

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

Н.М. ВЕЛИКОНСЬКА, А.А. НАДТОЧІЙ,

ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Затверджено Вченою радою НМетАУ
як навчальний посібник для студентів спеціальності
161 – хімічні технології та інженерія
Протокол № 7 від 18.06.2018

Дніпро НМетАУ 2018

УДК 544.77

Великонська Н.М., Надточій А.А. Поверхневі явища та дисперсні системи: Навчальний посібник. – Дніпро: НМетАУ, 2018. – 78 с.

У навчальному посібнику викладені основні поняття та закони, що описують природу виникнення та існування поверхневих явищ і дисперсних систем, чинники, які впливають на утворення, стійкість і коагуляцію колоїдних розчинів, що дозволяє прогнозувати поведінку дисперсних систем, створювати матеріали із заданими властивостями. Наведено приклади розв'язання типових задач та задачі для самостійної роботи.

Призначений для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія у галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія освітньо-кваліфікаційного рівня бакалавр. Іл. 19. Табл.6. Бібліогр.: 8 найм.

Друкується за авторською редакцією

Відповідальний за випуск А.П. Мішалкін, канд. техн. наук, доцент

Рецензенти: О.В. Харченко, д-р хім. наук, проф. (УДХТУ)
Д.О. Степаненко, канд. техн. наук, ст. наук. співроб. (ІЧМ НАНУ)

© Національна металургійна
академія України, 2018

© Великонська Н.М.,
Надточій А.А., 2018

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1 ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ.....	5
1.1 Історія виникнення та основні поняття колоїдної хімії.....	5
1.2 Класифікація дисперсних систем.....	6
2 ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА.....	13
2.1 Загальні положення. Класифікація адсорбції.....	13
2.2 Термодинамічні умови протікання адсорбції. Поверхневий натяг.....	17
2.3 Змочування. Флотація.....	21
2.4 Теорії адсорбції.....	23
2.4.1 Теорія мономолекулярної адсорбції.....	23
2.4.2 Теорія полімолекулярної адсорбції.....	23
2.4.3 Теорія БЕТ.....	23
2.5 Адсорбція на межі поділу розчин-газ.....	24
2.5.1 Багатоваріантна задача для самостійної роботи.....	28
2.6 Адсорбція газів на поверхні твердого тіла.....	28
2.7 Адсорбція на межі поділу тверде тіло-розчин.....	31
2.7.1 Молекулярна адсорбція з розчинів.....	31
2.7.2 Іонна адсорбція з розчинів.....	33
2.7.3 Задачі для самостійної роботи.....	36
3 ЛЮФОБНІ ЗОЛІ.....	36
3.1 Методи отримання ліюфобних золів.....	38
3.1.1 Диспергаційні методи отримання колоїдних розчинів.....	38
3.1.2 Конденсаційні методи отримання колоїдних розчинів.....	42
3.2 Очистка дисперсних систем.....	45
3.3 Задачі для самостійної роботи.....	49
3.4 Властивості колоїдних розчинів.....	49
3.4.1 Оптичні властивості колоїдних розчинів.....	50
3.4.2 Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем.....	52
3.4.3 Задачі для самостійної роботи.....	61

3.4.4 Електричні властивості колоїдних розчинів	64
3.4.5 Агрегативна стійкість колоїдних систем	67
3.4.6 Задачі для самостійної роботи	70
4 МІКРОГЕТЕРОГЕННІ СИСТЕМИ	71
4.1 Суспензії	71
4.2 Емульсії	72
4.3 Піни	74
4.4 Аерозолі	75
4.5 Порошки	76
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	77

ВСТУП

Дисципліна «Поверхневі явища» завершує загально хімічну підготовку фахівців у галузі хімічних технологій та передує вивченню спеціальних технологічних дисциплін.

Навчальний посібник призначений для студентів спеціальності 161 – Хімічна технологія та інженерія.

Поверхневі явища, що відбуваються у дисперсних системах, мають велике значення для розв'язання різних проблем коксохімічного, вогнетривкого, керамічного, металургійного та інших виробництв.

Вивчення дисперсних систем, встановлення їх зв'язку з технологічними параметрами, дозволяє створювати матеріали високої якості із заданими властивостями. Для раціонального управління технологічними процесами інженер-технолог повинен знати закони, яким підкоряються дисперсні системи та тісно зв'язані з ними поверхневі явища, що протікають на межі поділу фаз, уміти кількісно охарактеризувати та описати властивості цих систем.

У результаті вивчення дисципліни студенти повинні оволодіти основами колоїдної хімії як науки про оптимізацію гетерогенних хіміко-технологічних процесів, що протікають з участю дисперсних фаз; мати уяву про молекулярні взаємодії та особливі властивості поверхні поділу фаз, адсорбційних шарів та їх вплив на властивості дисперсних систем, молекулярно-кінетичних та оптичних властивостях дисперсних систем, їх стійкості.

В посібнику викладені приклади розв'язування задач по визначенню площі поверхні адсорбенту при адсорбційній рівновазі, площі адсорбованих молекул, орієнтації частинок на поверхні, характеру змочування поверхні, прогнозуванню природи частинок (ліофільні або ліофобні), проведенню седиментаційного аналізу дисперсних систем.

Матеріал викладений у доступній формі, теоретичні положення проілюстровані прикладами з практики використання дисперсних систем у вогнетривкій, коксохімічній та нафтопереробній галузях промисловості.

1 ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

1.1 Історія виникнення та основні поняття колоїдної хімії

Практичне використання дисперсних матеріалів і пов'язаних з ними процесів та поверхневих явищ було відомо ще з давнини. Перші відомості відносяться до древньої культури Індії, Китаю, Єгипту, Греції та інших країн (люди використовували фарбу і фарбували тканини, робили кераміку, глазур, кольорове скло, виготовляли мила та інше).

На початку ХХ століття до колоїдної хімії увійшли поняття і методи фізики та фізичної хімії. Це дало поштовх до фундаментальних відкриттів: встановлено гетерогенну природу колоїдів, відкрито седиментаційно-дифузійну рівновагу в суспензіях та емульсіях, розроблено метод вимірювання розміру високодисперсних частинок і макромолекул (за допомогою центрифуг), створена кінетична теорія адсорбції і будови адсорбційних шарів поверхнево-активних речовин. У поєднанні з термодинамікою поверхневих явищ Д. Гіббса ці праці склали теоретичний фундамент колоїдної хімії.

Сучасна дисципліна «Поверхневі явища та дисперсні системи» (або «Колоїдна хімія») стоїть на межі з іншими науками, тісний контакт з якими сприяв створенню експериментальної бази, що поєднує власні, історично складені, та сучасні методи дослідження, запозичені з інших наук.

До класичних колоїдно-хімічних методів відносять:

- Визначення поверхневого натягу;
- Визначення поверхневого тиску;
- Ультрамiкроскопія;
- Діаліз;
- Дисперсійний аналіз;

- Розсіювання світла та інші.

Перспективними є також сучасні фізичні методи дослідження поверхні з використанням повільних електронів, маспектроскопія вторинних іонів та інші.

Тенденції розвитку колоїдної хімії на сучасному етапі: *хімічні* процеси у колоїдних системах (реакції у мікроемульсіях, пінах, адсорбційних шарах, міцелярний каталіз). Таким чином, сучасна колоїдна хімія – хімічна наука, що вивчає властивості речовин у дисперсному стані і поверхневі явища у дисперсних системах.

Значення колоїдної хімії, як науки, що є підґрунтям для численних технологічних процесів, в яких використовуються або утворюються дисперсні системи:

1. Технології виробництва сучасних силікатних (кераміка, скло), композиційних, будівельних матеріалів.
2. Вилучення нафти із пластів з наступним деемульгуванням.
3. Технології флотації руд.
4. Отримання дисперсних пористих структур – каталізаторів, сорбентів.
5. Виробництво пластмас, гуми, природних та синтетичних волокон.
6. Мембранні процеси водо підготовки.
7. Розробка і використання поверхнево-активних речовин, флотореагентів, змолувачів, стабілізаторів пін та емульсій, компонентів мастил і охолоджуючих рідин, тощо.

1.2 Класифікація дисперсних систем

Дисперсними називають системи, в яких речовина, що знаходиться в подрібненому стані, рівномірно розподілена між частинок іншої речовини. Розрізняють дисперсну фазу (ДФ) і дисперсне середовище (ДС). Головна особливість дисперсних систем – наявність поверхні розділу фаз.

Існує декілька ознак, за якими проведено класифікацію дисперсних систем: в залежності від розміру колоїдних частинок, за характером взаємодії між ДФ та ДС, за агрегатним станом ДФ та ДС, за ступенем взаємодії частинок ДФ та інші.

За розмірами частинок дисперсні системи розподіляють на три типа:

1. **Грубодисперсні системи** (суспензії, емульсії, порошки та ін.) – розмір частинок більш 1 мкм (10^{-6}), питома поверхня менш $1 \text{ м}^2/\text{г}$;
2. **Системи середньої дисперсності** – частинки 1-0,1 мкм ($10^{-6} - 10^{-7}$). Іноді їх об'єднують з грубо дисперсними системами;
3. **Колоїдодисперсні (високодисперсні)** системи (або золі) мають розмір частинок 100-1 нм ($10^{-7} - 10^{-9}$), питома поверхня більш $10 \text{ м}^2/\text{г}$;

Далі йдуть справжні (молекулярні або іоні) розчини, що мають розмір частинок менш 10^{-9} . Тут вже немає поверхні розділу фаз та їх не відносять до дисперсних систем.

У табл. 1.1 представлені відмінності дисперсних систем від розчинів.

Таблиця 1.1 – Відмінності дисперсних систем і розчинів

Грубодисперсні системи	Колоїдні системи	Розчини
Непрозорі (каламутні)	Прозорі, опалесциують	Прозорі, не опалесциують
Мають поверхню розділу фаз	Мають поверхню розділу фаз	Не мають поверхню розділу фаз
Частинки не проходять через паперовий фільтр	Частинки проходять через паперовий фільтр, але затримуються целофаном	Частинки проходять через паперовий фільтр і целофан
Нестійкі кінетично та термодинамічно	Відносно стійкі	Стійкі кінетично та термодинамічно
З часом старіють	З часом старіють	З часом не старіють
Частинки можна побачити в оптичний мікроскоп	Частинки можна побачити в електронний мікроскоп	Частинки не можна побачити в сучасних мікроскопах

Високодисперсні системи іноді називають ультра дисперсними. Всередині цей клас систем розподіляється на нанодисперсні (або нанорозмірні), розмір частинок яких складає десятки нанометрів. Ця область розмірів відповідає граничному ступеню дисперсності, при якій колоїдна система ще зберігає одну з головних властивостей – гетерогенність. Гранично малий розмір частинок, для яких може зберігатись поняття фази, складає 1 нм (за визначенням П.А. Ребіндера). Розміри частинок в значній мірі визначають властивості системи взагалі (див. рис. 1.1).

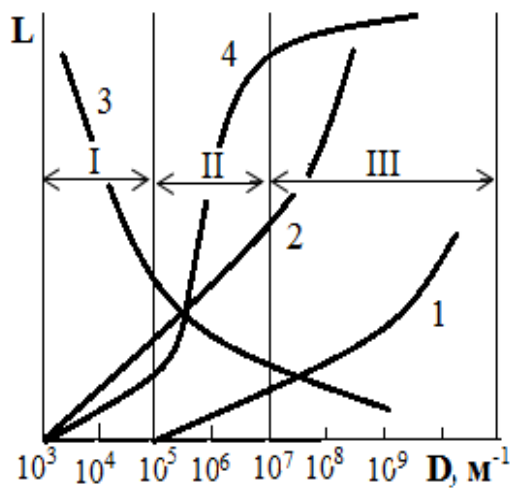


Рисунок 1.1 – Властивості дисперсних систем (L) в залежності від дисперсності (D):

1 – молекулярно-кінетичні властивості та розсіювання світла; 2 – питома поверхня;

3 – швидкість осідання;

4 – фізико-хімічні.

I, II, III – грубо-, середньо- та високодисперсні системи

Для характеристики дисперсних систем використовують наступні величини:

- *характеристичний розмір a* – діаметр (*d*) для сферичних частинок, довжина ребра (*l*) для кубічних частинок;
- *Дисперсність(D)* – величина зворотна поперечного розміру частки:

$$D = \frac{1}{a}, \left[\frac{1}{m} \right] = [m^{-1}].$$

- *питома поверхня* – відношення площі міжфазної поверхні до об'єму або маси дисперсної фази:

$$S_{num}^V = \frac{S_{MФП}}{V_{\phi}}, \left[\frac{m^2}{m^3} = \frac{1}{m} = m^{-1} \right]; \quad (1.1)$$

$$S_{num}^m = \frac{S_{MФП}}{m_{\phi}} = \frac{S_{num}^V}{V_{\phi} \cdot \rho_{\phi}}, \left[\frac{m^2}{kg} \right]. \quad (1.2)$$

Питому поверхню дисперсної фази можна розрахувати, коли відомі розмір і форма частинок:

– для сферичних частинок: $S_{сф.} = 4\pi r^2$; $V_{сф.} = 4/3\pi r^3$, тоді

$$S_{num}^V = \frac{S_{част}}{V_{част}} = \frac{n \cdot 4\pi r^2}{n \cdot (4/3)\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D, \quad (1.3)$$

де *n* – кількість частинок, *r* – радіус частинок.

– для кубічних частинок: $S_{куб.} = 6 \cdot l^2$; $V_{куб.} = l^3$, тоді

$$S_{num}^V = \frac{6 \cdot l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D. \quad (1.4)$$

Таким чином, питома поверхня прямо пропорційна дисперсності, та відворотно пропорційна поперечному розміру.

Кількість сферичних частинок (n) в 1 м^3 дисперсної системи дорівнює відношенню об'єму (1 м^3) системи до об'єму одної сферичної частинки:

$$n = \frac{V_{\text{заг.}}}{V_{\text{сф.}}} = \frac{1}{4/3 \cdot \pi \cdot r^3} \quad (1.5)$$

Кількість сферичних частинок (n) в 1 кг дисперсної системи дорівнює відношенню маси (1 кг) системи до маси одної частинки:

$$m_{\text{сф.}} = V_{\text{сф.}} \cdot \rho = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho, \quad (1.6)$$

$$n = \frac{m_{\text{заг.}}}{m_{\text{сф.}}} = \frac{1}{4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho}. \quad (1.7)$$

Із зменшенням радіусу частинок питома поверхня збільшується.

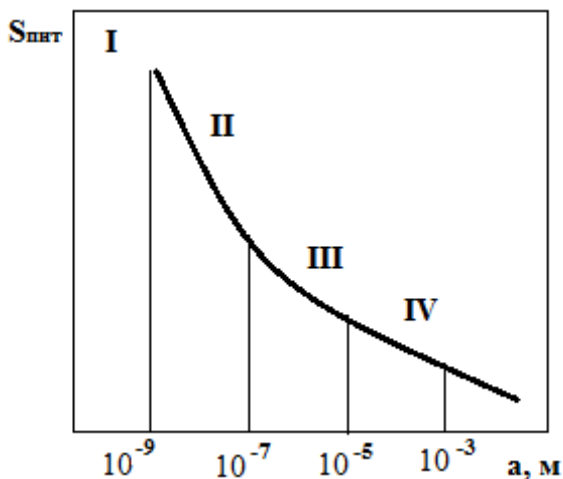


Рисунок 1.2 – Зміна питомої поверхні дисперсійних систем в залежності від розмірів частинок [1]:

- I – Молекулярно-дисперсійні системи (істині розчини);
- II – Колоїдні системи
- III – Мікрогетерогенні системи;
- IV – Грубодисперсні системи.

Класифікація за ступенем взаємодії частинок ДФ. Згідно з цією класифікацією дисперсні системи за кінетичними властивостями поділяються на два класи.

1. *Вільнодисперсні*, в яких частинки ДФ не зв'язані між собою і у них є можливість вільно пересуватись. Такі системи не чинять опір зсуву, їм властива плинність і всі інші властивості рідин. В'язкість таких систем визначається в'язкістю ДС. Це аерозолі, розбавлені суспензії і емульсії, лізолі.

2. *Зв'язнодисперсні*, в яких одна із фаз структурно закріплена і не може вільно переміщуватись. До цього класу відносяться гелі, піни, капілярно-пористі тіла, тверді розчини.

Класифікація за характером взаємодії між речовинами ДФ і ДС використовується лише для систем із рідким середовищем. Під взаємодією фаз дисперсних систем розуміють процеси сольватації (гідратації), тобто утворення сольватних (гідратних) оболонок із молекул ДС навколо частинок ДФ. Системи, в яких помітно виявлена взаємодія частинок ДФ із ДС, називаються *ліофільні* (від грец. *ліос* – рідина, *філо* – люблю). Якщо частинки ДФ складаються із речовини, що слабо взаємодіє із ДС, являються ліофобними (від грец. *фобо* – ненавиджу) (див. табл. 1.2). Для випадку, коли ДС є вода, ці класи називають гідрофільними і гідрофобними системами.

Таблиця 1.2 – Класифікація за характером взаємодії між речовинами дисперсної фази та дисперсійного середовища

Вид системи	Характер утворення	Термодинамічна стійкість до коагуляції	Взаємодія між фазами	Представники
Ліофобна	Примусове утворення внаслідок диспергування і конденсації	Термодинамічно агрегативно нестійки	Слабке	Золі, суспензії, емульсії
Ліофільна	Самочинне диспергування	Термодинамічно агрегативно стійки	Сильне	Критичні емульсії, міцелярні розчини ПАР, розчини деяких ВМС

Класифікація, що враховує топографічні ознаки і характеристичні розміри частинок ДФ (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Класифікація за кількістю характеристичних розмірів частинок ДФ або за топографічною ознакою

ДФ		Назва системи	Представники
Вид	Характеристика		
Тримірна	Тверді частинки, краплі, бульбашки	Корпускулярна (від лат. <i>corpuscular</i> – частинка)	Грунт, аерозольні частинки, порошок цементу і бетону, молоко та інші
Двомірна	Нитки, волокна, капіляри, пори	Фібриллярна (від лат. <i>fibrila</i> – нитка)	Деревина, тканина, пористі речовини, павутиння
Одномірна	Мембрани, плівки	Ламінарна (від лат. <i>lamina</i> – плівка)	Рідкі плівки, у тому числі нафта на рідкій та твердій поверхні, тонкі плівки (мембрани)

Характеристичні розміри і дисперсність тримірних частинок визначають у трьох взаємно перпендикулярних напрямках (ширина, довжина, висота).

Дисперсність двомірних частинок визначається у двох взаємно перпендикулярних напрямках, а одомірних – в одному (товщина мембрани або плівки).

Найбільш поширеною є класифікація дисперсних систем за агрегатним станом ДФ і ДС. Розглядають системи тверді (Т), рідкі (Р) та газоподібні (Г). Зазвичай система Г/Г не фігурує у класифікації внаслідок необмеженої взаємної розчинності газів. *Необхідна умова утворення дисперсної системи – обмежена розчинність речовини ДФ у ДС.*

Таблиця 1.4 – Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом ДФ і ДС

ДФ/ДС	Тип системи	Приклади
Т/Р	Суспензії (концентровані суспензії, пасти), золі	Дисперсії у воді, стічні води, золі металів у воді, бактерії, пульпа
Р/Р	Емульсії, мікроемульсії	Сира нафта, емульсійні плівки, мастильно-охолоджуючі рідини (біомембрани), промивні емульсії для збільшення нафтовіддачі свердловин, молоко, креми
Г/Р	Газові емульсії, піни	Мильна піна, бризки газованої води, газові емульсії
Т/Т	Сплави, тверді колоїдні розчини	Деякі сплави металів (сталь, чавун), магніти мінерали, рубінове скло, емалі, металокерамічні композиції, бетон
Р/Т	Пористі тіла, заповнені рідиною, капілярні тіла, гелі	Адсорбенти, вологі ґрунти і деякі мінерали, ґрунт, гелі
Г/Т	Пористі і капілярні системи, ксерогелі	Пемза, силікагель, активовані вугілля, пінобетон
Т/Г	Аерозолі (пил, дим)	Вугільний, космічний пил, порошки, тютюновий дим
Р/Г	Аерозолі (тумани)	Туман, хмари
Г/Г	Система з флуктуаціями щільності	Атмосфера Землі

Приклади розв'язування типових задач

Задача 1. Методом механічного диспергування 5 г толуолу в 1 л води отримана дисперсна система з частинками толуолу сферичної форми, що мають радіус $2,5 \cdot 10^{-7}$ м. Щільність толуолу дорівнює $0,867 \text{ г/см}^3$. Визначити загальну поверхню та число частинок у дисперсній системі.

Розв'язання. 1. Визначаємо питому поверхню $S_{\text{пит}}$

$$S_{num}^V = 6D = \frac{6}{d} = \frac{3}{r} = \frac{3}{2,5 \cdot 10^{-7}}, S_{num}^V = 1,2 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}.$$

2. Параметри сферичної частинки толуолу:

$$V_0 = 4/3 \cdot \pi r^3 = 4/3 \cdot 3,14 \cdot (2,5 \cdot 10^{-7})^3 = 6,54 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3;$$

$$S_0 = 4 \cdot \pi \cdot r^2 = 4 \cdot 3,14 \cdot (2,5 \cdot 10^{-7})^2 = 7,85 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2;$$

$$m_0 = \rho \cdot V = 0,867 \cdot 10^3 \cdot 6,54 \cdot 10^{-20} = 5,67 \cdot 10^{-17} \text{ кг}.$$

3. Загальна поверхня дорівнює:

I варіант: $S_{заг.} = S_{num}^V \cdot V$, де V – об'єм усіх частинок;

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,867 \cdot 10^3} = 5,767 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3; \text{ тоді}$$

$$S_{заг.} = 1,2 \cdot 10^7 \cdot 5,767 \cdot 10^{-6} = 69,2 \text{ м}^2.$$

Кількість частинок дорівнює:

$$n = \frac{S_{заг.}}{S_0} = \frac{69,2}{7,85 \cdot 10^{-13}} = 8,81 \cdot 10^{13} \text{ штук}.$$

II варіант: $n = \frac{m}{m_0} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5,67 \cdot 10^{-17}} = 8,81 \cdot 10^{13} \text{ штук};$

$$S_{заг.} = S_0 \cdot n = 7,85 \cdot 10^{-13} \cdot 8,81 \cdot 10^{13} = 69,2 \text{ м}^2.$$

Задача 2. Дисперсність частинок золота дорівнює 10^8 м^{-1} . Визначити поверхню, яку вкривають частинки золота, якщо їх щільно вкласти в один шар. Форму частинок вважати кубічною. Маса колоїдних частинок золота 1 г. Щільність золота дорівнює $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язання. Питома поверхня частинок: $S_{num}^V = 6D$.

Об'єм золю золота зв'язаний з масою золю: $V = \frac{m}{\rho}$.

Тоді $S_{заг.} = 6 \cdot D \cdot \frac{m}{\rho} = \frac{6 \cdot 10^8 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{19,6 \cdot 10^3} = 30,61 \text{ м}^2$.

2 ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Поверхневі явища – процеси, що відбуваються на межі поділу фаз у шарі, що межує. Ці явища виникають внаслідок взаємодії контактуючих фаз, що мають різний склад та будову.

Поверхневі явища притаманні системам, які мають поверхню поділу фаз, але найбільше вони проявляються у дисперсних (гетерогенних) системах з високорозвиненою поверхнею.

Поверхневі явища зручно класифікувати у відповідності до об'єднаного першого та другого законів термодинаміки, в який входять основні види енергії. Для гетерогенної системи:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq,$$

де G – енергія Гіббса; S – ентропія; T – температура; V – об'єм; p – тиск; σ – поверхневий натяг; s – площа поверхні; μ_i – хімічний потенціал i -го компонента; n_i – кількість молей цього компонента; φ – електричний потенціал; q – кількість електрики.

Перетворення поверхневої енергії σds в інші види енергії відповідають певним поверхневим явищам. Перетворення поверхневої енергії в енергію Гіббса dG відповідає зміні реакційної здатності із зміною дисперсності, у теплоту $-SdT$ відповідає адгезії і змочуванню, в хімічну енергію $\sum \mu_i dn_i$ – адсорбції, в механічну енергію Vdp – капілярності, в електричну енергію φdq – електричним явищам.

2.1 Загальні положення. Класифікація адсорбції

У 1777 році шведській вчений Карл Вільгельм Шеєле та професор Пізанського університету Феліче Фонтана майже одночасно помітили та описали здатність деревинного вугілля поглинати різні гази у об'ємі, значно більшому за об'єм самого вугілля. Пізніше *самочинне концентрування речовини на поверхні поділу фаз отримало назву адсорбція*.

Адсорбція – це самочинна зміна концентрації одного з компонентів гетерогенної системи на поверхні поділу фаз. Адсорбція має вибіркового характер. Більш щільна фаза, що визначає форму поверхні, називається *адсорбентом*. Речовина, молекули якої можуть адсорбуватись, називається *адсорбат*, речовина, яка вже адсорбувалась – *адсорбтив*. Зворотний процес називається *десорбцією*.

Кількісно адсорбцію описують трьома величинами:

1. **Надлишкова** або гіббсівська адсорбція (Γ) – це надлишок i -го компонента у поверхневому шарі у порівнянні з його кількістю у об'ємі фази, віднесена до одиниці площі поверхні

$$\Gamma_i = \frac{(C_i^S - C_i) \cdot V_S}{S}, \quad (2.1)$$

де C_i^S і C_i – молярна концентрація i -го компонента відповідно у поверхневому шарі і в об'ємі фази; V_S – об'єм поверхневого шару, який вважають двохмірним і приймають рівним 1 см^2 ; S – площа поверхневого шару.

Враховуючи, що добуток концентрації на об'єм це кількість моль речовини

$$\Gamma_i = \frac{(v_i^S - v_i)}{S}, \text{ моль/м}^2. \quad (2.2)$$

2. **Абсолютна** адсорбція. У тих випадках, коли здатність речовини до адсорбції різко виражена і внаслідок цього $C_i^S \gg C_i$ та $v_i^S \gg v_i$, адсорбцію характеризують величиною A_i – абсолютною адсорбцією.

$$A_i = \frac{v_i^S}{S}, \text{ моль/м}^2, \quad (2.3)$$

де v_i^S – кількість молей речовини у поверхневому шарі.

3. **Питома адсорбція**. Якщо визначити S неможливо або важко, кількість i -го компонента v_i^S (або його масу m_i^S) відносять до маси адсорбенту m , враховуючи величину питомої адсорбції

$$a_i = \frac{v_i^S}{m}, \text{ моль/кг}; \quad a_i = \frac{m_i^S}{m}, \text{ кг/кг}. \quad (2.4)$$

Якщо $\Gamma_i, A_i, a_i > 0$, адсорбцію вважають позитивною, а при $\Gamma_i, A_i, a_i < 0$ – негативною.

Графічно адсорбцію (рис. 2.1) можливо представити у вигляді: 1) ізотерми, 2) ізобари (ізопідни), 3) ізостери адсорбції

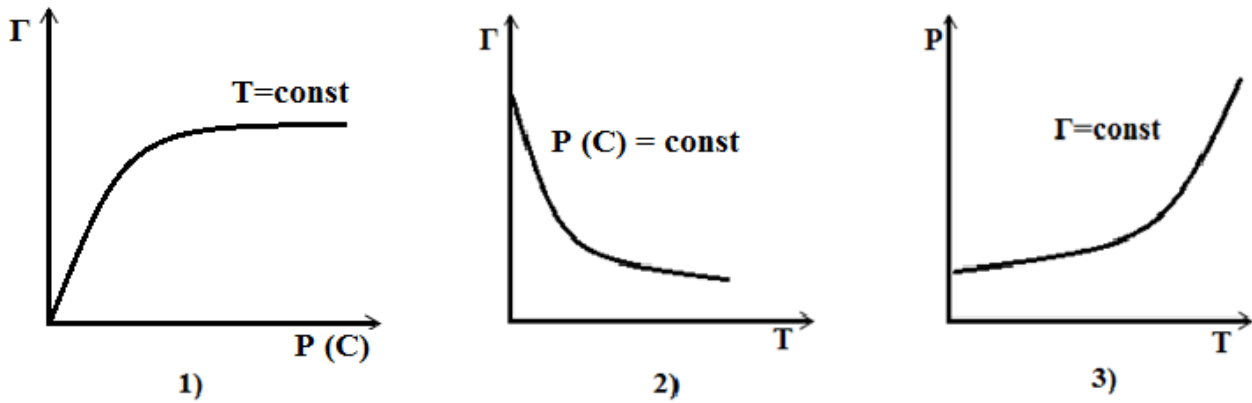


Рисунок 2.1 – 1) Ізотерма адсорбції, 2) ізобара (ізопiкна), 3) ізостера адсорбції

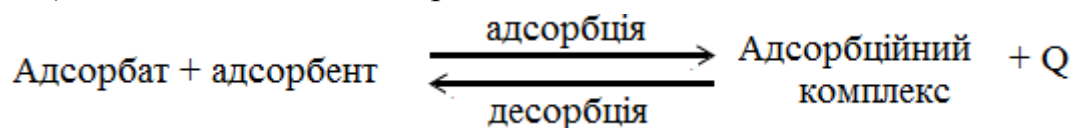
В залежності від природи сил, що обумовлюють виникнення адсорбції, розглядають два види адсорбції: фізичну та хімічну.

Фізична адсорбція (молекулярна) обумовлена силами міжмолекулярного притягіння між молекулами адсорбату і адсорбенту (силами Ван-дер-Ваальса), а саме трьома складовими міжмолекулярного притягіння: силами орієнтаційної, індукційної та дисперсної взаємодії.

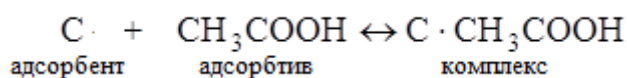
Орієнтаційна взаємодія пов'язана із взаємною орієнтацією дипольних молекул. Індукційна взаємодія пов'язана з утворенням індукованих диполів під дією заряду поверхні адсорбенту. Дисперсна взаємодія – з утворенням миттєвих диполів, що виникають в атомах і молекулах при обертанні електронів. Завдяки цим взаємодіям і відбувається взаємне притягіння молекул. Поверхневі атоми або іони адсорбенту утворюють у поверхневому шарі силове поле, в якому адсорбція молекул адсорбтиву протікає легше, ніж в його відсутності. При цьому якісних змін поверхневого шару адсорбенту не відбувається. Фізична адсорбція протікає з великою швидкістю навіть при низьких температурах, оскільки не потребує енергії активації. Фізичні сили діють на значних відстанях від поверхні адсорбенту і саме тому вони здатні утримувати декілька шарів адсорбованих молекул на поверхні адсорбенту. Таким чином, фізична адсорбція полімолекулярна (багат шарова) і має різну щільність адсорбційного шару по товщині. До особливостей фізичної адсорбції відносять:

1. Велику оборотність процесу. Молекули адсорбтиву зберігають поступовий рух. Величина адсорбції мало залежить від природи адсорбенту і адсорбтиву. Фізична адсорбція завжди є процесом екзотермічним. Теплота, що

виділяється у процесі адсорбції, називається теплотою адсорбції (Q – теплота адсорбції). Має місце динамічна рівновага:



Десорбція обумовлена тепловим рухом. Наприклад, при адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі на поверхні виникає адсорбційний комплекс:



При десорбції комплекс руйнується і адсорбтив видаляється у хімічно незмінному вигляді.

2. Малою специфічністю. На полярних адсорбентах адсорбуються полярні речовини, на неполярних – неполярні.

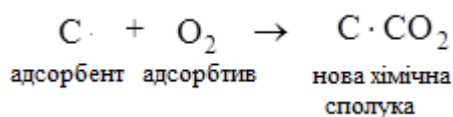
3. Незначною теплотою адсорбції (від 8 до 40 кДж/моль, що порівнюється з теплотою конденсації).

4. У відповідності з принципом Ле-Шательє, при підвищенні температури рівновага зміщується в бік ендотермічного процесу (десорбції) і величина фізичної адсорбції при цьому зменшується.

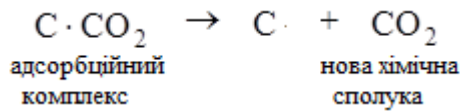
Хімічна адсорбція (хемосорбція) обумовлена тим, що атоми поверхневого шару адсорбенту знаходяться в різних умовах. Поверхня адсорбенту не є цілком рівною. Вона має численні ультрамікроскопічні виступи та заглибини. Ступінь насичення валентних сил поверхневих атомів адсорбенту різна, що сприяє взаємодії з атомами або молекулами адсорбтиву. При хімічній адсорбції між молекулами адсорбату і адсорбенту утворюється хімічний зв'язок. Ці сили – напівхімічні, міцні, але короткодійчі. Адсорбція протікає на активних центрах.

Особливості хімічної адсорбції:

1. Характеризується малою оборотністю процесу. При адсорбції з поверхні уходить поверхнева сполука. Десорбція обумовлена зовнішнім впливом. Наприклад, адсорбція кисню на активованому вугіллі:



При нагріванні відбувається десорбція:



2. Специфічність. Адсорбція протікає тільки в тому випадку, коли можлива хімічна реакція.

3. Велика теплота адсорбції, яка може наближатися 800-1000 кДж/моль, тобто близька до теплових ефектів хімічних реакцій.

4. Підвищення температури приводить до збільшення хемосорбції. Атоми або молекули адсорбтиву зберігають коливальний рух. Хімічна адсорбція протікає з великою швидкістю при підвищених температурах, оскільки для її перебігу потребується енергія активації. Хімічна адсорбція мономолекулярна і подібно хімічним реакціям, може бути як екзотермічною, так і ендотермічною.

У подальшому розглядається тільки фізична адсорбція і тому називатимемо її спрощено – адсорбція. В залежності від агрегатного стану адсорбтиву та адсорбату адсорбцію поділяють на категорії [1] (див. рис. 2.3).



Рисунок 2.3 – Класифікація в залежності від агрегатного стану адсорбенту і адсорбтиву

2.2 Термодинамічні умови протікання адсорбції. Поверхневий натяг

Термодинамічна умова протікання адсорбції $\Delta G < 0$. Процес супроводжується зменшенням поверхневої енергії і протікає до встановлення адсорбційної рівноваги, що має динамічний характер. При цьому швидкість процесу адсорбції стає рівною швидкості процесу десорбції. Адсорбційні процеси мають малу енергію активації і протікають з великою швидкістю. Адсорбція – це процес, що має вибіркового характер.

Розглянемо систему «рідина (фаза 1) – газ (фаза 2)», що зображена на рис. 2.4. Сили міжмолекулярної взаємодії у рідині F_{1-1} більше сил взаємодії між

молекулами газу F_{2-2} . Молекула А у внутрішньому шарі рідини оточена з усіх боків іншими молекулами. Сили взаємодії при цьому взаємно урівноважуються. На молекулу В, що знаходиться на міжфазній поверхні, з одного боку діють молекули рідини, а з іншого – молекули газу. Оскільки $F_{1-1} > F_{2-2}$, виникає результуюча сила Р, що спрямована у глибину рідинного шару, та пропорційна різниці ($F_{1-1} - F_{2-2}$). Цю силу називають *внутрішнім тиском* і це дуже велика величина, наприклад, $P_{H_2O} = 1400 \text{ атм}$, а $P_{C_6H_6} = 3800 \text{ атм}$.

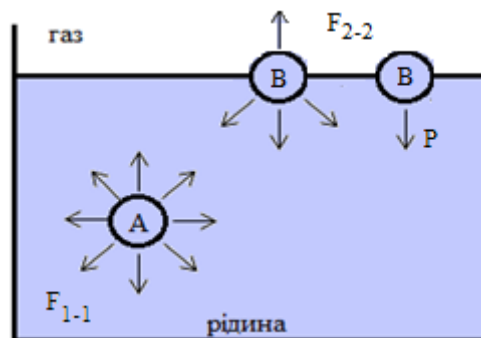


Рисунок 2.4 – Схема механізму виникнення поверхневої енергії

Таким чином, на поверхні любої рідини є тиск, що викликаний силами молекул, які не скомпенсовані, і прагнуть затягнути усі молекули з поверхні всередину рідини. Цим пояснюється форма дрібних крапель рідини. Чим більше відрізняються міжмолекулярні взаємодії фаз, що межують, тим більше внутрішній тиск, який втягує молекулу у глибину фази 1.

Для утворення міжфазної поверхні необхідно перевести частину молекул із об'єму рідини на поверхню. Для цього треба виконати певну роботу проти сил внутрішнього тиску. Чим більша ця робота, тим більше необхідно затратити енергії. Ця енергія зосереджується в молекулах, що знаходяться на поверхні і називається поверхневою енергією.

Таким чином, молекули, що знаходяться у поверхневому шарі, є «особливими» з точки зору енергетичного стану. Доля «особливих» молекул зростає із зменшенням розміру частинок.

Надлишок поверхневої енергії, що припадає на 1 м^2 міжфазної поверхні, має назву поверхневого натягу (σ). Це одна з найважливіших характеристик поверхні. Одиниці виміру цієї величини: $\text{Дж/м}^2 = \text{Н/м}$.

Поверхневий натяг дорівнює термодинамічній зворотній ізотермічній роботі, яку необхідно виконати для збільшення площі міжфазної поверхні на одиницю:

$$T = \text{const}, \sigma = -\frac{\delta W_{зв.}}{dS}; \quad (2.5)$$

де $\delta W_{зв.}$ – термодинамічно зворотна робота, необхідна для утворення поверхні площею S . Оскільки робота здійснюється над системою, вона є від’ємною (знак «-»).

Робота здійснюється при виконанні вимоги постійності двох параметрів: $V, T = \text{const}; P, T = \text{const}$.

Якщо $V, T = \text{const}$, то $-\delta W_{зв.} = dF$, де F – вільна енергія Гельмгольца

$$\sigma = \frac{dF}{dS}; \quad dF = \sigma \cdot dS \quad (2.6)$$

Якщо $P, T = \text{const}$, то $-\delta W_{зв.} = dFG$, де G – вільна енергія Гіббса

$$\sigma = \frac{dG}{dS}; \quad dG = \sigma \cdot dS \quad (2.7)$$

Вільна енергія – це енергія, за рахунок якої можливо виконати роботу. Таким чином, поверхневий натяг – це питома вільна енергія або вільна поверхнева енергія, що припадає на одиницю міжфазної поверхні.

Поверхневий натяг характеризує відмінність інтенсивності міжмолекулярної взаємодії фаз, що межують. Чим більша ця відмінність, тим більше σ . Для границі поділу «конденсована система – повітря» силами міжмолекулярної взаємодії у повітрі (F_{1-1}) можна знехтувати. Тоді поверхневий натяг буде характеризуватись інтенсивністю міжмолекулярної взаємодії у конденсованій фазі.

Фактори, що впливають на поверхневий натяг.

Залежність поверхневого натягу від температури. Поверхневий натяг окремих речовин на границі із газом знижується з підвищенням температури:

$\frac{d\sigma}{dT} < 0$. При цьому температурний коефіцієнт має практично постійне від’ємне

значення безпосередньо до температури, що наближується до критичної. При критичній температурі зникає відмінність у фазах, що межують, і поверхневий натяг дорівнює нулю. Для більшості неполярних рідин температурна

залежність поверхневого натягу лінійна і у першому наближенні описується рівнянням

$$\sigma_T = \sigma_0 - a \cdot \Delta T, \quad (2.8)$$

де σ_T і σ_0 – відповідно поверхневий натяг при температурі T і стандартній температурі; ΔT – відхилення температури від стандартної; a – стала, що дорівнює температурному коефіцієнту поверхневого натягу, взятому із протилежним знаком.

Самочинні процеси у поверхневому шарі. Згідно з основними законами термодинаміки самочинно протікають лише процеси, що призводять до зменшення вільної енергії системи. При перебігу процесів в умовах $V, T = \text{const}$ зменшується вільна енергія Гельмгольца ($dF < 0$), $P, T = \text{const}$ – вільна енергія Гіббса ($dG < 0$). Якщо процеси у поверхневому шарі не супроводжуються хімічними реакціями, склад системи залишається сталим ($\sum n_i = \text{const}$). Диференціал рівнянь (2.6) і (2.7) для цих умов отримаємо

$$dF = \sigma \cdot dS + S \cdot d\sigma, \quad (2.9)$$

$$dG = \sigma \cdot dS + S \cdot d\sigma. \quad (2.10)$$

Умовами самочинного перебігу ізохорно-ізотермічного або ізобарно-ізотермічного процесу буде

$$\sigma \cdot dS + S \cdot d\sigma < 0. \quad (2.11)$$

Для індивідуальних речовин поверхневий натяг незмінний ($\sigma = \text{const}$; $d\sigma = 0$). Для таких випадків самочинні процеси супроводжуються зменшенням міжфазної поверхні ($dS < 0$). До поверхневих явищ можна віднести:

- прагнення краплин рідини або бульбашок газу прийняти сферичну форму (сферичні частинки мають найменшу форму);
- злипання твердих частинок дисперсної фази (коагуляція);
- злипання крапель у емульсіях або бульбашок газів у пінах (коалесценція);
- ріст кристалів.

Якщо площа міжфазної поверхні залишається сталою ($S = \text{const}$; $dS = 0$), вимога (2.9) виконується за рахунок зменшення поверхневого натягу ($d\sigma < 0$), що може бути обумовлено процесом адсорбції.

2.3 Змочування. Флотація

Змочування – це поверхневе явище, що полягає у взаємодії рідини з твердим тілом або іншим рідким тілом при одночасному контакті трьох фаз, що не змішуються, одна з яких є газ (повітря). Явище змочування обумовлене величиною міжфазної вільної енергії і співвідношенням сил когезії та адгезії, діючих між фазами. Когезія – це сила притягання між однаковими молекулами фази. Адгезія – це сила, що діє між молекулами, які знаходяться в різних фазах.

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

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

Змочування твердого тіла рідиною характеризується крайовим кутом змочування (θ), який можна визначити за рівнянням Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{T-G} - \sigma_{T-P}}{\sigma_{P-G}}, \quad (2.12)$$

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

Якщо $\sigma_{T-G} > \sigma_{T-P}$, то тверде тіло буде змочуватись рідиною, крайовий кут змочування буде гострим (див. рис. 2.5, а), наприклад, вода на металі. При повному змочуванні $\theta = 0^\circ$, а $\cos\theta = 1$, наприклад, вода на кварці. Щоб рідина розтікалась і змочувала поверхню твердого тіла потрібно, щоб енергія системи зменшувалась.

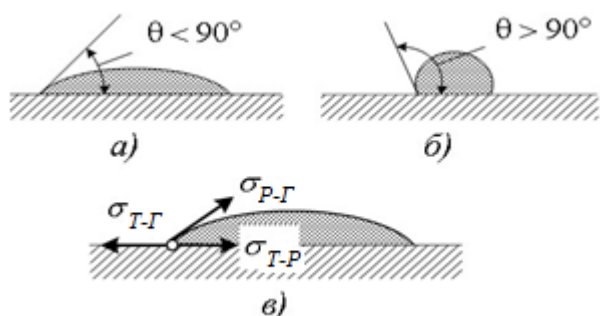


Рисунок 2.5 – Залежність крайового кута змочування від поверхневих сил на межі фаз: σ_{T-G} – поверхнева енергія на межі тверде тіло-газ; σ_{T-P} – міжфазна поверхнева енергія на межі тверде тіло-рідина; σ_{P-G} – поверхневий натяг рідини

Якщо $\sigma_{T-G} < \sigma_{G-P}$, то рідина розтікатись не буде. При цьому крайовий кут змочування буде тупим ((див. рис. 2.5, б) (наприклад, вода на парафіні). Рідина зовсім не змочує поверхню твердого тіла, якщо $\theta = 180^\circ$, а $\cos \theta = -1$.

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

На явищі вибіркового змочування засноване збагачення ряду корисних копалин: залізних руд, вугілля. Цей процес називається *флотацією*.

Основні види флотації – пінна, масляна та флотація на плівці. Для збагачення руди використовують пінну флотацію, суть якої полягає в тому, що в суспензію мінералу (флотаційну пульпу) вводять бульбашки повітря (див. рис. 2.6).

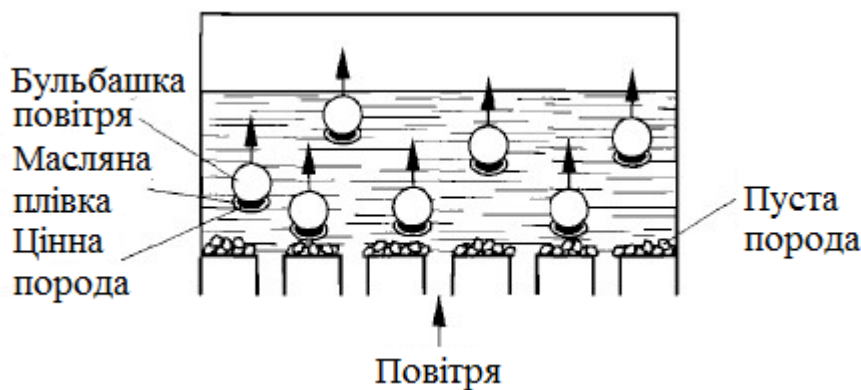


Рисунок 2.6 – Принципова схема збагачення руди

Спливаючи, бульбашки повітря збирають на своїй поверхні ті частинки руди, на якій вода утворює великий крайовий кут, тобто не змочує їх. В результаті на поверхні пульпи утворюється мінералізована піна, насичена частинками руди, що знімається спеціальним пристроєм. Частинки пустої породи добре змочуються водою і осідають на днище агрегату. Оптимальний розмір частинок руди при збагачуванні складає 0,01-0,15 мм. Таким чином, збагачування руди відбувається за рахунок різного змочування частинок руди і пустої породи.

Флотаційні реагенти за характером дії поділяються на три класи: збирачі (сприяють адгезії частинок до бульбашок газу); регулятори (змінюють рН середовища, подавляють здатність мінералів змочуватись і збільшують здатність до змочування пустої породи); піноутворювачі (підвищують дисперсність бульбашок та стійкість піни).

2.4 Теорії адсорбції

2.4.1 Теорія мономолекулярної адсорбції

Теорія розроблена Ленгмюром у 1915 р. Відповідно до теорії, адсорбція є локалізованою і обумовлена силами, близькими до хімічних. Адсорбція молекул адсорбтиву відбувається на активних центрах, які завжди є на поверхні адсорбенту. Внаслідок малого радіусу дії адсорбційних сил і здатності до насичення, кожен активний центр, який уже адсорбував одну молекулу адсорбтиву, стає нездатним до подальшої адсорбції. Взаємодією між молекулами адсорбтиву нехтують. У результаті на поверхні адсорбенту утворюється мономолекулярна адсорбційна плівка.

2.4.2 Теорія полімолекулярної адсорбції

Теорію полімолекулярної адсорбції, яку називають ще потенційною, розробив Полянї в 1915 р. Теорія розглядає нелокалізовану фізичну адсорбцію, обумовлену силами Ван-дер-Ваальса. Відповідно до теорії, на поверхні адсорбенту відсутні активні центри. Адсорбційні сили утворюють біля поверхні з боку газової фази неперервне силове поле. Вони діють на порівняно великій відстані, значно більшої, ніж розміри окремої молекули. З віддаленням від поверхні адсорбенту дія адсорбційних сил зменшується і на деякій відстані дорівнює нулю. Кожен адсорбент характеризується певним адсорбційним об'ємом, який при адсорбції заповнюється молекулами адсорбтиву. Адсорбційні сили не залежать від температури. Через це із зміною температури адсорбційний об'єм не змінюється. Притягання молекул адсорбтиву поверхнею адсорбенту не залежить від наявності в адсорбційному просторі інших молекул. За цих умов відбувається полімолекулярна адсорбція.

2.4.3 Теорія БЕТ

Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра і теорія полімолекулярної адсорбції Полянї обмежені в застосуванні. В залежності від природи адсорбенту, адсорбтиву і особливо від умов адсорбції в одних випадках більш придатна теорія Ленгмюра, в інших – теорія Полянї. Теорія Полянї пояснює тільки чисто фізичну адсорбцію. Теорія Ленгмюра охоплює з деякими обмеженнями явища як фізичної, так і хімічної адсорбції. Проте вона не пояснює адсорбцію на тонкопористих адсорбентах.

В 1935-1940 роках Брунауер, Еммет і Теллер розробили узагальнену теорію адсорбції, яку назвали БЕТ по першим літерам прізвищ авторів.

Основні положення теорії

1. На поверхні адсорбенту є певна кількість активних центрів, рівноцінних в енергетичних співвідношеннях.
2. Взаємодією суміжних адсорбованих молекул нехтують.
3. Адсорбція багат шарова.
4. Перший шар утворюється внаслідок дії сил Ван-дер-Ваальса між молекулами адсорбтиву і адсорбенту, наступні – у результаті конденсації молекул адсорбтиву.
5. Можлива побудова наступних шарів при незавершеному першому. Кожна молекула першого шару є можливим центром для адсорбції і утворення другого шару і так далі. Таким чином, адсорбована фаза може бути зображена як сукупність адсорбційних комплексів – молекулярних ланцюжків, які починаються з молекул першого шару, безпосередньо зв'язаних з поверхнею адсорбенту.

Вивчаючи рівновагу процесів сорбція-десорбція для кожного шару такої складної структури адсорбованої плівки і переходячи до сумарного об'єму газу, адсорбованого усією поверхнею адсорбенту, автори вивели рівняння ізотерми адсорбції:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m K} + \frac{(K - 1)P}{V_m K P_s}, \quad (2.13)$$

де V і V_m – відповідно об'єм адсорбованого газу і об'єм адсорбованого газу при заповненні поверхні адсорбенту суцільним мономолекулярним шаром адсорбтиву, м³/г; P і P_s – відповідно рівноважний тиск адсорбованого газу і тиск насиченої пари при даній температурі, Па; K – константа рівноваги процесу адсорбції.

2.5 Адсорбція на межі поділу розчин-газ

Поверхня будь-якої рідини однорідна та гладка, всі її ділянки рівноцінні. Через це при вивченні адсорбції на поверхні рідини не використовують поняття про активні центри. Адсорбція на межі поділу рідина – газ безпосередньо пов'язана із зміною вільної енергії поверхні і поверхневим натягом рідини.

Зв'язок між надлишком адсорбтиву у поверхневому шарі (Γ), концентрацією речовини (C) у розчині і його поверхневим натягом (σ) на межі поділу розчин-газ при сталій температурі описується рівнянням адсорбції Гіббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (2.14)$$

де $(-\frac{d\sigma}{dc})$ – поверхнева активність речовини, Дж·м/кмоль.

Із рівняння Гіббса видно, що якщо поверхневий натяг рідини збільшується при підвищенні концентрації, то $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, а $\Gamma < 0$. Тобто концентрація речовини в поверхневому шарі буде менша, ніж в об'ємі розчину. В системі відбувається негативна адсорбція.

Навпаки, якщо поверхневий натяг рідини зменшується при збільшенні концентрації, то $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, а $\Gamma > 0$. За цих умов концентрація речовини в поверхневому шарі буде більша, ніж в об'ємі розчину, тобто відбувається позитивна адсорбція (рис.2.7).

Якщо поверхневий натяг рідини не залежить від концентрації розчиненої речовини, то $\frac{d\sigma}{dc} = 0$ і $\Gamma = 0$. При цьому концентрація речовини в поверхневому шарі і в об'ємі буде однаковою. В системі адсорбція не відбувається.

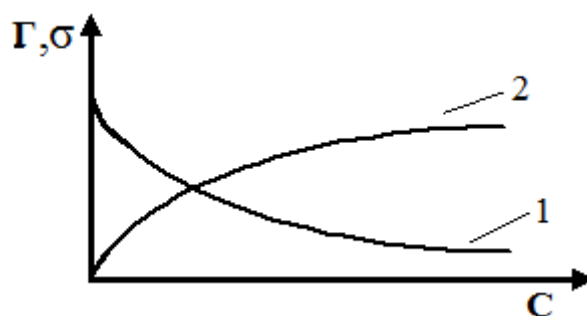


Рисунок 2.7 – Залежність поверхневого натягу (1) і адсорбції (2) від концентрації

При введенні у розчин деяких речовин поверхневий натяг розчину змінюється. Речовини, що знижують поверхневий натяг розчинника, називаються поверхнево-активними речовинами. Вони характеризуються

малою розчинністю. Поверхневий натяг у поверхнево-активних речовин менше, ніж поверхневий натяг розчинника. Внаслідок цього взаємодія між молекулами поверхнево-активних речовин і розчинника завжди менша за взаємодію між молекулами розчинника. Через це молекули поверхнево-активних речовин будуть виштовхуватись із об'єму розчину на його поверхню. В результаті накопичення на поверхні розчинника слабо взаємодіючих між собою молекул поверхнево-активних речовин у поверхневому шарі зменшується міжмолекулярна взаємодія і поверхневий натяг рідини також зменшується.

При незначних концентраціях поверхнево-активних речовин поверхневий натяг розчину зменшується прямо пропорційно до концентрації.

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = KC, \quad (2.15)$$

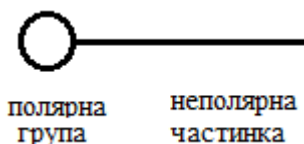
де $\Delta\sigma$ – зменшення поверхневого натягу розчину, Дж/м²; σ_0 і σ – відповідно поверхневий натяг чистого розчинника і поверхневий натяг розчину, Дж/м²; C – концентрація поверхнево-активної речовини, кмоль/м³; K – константа, Дж·м/кмоль.

При відносно великих концентраціях поверхнево-активних речовин зниження поверхневого натягу з ростом концентрації описує емпіричне рівняння Шишковського

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + vC), \quad (2.16)$$

де a – константа, яка слабо залежить від природи поверхнево-активної речовини (однакова для даного гомологічного ряду); v – питома капілярна стала, що характерна для кожної поверхнево-активної речовини.

Адсорбція на межі розчин-газ залежить від будови і розміру молекул поверхнево-активних речовин. Молекули поверхнево-активних речовин складаються з двох частин:



- полярної групи (–COOH, –OH, –NH₂, –SH, –CN, –NCS, –SO₃H), яка має великий дипольний момент;
- неполярного вуглеводневого радикала.

Довжина вуглеводневого радикала значно впливає на поверхневу активність молекул. Дюкло, а пізніше Траубе, вивчаючи поверхневий натяг водних розчинів гомологічного ряду граничних жирних кислот, встановили, що поверхнева активність цих речовин на межі поділу розчин-повітря тим вища,

чим більша довжина вуглеводневого радикала. В середньому поверхнева активність кислоти збільшується у 3,2 рази на кожен групу $-CH_2$.

Наприклад, поверхнева активність жирної кислоти при збільшенні довжини її вуглеводневого радикалу на групу $-CH_2-CH_2-CH_2$ зростає у $(3,2)^3 = 32,7$ раз, оскільки ланцюг збільшується на 3 групи $-CH_2$.

Причина залежності, встановленої Дюкло і Траубе, криється в тому, що із збільшенням довжини вуглеводневого радикала зменшується розчинність жирної кислоти. Внаслідок цього молекули кислоти намагаються перейти з об'єму в поверхневий шар.

Правило Дюкло-Траубе справедливе для водних розчинів при кімнатній температурі. При високих температурах величина 3,2 зменшується, наближаючись до одиниці. Це пов'язано з десорбцією молекул і зниженням поверхневої активності розчинів.

Приклад розв'язування типової задачі

Визначте величину адсорбції масляної кислоти при 298 К на межі поділу водний розчин-повітря з концентрацією кислоти $0,15$ кмоль/м³ за експериментальними даними, наведеними у таблиці

$C, \text{ кмоль/м}^3$	0,000	0,021	0,050	0,104	0,246	0,489
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	0,074	0,069	0,064	0,060	0,051	0,044

Розв'язання. Величину адсорбції масляної кислоти визначимо за

рівнянням Гіббса $\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$, де C – концентрація розчину, кмоль/м³;

R – універсальна газова стала, дорівнює $8,31$ Дж/моль·К; T – температура, К;

$-\frac{d\sigma}{dC}$ – поверхнева активність, Дж·м/кмоль.

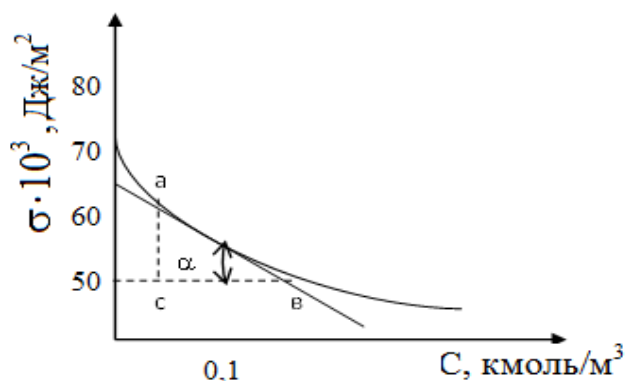


Рисунок 2.8 – Залежність поверхневого натягу розчину від концентрації

Знайдемо поверхневу активність кислоти ($-\frac{d\sigma}{dC}$) графічним методом, для цього за експериментальними даними будемо графік залежності поверхневого натягу розчину кислоти від її концентрації, $\sigma = f(C)$. До отриманої кривої через точку, яка відповідає заданій концентрації ($0,15 \text{ кмоль/м}^3$), проводимо дотичну. Поверхнева активність кислоти буде дорівнювати тангенсу кута нахилу цієї дотичної

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

Підставимо числові значення у рівняння і отримаємо величину адсорбції.

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

2.5.1 Багатоваріантна задача для самостійної роботи

За експериментальними даними, отриманими при 298 К (табл. 2.1), побудуйте графік залежності поверхневого натягу масляної кислоти (σ) від концентрації (C).

Визначте поверхневу активність і адсорбцію масляної кислоти на поверхні поділу розчин-повітря при концентрації C_x (табл. 2.2).

Таблиця 2.1 – Залежність поверхневого натягу розчину масляної кислоти від концентрації

$C, \text{ кмоль/м}^3$	0,000	0,020	0,050	0,11	0,16	0,246	0,350	0,450	0,489
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	74,0	69,5	64,3	59,5	56,4	51,0	47,2	44,9	44,1

Таблиця 2.2 – Варіанти концентрацій кислоти, при яких визначається величина адсорбції

Варіант	1	2	3	4	5
$C_x, \text{ кмоль/м}^3$	0,3	0,05	0,75	0,10	0,15
Варіант	6	7	8	9	10
$C_x, \text{ кмоль/м}^3$	0,2	0,25	0,30	0,35	0,4

2.6 Адсорбція газів на поверхні твердого тіла

Адсорбція газів на твердих адсорбентах залежить від наступних чинників: хімічної природи адсорбенту і адсорбтиву, властивостей твердого адсорбенту, концентрації або тиску газу та температури. Найважливішими серед них є:

1. *Структура і питома поверхня твердого адсорбенту.* Тверді адсорбенти повинні характеризуватись великою питомою поверхнею (S_{num}).

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

$$S_{num} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot S_0}{22,4 \cdot 10^{-3} \cdot m}, \quad (2.17)$$

де V_m – об'єм газу, який повністю заповнює поверхню 1 г адсорбенту, м³; N_A – число Авогадро, яке дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль; m – маса адсорбенту, г; $22,4 \cdot 10^{-3}$ – об'єм 1 моль газу, м³; S_0 – площа адсорбенту, яку покриває 1 молекула адсорбтиву, м²,

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}, \quad (2.18)$$

де Γ_{∞} – гранична адсорбція, моль/м².

Питома поверхня ефективного адсорбенту становить $400 \div 1000$ м²/г. Такими є речовини, які мають сильно розвинену поверхню, що притаманна речовинам з пористою, губчастою структурою або речовинам у стані тонкого подрібнення. Важливою характеристикою твердого адсорбенту є його пористість. Поряд із загальним розвитком пористості для адсорбційних процесів суттєву роль відіграє характер пористості та співвідношення між кількістю пор того чи іншого діаметру. У практиці широко використовують такі адсорбенти, як активоване вугілля, глинозем, каолін, деякі алюмосилікати та інші.

2. *Тиск або концентрація газу.* Залежність кількості адсорбованого газу від тиску, який встановлюється при досягненні рівноваги за інших рівних умов, зображується кривою, яка називається ізотермою адсорбції (рис. 2.9).

При малому тиску кількість адсорбованого газу майже прямо пропорційна його тиску. При подальшому зростанні тиску збільшується і величина адсорбції, але вже в меншій мірі.

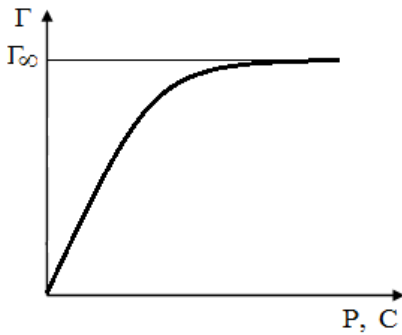


Рисунок 2.9 – Ізотерма адсорбції

При достатньо високому тиску кількість адсорбованого газу практично не змінюється. Відбувається насичення поверхні адсорбенту молекулами газу і утворюється мономолекулярний шар адсорбтиву (маємо Γ_{∞}).

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

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \text{ або } \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (2.19)$$

де Γ – адсорбція, що показує кількість молів речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту або одиницею маси адсорбенту, кмоль/м² (кмоль/г тощо); Γ_{∞} – гранична адсорбція, що показує кількість молів речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту або одиницею маси адсорбенту, яка відповідає повному заповненню всіх активних центрів, кмоль/м² (кмоль/г тощо); P – рівноважний тиск адсорбтиву, Па; C – рівноважна концентрація адсорбтиву, кмоль/м³; K – константа адсорбційної рівноваги, м³/кмоль (1/Па).

Гранична адсорбція і константа адсорбційної рівноваги залежить від природи системи і не залежать від тиску (концентрації адсорбтиву) і температури. Математичною обробкою рівняння Ленгмюра можна перетворити у форму

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \cdot \frac{1}{P}, \quad (2.20)$$

що є рівнянням прямої в координатах $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{P}\right)$. Останнє дозволяє визначити граничну адсорбцію і константу адсорбційної рівноваги за допомогою графіка (рис.2.10).

Відрізок, який відсікає пряма на осі ординат, $1/\Gamma_{\infty}$ дозволяє визначити граничну адсорбцію, а кутовий коефіцієнт прямої $1/\Gamma_{\infty} \cdot K = \text{tg } \alpha$ – константу адсорбційної рівноваги ($\text{tg } \alpha = BC / AC$).

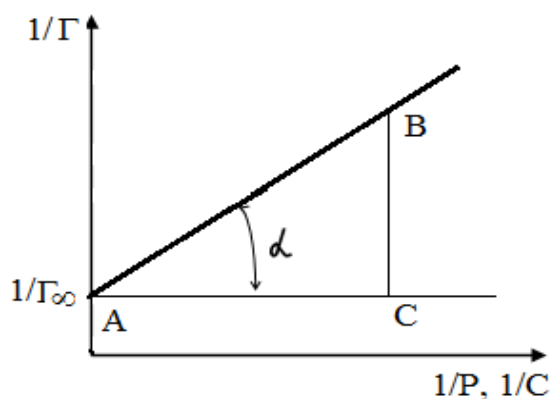


Рисунок 2.10 – Ізотерна адсорбції в координатах лінійної форми рівняння Ленгмюра

3. *Температура.* Фізична адсорбція – процес екзотермічний і відповідно до рівняння ізобари-ізохори повинна зменшуватись при підвищенні температури. Залежність кількості адсорбованої речовини від температури зображується ізобарою адсорбції (рис. 2.1). Фізична адсорбція протікає здебільш при низьких температурах. При високих температурах зростає вірогідність протікання хімічної адсорбції, яка з ростом температури збільшується. Значне підвищення температури збільшує кінетичну енергію адсорбованих молекул, що сприяє зростанню можливості їх відриву від поверхні адсорбенту. Посилюється процес десорбції, фізична адсорбція зменшується. Оскільки хімічна адсорбція обумовлена хімічними силами, то десорбція протікає з великими труднощами і майже завжди замість адсорбованої речовини десорбується інша. По суті, десорбція здійснюється не за рахунок відриву молекул з поверхні адсорбенту, а в наслідок розкладу утвореної при хемосорбції поверхневої сполуки.

2.7 Адсорбція на межі поділу тверде тіло-розчин

Адсорбція на межі поділу тверде тіло-розчин має багато загального з адсорбцією на межі поділу тверде тіло-газ. Одночасно вона значно ускладнюється наявністю розчинника, молекули якого можуть адсорбуватись на поверхні адсорбенту, а також взаємодією молекул адсорбтиву з молекулами розчинника. У системі тверде тіло-розчин може відбуватись молекулярна і іонна адсорбція.

2.7.1 Молекулярна адсорбція з розчинів

Якщо розчинена речовина не є електролітом, то на поверхні твердого тіла адсорбуються її молекули. Одночасно з розчиненою речовиною на межі поділу адсорбуються молекули розчинника. Її адсорбція залежить від поверхневого

натягу рідини. Чим більше поверхневий натяг рідини, тим менше адсорбуються її молекули і легше йде адсорбція розчиненої речовини.

На адсорбцію з розчинів впливають властивості твердого адсорбенту, зокрема пористість і полярність. Вплив пористості адсорбенту на величину адсорбції залежить від співвідношення розмірів пор адсорбенту і розмірів молекул адсорбтиву. При збільшенні пористості адсорбенту адсорбція малих молекул адсорбтиву з розчину зростає. Дрібнопористі адсорбенти характеризуються вибірковою адсорбцією. Із збільшенням розмірів молекул адсорбтиву адсорбція на дрібнопористих адсорбентах зменшується.

Вивчаючи взаємний вплив полярності адсорбенту, адсорбтиву і розчинника, Ребіндер сформулював правило вирівнювання полярностей. *Із полярних розчинників на полярному адсорбенті легше всього адсорбується речовина, яка зрівнює полярності двох фаз, що дотичні між собою.*

На полярних адсорбентах легше адсорбуються полярні речовини. Неполярні адсорбенти краще адсорбують неполярні адсорбтиви. Якщо дисперсна фаза і дисперсійне середовище значно різняться за полярністю, то взаємодія між ними незначна, а поверхнева енергія – велика. Це створює сприятливі умови для адсорбції саме розчиненої речовини. Чим більша вільна поверхнева енергія на межі поділу, тим більша вірогідність її зниження за рахунок адсорбції розчиненої речовини, яка має проміжну полярність.

Залежність молекулярної адсорбції з розчинів від концентрації адсорбтиву характеризується звичайними ізотермами адсорбції. У випадку розбавлених розчинів адсорбція добре описується рівнянням Ленгмюра. Кількість речовини, адсорбованої з розчину 1г адсорбенту, можна розрахувати за рівнянням Ленгмюра-Фрейндліха

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (2.21)$$

де C_0 і C – відповідно початкова концентрація розчину і концентрація розчину після встановлення адсорбційної рівноваги, моль/л; V – об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція, мл; m – маса адсорбенту, г.

На величину молекулярної адсорбції з розчинів впливає також температура. Із збільшенням температури адсорбція з розчинів зменшується, але в меншій мірі, ніж адсорбція газів. Якщо розчинена речовина відноситься до важкорозчинних, то при збільшенні температури розчинність речовини

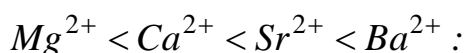
зростає. Як наслідок цього, буде збільшуватись концентрація розчину і відповідно зростатиме величина адсорбції.

2.7.2 Іонна адсорбція з розчинів

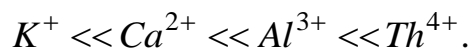
Якщо розчинена речовина є електролітом, то на поверхні твердого тіла адсорбуються іони, тобто відбувається іонна адсорбція, яку ще називають полярною. На адсорбцію іонів суттєво впливає природа адсорбенту. Іони, здатні поляризуватись, адсорбуються тільки на поверхні, яка складається з полярних молекул або іонів. Мікрочастинки поверхні, які несуть певний заряд, адсорбують протилежно заряджені іони. Адсорбція іонів має чітко виражений вибірковий характер. Тверда поверхня переважно адсорбує ті з іонів, які мають з поверхнею загальне атомне угруповання.

Адсорбція іонів залежить від їх радіусу. При однаковому заряді максимальну адсорбційну спроможність мають іони найбільшого радіусу. Причина цього явища криється в тому, що такі іони в більшій мірі поляризуються, в меншій мірі протікає гідратація іонів. Гідратація іонів перешкоджає їх адсорбції, так як наявність гідратних оболонок зменшує електростатичну взаємодію.

Іони розташуються по збільшенню до здатності адсорбуватись по монотропним рядам, або по рядам Гофмейстера:



Адсорбційна спроможність іонів залежить також від їх заряду: із збільшенням заряду адсорбція іонів збільшується:



Приклади розв'язування типових задач

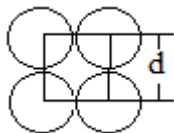
Задача 1. Який об'єм аміаку адсорбується на поверхні 45 г активованого вугілля при 273 К і $1,013 \cdot 10^5$ Па, якщо при цьому уся поверхня вугілля повністю покривається NH_3 . Поверхня 1 г активованого вугілля дорівнює 1000 м^2 . Діаметр молекули NH_3 дорівнює $3 \cdot 10^{-10}$ м. Молекули газу торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовуються в кутах квадрата.

Розв'язання. Об'єм адсорбованого газу розрахуємо за формулою

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

де S_{num} – питома поверхня твердого адсорбенту, м²/г; m – маса адсорбенту, г; 22,4 л – об'єм 1 моль газу за нормальних умов; N_A – число Авогадро, дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль; S_0 – площа адсорбенту, яку покриває 1 молекула адсорбованої речовини, м².

Визначимо площу, яку покриває 1 молекула. Оскільки молекули газу торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовуються в кутах квадрата, то площу молекули можна прийняти рівною площі квадрата (див. рисунок).



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

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

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

Задача 2. Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції теорії БЕТ, розрахуйте об'єм аргону, який адсорбується 1г платинового каталізатора при 100 К і 120 Па. Тиск насиченої пари аргону 380 Па. Об'єм аргону, що покриває поверхню каталізатора суцільним моношаром, дорівнює 0,2 см³/г, а константа адсорбційної рівноваги дорівнює 191.

Розв'язання. Об'єм адсорбованого аргону розрахуємо за рівнянням

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

Підставимо у рівняння числові значення

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

Таким чином, при 100 К та 120 Па 1 г платинового каталізатора адсорбує 0,289 см³ аргону.

Задача 3. 50 см³ 0,2 н. розчину оцтової кислоти змішали з 5 г активованого вугілля. Після досягнення адсорбційної рівноваги на титрування 10 см³ розчину кислоти пішло 15 см³ 0,1 н. розчину NaOH. Визначте величину адсорбції кислоти 1г активованого вугілля.

Розв'язання. Визначимо величину адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям

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

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

Концентрацію розчину оцтової кислоти після встановлення адсорбційної рівноваги розрахуємо за рівнянням

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

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

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

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

Розв'язання. Визначимо сталі величини рівняння Ленгмюра графічним методом

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

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

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

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

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

Відрізок, який відсікає пряма на осі ординат $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, дозволяє визначити величину

граничної адсорбції: $\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = 0,012 \text{ г/мг}$, тоді $\Gamma_{\infty} = \frac{1}{0,012} = 83,8 \text{ мг/г}$.

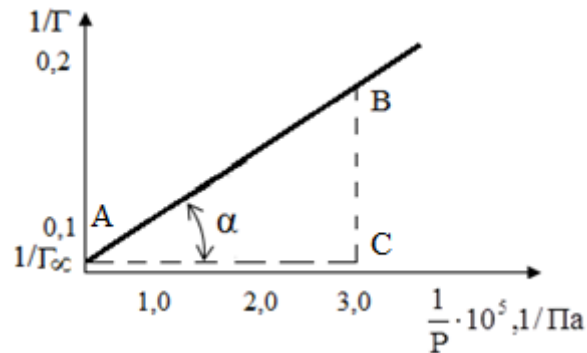


Рисунок 2.11 – Ізотерма адсорбції

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

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

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

2.7.3 Задачі для самостійної роботи

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

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

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

4. Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції теорії БЕТ, розрахуйте об'єм криптону, який був адсорбований при 77,5 К і 91,23 Па 1 г срібного катализатора. Адсорбція багат шарова. Тиск насиченої пари криптону 342,64 Па; об'єм, який займає суцільний моношар газу, дорівнює 0,146 см³/г; константа рівняння – 136.

5. Константи рівняння Шишковського для водного розчину валеріанової кислоти при 273 К $a=14,72 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; $b=10,4$ м³/кмоль. Концентрація розчину становить 0,4 кмоль/м³. Визначте поверхневий натяг розчину, якщо поверхневий натяг води за цих умов дорівнює $75,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

6. Визначте, який об'єм аміаку при 273 К і $1,013 \cdot 10^5$ Па може адсорбуватись на поверхні 50 г активованого вугілля, якщо уся його поверхня буде повністю вкрита аміаком. Поверхня 1 г вугілля займає 1000 м², діаметр молекули аміаку дорівнює $3 \cdot 10^{-10}$ м. Молекули торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер знаходяться в кутах квадрата.

7. Використовуючи рівняння адсорбції Фрейндліха, побудуйте ізотерму адсорбції вуглекислого газу на активованому вугіллі при 313 К в інтервалі тиску від 300 до 2000 Па, якщо константи рівняння $K=0,024$ кмоль/м²·Па; $n = 0,4$.

8. Визначте об'єм водню при 273 К і $1,013 \cdot 10^5$ Па, який адсорбується 100 мл адсорбенту, що має питому поверхню 850 м²/мл. Причому, тільки 95% усієї поверхні адсорбенту є активною. Діаметр молекули водню дорівнює 27 нм. Адсорбція моношарова. Адсорбовані молекули торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовуються в кутах квадрата.

9. 2 г перліту при 273 К і $1,013 \cdot 10^5$ Па адсорбують на своїй поверхні 0,3 л кисню, що покриває поверхню адсорбенту суцільним мономолекулярним шаром. Визначте площу, яку займає 1 молекула кисню, якщо питома поверхня перліту складає 600 м²/г.

10. Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції теорії БЕТ, розрахуйте об'єм криптону, що покриває поверхню платинового катализатора в один шар,

якщо при 65,46 Па каталізатор адсорбує 0,41 см³/г газу (адсорбція багат шарова). Тиск насиченої пари криптону дорівнює 342,46 Па, константа адсорбційної рівноваги дорівнює 150.

3 ЛІОФОБНІ ЗОЛІ

Ліофобні золі [золі, або *соли* (від лат. *solutio* – розчин)] – це колоїдальні розчини, що займають проміжне місце між суспензіями та емульсіями з одного боку та істинними розчинами з іншого, характеризуються слабкою міцністю зв'язків між ДФ і ДС, легко коагулюють внаслідок агрегації частинок ДФ.

3.1 Методи отримання ліофобних золів

Щоб отримати колоїдний розчин (золь), необхідно виконати дві вимоги: 1) створити в рідині тверді або рідкі нерозчинні частинки колоїдного ступеню дисперсності; 2) забезпечити стійкість цих частинок, запобігаючи їх злипанню між собою (коагуляції), тобто стабілізувати систему. Стабілізація колоїдних систем може бути досягнена шляхом введення у систему нового компоненту – стабілізатора, який адсорбується на поверхні колоїдних частинок і утворює «захисну оболонку».

Вільнодисперсні системи (порошки, суспензії, емульсії, золі тощо) можливо отримати: *диспергуванням і конденсацією*. *Диспергування* ґрунтується на отриманні із великих за розміром тіл більш дрібних частинок дисперсної фази. *Конденсація*, навпаки, пов'язана із укрупненням частинок (у тому числі і частинок молекулярних розмірів) до частинок певного класу дисперсності.

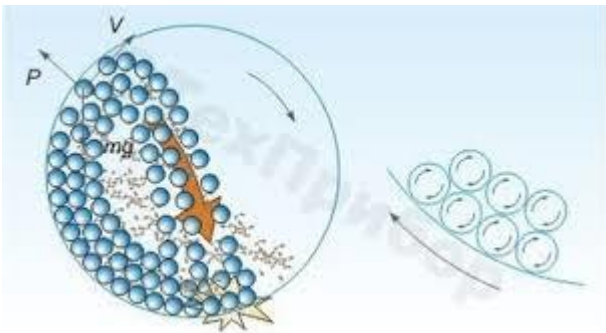
3.1.1 Диспергаційні методи отримання колоїдних розчинів

Термодинамічна можливість самочинного процесу, в тому числі процесу диспергування, визначається умовою $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Для диспергування необхідно прикласти певну роботу або еквівалентну їй кількість енергії. Ці втрати визначаються зміною ентальпії ΔH . Для руйнування існуючих зв'язків зсередини тіла необхідно подолати когезійну взаємодію (*когезію*) всередині тіла у межах однієї фази і здійснити певну роботу – роботу когезії, W_k . Застосовуючи це поняття до ідеальних твердих тіл, величину W_k називають *когезійною міцністю*. Після утворення нової поверхні поділу на міжфазній границі виникає *адгезія* (зв'язок між різнорідними конденсованими тілами при їх молекулярному контакті). В результаті адгезії поверхнева енергія

зменшується на роботу адгезії W_a . Таким чином, зміну ентальпії при диспергуванні можна представити у вигляді $\Delta H_{\text{дисп}} = W_k - W_a$. При самочинному диспергуванні: $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$, $W_k < W_a$.

При примусовому диспергуванні: $\Delta H > 0$, $\Delta G > 0$, $W_k > W_a$. Примусове диспергування притаманне ліофобним системам. До примусових диспергаційних методів відносять: а) механічне; б) фізичне (диспергування ультразвуком, електричними методами); в) фізико-хімічне (пептизація).

Механічне диспергування в залежності від агрегатного стану дисперсної фази: а) розпилення; б) подрібнення, розчавлення; в) барботаж.



Механічне дроблення частинок грубих дисперсій проводять у шарових або колоїдних млинах, куди завантажують кулі, грубу дисперсію речовини і дисперсійне середовище, яке вміщує стабілізатор.

Подрібненням отримують системи Т/Г, Т/Р, розпилюванням – Р/Г, Р/Р, барботажем – Г/Р.

Шарові млини подрібнюють до розміру частинок $6 \cdot 10^4$ нм при сухому і менш 10^3 нм при вологому подрібненні, а колоїдні – 100 нм і дрібніше. Подрібнення у колоїдних млинах відбувається дуже швидко. До винаходу колоїдних млинів графіт, наприклад, розтирали у шарових млинах. Цей процес тривав 15-20 діб. Колоїдні млини виконують цю роботу за 15-20 хвилин.

Руйнування матеріалів у процесі диспергування може бути спрощено при використанні ефекту Ребіндера – адсорбційного зниження міцності твердих тіл. В основі ефекту полягає зменшення поверхневої енергії за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР).

Для диспергування речовин, які мають малу міцність, використовують ультразвукові коливання. Під дією ультразвукових коливань з частотою вище 20000 в секунду в системі виникають місцеві перемінні стиснення та розширення (механічні коливання). Внаслідок цього в твердому тілі виникають найдрібніші щілинки, що і приводять до його руйнування. Таким методом отримують органозолі деяких металів, гідрозолі сірки, графіту, гідроксидів металів, різноманітних полімерів.

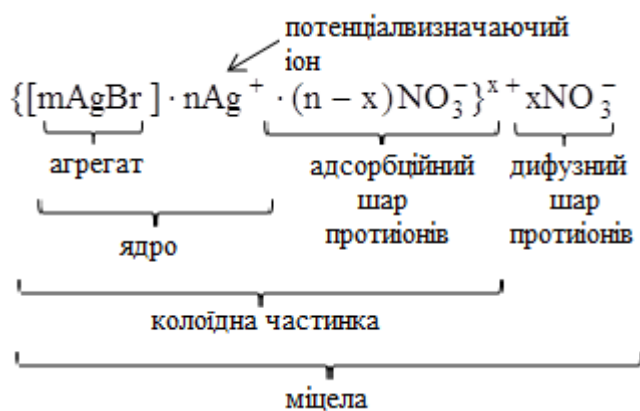
Золі металів отримують за допомогою електророзпилення у вольтовій дузі металевих електродів, занурених у дисперсійне середовище. Під впливом дуги відбувається випарування частинок металу і конденсація цієї пари в рідині з утворенням золю.

Поширеним методом одержання колоїдних розчинів є метод пептизації (представник фізико-хімічних методів). Деякі осад, практично нерозчинні у воді, під дією ряду речовин починають переходити у розчин. Це явище називається пептизацією. Речовини, які виконують цю функцію, називають пептизаторами. Пептизувати можливо лише «свіжі» (свіже приготовані) осад, в яких частинки колоїдного розміру поєднані у більш крупні агрегати через прошарки ДС. При подальшому зберіганні осадів відбувається рекристалізація та старіння, що призводить до зрощування частинок між собою, а це перешкоджає пептизації. Розрізняють наступні види пептизації: адсорбційна; дисолуційна; промивання осаду розчинником.

Отримання золю бромиду Срібла методом адсорбційної пептизації.

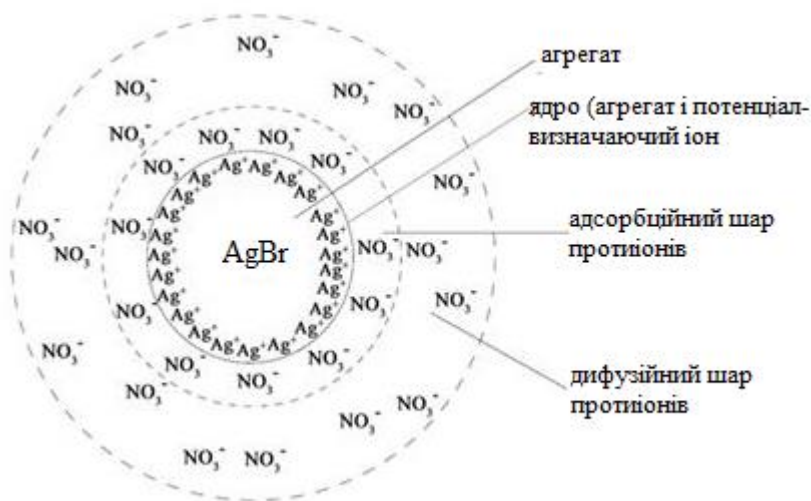
Готують осад бромиду Срібла за реакцією $AgNO_3 + KBr \rightarrow AgBr \downarrow + RNO_3$. $AgNO_3$ (якій буде пептизатором) беруть у надлишку. При цьому утворюється золь, структурна одиниця ДФ якого називається *міцела*.

Утворення міцели відбувається наступним чином: іони Ag^+ (потенціалвизначаючі) адсорбуються на поверхні частинок осаду $AgBr$, заряджаючи їх позитивно. До позитивно зарядженої поверхні утвореного *ядра* міцели притягаються іони протилежного знаку – *протиіони* (іони NO_3^-).



Частина цих іонів, що складає адсорбційний шар, міцно утримується біля поверхні ядра за рахунок електростатичних та адсорбційних сил. Ядро разом із *адсорбційним шаром* складає колоїдну частинку (КЧ). Протиіони, що залишились, зв'язані із ядром лише електростатичними силами. Ці

протиіони утворюють *дифузійний шар*. Наявність заряду у КЧ призводить до їх відштовхування та забезпечує стійкість золю. Міцела є електронейтральною.

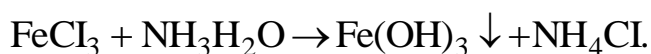


Міцелу золю броміду Срібла можна представити і у графічному вигляді.

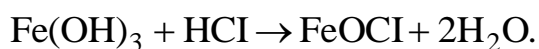
Як видно із структурної формули міцели, на поверхні твердих частинок осаду розташовуються протилежні за знаком заряду іони, які розділені у

просторі. Ці іони утворюють *подвійний електричний шар*.

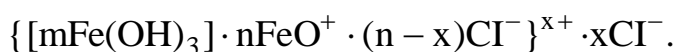
Десолуційна пептизація відрізняється від адсорбційної лише відсутністю у готовому вигляді електроліту-пептизатору. Наприклад, отримання золю гідроксиду Заліза (III).



Осад, який щойно приготували, переносять на фільтр і обережно додають HCl:

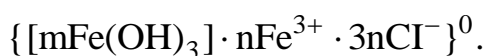


FeOCl, що утворився, виконує роль електроліту-пептизатору. Далі відбуваються ті самі процеси, що і при адсорбційній пептизації із утворенням міцел:

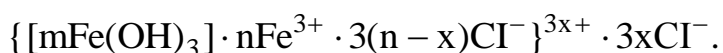


Хімічна пептизація спостерігається тоді, коли пептизатор взаємодіє з осадом, в результаті утворюється електроліт, який надає стійкість частинкам дисперсної фази.

Метод *промиванням осаду розчинником* використовують у випадках, коли осад отриманий при значному надлишку одного із реагентів. Велика концентрація іонів у розчині викликає стиснення подвійного електричного шару. Іони дифузійного шару проникають у адсорбційний, наслідком чого заряд колоїдної частинки стає рівним 0 і відбувається агрегація частинок:



Після промивання осаду розчинником міцели матимуть вигляд:



Пептизація зводиться до видалення з осаду електроліту, що визвав коагуляцію золю. В результаті цього сили відштовхування починають переважати над силами притягання. Частинки відокремлюються одна від одної і внаслідок броунівського руху рівномірно розподіляються в дисперсійному середовищі. Однозначно пептизацію не можна відносити до диспергаційних методів, оскільки вихідний осад отримують конденсаційними методами. Пептизація – зворотний процес коагуляції і саме тому пептизацію відносять до диспергаційних методів.

3.1.2 Конденсаційні методи отримання колоїдних розчинів

Диспергаційні методи, за винятком пептизації, не дають можливості отримати дисперсні системи максимального ступеню дисперсності. Такі системи отримують за допомогою конденсаційних методів. До конденсаційних методів відносять *конденсацію, десублімацію і кристалізацію*.

Конденсація буває *гомогенна і гетерогенна*.

Гомогенна кристалізація передбачує формування нової фази на зародках, що самочинно виникають внаслідок флуктуацій щільності і концентрації у системі, а гетерогенна – формування нової фази на вже створених поверхнях (ядра конденсації – стінки судів, частинки домішок). Зародки можуть виникати в об'ємі рідини в результаті флуктуації (зміни щільності рідини в одиниці дуже малого об'єму) або на поверхні сторонніх частинок, які є в розчині.

Необхідною умовою конденсації – пересичення і нерівномірний розподіл речовини у об'ємі, утворення центрів кристалізації або зародків.

Утворення колоїдних систем внаслідок конденсації аналогічне процесу кристалізації, який протікає у дві стадії: виникнення зародків (центрів кристалізації) у пересиченому розчині та зростання зародків, що приводить до утворення достатньо великих кристалів.

Відповідно до теорії Таммана, утворення зародків протікає самочинно ($\Delta G < 0$) і швидкість процесу визначається рівнянням

$$V_{\text{утв.}} = K \frac{C_n - C_n}{C_n}, \quad (3.1)$$

де K – коефіцієнт пропорційності; C_n і C_n – відповідно концентрація пересиченого і насиченого розчину, кмоль/м³.

Різниця ($C_n - C_n$) показує надлишок речовини, яка здатна утворювати кристали. Як показали наукові дослідження, в розчинах, ретельно очищених від домішок, кристали не утворюються тривалий час. Введення в розчин незначної кількості домішок викликає негайну кристалізацію.

Зростання кристалів за дифузійною теорією відбувається дуже швидко і залежить тільки від швидкості дифузії.

$$V_{зрост.} = \frac{DS}{\delta}(C_n - C_n), \quad (3.2)$$

де D – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; S – поверхня кристалу, м^2 ; δ – товщина шару розчину, через який протікає дифузія, м ; C_n і C_n – відповідно концентрація на поверхні кристалу і в об'ємі пересиченого розчину, $\text{кмоль}/\text{м}^3$.

При утворенні колоїдних розчинів необхідно посилювати стадію утворення зародків і стримувати їх зростання, щоб розміри утворених кристалів не перевищували розмірів колоїдних частинок.

Розрізняють конденсацію фізичну і хімічну.

Методи фізичної конденсації.

Метод Рогінського і Шальнікова відносять до методів фізичної конденсації. Метод Бредіга у рівній мірі можна віднести як до конденсаційних, так і до диспергаційних. Два металевих електроди занурюють у рідину (ДС майбутнього золю), кінці їх зближують і пропускають електричний струм. Електрична дуга, що виникає між електродами, частково розпилює метал до колоїдних частинок, частково випарює його і пара конденсується у холодній рідині також у вигляді колоїдних частинок. Таким методом отримують золі багатьох металів.

Колоїдні розчини можна отримати також методом *прямої конденсації*. Наприклад, при пропусканні пари ртуті через шар води одержують достатньо високодисперсну емульсію ртуті. Будова міцел подібних золів вивчена мало. Стабілізатором служать оксиди речовин, отриманих в результаті взаємодії їх пари з повітрям при високих температурах.

Метод заміни розчинника. Синтез колоїдних систем можна провести і шляхом заміни розчинника. Він полягає в тому, що речовину, з якої отримують золь, розчиняють у відповідному розчиннику в присутності стабілізатора. Отриманий розчин змішують з іншою рідиною, в якій ця речовина не розчиняється. Внаслідок цього речовина виділяється з розчину, але завдяки

присутності стабілізатора вона утворює не осад, а золь. Будова міцел, одержаних цим методом, вивчена недостатньо, але відомо, що в усіх випадках колоїдні частинки заряджені негативно.

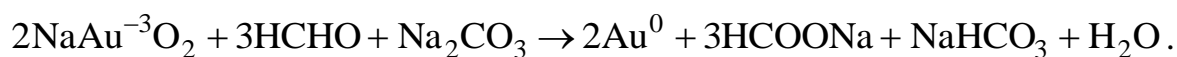
Хімічний метод конденсації ґрунтується на реакціях, що приводять до утворення твердого продукту: обміну, окислення-відновлення, гідролізу. Але слід зауважити, що дисперсні системи утворюють золі лише при певних концентраціях вихідних речовин. Має значення порядок їх змішування і температура. Розглянемо будову деяких міцел, що утворюються хімічними конденсаційними методами:

За реакцією обміну. Отримання золю сульфату барію. При використанні реакції обміну склад міцели залежить від порядку зливання розчинів реагентів.

Якщо у розчин $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ додавати концентрований розчин K_2SO_4 , міцела золю матиме склад $\{[\text{mBaSO}_4] \cdot n\text{Ba}^{2+} \cdot 2(n-x)\text{NO}_3^-\}^{2x+} \cdot 2x\text{NO}_3^-$.

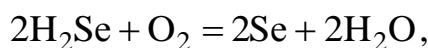
Навпаки, при додаванні до розчину K_2SO_4 концентрований розчин $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, утворюється міцела $\{[\text{mBaSO}_4] \cdot n\text{SO}_4^{2-} \cdot 2(n-x)\text{K}\}^{2x-} \cdot 2x\text{K}^+$.

За реакцією відновлення отримують золі золота і срібла при взаємодії солей цих металів із відновлювачами. Червоний золь золота можна отримати при відновленні Аурату натрію формальдегідом

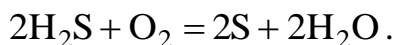


Міцела золю золота – $\{[\text{mAu}] \cdot n\text{AuO}_2^- \cdot (n-x)\text{Na}^+\}^- \cdot x\text{Na}^+$.

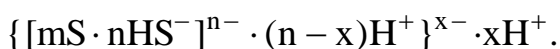
За реакцією окислення отримують золь селену:



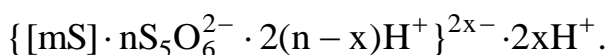
сірки дією кисню:



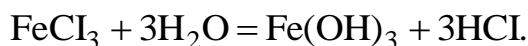
Будову золю можна записати:



Одночасно протікають більш складні процеси, що призводять до утворення пентатіонової кислоти $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ – стабілізатора золю сірки. Будову міцели золю можна записати наступною формулою:



За реакцією гідролізу



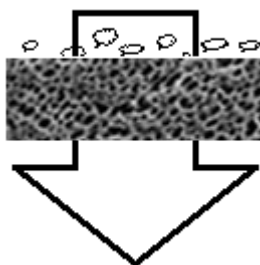
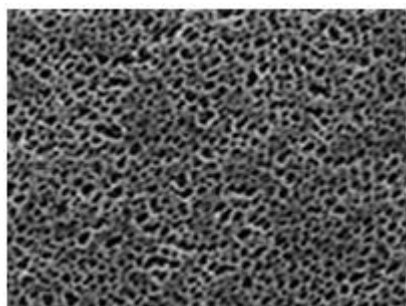
Стабілізатором є продукт неповного гідролізу FeOCl . Формула міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ має вигляд $\{[m\text{Fe}(\text{OH})_3] \cdot n\text{FeO}^+ \cdot (n-x)\text{Cl}^- \}^{x+} \cdot x\text{Cl}^-$.

3.2 Очистка дисперсних систем

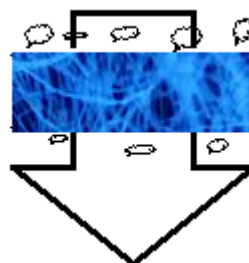
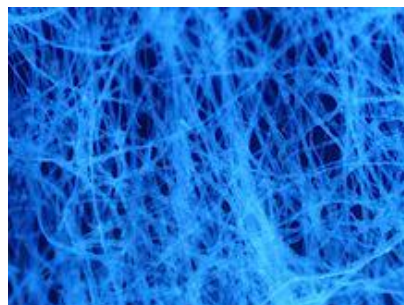
Дисперсні системи природного походження (латекси, нафта, тощо), отримані за допомогою диспергаційних чи конденсаційних методів, очищують від домішок молекул або іонів. Очищення необхідне для видалення із золів надлишку електролітів. Очистка колоїдних систем від низькомолекулярних домішок та електролітів здійснюється діалізом та ультрафільтрацією.

Діаліз – (від грец. *dialysis* – розкладання, відділення), самочинний процес розділення за допомогою пористої перегородки (мембрани) розчинених речовин, які мають різну молекулярну масу. Процес ґрунтується на неоднакових швидкостях дифузії крізь мембрану.

Мембрана – розподіляюча фаза, що розташована між двома іншими фазами. Вона працює як активний або пасивний бар'єр у процесі переносу речовини між фазами.



Мембрана



Фільтр

Мембрана відрізняється від фільтру будовою і ступенем участі у процесі розділення. Мембрана затримує речовину на поверхні, а фільтр – всім об'ємом, тому має назву глибинного (класичний приклад – паперовий фільтр). Мембрана

засмічується раніше, ніж фільтр. Матеріал, з якого виготовляють мембрани: кераміка, скло, полімери (фтормістячі, акрилові, поліетилен, поліорганоксидоксани, полівінілхлорид та інші).

За агрегатним станом мембрани поділяють на рідкі та тверді.

Характеристики мембран:

1. *Питома продуктивність* (характеризує швидкість очистки) $Q = \frac{V}{S \cdot \tau}$, $\left[\frac{\text{дм}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}} \right]$.

2. *Затримуюча здатність* $R = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100\%$ c_1 – у сировинному потоці, c_2 – у

перміаті (перміат – потік речовини, що проходить крізь напівпроникнену мембрану у процесі мембранного поділу).

3. *Коефіцієнт розділення (селективність)* $\alpha = \frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B}$, Y_A , Y_B – концентрація

розділених компонентів у перміаті, X_A , X_B – у сировинному потоці.

Крізь мембрану в процесі діалізу проходять низькомолекулярні розчинені речовини та іони, а колоїдні частинки і розчинені речовини із молекулярною масою більшою 1000 г/моль затримуються на поверхні мембрани.

Широко поширене використання електродіалізаторів, в яких під дією електричного поля відбувається дифузія іонів із значно більшою швидкістю, ніж у простих діалізаторах.

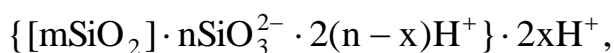
Ультрафільтрація – мембранний процес, що проводять під тиском. Ультрафільтрація – це не тільки метод очищення колоїдних розчинів, а і метод розділення і концентрування. За допомогою ультрафільтрації можна також проводити фракціонування розчинів ВМС (високомолекулярних сполук). Від звичайної фільтрації ультрафільтрація відрізняється, головним чином, розміром пор мембрани: пори мембрани для ультрафільтрації не повинні перевищувати розміру частинок золю. Тому перепад тиску сягає $1 \cdot 10^3$ кПа і вище. Крім того, цим методом отримують більш концентрований золь, а не осад, як при звичайному фільтруванні.

Слід зазначити, що існують мембрани з розміром пор від долів мікрометрів до декількох мікрометрів. Це мікромембрани, а процес мембранного розділення називається *мікрофільтрацією*.

Приклади розв'язування типових задач

Задача 1. Напишіть формулу міцели гідрозоллю кремнезему.

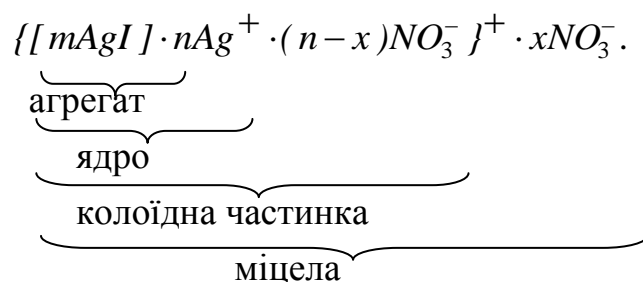
Розв'язання. Поверхня агрегату міцели кремнезему, що складається з m молекул SiO_2 , реагуючи з оточуючою його водою, утворює метакремнієву кислоту H_2SiO_3 . Метакремнієва кислота – слабкий електроліт, що дисоціює на іони за рівнянням $\text{H}_2\text{SiO}_3 = 2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$ і виконує роль стабілізатора. Формула міцели такого золью має вигляд



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

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

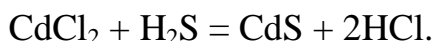
Розв'язання. Основу міцели складає m молекул AgI . Стабілізатор дисоціює на іони за рівнянням $\text{AgNO}_3 = \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$. На поверхні агрегату з розчину AgNO_3 адсорбується n іонів Ag^+ , які називаються потенціалвизначаючими. Протиіонами будуть іони NO_3^- . Міцела золью AgI має формулу:



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

Задача 3. При отриманні золью CdS змішали 5 мл 0,03н. розчину CdCl_2 з 30 мл 0,01н. розчину H_2S . Напишіть формулу міцели золью, що утворюється, та вкажіть заряд колоїдної частинки.

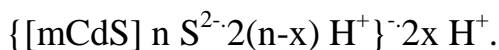
Розв'язання. При змішуванні речовини прореагують між собою за рівнянням



Агрегатом міцели буде важкорозчинна сполука CdS. Будова міцели і заряд колоїдної частинки залежать від того, який з реагентів буде у надлишку. Розрахуємо кількість моль-еквівалентів кожного реагенту за рівнянням $n_i = \frac{C_i \cdot V_i}{1000}$, де C_i – молярна концентрація еквівалентів, моль – еkv / л; V_i – об'єм розчину, мл.

$$n_{\text{CdCl}_2} = \frac{0,03 \cdot 5}{1000} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль – еkv}, \quad n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,01 \cdot 30}{1000} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль – еkv}.$$

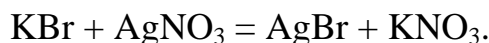
Якщо $n_{\text{H}_2\text{S}} > n_{\text{CdCl}_2}$, то у надлишку буде H_2S , який і виконує роль стабілізатора. Припустимо, що H_2S дисоціює на іони за наступною схемою: $\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$. За цих умов формула міцели має вигляд



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

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

Розв'язання. Між реагентами протікає реакція



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

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

Щоб розчин AgNO_3 був у надлишку, необхідно додати до нього об'єм KBr менший за 250 мл. В цьому випадку золь, що утворюється, буде мати негативно заряджені частинки. Будова золю AgBr відповідатиме наступній формулі: $\{[\text{mAgBr}] \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-\}^+ \cdot x\text{NO}_3^-$.

3.3. Задачі для самостійної роботи

1. Напишіть формули міцел золь, що отримані при змішуванні розчинів:

а) 10 мл 0,1н. розчину Na_2SiO_3 і 20 мл 0,5н. розчину CaCl_2 ;

б) 10 мл 0,1н. розчину Na_2SiO_3 і 5 мл 0,1н. розчину CaCl_2 .

Вкажіть агрегат, ядро, колоїдну частинку та її заряд.

2. Напишіть формули міцел золь, які утворюються в результаті реакції між CaCl_2 і CuSO_4 , якщо в реакційній суміші буде:

а) надлишок CaCl_2 ;

б) надлишок CuSO_4 .

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

3. Який об'єм 0,2 н. CaCl_2 треба додати до 25 мл 0,1 н. розчину Na_2SiO_3 , щоб отримати золь з негативно зарядженими частинками. Напишіть формулу міцели для цього золю.

4. Змішали

а) 10 мл 1 н. розчину BaCl_2 з 1 л 0,01 н. розчину H_2SO_4 ;

б) 40 мл 0,1 н. розчину BaCl_2 з 4,0 мл 0,01 н. розчину H_2SO_4 .

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

5. Для отримання гідрозолю хлориду срібла змішали 10 мл 0,02 н. розчину KCl із 100 мл 0,005 н. розчину AgNO_3 . Напишіть формулу міцели золю та вкажіть, до якого електроду будуть рухатись ці колоїдні частинки в електричному полі.

6. Напишіть формули міцел золь, що утворюються при змішуванні

а) 40 мл 0,5 н. розчину NaOH з 20 мл 0,5 н. розчину FeCl_3 ;

б) 20 мл 0,5 н. розчину NaOH з 100 мл 0,5 н. розчину FeCl_3 .

Вкажіть потенціалвизначаючі іони та протиіони.

7. Визначте об'єм 0,005 н. розчину AgNO_3 , який треба додати до 25 мл 0,015 н. розчину KI , щоб отримати золь AgI з негативно зарядженими колоїдними частинками. Напишіть формулу міцели цього золю.

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

а) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;

б) NaOH .

Вкажіть заряди колоїдних частинок.

9. Змішали

а) 10 мл 0,1 н. розчину BaCl_2 з 80 мл 0,1 н. розчину H_2SO_4 ;

б) 70 мл 0,1 н. розчину BaCl_2 з 40 мл 0,01 н. розчину H_2SO_4 .

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

10. Золь сульфату магнію отримали шляхом змішування 10 мл 0,5 н. розчину MgCl_2 і 30 мл 1 н. розчину H_2SO_4 . Напишіть формулу міцели золю та вкажіть, до якого електроду будуть рухатись колоїдні частинки в електричному полі.

3.4 Властивості колоїдних розчинів

3.4.1 Оптичні властивості колоїдних розчинів

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

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

Для колоїдних розчинів характерні розсіювання та абсорбція світла частинками цих систем. Розсіювання світла колоїдними частинками пов'язане з явищем дифракції, внаслідок якої промені огинають колоїдні частинки і змінюють свій напрямок, розсіюючись в усі боки. Світлорозсіювання в дисперсних системах спостерігається тоді, коли довжина хвилі світла, що падає більша за розмір частинок дисперсної фази. В іншому випадку частинки дисперсної фази будуть відбивати промені світла.

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

$$I = I_0 K \frac{v \cdot V^2}{\lambda^4}, \quad (3.3)$$

де I і I_0 – відповідно інтенсивність розсіяного і падаючого світла; K – стала, що залежить від показників заломлення дисперсної фази і дисперсійного

середовища; ν – число частинок в одиниці об'єму; V – об'єм частинки; λ – довжина хвилі падаючого світла.

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

$$I_n = I_0 \cdot e^{-\varepsilon Cl}, \quad (3.4)$$

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

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

$$\varepsilon = \ln I_0 / I_n. \quad (3.5)$$

Коефіцієнт ε залежить від довжини хвилі абсорбованого світла, температури, природи розчиненої речовини і розчинника, не залежить від концентрації розчину. При $\varepsilon = 0$, розчин не абсорбує світла. Величину $\ln I_0 / I_n$ називають оптичною густиною або *екстинкцією*.

В колоїдних розчинах інтенсивність світла, що пройшло через систему, може зменшуватись не тільки внаслідок поглинання, але й за рахунок розсіювання світла частинками дисперсної фази. Через це, використовуючи закон Бугера-Ламберта-Бера, необхідно, окрім коефіцієнта поглинання, враховувати і коефіцієнт світлорозсіювання (A)

$$I_n = I_0 \cdot e^{-(A+\varepsilon)Cl}. \quad (3.6)$$

На теперішній час оптичні методи є найбільш поширеними методами визначення розміру, форми та структури колоїдних частинок. До оптичних методів відносяться:

- ультрамікроскопія, що ґрунтується на дослідженні розсіяння світла у звичайному оптичному мікроскопі. Перші дослідження проведені Р.Зігмонді. Пізніше метод вдосконалили Б.В. Дерягін і Г.Я Власенко;
- електронна мікроскопія, що пов'язана з використанням замість світлових промінів пучка швидких електронів;

– нефелометрія – метод визначення розмірів колоїдних частинок або концентрації золю. Ґрунтується на вимірі світлорозсіювання колоїдним розчином;

– турбідиметрія – вимірювання світлорозсіювання колоїдного розчину по ослабленню інтенсивності світла, що пройшло крізь розчин.

3.4.2 Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем

Якісної різниці між молекулярно-кінетичними властивостями істинних та колоїдних розчинів немає. Молекулярно-кінетична теорія розглядає колоїдні розчини, як частковий випадок істинних розчинів, в яких дисперсна фаза – це розчинена речовина, а дисперсійне середовище – розчинник. Для колоїдних розчинів характерний броунівський рух (1828 р. – спостереження Р. Броуна за поведінкою зважених частинок квіткового пилку). Р. Броун встановив, що здатність до безперервного руху частинок органічного та неорганічного походження залежить від температури, маси частинок, в'язкості середовища. Інтенсивність броунівського руху, що не залежить від часу, тим більша, чим вища температура і менше в'язкість середовища.

Тепловий рух колоїдних частинок є результатом неупорядкованих ударів, які вони отримують від молекул середовища, що знаходяться у тепловому русі. Наприклад, частинка золю, що має розмір 1 мкм, оточена 10^7 молекул води. Кількість імпульсів, що приходяться на частинку з різних боків за одну секунду складає приблизно 10^{19} разів і, відповідно до молекулярно-кінетичної теорії, стільки ж разів може змінювати траєкторію. Із збільшенням розміру і маси частинок інтенсивність броунівського руху зменшується. Це пов'язано із зростанням інерції частинок. У частинок з розміром $>5 \cdot 10^{-4}$ см броунівський рух відсутній. Тому істинний шлях частки визначити неможливо, але можна визначити середньоквадратичний зсув частки \bar{X} за одиницю часу

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{X_1^2 + X_2^2 + \dots + X_n^2}{n}}, \quad (3.7)$$

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

Статистична теорія броунівського руху, розроблена А. Ейнштейном і М. Смолуховським, припускає цілковиту хаотичність руху колоїдних часток,

тобто повну рівноправність усіх напрямків руху часток, і дозволяє розрахувати їх середньоквадратичний зсув за рівнянням

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RT\tau}{3\pi\eta \cdot rN_A}}, \quad (3.8)$$

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

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

$$\bar{X} = \sqrt{2D \cdot \tau}, \quad (3.9)$$

де D – коефіцієнт дифузії, м²/с.

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

Коефіцієнт дифузії можна розрахувати за рівнянням Ейнштейна

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A}. \quad (3.10)$$

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

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

Процесу седиментації (осідання) часток протидіє процес дифузії. Грубодисперсні системи седиментаційно нестійкі, їх частинки будуть осідати,

бо занадто важкі. Вони практично не дифундують і для них не характерний броунівський рух. Навпаки, високодисперсні системи мають високу кінетичну стійкість, бо їм властивий тепловий рух і здатність до дифузії. Колоїдні системи по стійкості займають проміжне положення. В реальних системах більш великі частинки осідають швидше, малі частинки – повільніше. Завдяки цьому чіткої верхньої межі з чистим середовищем немає.

Рівноважний розподіл частинок системи за висотою розчину підкоряється гіпсометричному закону

$$\ln \frac{C_0}{C} = \frac{m \cdot N_A \cdot g \cdot h}{RT}, \quad (3.11)$$

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

Для частинок сферичної форми

$$m = v\rho = 4/3\pi \cdot r^3\rho. \quad (3.12)$$

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

$$h = \frac{RT \ln \frac{C_0}{C}}{v \cdot N_A g (\rho - \rho_0)}. \quad (3.13)$$

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

Дисперсність систем має велике значення при вирішенні багатьох теоретичних і практичних питань металургійної, коксохімічної, вогнетривкої та інших галузей промисловості. Визначення розміру часток та відносного вмісту фракцій з різними розмірами часток є задачею седиментаційного аналізу, який ґрунтується на спостереженні за швидкістю осідання частинок під дією сили тяжіння. При стаціонарному режимі осідання колоїдних частинок зберігається рівновага між силою тертя і силою тяжіння. Швидкість осідання частинок можна розрахувати за формулою

$$u = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho - \rho_0) g, \quad (3.14)$$

де r – радіус частинок ДФ, м; η – в'язкість середовища, Па·с; ρ_0 і ρ – відповідно густина дисперсного середовища і дисперсної фази, кг/м³; g – прискорення вільного падіння, м/с².

Відповідно до рівняння (3.14) швидкість седиментації частинок прямо пропорційна їх радіусу, обернено пропорційна в'язкості середовища і залежить від різниці $(\rho - \rho_0)$. Якщо $\rho > \rho_0$, то в системі відбувається осідання частинок. При $\rho < \rho_0$ частинки спливають.

З рівняння (3.14) радіус частинок дорівнюватиме

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \cdot u}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (3.15)$$

Для певної дисперсної системи ρ_0 , ρ , η , g – сталі величини. Тоді радіус частинок дисперсної фази буде визначатись за формулою

$$r = k\sqrt{u}, \quad k = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (3.16)$$

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

$$u = H / \tau. \quad (3.17)$$

Підставивши рівняння (3.17) у рівняння (3.16), отримаємо рівняння для розрахунку радіуса частинок дисперсної фази

$$r = k\sqrt{\frac{H}{\tau}}. \quad (3.18)$$

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

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

Седиментаційна крива – це залежність маси осаду (m) від часу осідання (τ) (рис.3.1).

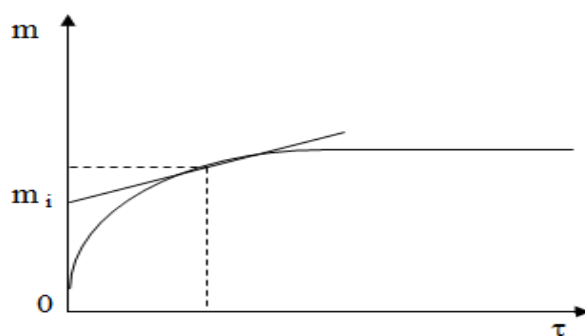


Рисунок 3.1 – Седиментаційна крива

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

Для характеристики фракційного складу суспензії будують інтегральні і диференціальні криві розподілу частинок за розмірами, що показують масову частку кожної фракції (рис.3.2).

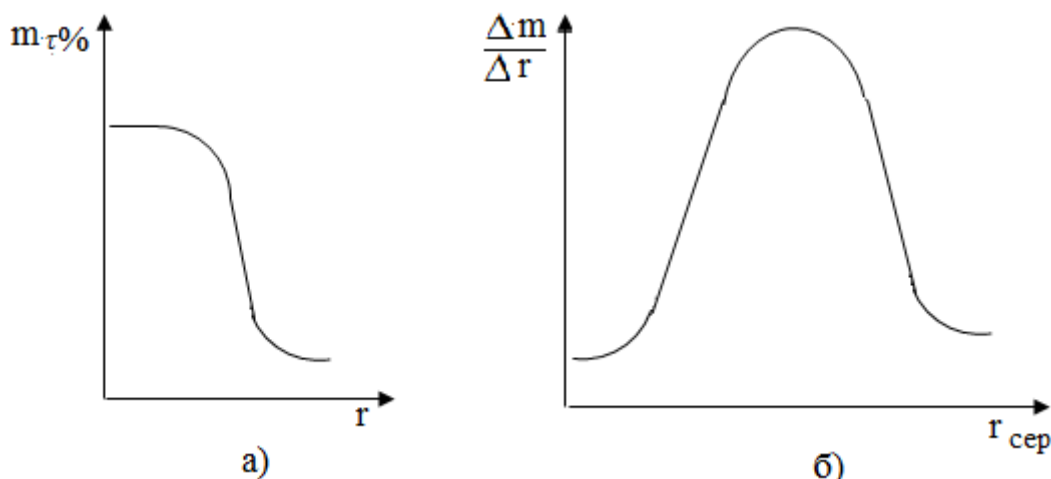


Рисунок 3.2 – Інтегральна (а) і диференціальна (б) криві розподілу частинок за розмірами

Максимум на диференціальній кривій (рис.3.2,б) відповідає розміру частинок, яких у розчині найбільше.

Розв'язання типових задач

Задача 1. Розрахуйте середньоквадратичний зсув частинок AlCl_3 радіусом 10^{-7} м за 1 секунду при $T=300$ К в водному середовищі, якщо густина частинок AlCl_3 дорівнює $5,6 \cdot 10^3$ кг/м^3 , а води – 10^3 кг/м^3 , в'язкість води – 10^{-3} Па · с.

Розв'язання. Середньоквадратичний зсув частинок дисперсної фази:

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

Задача 2. Визначте коефіцієнт дифузії та час осідання у воді частинок Al_2O_3 при $T = 293 \text{ K}$, якщо радіус частинок дорівнює 10^{-9} м , висота осідання – $0,1 \text{ м}$, густина частинок Al_2O_3 – $3,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, води – 10^3 кг/м^3 , а в'язкість води – $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Зробіть оцінку седиментаційної стійкості дисперсної системи.

Розв'язання. Коефіцієнт дифузії

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

Час осідання частинок Al_2O_3 визначимо з рівняння $\tau = \frac{H}{u}$.

Розрахуємо швидкість осідання частинок Al_2O_3

$$u = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho - \rho_0) g = \frac{2 \cdot (10^{-9})^2 \cdot (3,9 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3) \cdot 9,8}{9 \cdot 10^{-3}} = 6,32 \cdot 10^{-12} \text{ м/с}.$$

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

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

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

Розв'язання. Визначимо швидкість осідання частинок

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

Тоді радіус частинок глухівської глини дорівнюватиме

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

Задача 4. Визначте висоту, на якій концентрація гідрозолу Al_2O_3 зменшиться у 2 рази при 300 K , якщо радіус частинок Al_2O_3 дорівнює $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, густина частинок складає $3,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а середовища – $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язання. Відповідно рівнянню (3.13) $h = \frac{RT \ln C_0 / C}{V \cdot N_A \cdot g(\rho - \rho_0)}$.

Об'єм частинок сферичної форми розрахуємо за формулою

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

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

Задача 5. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте на її основі інтегральну і диференціальну криві розподілу часток Al_2O_3 у воді за наступними даними: висота осідання $H = 0,08 \text{ м}$; в'язкість води $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; густина води і Al_2O_3 відповідно $\rho_0 = 1,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\rho_0 = 1,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язання. На основі дослідних даних (табл. 3.3) будуюмо седиментаційну криву, що представляє собою залежність маси речовини, яка осіла, від часу осідання $\{m=f(\tau)\}$.

Таблиця 3.3 – Експериментальні та розрахункові дані (дані для побудови кривих седиментаційного аналізу)

№	m, кг	τ , хв.	m_τ , кг	m_τ , %	$r \cdot 10^5$, м	Δm , %	$\Delta m / \Delta r \cdot 10^{-5}$ кг/м	$r_{\text{сеп.}} \cdot 10^5$, м
1	8	0,5	4,5	13,2	2,06	1,4	7	0,5
2	11	1	10	29	1,44	2,8	14	0,7
3	18	2	17,5	50	1,04	2,1	10,5	0,9
4	21	4	23	67,6	0,72	1,3	6,5	1,1
5	26	6	28	82	0,56	0,8	4	1,3
6	29	8	30	88	0,52	0,6	3	1,5
7	34	12	32	94,1	0,40	0,6	3	1,7
8	34	16	34	100		0,5	2,5	1,9

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

За допомогою седиментаційної кривої будують інтегральну криву розподілу частинок Al_2O_3 у дисперсійному середовищі. Інтегральна крива – це залежність відносної маси речовини (у відсотках від загального вмісту дисперсної фази в системі), що осіла на момент часу τ , від еквівалентного радіуса частинок $m_\tau, \% = f(r)$. Для її будови в точках кривої седиментації, які відповідають різним значенням часу, будують дотичні. Вони відсікають на осі ординат відрізки, котрі показують значення маси речовини m_τ , що випала на цей момент часу в осад: m_1 – за час τ_1 ; m_2 – за час τ_2 ; ... m_{max} – за час τ_{max} . m_{max} – максимальна маса седиментаційного осаду за весь час осідання. Відрізок ординати від початку координат до першої дотичної, відповідає масі найбільш

великої фракції. Останній відрізок між останньою дотичною і горизонтальною прямою показує масу самої дрібної фракції.

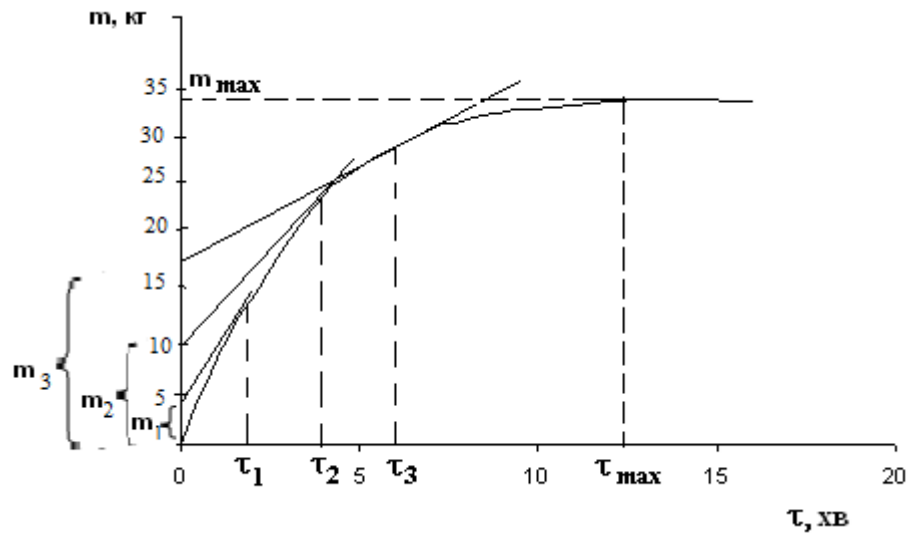


Рисунок 3.3 – Седиментаційна крива полідисперсної системи

На осі ординат відкладають відносну масу осаду m_τ , %, що осіла на момент часу τ , яку розраховують за формулою

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

$$m_1, \% = \frac{4,5 \cdot 100}{34} = 13,2;$$

$$m_2, \% = \frac{10 \cdot 100}{34} = 29...$$

На осі абсцис відкладають значення еквівалентних радіусів, які розраховують за рівнянням $r = k\sqrt{H/\tau}$, де H – висота осідання частинок за час τ , с; k – стала, яка дорівнює

$$k = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} .$$

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

Визначивши значення k , розрахуємо еквівалентні радіуси:

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

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

Загальний вигляд інтегральної кривої для полідисперсної системи зображений на рис. 3.4.

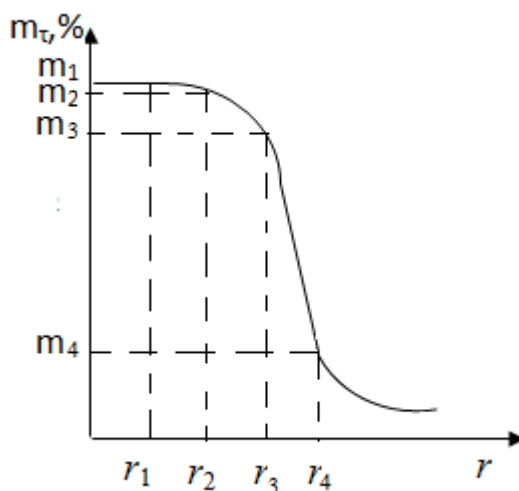


Рисунок 3.4 – Інтегральна крива розподілу частинок за радіусом

Інтегральна крива дозволяє визначити вміст фракцій у відсотках.

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

$$\frac{\Delta m_1}{\Delta r} = \frac{1,4}{0,2 \cdot 10^{-5}} = 7 \cdot 10^5 \text{ кг/м}; \quad \frac{\Delta m_2}{\Delta r} = \frac{2,8}{0,2 \cdot 10^{-5}} = 14 \cdot 10^5 \text{ кг/м} \dots$$

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

Максимум на диференціальній кривій показує радіуси частинок, яких в системі найбільше (заштрихована ділянка).

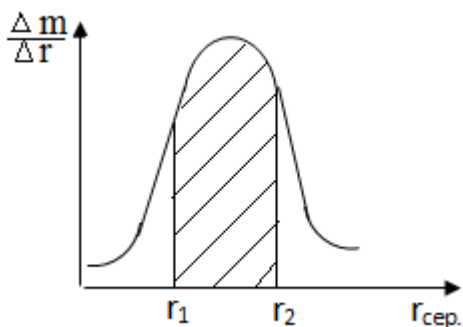


Рисунок 3.5 – Диференціальна крива розподілу частинок за розміром

3.4.3 Задачі для самостійної роботи

Попередження! У цьому розділі передбачено по два завдання для кожного варіанту.

1.1. Середньоквадратичний зсув частинок гідрозолу SiO_2 за 3 с дорівнює 8 мкм. Визначте радіус частинки, якщо в'язкість дисперсійного середовища становить $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с при 293 К.

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

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

Висота осідання $H = 0,09$ м; густина глини $\rho = 2,72 \cdot 10^3$ кг/м³; густина води $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

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

2.2. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок часов'ярської глини у водному розчині оцтової кислоти, використовуючи графічний метод обробки кривої седиментації, за наступними даними

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

Висота осідання $H = 0,093$ м; густина глини $\rho = 2,76 \cdot 10^3$ кг/м³; густина дисперсійного середовища $\rho_0 = 1,1 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

3.1. Частинки бентоніту радіусом у 6 мкм осідають у водному середовищі, в'язкість якого дорівнює $2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а густина – $1,1 \cdot 10^3$ кг/м³. Густина бентоніту становить $2,1 \cdot 10^3$ кг/м³. Температура 283 К. Визначте час осідання частинок на відстань 0,1 м.

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

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

Висота осідання $H = 0,12$ м; густина глини $\rho = 2,74 \cdot 10^3$ кг/м³; густина дисперсійного середовища $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

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

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

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

Висота осідання $H = 0,08$ м; густина дисперсної фази $\rho = 3,9 \cdot 10^3$ кг/м³; густина дисперсійного середовища $\rho_0 = 0,79 \cdot 10^3$ кг/м³; В'язкість – $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

5.1. Визначте радіус частинок $BaSO_4$, якщо вони осідають у водному середовищі за 1350 с на відстань 0,226 м. Густина $BaSO_4$ та води відповідно дорівнюють 4,5 і 1,0 г/см³. В'язкість води – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

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

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

Висота осідання $H = 0,1$ м; густина тальку $\rho = 2,74 \cdot 10^3$ кг/м³; густина дисперсійного середовища $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

6.1. Для гідрозолу Al_2O_3 розрахуйте висоту, на якій концентрація частинок зменшиться у 2,7 рази. Частинки мають сферичну форму з радіусом 10^{-9} м; $0,5 \cdot 10^{-8}$ м; 10^{-7} м. Густина Al_2O_3 дорівнює $3,9 \cdot 10^3$ кг/м³, води – $1 \cdot 10^3$ кг/м³, температура 293 К.

6.2. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок глини у воді,

використовуючи графічний метод обробки кривої седиментації, за наступними даними

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

Висота осідання $H = 0,1$ м; густина глини $\rho = 2,73 \cdot 10^3$ кг/м³; густина води $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

7.1. Коефіцієнт дифузії колоїдних частинок золота у воді при 298 К дорівнює $2,7 \cdot 10^{-6}$ м²/доб. Визначте радіус частинок гідрозолу золота, якщо в'язкість води – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

7.2. Побудуйте седиментаційну криву, розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок SiO₂ у воді, використовуючи графічний метод обробки кривої седиментації, за наступними даними

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

Висота осідання $H = 0,09$ м; густина SiO₂ $\rho = 2,8 \cdot 10^3$ кг/м³; густина води $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

8.1. Визначте висоту, на якій після встановлення дифузійно-седиментаційної рівноваги концентрація частинок гідрозолу SiO₂ зменшиться у 2 рази. Частинки золю мають сферичну форму з радіусом 0,2 нм; 0,1 нм; 0,01 нм. Густина SiO₂ дорівнює 2,7 г/см³, а води – 1,0 г/см³, температура 298 К.

8.2. Розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок SiO₂ у воді за експериментальними даними, які отримали в результаті графічної обробки седиментаційної кривої (τ – час осідання частинок для точки седиментаційної кривої, до якої проведена дотична)

Висота осідання $H = 0,1$ м; густина SiO₂ $\rho = 2,8 \cdot 10^3$ кг/м³; густина води $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

τ , хв	120	360	600	960	1200	1500	1800
m, мг	22,9	25,2	73,0	86,5	92,3	98,0	100,0

9.1. Розрахуйте час, за який сферичні частинки скла у воді осідають на відстань в 1 см, якщо радіус частинок дорівнює 0,1 мкм; 1 мкм; 10 мкм. Густина дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно дорівнює 2,4 та 1,0 г/см³. В'язкість середовища – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

9.2. Розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок SiO_2 у воді за наступними експериментальними даними, які отримали в результаті графічної обробки кривої седиментації (τ – час осідання частинок для точки седиментаційної кривої, до якої проведена дотична)

τ , хв	1	2	5	7	9	15	20	30	40
m, мг	27	29	46	52	58	65	79	84	88

Висота осідання $H = 0,08$ м; густина SiO_2 $\rho = 2,8 \cdot 10^3$ кг/м³; густина води $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

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

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

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

Висота осідання $H = 0,8$ м; густина каоліну $\rho = 2,3 \cdot 10^3$ кг/м³; густина води $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

3.4.4 Електричні властивості колоїдних розчинів

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

Подвійний електричний шар (рис. 3.6) у колоїдних частинок може утворюватись внаслідок вибіркової адсорбції іонів стабілізатора (утворення золю AgI) або в результаті гідролізу та дисоціації поверхневих молекул агрегату (утворення золю SiO_2). Він складається з іонів одного знаку, відносно міцно зв'язаних з агрегатом, і еквівалентної кількості протиіонів, які знаходяться у рідкому дисперсійному середовищі поблизу міжфазної поверхні поділу. Протиіони можуть наблизитись до межі поділу фаз на відстань, що відповідає радіусу іона.

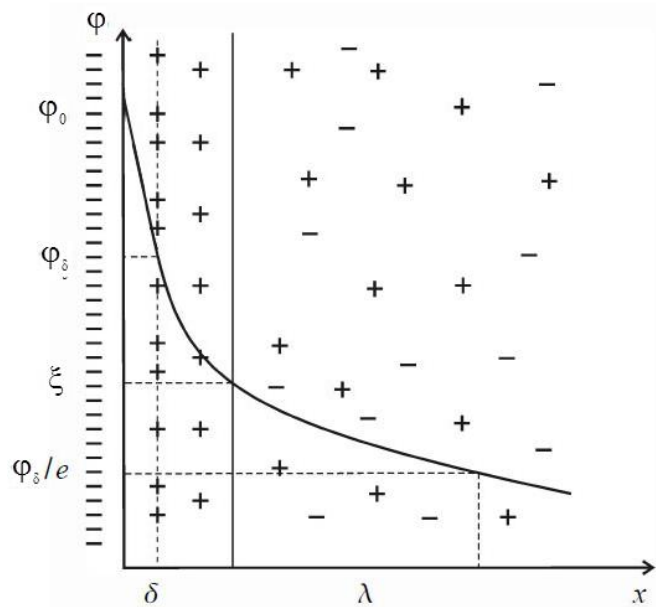


Рисунок 3.6 – Будова подвійного електричного шару

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

Основною характеристикою подвійного електричного шару є потенціал поля φ – робота перенесення одиниці заряду з даної точки поля у середині подвійного шару в глибину об'єму рідини, де концентрація позитивних і негативних зарядів однакова. Потенціал на поверхні поділу фаз називається поверхневим – φ_s . Він складається зі стрибка потенціалу в щільній частині (φ_0) і стрибка потенціалу в дифузійній частині подвійного електричного шару (φ_δ)

$$\varphi_s = \varphi_0 + \varphi_\delta. \quad (3.20)$$

При переміщенні в електричному полі колоїдна частинка захоплює з собою адсорбційний шар рідини, яка вміщує частину протиіонів, що міцно зв'язані з ядром колоїдної частинки. Відповідно до теорії подвійного електричного шару, рух рідини відбувається не по твердій поверхні

безпосередньо, а трохи далі, за межами нерухомого (адсорбційного) шару в площині, яку називають площиною сковзання. Через це електрокінетичні явища визначаються не загальним зарядом і потенціалом поверхні, а зарядом і потенціалом у площині сковзання. Різниця потенціалів між рухомою (дифузійною) і нерухомою (адсорбційною) частинами подвійного електричного шару називається електрокінетичним потенціалом або дзета-потенціалом (ζ). У розбавлених розчинах ζ -потенціал близький до значення ϕ_δ .

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

$$\zeta = \frac{4\pi\eta \cdot u \cdot 300^2}{\varepsilon}, \quad (3.21)$$

де η – в'язкість розчину; ε – діелектрична стала; u – електрофоретична рухливість – лінійна швидкість руху частинок при одиничному градієнті потенціалу зовнішнього електричного поля.

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

Наявністю на частинках дисперсної фази подвійного електричного шару обумовлені електрокінетичні явища: електрофорез і електроосмос (винайшов Ф.Ф. Рейсс), потенціал плинуні і потенціал седиментації (Г.Г. Квінке).

Електроосмос – це явище переміщення дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази (через пористі діафрагми, мембрани, шари дрібних частинок) під дією зовнішнього електричного поля (рис. 3.7).

Електрофорез – це явище переміщення частинок ДФ у дисперсійному середовищі під дією зовнішнього електричного поля (рис. 3.8).

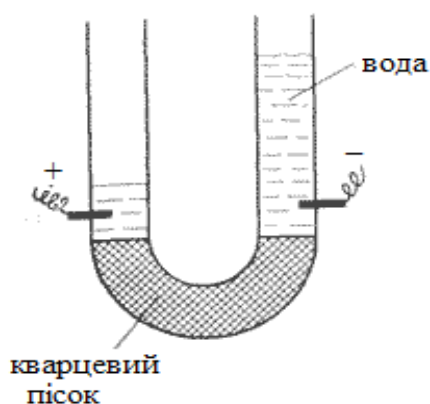


Рисунок 3.7 – Схема електроосмосу

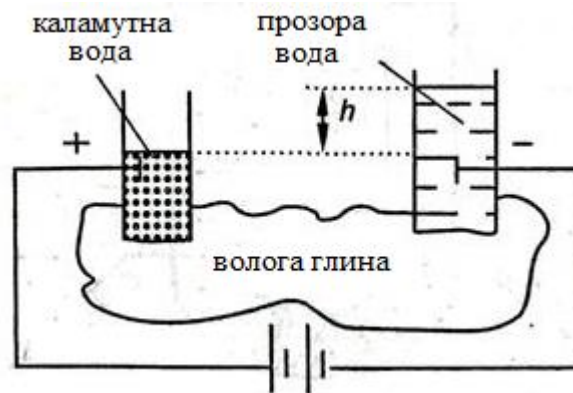


Рисунок 3.8 – Схема електрофорезу

Потенціал плинун (процес, зворотний електроосмосу) – це явище виникнення різниці потенціалів на електродах, що знаходяться по обох сторонах нерухомої капілярно-пористої перегородки (глина, деревина, графіт, пісок, тощо).

Потенціал седиментації (процес, зворотний електрофорезу) – це явище виникнення потенціалів на електродах, що розміщуються на різній висоті у сосуді, в якому відбувається осідання частинок ДФ.

3.4.5 Агрегативна стійкість колоїдних систем

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

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

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

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

2. Для початку коагуляції необхідно, щоб концентрація електроліту перевищила деяку мінімальну величину, яку називають порогом коагуляції (C_K). Поріг коагуляції – це мінімальна кількість електроліту, необхідна для швидкої коагуляції 1 м³ золю. Розрахувати поріг коагуляції можна за рівнянням

$$C_K = \frac{n \cdot 1000}{V_{zag}}, \quad (3.22)$$

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

$$n = \frac{V_{ел.} \cdot C_{ел.}}{1000}; \quad (2.23)$$

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

$$\text{Тоді} \quad C_K = \frac{V_{ел.} \cdot C_{ел.}}{V_{з.} + V_{ел.}}, \quad (3.24)$$

де $V_{ел.}$ – об'єм електроліту, мл; $V_{з.}$ – об'єм золю, мл, $C_{ел.}$ – концентрація електроліту, моль-екв/л.

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

$$C_K^I : C_K^{II} : C_K^{III} = 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6. \quad (3.25)$$

Коагулююча здатність іонів однакового заряду зростає зі збільшенням радіуса іона.

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

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

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

Дуже часто треба не зруйнувати, а захистити колоїдні розчини від коагуляції. Невеликі добавки поверхнево-активних речовин впливають на агрегативну стійкість колоїдних систем. У ряді випадків відбувається пептизація дисперсної фази, тобто збільшення кількості дрібних частинок, що беруть участь у створенні коагуляційної структури. В інших випадках, наприклад, у процесі кристалізації молекули поверхнево-активної речовини

вибірково адсорбуються на гранях виникаючих зародків нової фази, змінюють форму кристалів і уповільнюють їх зростання. Цей ефект адсорбційного модифікування приводить до підвищення дисперсності.

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

Розв'язання типових задач

Задача 1. У пробірки, що містять по 10 мл золю, додали: у першу – 1мл 0,1н. розчину $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, у другу – 3 мл 1н. розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, у третю – 5 мл 10н. розчину KNO_3 . В усіх пробірках відбулася коагуляція. Визначте, який заряд мали частинки золю.

Розв'язання. Визначимо пороги коагуляції електролітів

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

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

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

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

Оскільки аніони в усіх електролітах однакові, а пороги коагуляції різні, то коагулюючими іонами будуть катіони електролітів. Отже, частинки золю мають негативний заряд.

Задача 2. Визначте, скільки мл 1н. розчину CaCl_2 необхідно взяти для коагуляції негативно зарядженого золю, якщо коагуляція даного золю може бути спричинена 100 мл 1н. розчину NaCl .

Розв'язання. Оскільки частинки золю мають негативний заряд, то коагулюючими іонами будуть катіони електролітів, які мають різні заряди. Визначимо кількість моль-еквівалентів NaCl , що визиває коагуляцію золю

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

Згідно правила Шульше і Гарді, $C_K^I : C_K^{II} = 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6$. Розрахуємо кількість моль-еквівалентів CaCl_2 , яка визиватиме коагуляцію золю.

$$0,1 : n_{CaCl_2} = 1 : \frac{1}{64}.$$

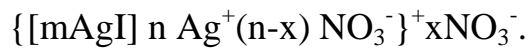
Звідси $n_{CaCl_2} = \frac{0,1}{64} = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ моль} - \text{екв.}$

Об'єм $CaCl_2$, який визиватиме коагуляцію золю, визначимо за рівнянням

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

Задача 3. Розрахуйте, який об'єм 0,1 н. розчину $AlCl_3$ треба взяти для коагуляції золю AgI (стабілізатор – $AgNO_3$), якщо на його коагуляцію витрачено 5 мл 0,2 н. розчину $CaCl_2$.

Розв'язання. Визначимо заряд колоїдних частинок, для чого напишемо формулу міцели золю AgI .



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

Розрахуємо кількість моль-еквівалентів $CaCl_2$, яка визиває коагуляцію золю

$$n_{CaCl_2} = \frac{V_{ел.} \cdot C_{ел.}}{1000} = \frac{5 \cdot 0,2}{1000} = 10^{-3} \text{ моль} - \text{екв.}$$

Оскільки аніони обох електролітів мають однаковий заряд, то поріг коагуляції $AlCl_3$ буде дорівнювати порогу коагуляції $CaCl_2$. Об'єм розчину $AlCl_3$ визначимо за рівнянням

$$V_{AlCl_3} = \frac{n \cdot 1000}{C_{AlCl_3}} = \frac{10^{-3} \cdot 10^3}{0,1} = 10 \text{ мл.}$$

3.4.6 Задачі для самостійної роботи

1. Щоб визвати коагуляцію золю $Fe(OH)_3$, до 10 мл золю додали у першому досліді 1,05 мл 1 н. розчину $NaCl$, у другому – 6,25 мл 0,01 н. розчину Na_2SO_4 , а у третьому – 3,7 мл 0,001 н. розчину Na_3PO_4 . Визначити знак заряду частинок золю.

2. Коагуляція золю AgI (стабілізатор KI) відбувається при додаванні 15 мл 0,01 н. розчину $Al(NO_3)_3$. Визначте, який об'єм 0,01 н. розчину $Ca(NO_3)_2$ треба додати, щоб визвати коагуляцію цього золю.

3. Щоб визвати коагуляцію 10 мл золю, додали в першому випадку 20 мл 0,5 н. розчину KCl, у другому – 12 мл 0,05 н. розчину K₂SO₄, у третьому – 0,5 мл 0,01 н. розчину K₃PO₄. Визначте, який заряд мають частинки золю.

4. Який об'єм 0,1 н. розчину Al₂(SO₄)₃ треба додати для коагуляції 10 мл золю Al₂S₃? Поріг коагуляції дорівнює $19,35 \cdot 10^{-3}$ моль-екв/л.

4. Для коагуляції золю $\{[mAgI] n Ag^{+(n-x)} NO_3^{-}\}^+ x NO_3^{-}$ необхідно додати 1,5 мл 1н. розчину KNO₃. Визначте, який об'єм 0,1н. розчину Ca(NO₃)₂ або 0,01н. розчину Al(NO₃)₃ треба додати, щоб визвати коагуляцію золю.

5. Для коагуляції 5 мл золю треба відповідно по 5 мл 1,8 н. розчину KCl, 0,08 н. розчину CaCl₂ і 0,006 н. розчину AlCl₃. Визначити заряд колоїдних частинок.

6. Визначте орієнтовний поріг коагуляції золю 1 н. розчином AlCl₃, якщо для коагуляції 20 мл цього золю знадобилось 10 мл 0,1 н. розчину CaCl₂ або 10 мл 1 н. розчину KCl.

7. Визначте, який об'єм 1н. розчину K₃PO₄ треба додати, щоб відбулася коагуляція золю, якщо для коагуляції певної кількості даного золю знадобилось 5 мл 0,1 н. розчину K₂SO₄ або 2 мл 0,25 н. розчину KCl. Який заряд мають колоїдні частинки золю?

8. Коагуляція золю AgI (стабілізатор KI) відбулася при додаванні 0,1 мл 0,5 н. розчину Al(NO₃)₃. Який об'єм 0,01 н. розчину Ca(NO₃)₂ або 1 н. розчину KNO₃ треба додати, щоб відбулась коагуляція цього золю?

9. Знайдіть орієнтовний поріг коагуляції золю NiS (стабілізатор H₂S) 1 н. розчином Al(NO₃)₃, якщо для коагуляції 10 мл цього золю знадобилось 5мл 0,1 н. розчину Ca(NO₃)₂ або 5 мл 1 н. розчину NaCl.

10. Знайдіть орієнтовний поріг коагуляції золю 1н. розчином Fe(NO₃)₃, якщо відомо, що для коагуляції 10 мл цього золю знадобилось 5 мл 0,1н. розчину Ca(NO₃)₂ або 5 мл 1н. розчину NaNO₃.

4 МІКРОГЕТЕРОГЕННІ СИСТЕМИ

4.1 Суспензії

Суспензіями називають мікрогетерогенні системи, в яких дисперсна фаза – тверда, а дисперсійне середовище – рідка фаза. Розмір частинок в суспензіях більше 10^{-4} см, через це за своїми властивостями суспензії відрізняються від ліофобних золів. Суспензії седиментаційно нестійкі, їх частинки осідають під

дією сили тяжіння. Але седиментаційно нестійкі суспензії можуть бути як агрегативно стійкими, так і агрегативно нестійкими. Маючи великі розміри, їх частинки можуть осідати, не коагулюючи, і можуть, осідаючи, з'єднуватись під дією молекулярних сил і утворювати агрегати. Осідання частинок відбувається дуже швидко. Агрегативну стійкість суспензії набувають тоді, коли їх частинки покриті сольватними оболонками, які перешкоджають їх об'єднанню. В суспензіях відсутня дифузія і осмотичний тиск. Частинки суспензій не розсіюють світла, так як їх розміри сумірні з довжиною хвилі падаючого світла.

Суспензії можна отримати як диспергаційними, так і конденсаційними методами. Найбільш поширеними є диспергаційні методи. Речовину, нерозчинну в даній рідині, в присутності стабілізатора подрібнюють в колоїдних млинах до відповідних розмірів. Суспензії мають велике практичне значення для вогнетривкої, керамічної, цементної, металургійної та інших галузей промисловості. Вони широко використовуються при процесах флотації руд, вугілля.

4.2 Емульсії

Емульсіями називають дисперсні системи, в яких дисперсна фаза і дисперсійне середовище є рідкими. Обидві рідини, які утворюють емульсію, повинні бути нерозчинними одна в одній. Стійкі емульсії можна отримати тільки в присутності стабілізаторів, які називають емульгаторами. Від типових ліофобних емульсій треба відрізнити критичні ліофільні емульсії. Критичні емульсії – це системи утворені двома рідинами, які мають обмежену розчинність одна в одній. Для існування критичних емульсій не треба емульгатора. Вони термодинамічно стійкі, але існують в дуже вузькому інтервалі температур.

В звичайних емульсіях одна з фаз є водою. Другою фазою може бути будь-яка органічна рідина, яка не змішується з водою: масло, бензол, бензин, гас та інші. Цю другу рідину, незалежно від її хімічної природи, заведено називати маслом. Вода і масло утворюють емульсії двох типів. Перший тип: вода – дисперсійне середовище, а масло – дисперсна фаза, подрібнена у воді в вигляді окремих краплинок. Ці емульсії називають емульсіями масла у воді (М/В) або емульсіями першого роду (прямими). Другий тип: вода – дисперсна фаза, яка подрібнена у вигляді окремих краплинок у маслі. Такі емульсії

називають емульсіями води в маслі (В/М) або емульсіями другого роду (зворотними). Тип емульсії визначається шляхом встановлення властивостей її дисперсійного середовища.

За вмістом дисперсної фази емульсії поділяють на три групи: 1) розбавлені емульсії, які вміщують до 0,1% дисперсної фази; 2) концентровані емульсії, які вміщують до 74% дисперсної фази; 3) висококонцентровані емульсії, які вміщують більш, ніж 74% дисперсної фази. Розбавлені емульсії відрізняються від концентрованих і висококонцентрованих за розміром частинок. Діаметр краплинок дисперсної фази в них дорівнює приблизно 10^{-5} см. Ці емульсії звичайно утворюються без емульгаторів. Краплинки емульсій виявляють електрофоретичну рухливість і несуть електричний заряд. В концентрованих емульсіях розмір краплинок складає $10^{-5} \div 10^{-6}$ см. Вони відносяться до мікрогетерогенних систем, для яких характерний броунівський рух. Краплинки цих емульсій легко седиментують, при цьому седиментація відбувається тим швидше, чим більша різниця між щільністю дисперсної фази і дисперсійного середовища. Межа у 74% встановлена тому, що вона є максимальним вмістом монодисперсної фази, яка ще складається із сферичних краплинок. Якщо вміст дисперсної фази більше, ніж 74%, то відбувається взаємне деформування краплинок рідини. Це супроводжується різкою зміною властивостей емульсій.

Звичайно емульсії отримують шляхом механічного диспергування однієї рідини в другій в присутності емульгатора. Тип емульсії, одержаної при диспергуванні рідини, залежить від порядку змішування фаз, природи і способу введення емульгатора. Якщо потрібно отримати емульсію М/В, то масляну фазу частинами додають у воду. Емульгатор в залежності від конкретних умов розчиняють перед змішуванням фаз або у воді, або у масляній фазі. Системи В/М безпосередньо отримують при доданні води у масляний розчин емульгатора. При диспергуванні рідини сильно перемішують, струшуючи в спеціальних емульгаторах, мішалках та колоїдних млинах. Стійкі емульсії отримують за допомогою ультразвуку.

Зруйнувати емульсії можна шляхом введення у систему поверхнево-активних речовин, які витискають з адсорбційного шару емульгатор, або центрифугуванням, фільтруванням, електрофорезом. Емульсії першого роду руйнують шляхом коагуляції їх електролітами.

4.3 Піни

Піни – це висококонцентровані зв'язнодисперсні системи, в яких дисперсна фаза – газ, а дисперсійне середовище – рідина, яка витягнута в тонкі плівки. Завдяки надлишку газової фази і взаємному стисненню пухирці піни мають не сферичну форму. Вони є поліедричними комірками, стінки яких складаються з дуже тонких плівок рідкої фази. Для утворення стійких пін необхідні ефективні стабілізатори – піноутворювачі. До типових піноутворювачів для водних пін відносяться спирти, жирні кислоти, мила, білки та інші.

Міцність і тривалість існування піни визначаються властивостями плівочного каркасу, що залежать від природи і вмісту піноутворювача, температури, в'язкості середовища, його рН.

Стійкість піни характеризується часом існування піни – часом, який пройшов з моменту утворення піни до її повного зруйнування. Про стійкість піни можна судити за часом життя окремого газового пухирця на поверхні рідини, що межує з повітрям. Час життя пухирця газу пропорційний часу існування піни. Час існування піни збільшується з ростом концентрації піноутворювача і зменшується при збільшенні температури.

Піни отримують шляхом пропускання пухирців газу через розчин піноутворювача або його інтенсивного механічного перемішування. Пухирці газу в рідині оточуються адсорбційним шаром піноутворювача, спливають на поверхню і підходять до адсорбційного шару, який є на поверхні рідини. Вони розтягують цей адсорбційний шар і утворюють таким чином двобічні плівки. Якщо ці плівки достатньо міцні, то утворюється піна.

Для руйнування піни додають такі речовини, які мають високу поверхневу активність і не дають стійкої піни. Ці речовини витискують піноутворювач з поверхні рідини і створюють умови, в яких існування піни неможливе. Другий метод піногасіння полягає в "перепалюванні" плівки шляхом підвищення температури. Для руйнування піни можна використовувати і різні механічні засоби.

Піноутворення має велике практичне значення при флотації вугілля і руд корисних копалин.

4.4 Аерозолі

Аерозолі – це дисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем. Розміри частинок в цих системах трохи більші, ніж у істинних колоїдних розчинах. В залежності від стану дисперсної фази аерозолі поділяються на тумани – системи з рідкою дисперсною фазою і дими – системи з твердою дисперсною фазою. До групи димів відноситься і пил. Розміри частинок диму дорівнюють 10^{-7} ÷ 10^{-3} см, а пилу – більше 10^{-3} см. Тумани, як правило, мають доволі великі краплинки розміром від 10^{-5} до 10^{-3} см.

Аерозолі можна отримати як диспергаційними, так і конденсаційними методами. Аерозолі, які утворюються при дробленні твердих тіл або розпиленні рідин, мають частинки великих розмірів. Аерозолі, одержані методом конденсації з пересиченої пари або в результаті хімічних реакцій, відносяться до високодисперсних систем з більш однорідними за розміром частинками.

Завдяки великим розмірам частинок аерозолі за своїми властивостями відрізняються від ліофобних золів. Швидкість дифузії в них більша через малу в'язкість дисперсійного середовища. По цій ж причині аерозолі кінетично стійкі. До них можна застосувати гіпсометричний закон Лапласа. Седиментація в аерозолях відбувається швидше, так як в'язкість і щільність повітря малі. Аерозолі – агрегативно нестійкі системи. В них завжди протікає процес коагуляції, але він відбувається значно швидше, ніж коагуляція ліозолів з-за високої інтенсивності броунівського руху в газовому середовищі. Частинки аерозолів в певних умовах можуть мати заряд, а можуть і не мати його. Але подвійний електричний шар у частинок відсутній. Заряд у частинок може виникати або за рахунок адсорбції на поверхні іонів газу, або при терті з будь-якою поверхнею, але він дуже малий. Аерозолі сильно розсіюють світло, а при малій ступені дисперсності і відбивають його.

Аерозолі мають велике значення для промисловості. Вони можуть бути корисними, але в більшості випадків аерозолі шкідливі. Руйнування промислових аерозолів є важливою задачею у боротьбі з димами коксохімічних, металургійних та інших підприємств, що забруднюють атмосферу, а також з пилом, що виникає в різних промислових процесах. Для руйнування аерозолів використовують різні методи: фільтрацію газів через пористі матеріали, осадження аерозолів в циклонах і електрофільтрах, адсорбцію аерозолів зустрічним потоком розпиленої рідини та інші.

4.5 Порошки

Порошки – висококонцентровані дисперсні системи в яких дисперсна фаза представлена твердими частинками, а дисперсійне середовище – повітря або інший газ. Позначається Т/Г.

У порошках частинки дисперсної фази знаходяться у контакті одна з одною. До порошоків відносять більшість сипких матеріалів, однак у вузькому розумінні термін «порошки» застосовують до високодисперсних систем, розмір частинок в яких є меншим, ніж певне критичне значення, при якому сили між часткової взаємодії співвідносяться із масою частинок. Найбільш поширені порошки з розміром частинок від 1 до 100 мкм. Питома міжфазна поверхня коливається від декількох м²/г (сажа) до часток м²/г (дрібні піски).

Класифікація порошоків.

За формою часинок

- рівноосні (мають приблизно однакові розміри по всім трьом осям);
- волокнисті(довжина більша ніж ширина та товщина);
- плоскі (довжина і ширина значно більші товщини).

За міжчастинковою взаємодією

- зв'язнодисперсні (частинки зліплені між собою);
- вільнодисперсні (супротив зсуву обумовлений лише тертям між частинками).

За розміром частинок дисперсної фази

- пісок ($2 \cdot 10^{-5} \leq d \leq 2 \cdot 10^{-3}$) м;
- пил ($2 \cdot 10^{-6} \leq d \leq 2 \cdot 10^{-5}$) м;
- пудра ($d < 2 \cdot 10^{-6}$) м.

Методи отримання порошоків співпадають з методами отримання будь яких дисперсних систем: диспергаційні і конденсаційні.

Властивості порошоків:

- здатність до розпилу та плину;
- флуїдизація (перехід у стан, подібний рідкому);
- гранулювання.

Порошки не стійки до агрегації та седиментації.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Гельфман М.И.. Коллоидная химия/ М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов – СПб.: Лань, 2010. – 336 с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг – М.: Химия, 1984. – 386 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов – М.: Химия, 1982. – 400 с.
5. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий – М.: Химия, 1975. – 512 с.
6. Михеева Е.В. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Сборник примеров и задач: учебное пособие для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЭФ, ИГНД и ИДО./ Е.В. Михеева, Н.П. Пикула, С.Н. Карбаинова, – Томск: ТПУ, 2008. – 116 с.
7. Масленко С.Н. Поверхневі явища та дисперсні системи: Конспект лекцій/ С.Н. Масленко, В.С. Баркалов, І.С. Щеглова. – Дніпропетровськ, НМетАУ, 2003. – 46с.
8. Фізична хімія. Розділ «Поверхневі явища та дисперсні системи»: Навчальний посібник / Л.В. Камкіна, С.М. Масленко, Г.І. Шевченко та інші. – Дніпропетровськ, НМетАУ, 2007. – 51 с.

Навчальне видання

Великонська Наталія Михайлівна
Надточій Анжела Анатоліївна

Поверхневі явища та дисперсні системи
Навчальний посібник

Тем. план 2018, поз. 13

Підписано до друку 14.06.2018. Формат 60x84 ¹/₁₆. Папір друк. Друк плоский.
Облік.-вид. 4,59 арк. Умов. друк. арк. 4,52. Замовлення №.182

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

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ