молекулярних мас. Якщо показник α у рівнянні (3.7) менший за одиницю, виконується таке співвідношення середньостатистичних значень молекулярних мас:

$\overline{M}_n < \overline{M}_\eta < \overline{M}_w$. За $\alpha > 1$ середньов'язкісна молекулярна маса більша за середньомасову молекулярну масу: $\overline{M}_\eta > \overline{M}_w$.

Порядок виконання роботи

Розведенням вихідного розчину готують розчини різних концентрацій (зазвичай розведенням удвічі попереднього розчину). Під час вивчення реологічних властивостей розчинів полімеру в роботі використовують метод капілярної віскозиметрії, що ґрунтується на вимірюванні часу витікання певного об'єму рідини через калібрований капіляр. Дуже важливо, щоб у ньому умови течії були далекі від початку турбулентності, що визначається числом Рейнольдса:

$$Re = u \cdot d \cdot \rho / \eta \ll 2000,$$

де u – лінійна швидкість течії рідини, м/с;

d – діаметр капіляра, м;

ρ – густина рідини кг/м³;

η – динамічна в'язкість, Па·с.

Для ньютонівських рідин, таких як розбавлені розчини полімерів, за стаціонарної ламінарної течії для розрахунку в'язкості використовують рівняння Пуазейля:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot l}; \frac{1}{t} = K_0 \frac{\Delta P}{\eta}, \quad (3.13)$$

де V – об'єм рідини, м³;

t – час витікання, с;

r – радіус капіляра, м;

l – довжина капіляра, м;

ΔP – різниця тисків на кінцях капіляра, Па;

η – динамічна в'язкість рідини, Па·с;

K_0 – константа капілярного віскозиметра.

У лабораторній практиці найпоширенішими є скляні віскозиметри, що застосовуються для відносних вимірювань в'язкості малов'язких рідин. Схему віскозиметра Оствальда, що використовується в роботі, показано на рис. 3.3.

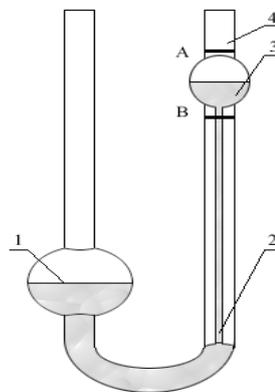


Рисунок 3.3– Схема віскозиметра Оствальда

Для вимірювання відбирають піпеткою 10 см^3 проби і заливають її в широке коліно 1. Потім за допомогою аспіратора, з'єднаного з патрубком 4, переливають рідину з коліна 1 у коліно 2 вище мітки A на розширенні 3 і, від'єднавши аспіратор, дають рідині вільно текти. При проходженні рівня рідини через верхню мітку A вмикають секундомір, при проходженні рівня рідини через нижню мітку B секундомір вимикають. Для кожної рідини вимірювання проводять по п'ять разів з інтервалом між ними в 2–3 хв. Отримані результати усереднюють.

За відношенням часу закінчення розчинів t і чистого розчинника t_0 розраховують їхню відносну в'язкість $\eta_{\text{відн}} = \frac{t}{t_0}$. Потім за формулами (3.2) і (3.3) розраховують значення питомої та приведеної в'язкості розчинів. За отриманими даними будують графік $\eta_{\text{пр}} = f(C)$; екстраполюючи пряму лінію до перетину з віссю ординат, знаходять значення характеристичної в'язкості полімеру $[\eta]$. Відповідно до рівняння (3.6) тангенс кута нахилу прямої чисельно дорівнює величині $[\eta]^2 \cdot K^1$, що дає змогу розраховувати константу Хагінса K^1 , яка характеризує молекулярну взаємодію в молекулярній системі полімер–розчинник.

Експериментальні дані заносять у табл. 3.2.

Таблиця 3.2– Експериментальні дані

	$T = 293 \text{ K}$		K_η		α	
$C, \text{ кг/м}^3$						
$t, \text{ с}$						

Далі за отриманими даними визначається константа Хагінса K^1 за формулою 3.14:

$$K^1 = \frac{\text{tg}\varphi}{[\eta]^2}. \quad (3.14)$$

Потім, виходячи з рівняння Марка-Хаувінка 3.7, визначається молекулярна маса заданого полімеру за формулою 3.15:

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K_\eta}}, \quad (3.15)$$

3.1 Завдання до лабораторної роботи 3

Визначити характеристичну в'язкість і значення віскозиметричної константи Хагінса, а також величину молекулярної маси полімеру.

1. Полістирол у толуолі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_\eta = 1,7 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,69$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
$t, \text{ с}$	97,6	115,6	120,2	124,7	129,6	134,9

2. 1,4-цис-поліізопрен у толуолі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_\eta = 1,1 \cdot 10^{-4}$		$\alpha = 0,67$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,41	1,94	2,59	3,24	3,89
$t, \text{ с}$	171,5	218,7	237,0	260,0	282,6	306,5

3. Полівінілацетат в ацетоні

	$T = 293 \text{ K}$		$K_\eta = 2,8 \cdot 10^{-4}$		$\alpha = 0,67$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$t, \text{ с}$	83,3	133,3	158,4	184,0	210,0	236,3

4. Поліметилметакрилат у хлороформі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_\eta = 4,9 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,71$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
$t, \text{ с}$	133,0	153,2	195,2	237,3	280,1	344,0

5. Поліізопрен у толуолі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_\eta = 5,1 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,67$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$t, \text{ с}$	164,0	198,0	234,0	273,1	312,3	350,1

6. Поліметилметакрилат у бензолі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 4,53 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,74$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$t, \text{ с}$	111,3	193,5	207,5	221,4	235,8	250,1

7. Нейлон у мурашиній кислоті

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 4,2 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,68$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$t, \text{ с}$	113,0	119,0	125,3	132,1	139,2	147,8

8. Етилцелюлоза в толуолі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 11,7 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,67$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$t, \text{ с}$	96,6	127,5	170,0	218,4	283,3	347,8

9. Перхлорвінілова смола в циклогексані

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 3,7 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,69$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$t, \text{ с}$	164,3	197,2	235,0	274,4	322,0	368,1

10. Полівініловий спирт у воді

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 4,5 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,74$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
$t, \text{ с}$	74,0	97,2	121,0	170,0	221,0	273,0

11. Каучук у хлороформі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 1,87 \cdot 10^{-4}$		$\alpha = 0,56$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$t, \text{ с}$	110,0	133,0	157,0	182,0	208,0	240,0

12. Етилцелюлоза в анілініні

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 3,7 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,69$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	1,75	2,5	3,25	4,0
$t, \text{ с}$	108,2	145,0	173,0	202,4	231,6	262,0

13. Полівінілацетат у толуолі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 5,7 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,63$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0
$t, \text{ с}$	104,2	118,8	152,7	191,7	240,0	292,7

14. Полівінілацетат у хлороформі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 6,5 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,71$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0
$t, \text{ с}$	34,3	47,5	82,2	125,2	182,0	244,2

15. Полівінілацетат у бензолі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 5,7 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,73$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0
$t, \text{ с}$	77,2	95,9	143,2	197,0	269,0	351,7

16. Полівінілацетат в ацетоні

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 5,5 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,72$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0
$t, \text{ с}$	65,7	80,3	117,0	162,6	217,5	281,5

17. Поліамід у метанолі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 6,5 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,66$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	0,47	0,96	1,35	2,67	3,44
$t, \text{ с}$	83,1	93,1	104,4	114,4	155,9	185,2

18. Полікапронамід у гексафторизопропанолі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 6,2 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,67$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	0,24	0,48	0,96	1,2	1,44
$t, \text{ с}$	100,4	105,8	111,5	123,6	129,8	136,3

19. Поліамід у м-крезолі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 5,1 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,64$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	1,5	2,5	5,0	7,5
$t, \text{ с}$	79,2	89,5	94,9	107,1	149,6	183,2

20. Полівінілпіролідон в етанолі

	$T = 293 \text{ K}$		$K_{\eta} = 4,5 \cdot 10^{-5}$		$\alpha = 0,61$	
$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
$t, \text{ с}$	84,5	96,3	123,5	155,5	192,7	256,1

3.2. Контрольні запитання

1. Якими основними структурно-механічними властивостями характеризуються дисперсні системи?
2. Якими методами визначають структурно-механічні властивості дисперсних систем?
3. Які причини виникнення структур у дисперсних системах?
4. Навести графіки "деформація - час" для найпростіших ідеальних реологічних моделей.
5. Яка реологічна модель ілюструє в'язкопружні властивості систем?
6. Що собою являє час релаксації напруги?
7. Який взаємозв'язок між часом релаксації та агрегатним станом тіл?
8. Як змінюється в часі деформація в'язкопружного тіла?
9. Якими параметрами характеризується міцність структур?
10. Як утворюються два основні типи структур дисперсних систем (за класифікацією Ребіндера)?
11. У чому відмінність реологічних характеристик структур (за класифікацією Ребіндера)?
12. Який вигляд мають графіки "деформація - час" для реальних структур різних типів?
13. Як класифікують реальні дисперсні системи за їхніми реологічними властивостями?
14. Який вигляд мають типові криві течії дисперсних систем?
15. Які рідини називаються ньютонівськими?
16. Який фізичний зміст параметрів рівняння Ньютона для течії рідин?
17. Який вигляд мають криві течії та ефективної в'язкості для структурованих систем, у чому особливості таких систем?
18. Які зміни відбуваються в системах із коагуляційною структурою за різних напружень?
19. У чому проявляється явище повзучості?

20. Що являють собою явища тиксотропії та реопексії?
21. Чим зумовлені явища тиксотропії та реопексії? Для яких систем вони характерні?
22. Яке рівняння виражає залежність в'язкості рідких агрегативно-стійких агрегативно-стійких дисперсних систем від концентрації дисперсної фази?
23. Що називається відносною, питомою та характеристичною в'язкістю, як їх визначають?
24. У чому полягає принцип дії капілярного віскозиметра?
25. Як калібрують капілярні віскозиметри?
26. Як виглядає рівняння Пуазейля для об'ємної швидкості руху рідини в капілярі?
27. У чому полягає принцип дії ротаційних віскозиметрів, для яких систем вони застосовуються?
28. Як здійснюються переходи від коагуляційно-тиксотропних структур до конденсаційних (кристалізаційних) структур і навпаки?
29. Які чинники здатні спричинити такі переходи?
30. Яким чином розміри частинок і взаємодія між ними впливають на структурно-механічні властивості дисперсних систем?
31. У чому полягає фізико-хімічна природа адсорбційного зниження міцності твердих тіл (ефект Ребіндера)?
32. Які речовини знижують міцність твердих матеріалів?
33. У яких галузях народного господарства використовують ефект зниження міцності твердих тіл?
34. Чому різко зростає швидкість корабля в місцях, де цвіте вода?
35. Як довести, що система має структурну в'язкість?
36. Який вигляд має графік "деформація - час" для губки, просоченої водою?
37. Як впливають на повну реологічну криву механічні вібрації?
38. Чи підкоряються водні розчини білків рівнянню Ейнштейна?

39. Чому олійна фарба не стікає з вертикальних поверхонь, а сама олія стікає?
40. Який вигляд має графік "в'язкість - швидкість деформації" для губки, просоченої водою?
41. Чому при виробництві бетонів заборонено використовувати морську гальку або щебінь зі сланцю?
42. Що станеться, якщо до гумового клею додати невелику кількість ацетону?
43. У чому особливості деформації полімерів за різних температур (термомеханічна крива)?
44. Чому молекулярну масу полімерів визначають за в'язкістю їхніх розчинів, а не методами криоскопії або ебуліоскопії?
45. Чому вовняні вироби необхідно прасувати важкою праскою з мокрою ганчіркою?
46. Що означає зміна вигляду рентгенограми целюлози в разі зіткнення її з NaOH?
47. Чому нові клейонки м'які та мають специфічний запах, а через деякий час втрачають запах і стають крихкими?
48. Як впливають на структуроутворення добавки ПАР?
49. Які чинники впливають на в'язкість розчинів ВМВ?
50. Який фізичний зміст характеристичної в'язкості розчинів ВМВ?
51. Чому машинні оливи мають низьку наведену в'язкість за низьких температур і високу - за високих температур?
52. У чому відмінність рівнянь Штаудингера і Кюна-Марка?
53. Як визначити за допомогою віскозиметра молекулярну масу крохмалю?
54. У чому сутність явища релаксації у твердих тілах?
55. Як можна змінювати твердо-образність твердого тіла?
56. Які існують типи дисперсних структур і що таке структури?

57. Який взаємозв'язок між коагуляційними та кристалізаційно-конденсаційними структурами?

58. Чи можна за допомогою залежності "деформація - час" отримати повну реологічну криву?

59. У чому фізична сутність пластичної міцності?

60. У чому полягає сутність використання змащувальних матеріалів?

РОБОТА 4.

ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Мета роботи – визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) поверхнево-активних речовин (ПАР) кондуктометричним методом, розрахунок термодинамічних функцій ($\Delta G_M^0, \Delta H_M^0, \Delta S_M^0$) процесу міцелоутворення.

Теоретичні відомості

Молекули ПАР мають явно виражений дифільний характер (спорідненість до полярного і неполярного середовища), мимовільно розчиняються у воді, утворюючи оборотні ліофільні системи. За малих концентрацій вони є молекулярними розчинами, а в разі підвищення концентрації в них з'являються міцели з дифільних молекул ПАР, що перебувають у рівновазі з молекулярним розчином. Система при цьому продовжує залишатися термодинамічно рівноважною, рівновага між молекулярно- і міцелярно- розчиненими частинами ПАР залежить від температури, концентрації та інших чинників.

Виникнення міцел у розчині відбувається при досягненні деякої концентрації, званої критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ). Зміна структури розчину при ККМ призводить до різкої зміни залежностей його фізико-хімічних властивостей (поверхневого натягу, електропровідності, оптичних властивостей тощо) від концентрації.

Цю обставину покладено в основу експериментальних методів визначення ККМ, яка залежить від: природи ПАР і розчинника, природи і концентрації сторонніх речовин (особливо електролітів), температури. Міцелоутворення призводить до виникнення комплексу цінних технологічних

властивостей ПАР і дає змогу використовувати їх як стабілізатори дисперсних систем, для зниження міцності під час дроблення, у мастильних матеріалах, як компоненти мийних засобів.

Механізм міцелоутворення споріднений з механізмом адсорбції ПАР. Сили взаємодії між молекулами води більші, ніж між молекулами води і ПАР. Молекули ПАР виштовхуються з води спочатку в поверхневий шар, де вони адсорбуються і орієнтуються вуглеводневими ланцюгами в неполярне середовище. Потім при підвищенні концентрації вони виштовхуються молекулами води в міцели. Відбувається орієнтація вуглеводневих радикалів— виникають сферичні міцели Гартля (мал. 4.1), які за подальшого збільшення концентрації ПАР перетворюються спочатку на циліндричні міцели Мак-Бена (мал. 4.2.), а потім на стрічкові міцели, сітки з міцел і на рідкі кристали ПАР.

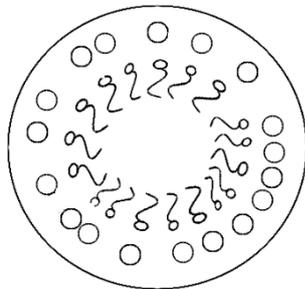


Рисунок 4.1– Схема сферичної міцели Гартля

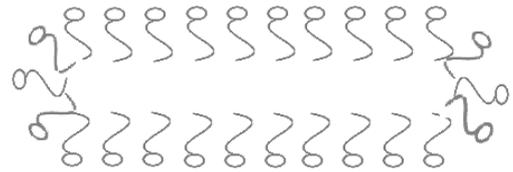


Рисунок 4.2– Схема циліндричної міцели Мак-Бена

Об'єднання вуглеводневих ланцюгів і вихід їх із води призводить до виграшу енергії. Полярні групи добре взаємодіють з водою, при цьому виділяється теплота, що сприяє зменшенню енергії Гіббса системи.

Суттєву роль у міцелоутворенні відіграє збільшення ентропії системи в цілому (понад ентропію змішування). Наявність у воді ближнього порядку та відсутність дальнього призводить до існування пустот "дірок", у які впроваджуються неполярні групи молекул ПАР, зменшуючи свободу теплового руху молекул води та ентропію системи.

При об'єднанні вуглеводневих частин молекул ПАР (гідрофобній взаємодії) зменшується наведена навколо них орієнтація молекул води, що призводить до збільшення свободи теплового руху молекул води та ентропії системи. У свою чергу для вуглеводневих ланцюгів у міцелі збільшується свобода макроброунівського руху, що призводить до збільшення конформаційної ентропії ланцюгів.

Термодинаміка процесу міцелоутворення може бути описана за допомогою ізотерми Вант-Гоффа.

$$\Delta G_M^0 = \Delta H_M^0 - T \cdot \Delta S_M^0, \quad (4.1)$$

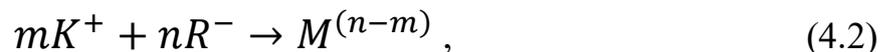
де ΔG_M^0 – стандартна енергія міцелоутворення, кДж/моль;

ΔH_M^0 – стандартна ентальпія міцелоутворення, кДж/моль;

ΔS_M^0 – стандартна ентропія міцелоутворення, Дж/моль · К.

Для мимовільного процесу міцелоутворення $\Delta G < 0$, отже, $\Delta H_M^0 < T \Delta S_M^0$.

Процес міцелоутворення згідно із законом діючих мас можна представити у вигляді хімічної реакції:



де K^+ –протиіони;

R^- – поверхнево-активні аніони (радикали);

M – міцела;

m і n – кількість радикалів у міцелі та протиіонів відповідно. Константу рівноваги цієї реакції (у розведених розчинах, коли коефіцієнт активності дорівнює 1) можна подати у вигляді:

$$K_M = \frac{C_M}{C_{K^+}^m \cdot C_{R^-}^n}, \quad (4.3)$$

де C_M – концентрація міцел;

C_{K^+} – концентрація протиіонів;

C_{R^-} – концентрація радикалів.

Стандартна енергія Гіббса процесу міцелоутворення

$$\Delta G_M^0 = -\frac{R \cdot T}{n} \cdot \ln K_M \quad (4.4)$$

або

$$\Delta G_M^0 = -\frac{R \cdot T}{n} \ln C_M + \frac{R \cdot T}{n} \ln(C_{K^+}^m \cdot C_{R^-}^n). \quad (4.5)$$

Якщо прийняти за стандартний стан розчин ПАР із властивостями нескінченно розведеного розчину, то першим членом у рівнянні (4.5) можна знехтувати. Беручи до уваги, що $C_{K^+} = C_{R^-} = \text{ККМ}$, можна записати:

$$\Delta G_M^0 = \frac{R \cdot T}{n} \ln(\text{ККМ})^{m+n} = \frac{m+n}{n} RT \ln(\text{ККМ}) = \left(1 + \frac{m}{n}\right) RT \ln(\text{ККМ}). \quad (4.6)$$

Для неіоногенних і повністю дисоційованих ПАР $m=0$; за повної асоціації $m=n$. Таким чином, для міцел іоногенних ПАР співвідношення $\frac{m}{n}$ може змінюватися від 0 до 1.

Ентальпію процесу міцелоутворення ΔH_M^0 , кДж/моль, можна визначити за температурною залежністю ККМ:

$$\ln(\text{ККМ}) = \frac{\Delta H_M^0}{R \cdot T} + \text{const}. \quad (4.7)$$

У координатах $\ln(\text{ККМ}) - \frac{1}{T}$ – це пряма лінія, тангенс кута нахилу якої дорівнює $\frac{\Delta H_M^0}{R}$, де $R = 8,314$ Дж·(моль·К)⁻¹.

Ентропія процесу ΔS_M^0 , Дж/моль·К, визначається за термодинамічним рівнянням

$$\Delta S_M^0 = \frac{(\Delta H_M^0 - \Delta G_M^0)}{T}. \quad (4.8)$$

За здатністю дисоціювати на іони у водних розчинах ПАР класифікують на іоногенні та неіоногенні. Іоногенні ПАР, своєю чергою, підрозділяють на аніонні ПАР (вуглеводневий радикал у складі аніону), катіонні (з органічним катіоном) і амфолітні (амфотерні). В іоногенних розчинів ПАР, як і будь-яких інших електролітів, еквівалентна електропровідність залежить від рухливості їхніх іонів:

$$\lambda = (u + v)\alpha, \quad (4.9)$$

де α – ступінь дисоціації;

u – рухливість катіонів, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$;

v – рухливість аніонів, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

Еквівалентна електропровідність λ , $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$,

$$\lambda = \frac{\omega}{C}, \quad (4.10)$$

де ω – питома електропровідність, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$;

C – концентрація електроліту кмоль/м^3 .

Як відомо, еквівалентна електропровідність сильних електролітів пов'язана з концентрацією емпіричним рівнянням Кольрауша

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}, \quad (4.11)$$

де A – розмірний множник;

C – концентрація розчину, кмоль/м^3 .

Рівняння добре узгоджується з електростатичною теорією електролітів.

З рівняння Кольрауша видно, що залежність $\lambda = f(\sqrt{C})$ графічно виражається прямою лінією. У разі іоногенних ПАР– сильних електролітів (алкілсульфати, алкілсульфони) лінійність функції $\lambda = f(\sqrt{C})$ зберігається до ККМ, потім зі збільшенням значення C різко падає значення λ , тому що міцели володіють значно меншою рухливістю, ніж іони.

Рівняння Кольрауша не можна застосувати до розчинів слабких електролітів, але на графіку залежності $\lambda = f(\sqrt{C})$ для ПАР– слабких

електролітів (солей жирних кислот– олеату натрію, стеарату кальцію тощо) в ділянці ККМ можна помітити характерну зміну перебігу кривої, хоча вона не настільки очевидна, як у ПАР – сильних електролітів.

Електропровідність розчинів електролітів залежить від таких чинників:

- 1) природи електроліту і розчинника (в'язкості та діелектричної постійної);
- 2) концентрації іонів;
- 3) валентності та радіусів гідратованих іонів, що визначають швидкості їхнього руху;
- 4) температури;
- 5) природи та концентрації сторонніх іонів – домішок.

Щоб уникнути електролізу, що спричиняє якісні та кількісні зміни електроліту, а також поляризацію електродів комірки, електропровідність необхідно вимірювати на змінному струмі частотою 1000 Гц.

Метод вимірювання електропровідності

Вимірювання електропровідності провідника ґрунтується на визначенні величини його опору змінному електричному струму частотою 1000 Гц методом автоматичного врівноважування вимірювального кола за допомогою автоматичного моста змінного струму з цифровим відліком Р5058 (далі МОСТ). Після увімкнення електроживлення генератор МОСТа формує синусоїдальну напругу частотою 1000 Гц, яку подають на приєднаний об'єкт вимірювання, у режимі автоматичного запуску розпочинається операція вибору піддіапазону, а потім відбувається врівноважування МОСТа всередині піддіапазону з урахуванням компенсації паразитних параметрів, що впливають на похибку вимірювання. У результаті на цифровому табло з'являється значення опору об'єкта вимірювання у вигляді мантиси з 4–х цифр,

плаваючою комою та масштабного множника " Ω ", " $k\Omega$ ", " $M \Omega$ " – помножити на 1Ω , $10^3\Omega$, $10^6\Omega$ відповідно. У вихідному стані на лицьовій панелі МОСТа натиснуті кнопки:

- 1) Вимірювання, $R_{LX,L}$; 2) Частота, 10^3 Гц; 3) Запуск, АВТ.

Об'єкт вимірювання під'єднано до МОСТа за чотиризатискною схемою. Необхідно увімкнути тумблер "МЕРЕЖА" і через 1 хв МОСТ буде готовий до роботи. У режимі роботи з автоматичним запуском оператор повинен дочекатися стійкої індикації вимірювання і зафіксувати його, нестійкі свідчення свідчать про неякісний контакт під час під'єднання вимірювальної комірки.

Порядок виконання роботи

1. Визначають електроопір R , Ом, стандартного розчину КСІ (концентрація $0,01$ кмоль/м³) з метою подальшого обчислення постійної K кондуктометричної (вимірювальної) комірки. Стандартний розчин наливають у виміту і висушену вимірювальну посудину в чітко визначеній, у всіх наступних дослідах однакової кількості (зазвичай 2 піпетки по 10 см³), поміщають у термостат, відрегульований на задану температуру 25°C , а потім проводять вимірювання опору R_0 за допомогою МОСТа. Про встановлення заданої температури в розчині судять за незмінною величиною опору R_0 . Оскільки підвищення температури на 1°C спричиняє збільшення питомої електропровідності водних розчинів на 2 – $2,5$ %, необхідно слідкувати за постійністю температури. Константу посудини слід розрахувати за формулою (4.12), приймаючи для розчину КСІ $\omega_0 = 0,1413$ См· м⁻¹. Закінчивши вимірювання, виливають вміст комірки в злив і обполіскують комірку дистильованою водою.

2. Визначають електроопір R розчину вихідної концентрації заданої ПАР. Потім розчин послідовно розбавляють удвічі дистильованою водою, для чого з комірки піпеткою відбирають 10 см³ розчину і додають 10 см³ води.

Залишають розчин на 3–8 хв для термостатування, після чого визначають опір отриманого розчину. Вимірювання проводять для восьми розчинів (концентрація кожного наступного вдвічі нижча за попередній), при $T = 298$ К. Визначають питому електропровідність розчинів $\omega = K/R$, дані заносять у табл. 4.1.

Таблиця 4.1– Результати кондуктометричних вимірювань для розчинів ПАР

Концентрація розчину C , кмоль/м ³	\sqrt{C} , (кмоль/м ³) ^{1/2}	Електро- опір R , Ом	Питома електро- провід- ність ω , Див · м ⁻¹	Еквівалентна електро- провідність λ , См · м ² · кмоль ⁻¹

Константа комірки K , м⁻¹

$$K = \omega_0 R_0, \quad (4.12)$$

де ω_0 – питома електропровідність стандартного розчину, См · м⁻¹;

R_0 – електричний опір стандартного розчину, Ом.

3. Визначають λ за рівнянням (4.10), будують графік функціональної залежності $\lambda = f(\sqrt{C})$ (рис. 4.3).

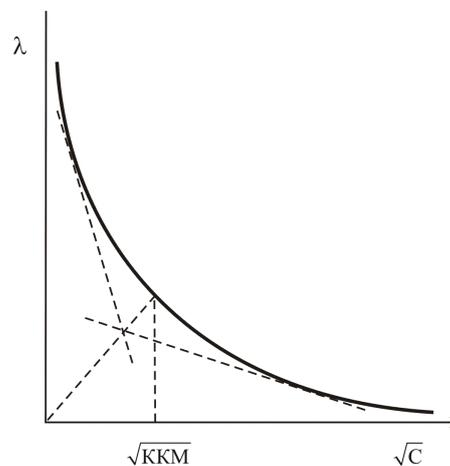


Рисунок 4.3– Залежність еквівалентної електропровідності розчину поверхнево-активної речовини від \sqrt{C}

4 Визначають ККМ за кривою $\lambda = f(\sqrt{C})$ (рис. 4.3). Для цього до висхідної та низхідної гілки кривої будують дотичні, які перетинаються в допоміжній точці. Через цю точку з початку координат проводять пряму до перетину з кривою $\lambda = f(\sqrt{C})$, проекція цього перетину на вісь абсцис відповідає $\sqrt{\text{ККМ}}$.

5. Визначивши ККМ за різних температур, будують графік функціональної залежності $\ln(\text{ККМ}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Це пряма, тангенс кута нахилу якої дорівнює $\frac{\Delta H_M^0}{R}$.

6. ΔG_M^0 і ΔS_M^0 визначають за рівняннями (4.6) і (4.8).

4.1 Завдання до лабораторної роботи 4

Визначити критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) водних розчинів, розрахувати термодинамічні функції ΔG_M^0 , ΔH_M^0 , ΔS_M^0 процесу міцелоутворення.

1. Стеарат натрію ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$)

$T_1 = 303 \text{ К}$	$K = 0,72 \text{ м}^{-1}$			ККМ(323 К) = $1,1 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	2,5	1,5	1,2	0,96	0,75	0,59	0,39	0,26
R , Ом	115	168	201	205	232	251	262	315

2. Деканоат натрію ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COONa}$)

$T_1 = 293 \text{ К}$	$K = 0,57 \text{ м}^{-1}$			ККМ(323 К) = $3,3 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^2$, кмоль/м ³	22,0	11,0	5,5	2,8	1,4	0,7	0,35	0,18
R , Ом	198	339	648	951	1249	1751	2700	4498

3. Додеканоат натрію ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$)

$T_1 = 293 \text{ К}$	$K = 0,64 \text{ м}^{-1}$			ККМ(323 К) = $1,1 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^2$, кмоль/м ³	13,0	6,5	3,25	1,63	0,8	0,4	0,2	0,1
R , Ом	400	781	1470	2804	5161	8791	15023	20579

4. Міристат натрію ($C_{13}H_{27}COONa$)

$T_1 = 293 \text{ K}$	$K = 0,70 \text{ м}^{-1}$			$\text{ККМ}(323 \text{ K}) = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$				
$C \cdot 10^2, \text{ моль/л}$	14,0	7,0	3,5	1,8	0,9	0,45	0,23	0,12
$R, \text{ Ом}$	2500	4167	7408	12544	21604	32407	45425	59524

5. Олеат натрію ($C_{17}H_{33}COONa$)

$T_1 = 293 \text{ K}$	$K = 0,62 \text{ м}^{-1}$			$\text{ККМ}(313 \text{ K}) = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$				
$C \cdot 10^2, \text{ кмоль/м}^3$	15,0	7,5	3,8	1,9	0,9	0,45	0,22	0,11
$R, \text{ Ом}$	3180	3936	4944	5531	6379	9772	16977	23583

6. Децилсульфат натрію ($C_{10}H_{21}SO_4Na$)

$T_1 = 293 \text{ K}$	$K = 0,68 \text{ м}^{-1}$			$\text{ККМ}(333 \text{ K}) = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$				
$C \cdot 10^2, \text{ кмоль/м}^3$	16,0	8,0	4,0	1,4	0,73	0,5	0,25	0,12
$R, \text{ Ом}$	697	1118	2024	4014	4072	5094	7771	12537

7. Додецилсульфат натрію ($C_{12}H_{25}SO_4Na$)

$T_1 = 293 \text{ K}$	$K = 0,75 \text{ м}^{-1}$			$\text{ККМ}(333 \text{ K}) = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$				
$C \cdot 10^2, \text{ кмоль/м}^3$	26,0	13,0	6,5	3,2	1,6	0,8	0,4	0,20
$R, \text{ Ом}$	444	627	1003	1776	3278	5614	8721	10807

8. Тетрадецилсульфат натрію ($C_{14}H_{29}SO_4Na$)

$T_1 = 298 \text{ K}$	$K = 0,67 \text{ м}^{-1}$			$\text{ККМ}(323 \text{ K}) = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$				
$C \cdot 10^2, \text{ кмоль/м}^3$	32,0	16,0	8,0	4,0	2,0	1,0	0,5	0,25
$R, \text{ Ом}$	283	492	855	1299	2393	4927	6768	8428

9. Додецилсульфонат натрію ($C_{12}H_{25}SO_3Na$)

$T_1 = 298 \text{ K}$	$K = 0,72 \text{ м}^{-1}$			$\text{ККМ}(323 \text{ K}) = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$				
$C \cdot 10^2, \text{ кмоль/м}^3$	19,0	9,5	4,75	2,7	1,64	0,73	0,36	0,18
$R, \text{ Ом}$	1222	1330	1630	2116	2834	4975	8584	13029

10. Лаурат натрію ($C_{11}H_{23}COONa$)

$T_1 = 298 \text{ K}$	$K = 0,55 \text{ м}^{-1}$			$\text{ККМ}(323 \text{ K}) = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$				
-----------------------	---------------------------	--	--	---	--	--	--	--

$C \cdot 10^2$, кмоль/м ³	26,0	13,0	6,3	3,2	1,6	0,8	0,4	0,2
R , Ом	920	1175	1833	1848	2686	4614	7681	12115

11. Лаурат калію (C₁₁H₍₂₃₎COOK)

$T_1 = 293$ К	$K = 0,72$ м ⁻¹			ККМ(323 К) = $4,0 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^2$, кмоль/м ³	40,0	20,0	10,0	5,0	2,5	1,25	0,6	0,3
R , Ом	1286	2250	3000	3789	5333	8347	10752	16830

12. Пальмітат натрію (C₁₅H₃₁COONa)

$T_1 = 303$ К	$K = 0,75$ м ⁻¹			ККМ(323 К) = $3,8 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^3$ моль/л	50,0	25,0	12,5	6,25	3,13	1,56	0,78	0,39
R , Ом	2500	4615	8571	14634	21783	36982	45788	56561

13. Пальмітат калію (C₁₅H₃₁COOK)

$T_1 = 293$ К	$K = 0,75$ м ⁻¹			ККМ(323 К) = $2,1 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^3$ моль/л	25,0	12,5	6,25	3,12	1,56	0,78	0,39	0,20
R , Ом	1765	3333	5714	10418	18491	30048	46875	54348

14. Міристат калію (C₁₃H₂₇COOK)

$T_1 = 298$ К	$K = 0,58$ м ⁻¹			ККМ(323 К) = $2,0 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	25,0	12,5	6,25	3,12	1,56	0,78	0,39	0,20
R , Ом	357	692	1254	2438	4323	6580	9657	13122

15. Стеарат калію (C₁₇H₃₅COOK)

$T_1 = 303$ К	$K = 0,75$ м ⁻¹			ККМ(333 К) = $2,3 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	26,0	13,0	6,5	3,2	1,6	0,8	0,4	0,20
R , Ом	420	721	1310	2467	4687	8600	15000	26042

16. Олеат калію (C₁₇H₃₃COOK)

$T_1 = 303$ К	$K = 0,68$ м ⁻¹			ККМ(323 К) = $2,5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	25,0	12,5	6,25	3,12	1,56	0,78	0,39	0,20
R , Ом	341	611	1099	2049	3487	6706	12500	21519

17. Ундекансульфонат натрію (C₁₀H₂₁SO₃Na)

$T_1 = 293$ К	$K = 0,66$ м ⁻¹			ККМ(313 К) = $2,2 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	25,0	12,5	6,25	3,12	1,56	0,78	0,39	0,20

R , Ом	800	1353	2295	3904	6715	11133	13636	16500
----------	-----	------	------	------	------	-------	-------	-------

18. Додекансульфонат натрію ($C_{11}H_{23}SO_3Na$)

$T_1 = 298$ К	$K = 0,58$ м ⁻¹			ККМ(333 К) = $2,1 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^3$, моль/л	15,0	7,5	3,8	1,9	0,9	0,5	0,25	0,13
R , Ом	3222	4070	4924	5451	6444	9586	16934	23577

19. Тридекансульфонат натрію ($C_{12}H_{25}SO_3Na$)

$T_1 = 303$ К	$K = 0,65$ м ⁻¹			ККМ(323 К) = $3,3 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	19,0	9,5	4,75	2,7	1,53	0,72	0,36	0,18
R , Ом	560	1070	1630	2093	2832	4987	8597	13036

20. Тетрадекансульфонат натрію ($C_{13}H_{27}SO_3Na$)

$T_1 = 313$ К	$K = 0,70$ м ⁻¹			ККМ(333 К) = $2,3 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³				
$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	26,0	13,0	6,5	3,2	1,6	0,8	0,4	0,20
R , Ом	1035	1538	1825	2667	4206	5993	9210	13834

4.2. Контрольні запитання

1. У чому причини самоасоціації молекул ПАР у водних розчинах?
2. Який механізм стабілізації емульсії за допомогою ПАР?
3. Яка будова міцели мила в розведеному та концентрованому водному розчині?
4. Як змінюється інтенсивність піноутворення зі зростанням концентрації ПАР?
5. Які існують способи визначення ККМ у водних розчинах?
6. Що таке "число міцелярної агрегації", від чого воно залежить?
7. Як впливають на міцелоутворення температура і тиск?
8. Які чинники впливають на сольобілізуючу здатність водних розчинів ПАР?
9. У чому сутність явища обертання фаз в емульсіях?
10. Чому для відмивання забруднених поверхонь іноді використовують кальциновану соду (Na_2CO_3)?

- 11 Поясніть, що станеться, якщо до розчину $C_{17}H_{33}COONa$ у воді додати концентрований розчин $NaCl$?
12. Як процес міцелоутворення проявляється на графіку "мийна дія–концентрація" для ПАР у колоїдному стані?
13. Як впливають електроліти на розмір і форму міцел ПАР?
14. У чому відмінність аніонактивних і катіонактивних ПАР? Наведіть приклади, вкажіть сфери застосування.
15. Чому не бажано прати милом вироби з вовни, шовку, деякі синтетичні тканини?
16. За якими ознаками визначається ККМ?
17. З якими колоїдно-хімічними властивостями ПАР пов'язана їхня мийна здатність?
18. Чому після тривалого спокою 3– 5 % розчину $C_{17}H_{33}COOK$ при струшуванні виникають іскристі шари, нитки (шлірен-ефект)?
19. Як впливає на солубілізуючу здатність ПАР у водних розчинах довжина аліфатичного ланцюга?
20. Чим відрізняються ПАР у колоїдному стані та істинно розчинні ПАР?
21. У якого розчину у воді ККМ вищий: децилсульфату натрію чи $C_{12}H_{25}SO_4K$?
22. Як залежить ККМ від числа атомів вуглецю алкільного ланцюга ПАР?
23. Яке призначення так званих наповнювачів у пральних милах, що продаються?
24. Який вигляд має залежність "осмотичний тиск - концентрація" для колоїдних ПАР у воді?
25. Як впливає температура на ККМ іоногенних ПАР?
26. Які чинники впливають на солубілізуючу здатність водних розчинів ПАР?

27. В античності використовували деякі сорти глин для миття тіла та одягу. На чому ґрунтується мийна дія глин?
28. Який вигляд має залежність "еквівалентна електропровідність– концентрація" $\lambda = f(C)$ для колоїдних ПАР у воді?
29. Як впливає на ККМ природа органічних розчинників?
30. Як визначити, чи придатне ПАР у цій воді для миття поверхонь?
31. Чому під час нагрівання мильного розчину зникає опалесценція?
32. Який вигляд має залежність "поверхневий натяг– концентрація" $\sigma = f(C)$ для колоїдних ПАР у воді?
33. Від чого залежить форма міцел у розчинах колоїдних ПАР?
34. Коли спостерігається солюбілізація, яке її практичне застосування?
35. Які ПАР мають найнижчі значення ККМ– аніонні, катіонні чи неіоногенні– і чому?
36. Який вигляд для колоїдних ПАР у воді має залежність "каламутність– концентрація ПАР" ? $\tau = f(C)$
37. Які принципи добору ПАР для стабілізації прямих і зворотних емульсій, що таке "ГЛБ"?
38. Чому калієві мила м'якші та більш розчинні, ніж натрієві, отримані з тієї самої кислоти?
39. Який вплив добавок індиферентного електроліту на ККМ іоногенних і неіоногенних ПАР?
40. Який вигляд для колоїдних ПАР у воді має залежність "в'язкість– концентрація ПАР" ? $\eta = f(C)$
41. Як і чому впливає довжина вуглеводневого радикала на ККМ у розчинниках різної полярності?

42. Як орієнтуються молекули ПАР у міцелах, що перебувають у полярних і неполярних розчинниках?
43. Які найважливіші ознаки міцелоутворювальних ПАР?
44. Які методи визначення поверхневого натягу придатні для колоїдних ПАР?
45. Що таке "точка помутніння", як її визначають?
46. У чому проявляється вплив міцелоутворення на піноутворювальні властивості розчинів ПАР?
47. У чому полягає механізм мийної дії розчинів ПАР?
48. Що таке "точка Крафта", як її визначають?
49. Чому за концентрацій, що перевищують ККМ, поверхневий натяг розчинів ПАР практично не змінюється?
50. У чому полягає механізм стабілізуючої дії ПАР?
51. Чому деякі тканини зморщуються після прання?
52. Який вигляд має діаграма стану розчину колоїдного ПАР у воді?
53. У чому полягає і де застосовується явище міцелярного каталізу?
54. Як отримують міцелярні емульсії, де їх використовують?
55. Який механізм мийної дії міцелоутворювальних ПАР у спиртових розчинах?
56. У чому відмінності визначення поверхневого натягу для істинних і колоїдних ПАР методом Ребіндера?
57. Як експериментально визначити форму міцел?
58. Чи є процес міцелоутворення фазовим переходом?
59. Що таке мікроемульсії, як їх отримують і використовують?
60. Що називається "самоемульгуванням", що для цього потрібно?

РОБОТА 5.

ВИЗНАЧЕННЯ ПОРОГА КОАГУЛЯЦІЇ ЗОЛЮ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ

Мета роботи – визначення порогів коагуляції позитивно або негативно заряджених золів електролітами, що містять одно-, дво- і тривалентні іони–коагулятори.

Теоретичні відомості

Коагуляція – прояв термодинамічної нестійкості дисперсних систем, унаслідок чого система переходить у близький до рівноважного стан, зменшується загальний запас поверхневої енергії. Розрізняють такі **стадії коагуляції**:

- 1) втрата агрегативної стійкості та злипання частинок (**прихована коагуляція**);
- 2) випадання (або спливання) утворених агрегатів частинок в осад коагулянт (**явна коагуляція**).

Про початкову стадію коагуляції судять за різким збільшенням світлорозсіювання, за зміною забарвлення, збільшенням в'язкості, появою структурної в'язкості та іншими ознаками. Перша стадія коагуляції не обов'язково переходить у другу. Коагуляція може відбуватися мимовільно (автокоагуляція) під впливом хімічних і фізичних процесів, що протікають в системі в часі (так зване старіння). Але найчастіше коагуляцію спричиняють зовнішні впливи: додаванням до дисперсійного середовища різних речовин - коагуляторів (електролітів або неелектролітів), тривалим діалізом, електрофорезом, підвищенням температури, дією світла та інших високочастотних електромагнітних коливань, ультразвуковими коливаннями, струшуванням і перемішуванням.

Коагуляції перешкоджають електричні заряди частинок і сольватація їхньої поверхні, а іноді - адсорбція великих молекул ПАР (білків), так званий "колоїдний захист". Однак іноді додавання високомолекулярних речовин до ліофобних золів може призвести і до зменшення стійкості щодо електролітів (сенсibiliзація), і навіть до коагуляції. Зниження величини дзета-потенціалу колоїдних частинок та їх сольватації (зазвичай вони відбуваються одночасно) спричиняє коагуляцію дисперсної системи.

Швидкість коагуляції вимірюється числом частинок, що злипаються за одиницю часу в одиниці об'єму, і залежить від природи дисперсної системи і температури. Величина, зворотна швидкості коагуляції, слугує мірою стійкості дисперсної системи. Швидкість коагуляції визначається співвідношенням сил тяжіння і відштовхування, що діють між частинками на близьких відстанях. Сили тяжіння між частинками, що зближуються, які зумовлюють їх злипання, є результатом міжмолекулярних взаємодій. Сили відштовхування виникають унаслідок впливу електрокінетичного потенціалу або сольватних оболонок частинок.

У полідисперсних системах коагуляція відбувається значно швидше, ніж у монодисперсних системах (ортокінетична коагуляція). Подовжені частинки коагулюють зазвичай швидше, ніж кулясті. У золях з голчастими, пластинчастими частинками коагуляція часто набуває структури гелю, що пояснюється локальною орієнтацією частинок. Гідрозолі зазвичай більш стійкі щодо коагуляції, ніж органозолі.

Коагулювальну дію електролітів зумовлено стисненням дифузійної частини подвійного електричного шару (ПЕШ), зменшенням електрокінетичного потенціалу й одночасним зниженням ліофільності їхньої поверхні (поверхнево-активні неелектроліти інколи сприяють коагуляції, знижуючи ліофільність часток).

Найменша концентрація електроліту, що викликає коагуляцію за певний (зазвичай короткий) проміжок часу, називається порогом коагуляції P_k . Для

різних електролітів величини порогів коагуляції можуть сильно варіювати навіть в одній і тій самій коагулювальній системі.

Відношення порогів коагуляції варіювати навіть для однієї й тієї самої системи коагуляції одно-, дво- і тризарядних іонів за інших рівних умов обернено пропорційні шостому ступеню величини заряду (правило **Шульце-Гарді**). Для іонів однакової валентності поріг коагуляції визначається їхнім положенням у ліотропному ряду.

У ряду одновалентних і, меншою мірою, двовалентних іонів P_k зменшується зі збільшенням радіуса іонів. Ці наближені закономірності порушуються, якщо додані електроліти хімічно взаємодіють з колоїдними частинками, утворюючи з іонами колоїдного розчину нерозчинні сполуки. Під час коагуляції сумішшю електролітів їхній вплив може складатися (**адитивність**), послаблюватися (**антагонізм**) або посилюватися (**синергізм**). Три- і чотиривалентні коагулювальні іони здатні змінювати знак заряду ядра колоїдних частинок. При зміні концентрації цих іонів у колоїдному розчині спостерігаються дві зони коагуляції та два пороги (**неправильні ряди коагуляції**), зумовлені дією іонів з різним знаком заряду.

Визначення порога коагуляції P_k ускладнюється **явищем звикання**, яке полягає в тому, що під час додавання електроліту невеликими порціями поріг коагуляції вищий, ніж під час внесення всього електроліту відразу. Спостерігається і зворотне явище, коли поріг коагуляції при поступовому введенні електроліту нижчий, ніж при швидкому додаванні його (негативне звикання).

Коагуляція дуже поширена в природних і застосовуваних у техніці дисперсних системах. Вона відіграє важливу роль у геологічних і ґрунтових процесах, у біологічних і метеорологічних явищах.

Коагуляція становить інтерес у зв'язку з питаннями стійкості багатьох дисперсних систем, наприклад: ґрунтів, колоїдних розчинів, суспензій різних речовин, продуктів харчування, лікарських речовин. Коагуляцію широко

застосовують у різноманітних технологічних процесах (деемульгування нафти, очищення питної води і повітря з метою звільнення від зважених часток і бактерій).

Для визначення порога коагуляції використовують методи **нефелометрії** або **турбідиметрії**, в основі яких лежить явище світлорозсіювання, що називається **ефектом Тіндаля**. Якщо світловий потік з інтенсивністю J_0 проходить через кювету із завислими частинками, то частина світла розсіюється поверхнею частинок згідно із законом Релея

$$J = J_0 \frac{K \cdot n \cdot V_i^2}{\lambda^4}, \quad (5.1)$$

де K – коефіцієнт пропорційності, що залежить від низки умов;

n – число частинок, що розсіюють світло в одиниці об'єму;

V_i^2 – об'єм кожної частинки;

λ – довжина хвилі падаючого світла.

Якщо вимірюють ослаблення інтенсивності основного світлового потоку після проходження через дисперсну систему, метод називається турбідиметрією.

Під час проходження світла через колоїдну систему його інтенсивність зменшується не тільки внаслідок поглинання світла, а й за рахунок розсіювання (**опалесценції**). Тому оптична густина зразка залежить від його здатності поглинати та розсіювати світло. Інтенсивність розсіяного світла збільшується зі збільшенням лінійних розмірів частинок доти, доки розміри частинок не стануть порівнянними з довжиною світла, що проходить, після чого інтенсивність розсіяного світла починає зменшуватися. Під час коагуляції колоїдних систем відбувається укрупнення частинок, змінюється оптична густина системи, яку можна виміряти за допомогою фотоелектричного колориметра (рис. 5.1).

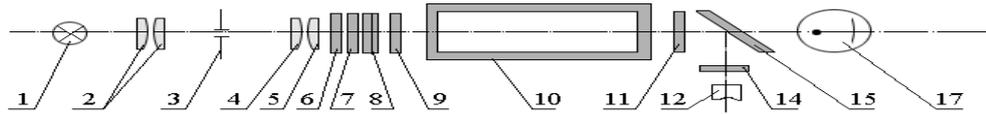


Рисунок 5.1– Оптична схема колориметра фотоелектричного концентраційного КФК-2

Світловий потік від лампи 1 через конденсатор 2, діафрагму 3, об'єктив 4,5, світлофільтри 6,7,8,9,11 потрапляє в кювету 10 і далі на фотоелемент 17, електричний сигнал якого посилюється і реєструється вимірювальним приладом. Якщо спочатку встановити стрілку приладу на нульову поділку (помістивши у світловий потік J_0 кювету з дисперсійним середовищем A), а потім у світловий потік ввести кювету з досліджуваною системою B , оптична густина якої відрізнятиметься від вихідної, то прилад зафіксує цю відмінність J . Це відносний метод вимірювання оптичної густини, яка визначається за формулою

$$D = -\lg \frac{J}{J_0}. \quad (5.2)$$

Порядок виконання роботи

1. Прилад увімкнути в мережу не менше ніж за 15 хвилин до вимірювання. Під час прогрівання приладу кюветне відділення має бути відкрите.
2. Перевірити, чи встановлено світлофільтр у положення "540", а ручку "Чутливість" – у положення "1" (зазначене на лицьовій панелі чорним кольором), а ручку "Установка 100 грубо" – у крайнє ліве положення (рис. 5.2).
3. Робочі поверхні кювет перед вимірюваннями ретельно протерти м'якою фланеллю. Не можна торкатися пальцями робочих ділянок поверхонь (нижче рівня рідини в кюветі) – забруднення призводять до помилок вимірювання.

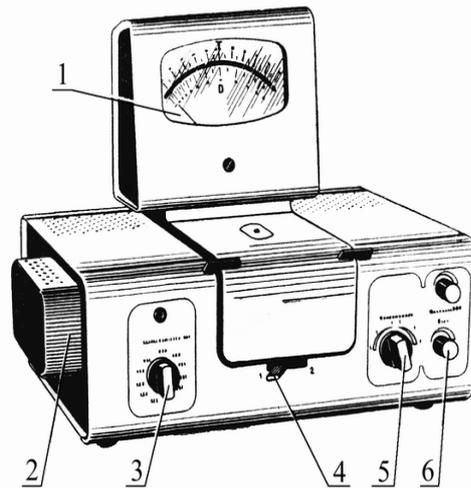


Рисунок 5.2– Вид колориметра спереду:

1 - реєструвальний прилад; 2 - освітлювач; 3 - ручка встановлення у світловий потік світлофільтра; 4 - ручка перемикачання кювет у світловому потоці; 5 - перемикач фотоприймачів; 6 - установка "100 грубо"

4. Налити рідину тільки до мітки на бічній поверхні кювети. Не нахилити кювету з рідиною при встановленні в кюветне відділення.

5. У світловий потік помістити кювету з розчинником (дистильованою водою), закрити кришку кюветного відділення.

6. Ручками "Чутливість", "Установка 100 грубо" і "Точно" встановити відлік 100 за шкалою колориметра за максимально можливої чутливості.

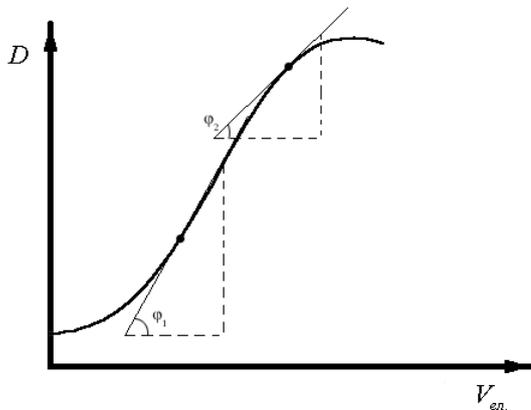
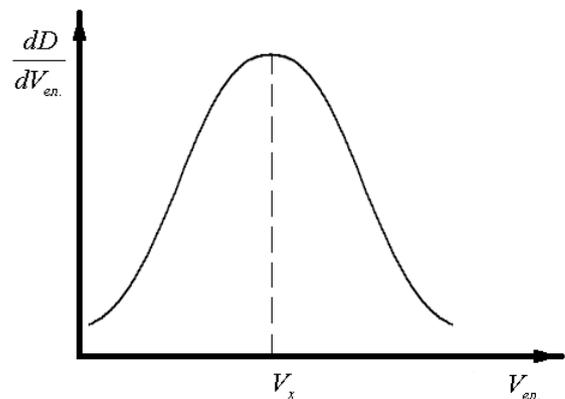
7. Поворотом важеля 4, з'єднаного з тримачем кювет, кювету з розчинником замінюють кюветою з досліджуваним розчином. За шкалою колориметра знімають показання в одиницях оптичної густини D .

8. У пробірках послідовно ретельно змішують певні об'єми золю, води та електроліту (табл. 5.1). Після додавання електроліту вміст пробірки через 1 хв виливають у робочу кювету і вимірюють оптичну густину D , результати заносять у табл. 5.1. За отриманими даними будують графік залежності оптичної густини золю від об'єму прилитого електроліту.

Таблиця 5.1– Результати експериментальних досліджень

Золь			Електроліт					C_0 , моль/дм ³			
N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V_1 , см ³											
V_2 , см ³											
V_3 , см ³											
D											
$\frac{dD}{dV}$											

Оскільки крива не має чітко вираженого перегину, визначити поріг коагуляції за нею важко. Для точнішого його визначення за даними графіка $D = f(V_{\text{ел}})$ (рис 5.3.) будують графік $\frac{dD}{dV_{\text{ел}}} = f(V_{\text{ел}})$ (рис 5.4.).

Рисунок 5.3– Залежність $D = f(V_{\text{ел}})$ Рисунок 5.4– Залежність $\frac{dD}{dV_{\text{ел}}} = f(V_{\text{ел}})$

Беруть 7– 9 точок і для кожної будують дотичні. Значення $\frac{dD}{dV_{\text{ел}}}$ знаходять

$$\text{як } \operatorname{tg} \varphi = \frac{dD}{dV_{\text{ел}}} = \frac{f}{g}.$$

Довжини відрізків беруть у відповідному масштабі. На рис. 5.3 це показано для однієї точки кривої. Перпендикуляр, опущений на вісь абсцис

19.

Золь Fe ₂ O ₃ (+)		Електроліт K ₂ SO ₄					C ₀ = 1,5 · 10 ⁻³ моль/дм ³				
N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V ₁ , см ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V ₂ , см ³	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0,0
V ₃ , см ³	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
D · 10 ³	287	291	301	452	698	703	712	705	691	671	677
$\frac{dD}{dV}$											

20.

Золь Fe ₂ O ₃ (+)		Електроліт KJ					C ₀ = 0,15 моль/дм ³				
N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V ₁ , см ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V ₂ , см ³	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0,0
V ₃ , см ³	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
D · 10 ³	300	305	321	514	732	768	762	725	721	710	703
$\frac{dD}{dV}$											

5.2. Контрольні запитання

1. Який зв'язок між агрегативною стійкістю та дзета-потенціалом?
2. Яким чином відстань між частинками впливає на стан дисперсної системи?
3. Як можна захистити колоїдну систему від коагуляції?
4. У чому сутність явища "коалесценції", у яких дисперсних системах воно спостерігається?
5. Чи може настати коагуляція золь, якщо його піддати тривалому діалізу?
6. У чому полягає правило Шульце-Гарді при коагуляції золь електролітами?
7. Що таке "прихована коагуляція" і чим вона відрізняється від "явної"?
8. Як впливають на стійкість емульсії густини рідин, що її утворюють?

9. Які чинники стабілізації застосовують для гідрозолів, органозолів?
10. У чому особливості коагуляції золів унаслідок механічного впливу?
11. У чому суть рівняння Смолуховського для кінетики швидкої коагуляції?
12. Якими способами здійснюється очищення води та повітря від забруднень і яке значення цих способів для охорони довкілля?
13. У чому проявляється адсорбційно-сольватний і структурно-механічний чинники стійкості ліофобних дисперсних систем?
14. Як змінюється сила взаємодії залежно від відстані між частинками на основі теорії ДЛФО?
15. У чому відмінність між "коацервацією" та "денатурацією" білка?
16. У чому особливості коагуляції при зміні температури (нагріванні, охолодженні)?
17. У чому особливості коагуляції внаслідок хімічного впливу або під впливом електричного поля?
18. На чому ґрунтується використання як стабілізаторів дисперсних систем поверхнево-активних речовин (ПАР)?
19. Що називається явищем "пептизації"? Коли воно спостерігається?
20. Як визначається константа швидкості повільної коагуляції?
21. Що таке "адитивність", "антагонізм", "синергізм"?
22. На чому ґрунтується захисна дія стабілізаторів і який її механізм?
23. Як визначити поріг коагуляції золю R_k ?
24. У чому особливості коагуляції в разі зміни концентрації частинок золю (за постійного об'єму)?
25. Що таке "флокуляція" і "флокулянти"?
26. Як визначається "час половинної коагуляції" ($\tau_{1/2}$)?
27. Чому з часом змінюється забарвлення золю золота (від червоного забарвлення до синього)?

28. На чому ґрунтується принцип використання як стабілізаторів дисперсних систем високодисперсних порошків?
29. Яке значення для коагуляції мають ліотропні ряди?
30. У чому відмінність між "швидкою" і "повільною" коагуляцією?
31. Що таке "розклинювальний тиск" і які його причини?
32. Які існують ознаки коагуляції?
33. Які особливості ентропійно-ентальпійного чинника стійкості ліофільних і ліофобних золів?
34. Які сили переважають під час зближення частинок стійкої дисперсної системи?
35. У чому полягає явище "неправильних рядів" під час коагуляції?
36. Як змінюється стійкість емульсії при збільшенні концентрації емульгатора?
37. Які особливості взаємодії колоїдних частинок з іонами нейтральних солей?
38. Як оцінюють коагулювальну здатність речовини кількісно, якщо відомий поріг коагуляції золю P_k ?
39. Який електроліт, узятий у мінімальній кількості, спричинить коагуляцію золю $Al(OH)_3$, стабілізованого $AlCl_3$?
40. У чому полягає відмінність між "нейтралізаційною" і "концентраційною" коагуляцією дисперсних систем електролітами?
41. Як залежить поріг коагуляції золю від зарядів іонів електролітів?
42. Який електроліт слід обрати для очищення води від радіоактивних частинок, якщо вони під час електрофорезу рухаються до катода?
43. Як мають бути заряджені захисна речовина і речовина, що захищається, для реалізації принципу найбільшого колоїдного захисту?
44. Яким чином відбувається зміна товщини подвійного електричного шару під час коагуляції золів електролітами?
45. Що називається "ортокінетичною коагуляцією"?

46. У чому сенс явища "звикання" золів?
47. Як можна захистити гідрозоль від електролітичної коагуляції?
48. Як використовують процес коагуляції в техніці?
49. Який вигляд має крива кінетики швидкої коагуляції в координатах "число частинок - час" $n = f(t)$?
50. Які типи йонів можуть спричинити перезарядку колоїдної частинки?
51. Як залежить стійкість піни від концентрації високомолекулярної речовини - стабілізатора?
52. Що є характеристикою стійкості піни?
53. Який процес називають "висалюванням"?
54. Які основи теорії ДЛФО коагуляції золів електролітами?
55. Яка роль сольватних оболонок при стабілізації колоїдної системи?
56. У чому проявляються особливості використання ВМВ як стабілізаторів колоїдних і дисперсних систем?
57. Який стан колоїдної системи називається ізоелектричним?
58. Який вигляд мають графіки стабілізації, коагуляції та перезарядки колоїдної системи?
59. У чому проявляється "старіння" колоїдних систем?
60. Які речовини використовують для захисту гідрозолів металів від коагуляції?

РОБОТА 6. ВИВЧЕННЯ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИХ ЯВИЩ У КОЛОЇДНИХ СИСТЕМАХ

Мета роботи – визначення електрокінетичного ξ - потенціалу в колоїдній системі методом електрофорезу, вивчення впливу концентрації електроліту на величину ξ - потенціалу.

Теоретичні відомості

Електрокінетичні явища – один із прикладів, що найяскравіше характеризують визначальне значення процесів, які відбуваються на поверхні розділу фаз у системах колоїдного ступеня дисперсності.

Електрокінетичні явища пов'язані з виникненням подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі розділу фаз. Це **електрофорез, електроосмос, потенціал седиментації та потенціал течії**. Найдоступніші їй підкоряються надійному експериментальному визначенню результату, одержувані під час дослідження **електрофорезу та електроосмосу**.

Електрофорезом називається рух частинок дисперсної фази відносно дисперсійного середовища до одного з електродів під дією зовнішнього електричного поля. Він виявляється експериментально за виділенням на одному з електродів (або біля нього) частинок дисперсної фази, а також за зміщенням межі розділу "колоїдний розчин– дисперсійне середовище" до одного з електродів.

Зовнішнє електричне поле діє на заряди подвійного іонного шару: іони дифузного шару, рухомі та слабо пов'язані з поверхнею, зміщуються відносно колоїдної частки в напрямку протилежнозарядженого електрода; колоїдна частка, яка має завдяки іонам внутрішньої обкладки надлишковий заряд

іншого знака, переміщується відповідно у бік, протилежний переміщенню дифузних іонів.

Переміщаючись в іонному розчині, колоїдна частинка одночасно втрачає і набуває дифузні протиіони, залишаючись практично електронейтральною під час руху; одночасно відбуваються процеси руйнування і відновлення (релаксації) подвійного іонного шару міцели. Якщо швидкості цих процесів рівні, симетрія подвійного іонного шару встигає відновлюватися. Якщо ж швидкість релаксації виявляється меншою за швидкість деформації подвійного іонного шару, спостерігається порушення симетрії подвійного іонного шару і міцела перетворюється на диполь.

Підходячи до одного з електродів, частинки або злипаються між собою, утворюючи видимі оком агрегати, або прилипають до поверхні електрода. Так отримують електрофоретичні покриття, що знаходять широке практичне застосування.

За допомогою електрофорезу можна визначити знак заряду частинок дисперсної фази. Частинки завжди переміщуються до електрода, який має протилежний знак заряду.

Зсув частинок дисперсної фази відносно дисперсійного середовища в електричному полі відбувається в межах подвійного іонного шару по поверхні ковзання. Вимірявши лінійну швидкість руху частинок у золях або лінійну швидкість межі розділу розчин– дисперсійне середовище і знаючи градієнт потенціалу прикладеного електричного поля, можна обчислити електрокінетичний потенціал частинок ξ , В:

$$\xi = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot u}{\varepsilon_c \cdot E}, \quad (6.1)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища, Па·с;

u – лінійна швидкість частинок, м/с;

E – напруженість електричного поля, В/м;

ε_c – діелектрична проникність середовища, Ф/м.

Для розбавлених водних розчинів солей приймають $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Напруженість електричного поля E , В/м:

$$E = \frac{U}{L}, \quad (6.2)$$

де U – різниця потенціалів на електродах, В;

L – відстань між електродами, м.

Діелектрична проникність ε_c , Ф/м (в одиницях СІ), пов'язана з безрозмірною (відносною) величиною діелектричної проникності співвідношенням:

$$\varepsilon_c = 4\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0, \quad (6.3)$$

де $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – діелектрична константа.

Для водних розчинів $\varepsilon = 81$.

Лінійна швидкість руху частинки (або межі золь–дисперсійне середовище) u , м/с:

$$u = \frac{h}{t}, \quad (6.4)$$

де h – величина зміщення, м;

t – час, протягом якого відбувалося змішування, с.

Після перетворення рівняння (6.1) за допомогою виразів (6.2), (6.3), (6.4) отримують розрахункову формулу

$$\xi = \frac{\eta \cdot h \cdot L}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot t \cdot U}. \quad (6.5)$$

Для водних розчинів ξ , В, можна розрахувати за рівнянням:

$$\xi = \frac{10^{-3} \cdot h \cdot L}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot t \cdot U} = 1,39 \cdot 10^6 \frac{h \cdot L}{t \cdot U} \quad (6.6)$$

Електроосмосом називають рух дисперсійного середовища щодо нерухомої дисперсної фази (пористого матеріалу – діафрагми) під впливом зовнішньої різниці потенціалів.

Електроосмос можна спостерігати в U – подібній трубці, наповненій дисперсійним середовищем; у нижній частині трубки міститься пористий матеріал, наприклад кварцовий пісок, який є дисперсною фазою.

Під дією зовнішнього електричного поля рідина перетікає через пористу діафрагму з одного в інше коліно трубки, рівні рідини зміщуються на деяку висоту h , м.

Причиною руху рідини є наявність подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі між пористим матеріалом і рідиною.

Під дією зовнішнього електричного поля іони дифузного шару, неміцно пов'язані з поверхнею, зміщуються в бік протилежно зарядженого електрода. Іони щільного шару, відносно міцно пов'язані з поверхнею, практично залишаються нерухомими. Іони дифузного шару, переміщаючись у капілярі, захоплюють за собою рідину (дисперсійне середовище), що заповнює капіляр. Зсув рідини, спричинений рухом іонів дифузного шару, відбувається не на кордоні тверде тіло– рідина, а на поверхні ковзання, розташованій на деякій відстані від твердої поверхні.

За допомогою електроосмосу можна визначити знак заряду твердої поверхні на межі з рідиною, а також, вимірюючи швидкість течії рідини, обчислити потенціал на поверхні ковзання, а саме величину електрокінетичного потенціалу ξ , В.

З умови стандартного режиму електроосмотичного руху рідини в плоскому капілярі, коли можна знехтувати кривизною поверхні, Смолюховський одержав рівняння, що зв'язує швидкість течії рідини і ξ - потенціал:

$$\xi = \frac{\eta \cdot u}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}, \quad (6.7)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища, Па · с;

u – лінійна швидкість дисперсійного середовища, м/с;

E – напруженість електричного поля, В/м;

ε – відносна діелектрична проникність, Ф/м;

$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Для практичного застосування зручнішою є формула, до якої входять величини, що вимірюються безпосередньо в досліді. Її можна отримати, якщо виразити лінійну швидкість u через об'ємну швидкість q , м³/с, а E – через силу струму J , А:

$$u = \frac{q}{\pi \cdot r^2} \quad (6.8)$$

$$E = \frac{U}{L} = \frac{J \cdot R}{L} = \frac{J \cdot \gamma \cdot L}{\pi \cdot r^2 \cdot L} = \frac{J}{\pi \cdot \omega \cdot r^2}. \quad (6.9)$$

де r і L – радіус і довжина капіляра, м;

J – сила струму, А;

γ – питомий опір, Ом · м;

ω – питома електропровідність, Ом⁻¹ · м⁻¹;

U – різниця потенціалів на кінцях капіляра, В.

Після перетворень можна отримати таку розрахункову формулу:

$$\xi = \frac{\eta \cdot q \cdot \omega}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot J}. \quad (6.10)$$

Усі величини, що входять до рівняння (6.10), вимірюють експериментально. У рівнянні відсутні розміри капіляра, що дає змогу виміряти об'ємну швидкість течії рідини не через одиничний капіляр (практично важко здійснити), а через систему капілярів, тобто пористу діафрагму.

В'язкість рідини η , діелектрична проникність ϵ і питома електропровідність ω , що входять до рівняння (6.10), вимірюються для рідини поза дисперсною системою. Це вносить деякі помилки у вимірювану величину ξ -потенціалу, оскільки всередині діафрагми в тонкому шарі біля поверхні ці величини можуть мати інші значення.

Особливо великою є помилка в значенні ξ -потенціалу, якщо не врахувати збільшення електропровідності рідини в тонких капілярах діафрагми порівняно з рідиною в об'ємі розчину, пов'язане з підвищеною концентрацією іонів поблизу поверхні (у межах ПЕШ).

Порядок виконання роботи

Вимірюють вплив концентрації електроліту на електрофоретичну швидкість руху межі розділу золь – вода, причому вимірювання розпочинають зі свіжоприготованого золю.

У дві колби наливають по 50 см³ золю, додають у кожну з них об'єм електроліту V для отримання зазначеної в завданні концентрації.

Задана концентрація електроліту в золі C , кмоль/м³, визначається:

$$C = \frac{C_0 \cdot v}{50 + V}, \quad (6.11)$$

де C_0 – вихідна концентрація електроліту, кмоль/м³;

V – об'єм розчину електроліту, см³, який необхідно додати до 50 см³ золю для отримання заданої концентрації.

Звідси

$$V = \frac{50 \cdot C}{C_0 - C}. \quad (6.12)$$

Додавання електроліту до золю слід проводити безпосередньо перед вимірюванням електрофоретичної швидкості, щоб уникнути коагуляції золю при тривалому стоянні. Вимірювання електрофоретичної швидкості

проводять за допомогою приладу Кена, зображеного на рис. 6.1.

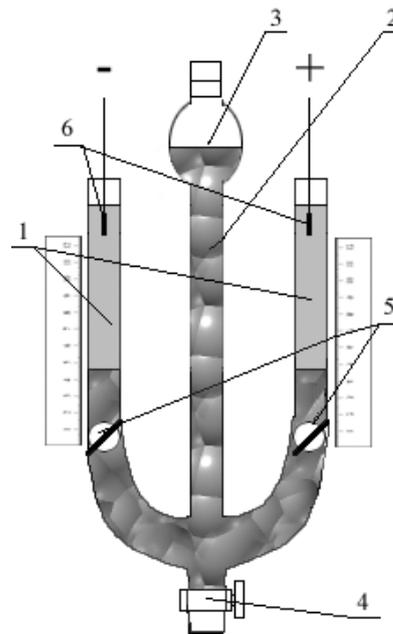


Рисунок 6.1– Схема приладу Кена

Прилад являє собою U – подібну трубку, обидва коліна 1 якої градуйовані (поділки в одиницях довжини); до неї припаяна вузька скляна трубочка 2 з лійкою 3 і краном 4.

Прилад перед вимірюванням ретельно промивають теплою водою і обполіскують дистильованою водою. За закритого крана 4 у лійку 3 наливають таку кількість золю, щоб витіснити повітря з нижньої частини вузької трубки 2 і крана 4 і заповнити їх золем. Відкривають обидва крани 5 і кран 4, золь витісняє повітря, піднімаючись по U – образній трубці, причому вище кранів 5 золь бути не повинно. Закривають обережно обидва крани 5, а в обидва коліна U – подібної трубки наливають по 15 см^3 дистильованої води (бічної рідини).

Під час заповнення приладу потрібно стежити за тим, щоб у ньому не залишалось бульбашок повітря. Приготований таким чином прилад закріплюють на штативі.

В обидва коліна U – подібної трубки поміщають електроди, заздалегідь ретельно промиті водою, і закріплюють їх так, щоб їхній нижній кінець знаходився приблизно на 3-4 см від верху градуйованої трубки, після чого обидва крани 5 відкривають.

Потім обережно відкривають кран 4, щоб золь повільно протікав у U - подібну трубку. При цьому необхідно отримати різку межу забарвлений колоїдний розчин – вода, для чого золь слід вводити обережно і повільно.

Коли межа золь – вода опиниться на відстані 3 – 4 см від нижнього краю електродів, а електроди перебуватимуть у воді, кран закривають. Підключають електроди до джерела постійного струму, відзначаючи при цьому полюси в обох колінах U -подібної трубки.

Спостерігаючи за переміщенням межі розділу золь – вода, визначають знак заряду колоїдних частинок і записують дані в табл. 6.1.

Таблиця 6.1– Експериментальні дані з електрофорезу

C , кмоль/м ³	L , м	h , м	ξ , В

U , В; t , хв; η , Па·с; $\epsilon; \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

У звіті наводять спосіб одержання колоїдного розчину, реакції утворення важкорозчинної сполуки та формулу міцели; при цьому ґрунтуються на експериментально встановленому знаку заряду колоїдних частинок. За обчисленими значеннями будують графік залежності ξ - потенціалу від концентрації електроліту C .

6.1 Завдання до лабораторної роботи 6

Визначити залежність ξ -потенціалу золю від концентрації електроліту.

1. Золь AgJ, електроліт KNO_3 , $T = 293 \text{ K}$

$C \cdot 10^5$, кмоль/м ³	$L \cdot 10^2$, м	$h \cdot 10^2$, м	$\xi \cdot 10^3$, В
0	30	2,9	
0.2	32	1,75	
0.5	35	1,3	
1.0	33	0,75	
1.5	31	0,5	
2.0	34	0,4	

$U = 120 \text{ В}$; $t = 60 \text{ хв}$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

2. Золь AgJ, електроліт AgNO_3 , $T = 293 \text{ K}$

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	$L \cdot 10^2$, м	$h \cdot 10^2$, м	$\xi \cdot 10^3$, В
0	30	5,3	
15	32	5,6	
25	35	5,0	
50	33	5,1	
75	31	4,7	
100	34	2,1	

$U = 110 \text{ В}$; $t = 60 \text{ хв}$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

3. Золь AgJ, електроліт KJ , $T = 293 \text{ K}$

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	$L \cdot 10^2$, м	$h \cdot 10^2$, м	$\xi \cdot 10^3$, В
0	30	5,1	
15	32	5,6	
25	35	5,1	
50	33	3,3	
75	31	1,6	
100	34	1,1	

$U = 115 \text{ В}$; $t = 60 \text{ хв}$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

4. Золь AgJ, електроліт $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $T = 293 \text{ K}$

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	$L \cdot 10^2$, м	$h \cdot 10^2$, м	$\xi \cdot 10^3$, В
0	30	6,3	
15	32	2,9	
25	35	1,4	
50	33	1,0	
75	31	0,4	
100	34	0,2	

$U = 125 \text{ В}$; $t = 60 \text{ хв}$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

5. Золь AgJ, електроліт $K_3[Fe(CN)_6]$, $T = 293$ К

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	$L \cdot 10^2$, м	$h \cdot 10^2$, м	$\xi \cdot 10^3$, В
0	30	5,8	
15	32	1,4	
25	35	-1,2	
50	33	-2,4	
75	31	-2,3	
100	34	-1,0	

$$U = 115 \text{ В}; \quad t = 60 \text{ хв}; \quad \eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}; \quad \varepsilon = 81; \quad \varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}.$$

6. Золь AgBr, електроліт $K_4[Fe(CN)_6]$, $T = 293$ К

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	$L \cdot 10^2$, м	$h \cdot 10^2$, м	$\xi \cdot 10^3$, В
0	34	3,9	
5	35	0,7	
15	32	-1,7	
25	33	-2,4	
35	31	-2,1	
50	30	-0,9	

$$U = 120 \text{ В}; \quad t = 60 \text{ хв}; \quad \eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}; \quad \varepsilon = 81; \quad \varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}.$$

7. Золь AgBr, електроліт K_2SO_4 , $T = 293$ К

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	$L \cdot 10^2$, м	$h \cdot 10^2$, м	$\xi \cdot 10^3$, В
0	34	3,8	
5	35	2,1	
15	32	1,1	
25	33	0,6	
35	31	0,3	
50	30	0,2	

$$U = 117 \text{ В}; \quad t = 60 \text{ хв}; \quad \eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}; \quad \varepsilon = 81; \quad \varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}.$$

8. Золь AgBr, електроліт KJ, $T = 293$ К

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	$L \cdot 10^2$, м	$h \cdot 10^2$, м	$\xi \cdot 10^3$, В
0	34	4,1	
5	35	4,8	
15	32	5,1	
25	33	3,0	
35	31	1,4	
50	30	1,0	

$$U = 127 \text{ В}; \quad t = 60 \text{ хв}; \quad \eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}; \quad \varepsilon = 81; \quad \varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}.$$

9. Золь AgBr, електроліт AgNO₃, $T = 293$ К

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	$L \cdot 10^2$, м	$h \cdot 10^2$, м	$\xi \cdot 10^3$, В
0	34	4,1	
5	35	4,7	
15	32	5,5	
25	33	4,8	
35	31	3,8	
50	30	1,6	

$U = 130$ В; $t = 60$ хв; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

10. Золь AgBr, електроліт KNO₃, $T = 293$ К

$C \cdot 10^3$, кмоль/м ³	$L \cdot 10^2$, м	$h \cdot 10^2$, м	$\xi \cdot 10^3$, В
0	34	3,8	
5	35	2,9	
15	32	2,5	
25	33	1,9	
35	31	1,7	
50	30	1,5	

$U = 119$ В; $t = 60$ хв; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

6.2. Контрольні запитання

1. У чому відмінність будови подвійного електричного шару за Штерном і Гуї-Чепменом?
2. Що таке "електрофоретичне гальмування" та "поверхнева провідність"?
3. Чи можливий перехід явища електроосмосу в електрофорез і навпаки?
4. У чому полягає явище перезарядки частинок дисперсної фази?
5. Як за допомогою фільтрувального паперу визначити знак заряду частинок забарвлених золів?
6. Яка полярність електродів у досліді Квінке?
7. Чим визначається і від чого залежить товщина подвійного електричного шару?
8. Як визначити ізоелектричну точку золю?

9. Як впливають електроліти на швидкість електроосмосу?
10. Яка полярність електродів у досліді Дорна?
- 11 Чи змінюється ξ -потенціал у процесі діалізу золю?
12. що означає, що швидкість руху колоїдних частинок в електричному полі близька до швидкості звичайних іонів?
13. Що станеться, якщо мідну й цинкову пластинки з'єднати мідним провідником і занурити в золь берлінської блакиті?
14. Як заряджена мембрана з колодію у воді?
15. Як експериментально визначити, що діаліз золю завершено?
16. Як мають бути заряджені мембрани при електродіалізі, щоб прискорити цей процес?
17. Який вигляд має залежність $\xi = f(C)$ для індиферентних і неіндиферентних електролітів?
18. Які існують методи визначення знака заряду частинок?
19. Чи має активоване вугілля у воді електричний заряд, як це перевірити?
20. Що таке "максимальне електроосмотичне підняття"?
21. Як розподілені катіони й аніони всередині дифузійної частини подвійного електричного шару, якщо потенціалвизначальні іони– катіони?
22. Як за допомогою явища електрофорезу довести, що емульгатор утворює плівку навколо крапельок емульсії?
23. Як виміряти поверхневу провідність капілярів?
24. Який вигляд має залежність "потенціал протікання– тиск" для суспензії глини у воді?
25. Як заряджені частинки золю, стабілізовані желатином, у кислому середовищі?
26. У чому причини виникнення термодинамічного та електрокінетичного потенціалів, які чинники на них впливають?
27. Які причини утворення подвійного електричного шару?

28. Золь AgI отримано при додаванні 20 см^3 $0,01 \text{ н}$ розчину AgNO_3 до 28 см^3 $0,005 \text{ н}$ розчину KI . Золь піддано ультрафільтрації на фільтрі з неглазурованого фаянсу. Чи вдалий досвід?

29. Як змінюються числа перенесення йонів (за одного й того самого радіуса капілярів) зі збільшенням ξ -потенціалу мембрани?

30. Як впливає полярність рідини на потенціал протікання?

31. Як заряджена поверхня скла під час зіткнення з розведеним розчином NaCl ?

32. Що станеться під час зливання строго еквівалентних розчинів AgNO_3 і KI ?

33. Чи зміниться електропровідність розчину електроліту, якщо в міжелектродний простір ввести діафрагму, просочену розчином тієї самої концентрації?

34. Як змінюються числа переносу в пористих діафрагмах зі зменшенням концентрації електроліту?

35. Як рухаються в плоскій скляній камері, заповненій водою, частинки суспензії під час електрофорезу?

36. Чи можливе застосування змінного струму під час вивчення явища електрофорезу?

37. Для яких речовин (органічних чи неорганічних) електроосмотичне перенесення більше?

38. Який заряд мають кристали BaSO_4 , одержані змішанням розчинів BaCl_2 і K_2SO_4 (K_2SO_4 – взято в надлишку)?

39. Як за допомогою електрофорезу можна розділити суміш білків на фракції?

40. Чи відрізняються ξ -потенціали типових золів і суспензій?

41. Як змінює негативно заряджена мембрана числа перенесення іонів?

42. Чи впливають на електрофоретичну рухливість частинок їхні розміри та форма?

43. Від чого залежить об'єм перенесеної рідини під час електроосмосу?
44. Яка роль іонної адсорбції під час утворення подвійного електричного шару?
45. Як записати формулу міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в ізоелектричному стані?
46. Що таке " ξ -потенціал" і як його визначити експериментально?
47. У чому відмінності між електрофорезом та електролізом?
48. Як визначити швидкість електрофорезу в незабарвлених золів?
49. Яке практичне застосування електрокінетичних явищ?
50. Який вигляд має зміна концентрації катіонів у подвійному електричному шарі як функції відстані від позитивного електрода за теорією Штерна?
51. Яке співвідношення концентрацій іонів у подвійному електричному шарі Гельмгольца і в об'ємі розчину?
52. Як записати формулу міцели золя берлінської блакиті?
53. Який вплив радіуса йонів на величину ξ -потенціалу?
54. У чому суть правила Кена?
55. У чому полягає "ефект Доннана" і як він проявляється в різних дисперсних системах?
56. Що таке "потенціал протікання"? Як його визначити?
57. Як записати формулу міцели активованого вугілля?
58. Як заряджена поверхня води при збільшенні концентрації бензойнокислого натрію ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$)?
59. Як впливають на будову подвійного електричного шару йони, що мають заряд, однойменний із зарядом частинки (коіони)?
60. Чи впливає електрофорез на швидкість седиментації суспензії?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Pashley, R. M., Karaman, M. E. (2021). *Applied Colloid and Surface Chemistry* (2nd ed.). Hoboken: Wiley.
2. Birdi, K. S. (2016). *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. Boca Raton : Taylor & Francis.
3. Брускова Д.-М.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. Фізична та колоїдна хімія. Підручник. – Київ, 2020. – 530 с.
4. Фізична та колоїдна хімія / С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, О.Ф. Аксьонова, В.О. Добровольська. – Світ книг, 2020. – 340 с.
5. Некрасов О.П., Веретенченко Б.А. Поверхневі явища і дисперсні системи. Навчальний посібник для студентів технологічних спеціальностей всіх форм навчання. – Харків: НТУ "ХП", 2018. – 125 с.
6. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Мисіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Навч. Посібник – Рівне: НУВГП, 2016. – 164 с.