

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Методично-інформаційні матеріали

до самостійного вивчення та виконання індивідуальних завдань з дисципліни
студентами спеціальності 161 "Хімічні технології та інженерія"
тема: «Сорбційні процеси в колоїдних системах»

Дніпро
НТУ «ДП»
2020

Фізична та колоїдна хімія. Методично-інформаційні матеріали до самостійного вивчення та виконання індивідуальних завдань з дисципліни студентами спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»; тема «Сорбційні процеси в колоїдних системах» / О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька; М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т «Дніпровська політехніка». – Дніпро : НТУ «ДП», 2020. – 38 с.

Автори:

О.Ю. Светкіна, д-р. техн. наук, проф.

С.М. Лисицька, канд. с.-г. наук, доц.;

Затверджено методичною комісією зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» (протокол № 1 від 24.09.2020) за поданням кафедри хімії (протокол № 2 від 15.09.2020).

Методичні матеріали мають на меті допомогти студентам при вивченні фізичної та колоїдної хімії розглянути фізико-хімічні властивості розчинників, що беруть участь у гетерогенних процесах. Охарактеризовано поверхневі явища в дисперсних системах, їхні фізичні та хімічні властивості, розглянуто також види поверхнево-активних речовин у зв'язку з поверхневими явищами. Матеріал відповідає вимогам освітньо-кваліфікаційної програми підготовки студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Відповідальна за випуск завідувач кафедри хімії, д-р. техн. наук, проф. Светкіна О.Ю.

ПЕРЕДМОВА

Методичні рекомендації до теми «Сорбційні процеси в колоїдних системах» призначаються для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» при вивченні дисциплін «Колоїдна та фізична хімія», «Органічна хімія».

Стислий огляд теоретичного матеріалу про поверхнево-активні явища, вивчення основних понять і законів, яким вони підпорядковуються, (адсорбція, дифузія, змочування, структуроутворення дисперсних систем), їх термодинамічних особливостей, а також вивчення їхніх фізичних параметрів (поверхневого натягу, тиску, поверхневої активності, структури поверхневих шарів) – усе це допоможе майбутнім фахівцям з'ясувати та проаналізувати функціональну роль і напрями практичного використання набутих знань у гірничій галузі, в тому числі, під час переробки корисних копалин.

Діапазон використання поверхневих явищ у багатьох гірничопромислових технологіях досить широкий і різноманітний. Зокрема вони набувають практичного застосування в таких процесах:

- флотаційне збагачення корисних копалин;
- змочування при витісненні нафти з пластів;
- буріння та підривання гірничих порід;
- очищення газів від пилу;
- обробка високотривких матеріалів;
- механічне подрібнення;
- мікрокапсулювання та інші важливі технічні напрями.

Для розуміння основних закономірностей процесів переробки корисних копалин – дроблення, вологого збагачення та флотації, а також технологій руйнування гірничих порід (буріння, підривання) фундаментальні знання з колоїдної і фізичної хімії та професійні підходи до реалізації перелічених процесів мають вирішальне значення. У виробничій діяльності людини такі знання дозволяють інтенсифікувати традиційні технологічні процеси.

У методичних рекомендаціях надано графологічні структури, схеми, які дозволяють наочно уявити об'єкти, речовини, підібрати методи хімічних досліджень.

Студенти, керуючись матеріалом цього видання, зможуть підготуватися до аудиторних занять з теоретичних положень та питань самоконтролю.

І. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

1.1. Характеристика поверхневих явищ та їх параметрів

Звернімося спочатку до історії дослідження поверхневих явищ, яке почалося ще на початку XVIII сторіччя. І тут першим експериментально встановленим фактом став закон підйому рідини в капілярі, що змочувала його стінки (Дж. Жорен, 1718). Сферичну форму крапель незмочуваної рідини на твердій поверхні та циліндричну форму струменя пояснювали дією поверхневого натягу рідини (Я. Сенгер, 1752). У 1785 р. Т.Є. Ловицем було виявлено явище адсорбції розчинних у воді речовин на вугіллі. У XIX ст. були встановлені основні кількісні закономірності поверхневих явищ: закон капілярного тиску (Л. Лаплас, 1806); сталість крайового кута змочування (Т. Юнг, 1804); залежність тиску насиченої пари рідини від кривизни поверхні (У. Томсон, 1870); перші термодинамічні співвідношення – рівняння ізотерми адсорбції Гіббса (1878), залежність поверхневого натягу від електричного потенціалу (Г. Ліпман, 1875), принцип мінімуму площі поверхні рідини (Ж. Плато, 1843); наявність капілярних хвиль на поверхні рідини (У. Релей, 1890); двовимірний стан і незалежність дії адсорбційних шарів на поверхні поділу фаз (І. Ленгмюр, 1917); залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів поверхнево-активної речовини (Б.І. Шишковський, 1909), адсорбційне зниження міцності матеріалів (П.О. Ребіндер, 1923); розклинювальний тиск у тонких рідких плівках (Б.В. Дерюгін, 1935); молекулярний механізм поверхневих явищ, який має велике практичне значення (праці радянських хіміків повоєнного періоду П.О. Ребіндера, А.Н. Фрумкіна, Б.В. Дерюгіна, А.В. Думанського).

Поверхневі явища мають місце у будь-якій гетерогенній (дисперсній) системі, яка складається з двох або кількох фаз. Їх розглядають як сукупність явищ, що пов'язуються зі змінами поверхневої енергії фаз дисперсних систем. При цьому особливого значення набувають поверхневі явища у мікрогетерогенних – колоїдно-дисперсних системах, де міжфазна поверхня розвинена найбільше.

Поверхневі явища виражаються в тому, що стан молекул поверхневого шару відрізняється від стану молекул, що містяться всередині тіла. Внутрішні молекули рівномірно оточені такими самими молекулами, і тому їх силові поля повністю компенсують одне одного. Молекули поверхневого шару в системі взаємодіють як з молекулами однієї фази, так і з молекулами іншої. Тобто, на межі контакту фаз дисперсної системи молекули піддаються неоднаковому притяганню внутрішніми та поверхневими шарами тіла, сили взаємодії між ними не компенсуються, а їхні властивості зумовлюються надлишком вільної енергії поверхневих шарів, особливостями їхньої структури та хімічного складу. Унаслідок цього рівнодійна молекулярних сил у поверхневому шарі не дорівнює нулю, вона спрямовується до фази, взаємодія з якою найбільш активна, що й формує своєрідну поведінку тонких поверхневих шарів речовин і дуже впливає на стан дисперсної системи в цілому. Таким чином як фактор

інтенсивності поверхневої енергії виникає поверхневий натяг, що намагається зменшити площу поверхні.

Поверхневі явища можуть носити як фізичний характер, так і супроводжуватися хімічними перетвореннями.

За певних умов у системі може виникати зменшення поверхневої енергії, що, у свою чергу, пов'язано із зменшенням її загальної поверхні або зниженням поверхневого натягу на межі поділу фаз.

До поверхневих явищ, зумовлених мінімізацією загальної поверхні, відносяться:

- капілярні явища (виникнення крапель рідини, бульбашок газу сферичної форми з мінімальною поверхнею);

- коалесценція (злиття крапель або бульбашок при їх контакті у середовищі, що зумовлюється дією міжмолекулярних сил притягання);

- спікання дрібних твердих частинок у порошках або рекристалізація (укрупнення зерен) при високих температурах;

- збільшення об'єму крупних крапель при зменшенні кількості дрібних (ізотермічна перегонка).

До поверхневих явищ, що пов'язані з дією поверхневого натягу, відносяться капілярні процеси, а саме: капілярне всмоктування рідини у пористі тіла, капілярна конденсація, встановлення рівноважної форми крапель, газових бульбашок, менісків. Властивості поверхні контакту двох твердих тіл або твердого тіла з рідким і газовим середовищами залежать від впливу таких явищ як *адгезія* (здатність зчеплення між контактними поверхнями двох різнорідних тіл), *змочування*, *адсорбція*, *тертя*.

Поверхневі явища, які супроводжуються збільшенням загальної поверхні поділу фаз, проявляються у мимовільному диспергуванні та утворенні стійких ліофільних колоїдних систем, завдяки підвищенню поверхневої енергії при подрібненні частинок, залученні їх у тепловий рух із відповідним зростанням ентропії (утворення мікроемульсій, хімічні реакції).

Молекулярна природа та властивості поверхні змінюються внаслідок утворення поверхневих мономолекулярних шарів або фазових (полімолекулярних) плівок. Такі зміни можна пояснити як впливом поверхневих фізичних явищ – *змочування*, *адсорбції*, *поверхневої дифузії*, *розтікання рідини*, так і хімічною взаємодією компонентів фаз, що контактують між собою. Будь-яка модифікація поверхневого (міжфазного) шару приводить до посилення або послаблення взаємодії між контактуючими фазами. Фізичні й хімічні перетворення, які відбуваються у поверхневих шарах, значною мірою впливають на характер і швидкість гетерогенних процесів – мембранних, каталітичних, корозійних та ін. *Поверхневі явища*, впливаючи на величину вільної поверхневої енергії та будову поверхневих шарів, регулюють зародження та ріст частинок нової фази пересичених розчинів, пари й розплавів, взаємодію колоїдних частинок при формуванні різних дисперсних структур.

Поверхневі явища, які виникають не мимовільно, а під дією адсорбційно активного середовища – при його деформуванні та руйнуванні –

характеризуються, як правило, змінами об'ємних властивостей твердих тіл, зниженням їх вільної поверхневої енергії, що викликає, у свою чергу, зниження їхньої міцності та пластичності (ефект Ребіндера).

При збільшенні площі поверхні речовини (подрібнення матеріалу) прояви поверхневих властивостей посилюються. Наприклад, якщо роздробити кубик будь-якої речовини довжиною ребра 1 см на кубики з довжиною ребра 10^{-7} см, то площа їх сумарної поверхні буде дорівнювати 6000 м^2 .

Поверхневі процеси потребують витрат роботи на утворення та розвиток нових поверхонь. Витрати роботи зумовлюють певні механохімічні ефекти, викликані короткочасною активацією атомів (молекул) поверхневого шару в момент деструкції. Отже, для збільшення поверхні речовини при її роздробленні ці витрати досить відчутні.

1.2. Параметри поверхневих явищ

Розгляд поверхневих явищ гетерогенних систем передбачає такі параметри вимірювання та характеристики їхніх властивостей стосовно нерухомих поверхонь: *склад поверхневого шару, величина та форма поверхні, товщина плівок на поверхні, поверхнева енергія, кут змочування, теплота й робота адсорбції, теплота змочування, потенціал поверхні, поверхнева електропровідність*; а якщо мають на увазі рухомі поверхні, то *концентрацію компонентів на поверхні, поверхневий натяг і тиск, повну поверхневу енергію, роботу адсорбції, електричні потенціали, поверхневу міцність, в'язкість і дифузію*. Проміжну позицію між поверхнями та дисперсіями посідають двобічні (пінні) плівки, для яких суттєвими параметрами є товщина та площа, поверхневий натяг і пружність, електричні властивості й швидкість течії.

Поверхневий натяг (σ), наприклад, можна визначити як енергію переносу молекул із середини тіла на його поверхню або як роботу утворення одиниці поверхні (1 см^2 поверхні).

Поверхневий натяг виражається похідною від вільної енергії ($F_{1,2}$) до величини міжфазної поверхні двофазної дисперсної системи ($S_{1,2}$) в умовах постійної концентрації компонентів, сталих величин температури й тиску, тобто

$$\sigma_{1,2} = F_{1,2} / S_{1,2} \quad (1)$$

Поверхня поділу фаз завжди є джерелом силового поля. Поняття про геометричну поверхню поділу фаз умовно замінюється поняттям «пограничного поверхневого шару», термодинамічні властивості якого безперервно змінюються за нормаллю до поверхні вздовж його товщини h . Цей шар, таким чином, є нібито стопою, що складена з великої кількості двокамерних фаз – сотень і навіть тисяч окремих молекулярних листків. При цьому найбільша некомпенсованість молекулярних сил відповідає мінімальній товщині поверхневого шару, тобто одному молекулярному листку.

В об'ємі кожної такої фази за умов стабільності температури й тиску *щільність розподілу вільної енергії* $\frac{dF}{dV} = f = \frac{F_1}{V_1}$. Ця величина не залежить від місця перебування елементарного об'єму dV і є сталою, тобто

$$f = \frac{dF}{dV} = \text{const} \quad \text{і} \quad \frac{df}{dx} = 0, \quad \frac{df}{dy} = 0, \quad \frac{df}{dz} = 0.$$

Таким чином, *вільна енергія* двофазової системи F за принципом адитивності має таке значення $F = F_1 + F_2 = f_1 V_1 + f_2 V_2$, де F_1 і F_2 – вільна енергія першої та другої фази; V_1 і V_2 – об'єми кожної з фаз відповідно.

При цьому не враховується вільна енергія взаємодії фаз, тобто надлишок вільної енергії у міжфазному шарі

$$F_{1,2} = \sigma_{1,2} S_{1,2} = F - (f_1 V_1 + f_2 V_2) > 0 \quad (2)$$

На графіку (рис. 1) зображено значення *щільності вільної енергії* першої 1 та другої фази 2 у вигляді відкладених відрізків f_1 і f_2 . В об'ємі фаз f_1 і f_2 – сталі величини, а $\frac{df}{dx} = 0$.

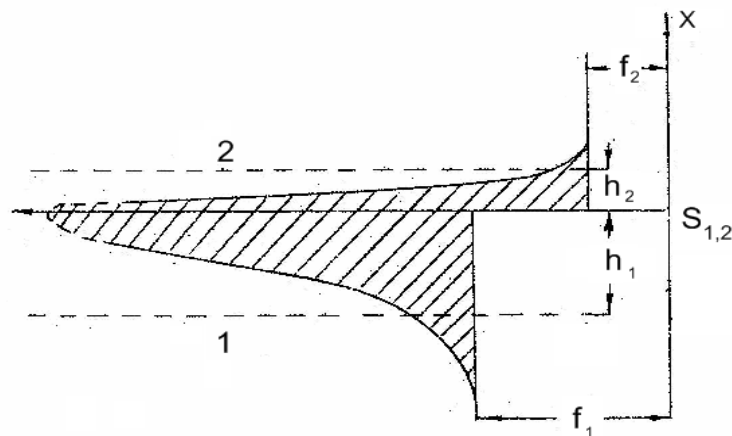


Рис. 1. Графік залежності щільності вільної енергії поверхневого шару двофазної системи від його товщини

Однак, поблизу поверхні поділу фаз у шарі товщиною h_1 і h_2 . (рис. 1) *щільність вільної енергії* зростає з наближенням до поверхні поділу, внаслідок наявності енергії взаємодії фаз або некомпенсованості молекулярних сил у поверхневому шарі. Тому перехід від енергетичного рівня f_1 першої фази 1 до енергетичного рівня f_2 другої фази 2 здійснюється через енергетичний бар'єр, який відповідає згущенню вільної енергії у поверхневому шарі, що показано на рис. 1 заштрихованою площею ($S_{1,2}$). Ця площа поверхневого шару ($S_{1,2}$) є кількісним показником згущення вільної енергії у поверхневому шарі або шарі площею 1 см^2 з *міжфазним поверхневим натягом* $\sigma_{1,2}$. Враховуючи, що елементарний об'єм dV для шару, площа якого $a = 1 \text{ см}^2$, відповідає величині $adx \text{ см}^2$, то

$$\sigma_{1,2} = \int_{h_1}^0 \left[\frac{dF}{dx} \cdot \frac{1}{a} - f_1 \right] dx + \left(\frac{dF}{dx} \cdot \frac{1}{a} - f_1 \right) dx + \int_{h_2}^0 \left(\frac{dF}{dx} \cdot \frac{1}{a} - f_2 \right) dx \quad (3)$$

Якщо прийняти, що друга фаза – це вакуум (умови, далекі від критичного стану, наприклад, якщо $T \ll T_k$, то фаза 2 є розрідженою насиченою парою, тобто практично вакуумом), тоді поверхневий шар локалізовано у фазі 1. Геометрична поверхня поділу набуває вигляду, зображеного на рис. 2,а, а *поверхневий натяг* двофазної системи розраховується за такою формулою: $\sigma_{1,2}$.

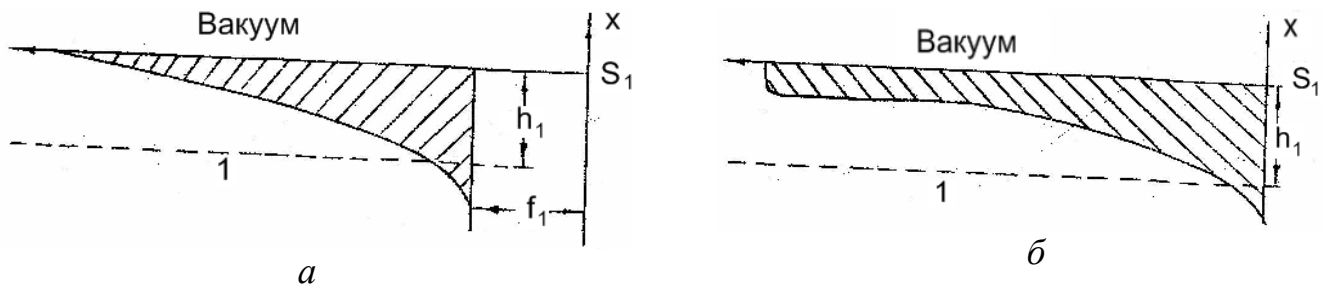
$$= \int \left[\left(\frac{dF}{dx} \cdot \frac{1}{a} \right) - f_1 \right] \cdot dx.$$


Рис. 2. Графік залежності щільності вільної енергії поверхневого шару, якщо друга фаза – вакуум: а – двофазової системи від його товщини; б – похідної щільності вільної енергії від одиниці об'єму фази

Графік (рис. 2, б) враховує число молекул в одиниці об'єму фази. Це значення *некомпенсованої рівнодійної молекулярних сил* у поверхневому шарі (Φ), що припадає на одну молекулу двофазової системи, якщо друга фаза – вакуум. За координатою x відкладено похідна щільності вільної енергії, яка віднесена до числа молекул в одиниці об'єму фази n_v , тоді

$$\Phi = \frac{df}{dx} \cdot \frac{1}{n_v} \quad (4)$$

Очевидно, що в об'ємі фази 1 $\Phi = 0$. Однак на відстані h_1 , від поверхні поділу (фаза 2 вважається вакуумом) рівнодійна Φ починає зростати, досягаючи максимального значення біля поверхні поділу. Якщо поверхневий шар вміщує n_1 молекул на 1 см^2 поверхні, то $\sigma_1 = \varphi_1 \cdot n_1$, при цьому $\varphi_1 = \int_{h_1}^0 \Phi dx$;

а $\varphi_1 = \Phi \cdot h_1$,

Φ – середнє по товщині шару значення некомпенсованої рівнодійної молекулярних сил у поверхневому шарі. Для шару мінімальної товщини $\sigma_1 = \Phi_{max} \cdot n_1 \cdot h_{min}$.

Вираз ($\Phi_{max} n_1$) відповідає молекулярному тиску K_1 , який дорівнює щільності згущення енергії, помноженої на одиницю об'єму поверхневого шару або некомпенсованій рівнодійній молекулярних сил, поділеній на одиницю площі поверхневого шару.

$$K_I = \frac{\sigma_1}{h_1} \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-3} \quad (5)$$

Числові значення величин: $\sigma \sim 10^2 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$, $h_{min} \sim 10^{-8} \text{ см}$, $K_I \sim 10^{10} \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$.

1.3. Змочування

Змочування – це поверхневе явище, яке полягає у взаємодії рідини з твердим тілом або іншою рідиною при одночасному контакті незмішуваних трьох фаз, однією з яких є газ (повітря). Ступінь змочування кількісно характеризується крайовим кутом θ , який при неповному змочуванні утворює рідка поверхня поділу з твердою поверхнею по її периметру (рис. 3).

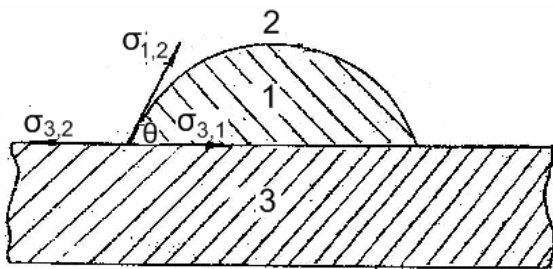


Рис. 3. Схема зв'язку поверхневого натягу трьох граничних поверхонь з крайовим кутом

Косинус крайового кута θ ($B = \cos\theta$) є мірою змочування, що пов'язана з трьома значеннями поверхневого натягу $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{3,1}$ та $\sigma_{3,2}$ вздовж периметру поверхонь поділу 1, 2; 3, 1 та 3, 2.

Величина поверхневого натягу $\sigma_{1,2}$ визначається як надлишок вільної енергії, що віднесена до одиниці площі поверхневого шару, за таким рівнянням:

$$\sigma_{1,2} = \frac{F_{1,2}}{S_{1,2}} \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2} \quad (6)$$

Периметр змочування є місцем локалізації особливих лінійних явищ, які зумовлюються некомпенсованістю молекулярних сил ($\sigma_{1,2}$, $\sigma_{3,1}$, $\sigma_{3,2}$) у поверхневих шарах. Згідно з рис. 3, умовою рівноваги вищеназваних сил виступає таке рівняння:

$$\sigma_{3,2} - \sigma_{3,1} = \sigma_{1,2} \cdot \cos\theta \quad (7)$$

Безпосередньо кожен з величини $\sigma_{3,2}$ і $\sigma_{3,1}$ визначити неможливо, а тому користуються тільки їхньою різницею.

За відсутності тертя косинус крайового кута змочування визначається за рівнянням другого закону Лапласа:

$$B = \cos\theta = \frac{\sigma_{3,2} - \sigma_{3,1}}{\sigma_{1,2}} \quad (8)$$

Рівняння (8) показує, що при досягненні рівноваги крайовий кут змочування θ залежить тільки від молекулярної природи поверхонь поділу і не залежить, наприклад, від розмірів краплі та бульбашки.

Взагалі, можливі два варіанти:

– якщо $0 < B < 1$ і коли крапля води розтікається по твердій поверхні, утворюючи рівноважний крайовий кут $\theta < 90^\circ$, то в умовах вибіркового змочування поверхня краще змочується водою (рис. 3, 1), ніж вуглеводневою неполярною рідиною, і таку поверхню називають *гідрофільною*, для неї $\sigma_{3,2} > \sigma_{3,1}$;

– якщо $0 > B > 1$, а $\sigma_{3,1} > \sigma_{3,2}$ і коли крапля води на твердій поверхні утворює крайовий кут $\theta > 90^\circ$ та поверхня краще змочується вуглеводневою неполярною рідиною, ніж водою, то її називають *гідрофобною*.

Якщо величина різниці $\sigma_{3,2} - \sigma_{3,1} > 0$ або $\sigma_{3,2} - \sigma_{3,1} \geq \sigma_{1,2}$, то спостерігається повне розтікання води по твердій поверхні й при цьому крайовий кут не утворюється, а поверхневий натяг зберігає тільки значення надлишку вільної енергії поверхневого шару.

У наведеному варіанті змочування не може мати такої характеристики: $B = \cos\theta$, а визначається так званою вільною енергією змочування на одиницю змоченої поверхні твердого тіла в процесі необмеженого розтікання краплі, тобто питомою роботою, або коефіцієнтом розтікання, а саме:

$$\frac{dF}{dS} = \sigma_{3,2} - \sigma_{3,1} = \sigma_{1,2}. \quad (9)$$

Природу твердої поверхні можна змінювати, тобто перетворювати гідрофільну поверхню в гідрофобну (*гідрофобізація*) і навпаки – піддавати *гідрофілізації*. Для цього на твердій поверхні утворюють адсорбційний шар *поверхнево-активної речовини*, що значною мірою змінює змочуваність твердої поверхні. Наприклад, якщо на поверхню мінералів (малахіт або кальцит CaCO_3), яким властива гідрофільність і які розміщуються в гасі, додати краплю води, то вона буде розтікатися. Якщо спочатку в гасі розчинити олеїнову кислоту (ПАР), а потім внести краплю води, то змочування не виникне. Олеїнова кислота, адсорбуючись з гасу на основі мінералу, полярною групою – COOH , розташовується на поверхні мінералу неполярними вуглеводневими радикалами зовні, що робить поверхню гідрофобною. Зворотне явище виникає, якщо краплю гасу нанести на поверхню мінералу у воді.

На явищах вибіркового змочування різними типами рідини базується *процес флотації* – поділу суміші гідрофільного та гідрофобного порошоків, що має велике значення при збагаченні руди.

1.4. Адсорбція

Основи теорії адсорбції для гетерогенних систем були закладені У. Гіббсом (1876). *Адсорбція* (від лат. *ad* – до, і *sorbeo* – поглинаю) відноситься до явищ, які виникають унаслідок тенденції дисперсної системи до мимовільного

зниження поверхневого натягу. *Адсорбція* являє собою процес мимовільного перерозподілу речовин багатоконпонентної системи між поверхневим шаром та об'ємною фазою (адсорбентом). Якщо взаємодія між поверхневими компонентами та адсорбентом у дисперсній системі виражена слабо, то виникає процес *фізичної адсорбції*. Слід зазначити, що молекули адсорбованих речовин, здійснюючи коливальний рух, можуть відриватися від поверхні адсорбента й переходити в об'ємну фазу (відбувається процес – *десорбція*). При цьому швидкість адсорбції зменшується, а швидкість десорбції зростає, доки між ними не встановиться динамічна рівновага, яку називають *адсорбційною*. Концентрація речовини в об'ємній фазі, яка відповідає рівноважному стану, називається *рівноважною концентрацією*.

Явище *адсорбції* тісно пов'язане з особливими властивостями речовин поверхневого шару. Наприклад, молекули, які перебувають на поверхні поділу фаз «рідина – пара», здатні втягуватись усередину рідини, вони зазнають більшого притягання з боку молекул, що перебувають в об'ємі рідини, ніж з боку молекул пари, концентрація яких набагато менша від концентрації рідини. Таке внутрішнє притягання примушує поверхню скорочуватися, кількісно воно характеризується величиною *поверхневого натягу*. Подібна обставина сприяє притягання молекул будь-якої іншої речовини поблизу поверхні, тому виникає її *адсорбція*. Після *адсорбції* внутрішнє притягання частково компенсується притяганням з боку адсорбційного шару і величина *поверхневого натягу* зменшується. При перерозподілі компонентів системи, у поверхневий шар переважно переходить той з них, який найбільше знижує поверхневий або міжфазний натяг.

Отже, явище *адсорбції* характеризується мимовільним згущенням маси речовини у поверхневому шарі, яке приводить до зниження поверхневого натягу. *Адсорбція* відбувається тільки до певної межі, вона зупиняється, коли цей процес зрівноважується процесом дифузії, згідно з яким речовина переходить у збіднену таким процесом об'ємну фазу.

Величина адсорбції (Γ , моль·см²) визначається як надлишок маси адсорбованого компонента, віднесеної до одиниці площі поверхневого шару, тобто

$$\Gamma = \frac{M - (m_1 + m_2)}{S_{1,2}}, \quad (10)$$

де M – маса адсорбованого компонента в дисперсній системі; m_1 і m_2 – маси компонентів в об'ємі фаз 1 та 2.

Після встановлення адсорбційної рівноваги, коли

$$m_1 = C_1 \cdot V_1; \quad m_2 = C_2 \cdot V_2,$$

де C_1 і C_2 – рівноважні концентрації компонентів в об'ємі фаз, а V_1 і V_2 – об'єми фаз 1 і 2 відповідно.

При цьому

$$\Gamma = \frac{M - (C_1 V_1 + C_2 V_2)}{S_{1,2}}. \quad (11)$$

У варіанті, коли адсорбована речовина практично міститься в об'ємі тільки однієї з фаз, наприклад фази (1), а фаза (2) являє собою пару – нелетку речовину, то вигляд рівняння адсорбції спрощується, тобто

$$\Gamma = \frac{M - C_1 V_1}{S_{1,2}}. \quad (12)$$

Гіббс У. встановив залежність величини адсорбції Γ від змін поверхневого натягу або двовимірного тиску: $P_S = \sigma_0 - \sigma_\Gamma$ (σ_0 – поверхневий натяг розчинника або чистої рідини), що набуває такого вигляду:

$$\Gamma = f(P_S). \quad (13)$$

В однокомпонентній системі величина згущення вільної енергії, що припадає на 1 см^2 поверхневого шару, $\psi_S = \sigma_{1,2}$.

Якщо в систему вводять другий компонент, то згущення вільної енергії на 1 см^2 поверхневого шару

$$\psi_S = \sigma_{1,2} + \mu_1 \Gamma_1 + \mu_2 \Gamma_2, \quad (14)$$

де μ_1 і μ_2 – хімічні потенціали компонентів; Γ_1 і Γ_2 – відповідні величини адсорбції.

Тоді стосовно багатоконпонентної системи у загальному вигляді

$$\psi_S = \sigma_{1,2} + \sum_i \mu_i \Gamma_i. \quad (15)$$

Для двофазної двокомпонентної системи, в якій поверхня розділу фаз у поверхневому шарі розміщується таким чином, що відсутня адсорбція першого компонента ($\Gamma_1 = 0$), згущення вільної енергії на 1 см^2 поверхневого шару

$$\psi_S = \sigma_{1,2} + \mu \Gamma. \quad (16)$$

Диференціюючи це рівняння за величиною Γ коли $T = \text{const}$, записуємо його в такому вигляді:

$$\frac{d\psi_S}{d\Gamma} - \frac{d\sigma}{d\Gamma} - \mu - \Gamma \cdot \frac{d\mu}{d\Gamma} = 0. \quad (17)$$

$$\text{Враховуючи, що } \mu = \frac{d\psi}{d\Gamma}, \text{ то } -\frac{d\sigma}{d\Gamma} = \Gamma \cdot \frac{d\mu}{d\Gamma}. \quad (18)$$

При цьому незалежною змінною вважаємо не Γ , а μ . Відомо, що для нерозведених фаз хімічний потенціал

$$\mu = RT \cdot \ln C + \mu_0. \quad (19)$$

Перемноживши обидві частини рівняння (13) на похідну $\frac{d\Gamma}{d\mu}$, отримуємо

$$\text{рівняння Гіббса} \quad -\frac{d\sigma}{d\mu} = \Gamma \quad (20)$$

Виконавши такі підстановки: $d\mu = RT \cdot \ln C = RT \frac{dC}{C}$, отримуємо, що

$$-\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT} = \Gamma \quad \text{та} \quad -\frac{d\sigma}{d \ln C} \cdot \frac{1}{RT} = \Gamma; \quad (21)$$

$$\frac{dPs}{d \ln C} \cdot \frac{1}{RT} = \Gamma. \quad (22)$$

Згідно з рівнянням (16), величина та розмірність адсорбції (Γ , моль·см⁻²) не залежить від того, у яких одиницях вимірюється концентрація (у рівняння входять лише безрозмірна величина відносної зміни концентрації: $\frac{dC}{C} = \ln C$).

А вираз: $-\frac{d\sigma}{dC} = G_1$, слугує мірою *поверхневої активності* речовини.

Якщо $\frac{d\sigma}{dC} \leq 0$, $G_1 > 0$ і $\Gamma > 0$, то для речовини властива *поверхнева активність*, вона адсорбується на міжфазній поверхні поділу.

Якщо $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, то речовина поверхнево інактивна, своєю присутністю вона викликає підвищення поверхневого натягу і тому не адсорбується на поверхні поділу (має місце адсорбція розчинника).

Поверхнева активність ($G = \frac{d\sigma}{dC}$) за абсолютним значенням може бути великою лише в тому разі, якщо вона вища нуля (рис. 4). Поверхнево-активні речовини можуть давати значне зниження поверхневого натягу в міжфазному поверхневому шарі.

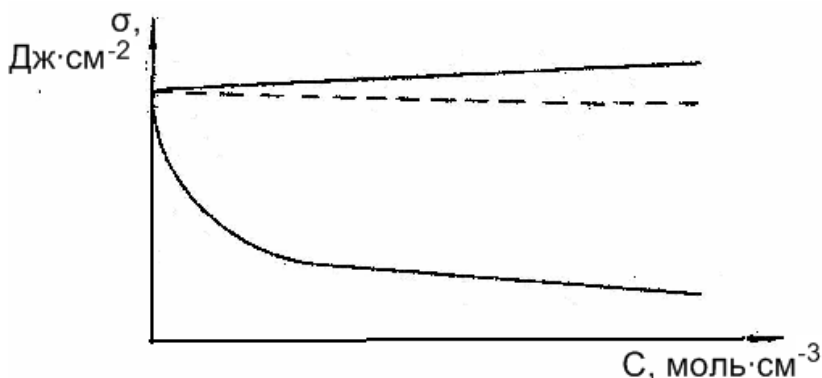


Рис. 4. Графік залежності поверхневого натягу від концентрації речовини в міжфазному поверхневому шарі

Адсорбційні методи набули широкого практичного застосування в очищенні води, розчинів, газів, пари, у каталітичних і флотаційних процесах.

1.4.1. Двовимірний тиск

Якщо мають справу з розчинами низьких концентрацій, коли $C \sim 0$, $\frac{dC}{C} = 1$, то $-\sigma = (\sigma_0 - \sigma_\Gamma) = P_S$, тобто відбувається зміна поверхневого натягу порівняно з чистою рідиною (двовимірний тиск), а саме:

$$\sigma_0 - \sigma_\Gamma = RT\Gamma. \quad (23)$$

Зробивши підстановку з огляду на те, що значення двовимірного тиску $P_S = \sigma_0 - \sigma_\Gamma$, отримуємо таке рівняння:

$$P_S = RT\Gamma. \quad (24)$$

Уявивши величину $\frac{1}{\Gamma}$ у вигляді площини, яку займає 1 моль речовини в адсорбційному шарі, а саме: $S_m = \frac{1}{\Gamma}$, отримуємо таке рівняння:

$$R_s S_m = RT \quad \text{або} \quad P_S = \frac{kNT}{S_m}, \quad (25)$$

де N – число Авогадро; $k = \frac{R}{N}$ – константа Больцмана.

Рівняння (25) відображає двовимірний стан речовини при значному розведенні системи (двовимірний тиск).

Таким чином, коли величина адсорбції незначна, то адсорбційний шар подібний до ідеального «двовимірного» газу, а *двовимірний тиск* являє собою зниження поверхневого натягу ($\sigma_0 - \sigma_\Gamma = P_S$, Дж·см⁻²). *Двовимірним молекулярним об'ємом* вважають площу S_m , яку займає 1 моль адсорбованої речовини.

У 1917 р. І. Ленгмюр експериментально довів справедливність рівняння двовимірного стану газу як граничної величини, розробивши методику безпосереднього визначення *двовимірного тиску*. Учений показав, що незалежно від хімічних особливостей та природи будь-якої *поверхнево-активної речовини* $\lim_{\bar{A} \rightarrow 0} \frac{P_S}{\Gamma T} = R$,

де R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,134 Дж/моль·К.

Коли ж значення величин Γ і P_S збільшується відповідно до тривимірного стану, то, як було доведено російським ученим Ф.Н. Фрумкіним, необхідно враховувати поправку на площину, яку займає 1 моль молекул S_0 , та на сили молекулярного зчеплення в адсорбційному шарі. Тоді рівняння набуває такого вигляду:

$$P_S = \frac{RT}{S_m - S_0} - \frac{a}{S_m^2}. \quad (26)$$

Графік залежності $P_S = f(S_m)$ (рис. 5) за своєю формою подібний до ізотерми Ван-дер-Ваальса. Область двовимірного газу, для якого справедливе рівняння (20), відповідає дуже малим значенням P_S . Надалі, якщо $P_S = P_S^1$, то двовимірний газ стає насиченою парою, частково конденсується у рідину і доки усі краплі рідини не зіллються, не буде відбуватися подальше збільшення величини P_S при стиску, тобто $P_S = const$.

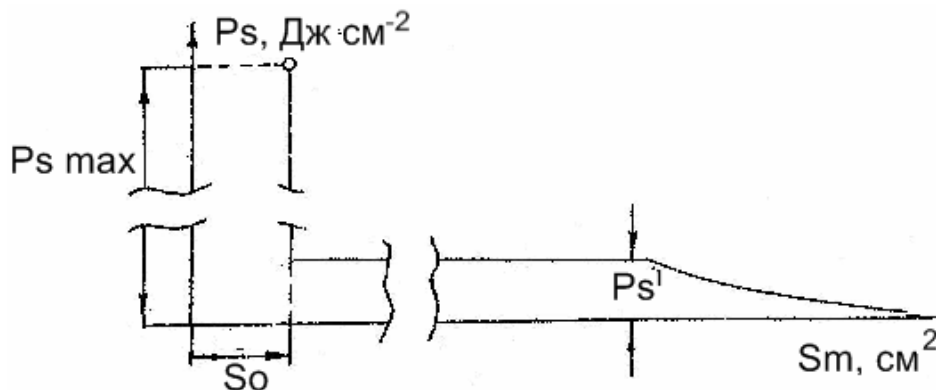


Рис. 5. Графік залежності: $P_S = f(S_m)$.

При цьому, якщо $S_m \rightarrow S_0 \approx 21 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ (для поверхнево-активних речовин – одноосновних жирних кислот і насичених одноатомних спиртів жирного ряду), то утворюється конденсований мономолекулярний шар і навіть незначне подальше зменшення величини S_m , викликає різке зростання двовимірного тиску до повного насичення моношару, що відповідає граничному значенню P_S .

Контрольні питання до розділу I

1. Як можна пояснити природу поверхневих явищ?
2. Чому і в яких системах виникають поверхневі явища?
3. Які зміни спостерігаються в гетерогенних системах унаслідок перебігу поверхневих процесів?
4. Яким чином впливають поверхневі явища на механічні властивості твердих тіл?
5. Назвіть типи поверхневих явищ.
6. Чим характеризується структура поверхневих шарів речовин у гетерогенних системах?
7. Якими параметрами характеризуються поверхневі явища гетерогенних систем?
8. Що являє собою поверхневий натяг нерухомої поверхні?
9. За яким рівнянням визначається величина поверхневого натягу?

10. У чому полягає явище змочування поверхні?
11. Яка кількісна характеристика процесу змочування?
12. Які умови забезпечують змочування поверхні твердого тіла полярною або неполярною рідиною?
13. Яким чином пов'язується змочування твердої поверхні з поверхневим натягом?
14. У якій гірничій галузі використовується явище вибіркового змочування твердої поверхні?
15. Що являє собою адсорбція в гетерогенних системах?
16. Яким чином процес адсорбції пов'язується з властивостями поверхневих речовин?
17. За яким рівнянням кількісно визначається величина адсорбції?
18. Який зв'язок адсорбції з величиною поверхневого натягу рідини відображено рівнянням Гіббса?
19. Що характеризує поверхнева активність речовин?
20. У чому полягає залежність поверхневого натягу від концентрації речовин у міжфазних поверхневих шарах?
21. Чим характеризується двовимірний тиск і як він впливає на поверхневі явища?
22. За яким рівнянням розраховується величина двовимірного тиску?
23. Дайте визначення двомірного молекулярного об'єму.
24. Яку закономірність вивів Ленгмюр, досліджуючи двовимірний стан газу?

II. ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

Термін «поверхнево-активні речовини» (ПАР) використовується, зазвичай, до сполук, які завдяки своїй особливій будові мають високу поверхневу активність до води. Молекули ПАР мають дифільну структуру, тобто складаються з полярної – гідрофільної, що включає функціональні групи: – $COOH$, – NH_2 , – OH , – O –, – SO_2OH , а також з неполярної гідрофобної частини (вуглеводневих радикалів). Найбільш поширеними є такі гідрофобні групи (вони входять у вигляді радикалів в усі класи ПАР): первинний, вторинний або третинний алкіл C_nH_{2n+1} ; алкен $C_nH_{2n+1}CH = CHC_nH_{2n}$; алкін $C_nH_{2n+1}C \equiv CC_nH_{2n}$; алкілбензол $C_nH_{2n+1}C_6H_5$; моно- або поліалкілнафталін $C_nH_{2n+1}C_{10}H_6$; алкілциклоалкан $C_nH_{2n+1}C_6H_{10}$.

Структура таких сполук зумовлює поверхневу (адсорбційну) активність ПАР, тобто їх здатність концентруватися на міжфазних поверхнях поділу й змінювати властивості останніх.

Вуглеводневі радикали виштовхуються з води на поверхню і величина їхньої адсорбції завжди додатна ($\Gamma > 0$). Поверхневу по відношенню до неполярної фази (газ, вуглеводнева рідина, неполярна поверхня твердого тіла) активність має вуглеводневий радикал, який виштовхуються з полярного середовища (див. рис. 7).

За характером дисоціації всі ПАР розподіляються таким чином:

– *аніонні* ПАР, функціональні групи яких у розчині утворюють негативно заряджені органічні іони, що забезпечують поверхневу активність (наприклад, солі карбонових кислот – $RCOOMe$, солі сульфоефірів – $ROSO_3Me$, солі сульфонових кислот – RSO_3Me , солі тіосульфатів – RS_2O_3Me , солі персульфатів – $ROSO_2OOSO_3$, металакілфосфіти – $ROP(OMe)_2$ та ін.);

– *катионні* ПАР, функціональні групи яких у розчині утворюють позитивно заряджені органічні іони, що забезпечують поверхневу активність (наприклад, солі амінів первинних, вторинних і третинних – $RNR'R''HX$, де X – аніон, четвертинні амонійні основи $[RN(R'R''R''')]^+X^-$ та їх солі, третинні сульфонієві основи – $[RS(R'R'')]^+X^-$);

– *неіоногенні* ПАР, які практично не утворюють у водному розчині іонів (одно- та багатоатомні спирти ROH і $R(OH)_n$, кислоти $RCOOH$, аміни $RNR'R''$, альдегіди й кетони $RCHO$ та $RCOR'$, прості ефіри ROR' , складні ефіри $RCOOR'$, амідні кислот $RCON(R'R'')$, нітрили RCN , нітросполуки RNO_2 та ін.);

– *амфолітні* ПАР, які у водному розчині залежно від певних умов (рівня рН, наявності розчинника та ін.) утворюють або аніоноактивні, або катионоактивні речовини (карбоксібетаїни – триалкіламонійалканоати $(R'R''R''')N^+RCOO^-$, сульфобетаїни – триалкіламонійалкансульфонати $(R'R''R''')N^+RSO_3^-$, фосфобетаїни – триалкіламонійалканфосфати $RPO_3^-(CH_2)_nN^+(R')_3$, амінокарбонові кислоти та їх солі).

В окрему групу виділяють *високомолекулярні (полімерні)* ПАР, що складаються з великої кількості повторюваних ланок, кожна з яких має полярні та неполярні групи. Для всіх високомолекулярних ПАР характерна лінійна структура молекулярного ланцюга. Отже, за характером дисоціації полярних

груп високомолекулярні ПАР подібно до низькомолекулярних поділяються на аніонні, катіонні неіоногенні та амфолітні і їх відносять до певних класів. Крім того, вони групуються за будовою елементарної частини на природні поліпептиди й полісахариди, синтетичні полівініли, поліокси, полііміди, поліефіри, поліаміди та ін.

Залежно від типу полярної групи ПАР поділяються на класи. Слід зазначити, що серед ПАР багато поліфункціональних сполук, які мають кілька різних полярних груп (наприклад, солі ефірів сульфоянтарної кислоти – сульфосукцинати).

2. Фізико-хімічні характеристики поверхнево-активних речовин

Прояви закономірностей поведінки поверхнево-активних речовин, їх взаємозв'язок з параметрами поверхневих явищ були досліджені багатьма вченими: Б. Шишковським, І. Ленгмюром, Л.Г. Гурвичем, Б.В. Дерюгіним, У. Гіббсом, П.О. Ребіндером, А.Н. Фрумкіним, А.І. Русановим та ін.

2.1. Рівняння Шишковського

Загальну залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів *поверхнево-активних речовин* (гомологічного ряду насичених жирних кислот) на межі з власною парою експериментально вивів Б.І. Шишковський (1909). Дослідник встановив, що поверхневий натяг розчинів насичених жирних кислот знижується відповідно до змін їхньої концентрації (див. рис. 6), що можна записати у вигляді такого рівняння:

$$\sigma_0 - \sigma_C = P_S = b \cdot \ln \left(\frac{C}{\alpha} + 1 \right), \quad (22)$$

де b і α – дві емпіричні сталі (причому стала b підходить для всього гомологічного ряду, а α зменшується у гомологічному ряду при переході до кожного наступного гомолога у 3 – 3,5 раза).

Було показано, що поверхнева активність розчинів насичених жирних кислот зростає з переходом до кожного наступного гомолога згідно з емпіричним правилом Траубе – Дюкло у 3 – 3,5 раза.

Якщо спостерігаємо досить високу концентрацію та поверхневу активність розчину, коли відношення $\frac{C}{\alpha} \gg 1$, то в рівнянні Шишковського можна не враховувати одиницю, і тоді залежність спрощується таким чином:

$$\sigma_C = B - b \cdot \ln C, \quad (27)$$

де B – константа інтегрування ($B = \sigma_0 + b \cdot \ln \alpha$).

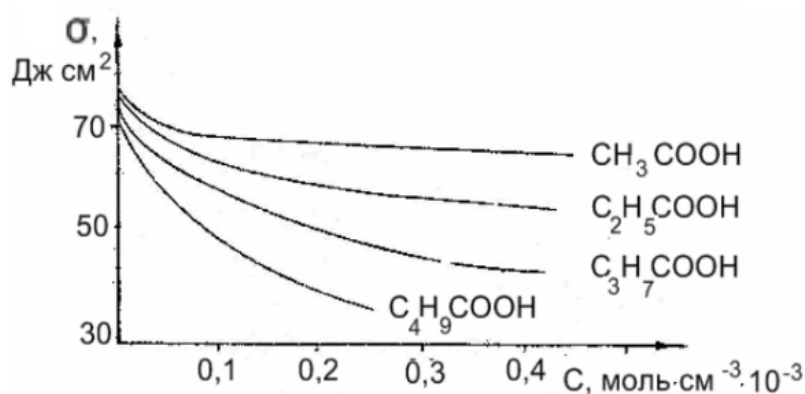


Рис. 6. Графіки залежності поверхневого натягу від концентрації водних розчинів речовин з гомологічного ряду насичених жирних кислот

Згідно з рис. 6, стосовно високих концентрацій розчинів насичених жирних кислот, якщо відбувається зростання їх концентрації, то величина поверхневого натягу падає за логарифмічним законом. Коли припустити, що $\Gamma = \Gamma_{max} = const$ (тобто адсорбція набуває найбільшого сталого значення і це відповідає насиченню адсорбційного шару), то залежність безпосередньо впливає з рівняння Гіббса, а саме:

$$-\frac{d\sigma}{d \ln C} = RT; \quad \Gamma_{max} = b \cdot \epsilon \cdot const \quad \text{і} \quad \sigma = B - b \cdot \ln C \quad (28)$$

Отже, фізичний сенс рівняння Шишковського такий:

Γ_{max} , а тому і b , є сталими величинами для всіх членів гомологічного ряду.

2.2. Ізотерма адсорбції Ленгмюра

У 1917 р. Ленгмюр І. узагальнив теоретичні основи робіт Б.І. Шишковського та Л.Г. Гурвича про будову адсорбційних шарів поверхнево-активних молекул на поверхні поділу водний «розчин – пара», а також мономолекулярних шарів нерозчинних поверхнево-активних речовин на поверхні води.

Ленгмюр показав, що поверхнево-активні речовини, які адсорбуються на межі «водний розчин – пара», дифільні, тобто складаються з таких двох частин:

– активна полярна група, що є носієм дипольного моменту залежно від інтенсивності молекулярної взаємодії (наприклад, полярні групи $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ або інші);

– неполярна інактивна частина, яка має молекулярно-силове поле (наприклад, вуглеводневого ланцюга, що складається з груп $-\text{CH}_2$ (див. рис. 7, а).

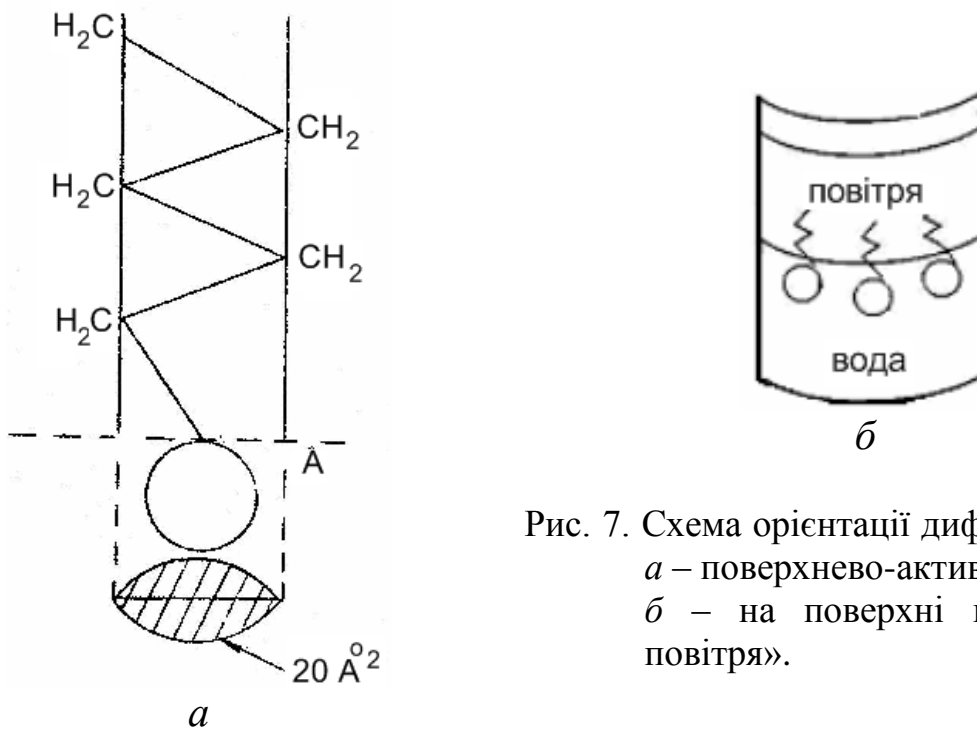


Рис. 7. Схема орієнтації дифільних молекул:
 а – поверхнево-активної речовини;
 б – на поверхні поділу «вода – повітря».

Ленгмюр сформулював принцип незалежності поверхневої дії, який полягає в тому, що при адсорбції на поверхні поділу «водний розчин – повітря» (або насичена пара розчинника) активна полярна група, яка виявляє велику спорідненість з полярною фазою 1 – водою, буде втягуватись у її середовище. У той же час неполярний вуглеводневий ланцюг, незалежно від полярної частини, буде виштовхуватись у неполярну фазу 2 – повітря. У водному розчині ПАР на межі з повітрям утворюється адсорбційний мономолекулярний шар з вуглеводневими радикалами, що виявляє орієнтацією у бік повітря (рис. 7, б). В адсорбційних шарах, далеких від насичення, вуглеводневі ланцюги молекул, унаслідок деякого притягання їх з боку полярної фази, лежать на поверхні води, одночасно полярні частини занурені у воду. У насичених адсорбційних шарах вуглеводневі ланцюги поверхнево-активних молекул зазнають взаємного притягання, що викликає їх вертикальну орієнтацію у поверхневому шарі.

За ступенем насичення молекули (іони ПАР), ущільнюючись у поверхневому шарі, розташовуються перпендикулярно поверхні води, унаслідок чого вона виявляється повністю вкритою вуглеводневими молекулами. Тому поверхневий натяг води знижується до величини поверхневого натягу насичених вуглеводнів.

Концентрація ПАР в адсорбційному шарі на декілька порядків вища, ніж в об'ємі рідини, тому навіть при дуже малому вмісті ПАР (0,01– 0,1 % за масою) ці сполуки можуть знижувати *поверхневий натяг* води на межі з повітрям майже у 3 рази (з $72,8 \cdot 10^{-3}$ до $25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²), тобто практично до величини поверхневого натягу вуглеводневих рідин.

Аналогічне явище має місце на межі «водний розчин ПАР – вуглеводнева рідина», що створює умови для утворення емульсій.

Уявлення Ленгмюра про будову поверхнево-активних молекул та адсорбційних шарів були пізніше підтвержені рентгенографічними дослідженнями.

Ленгмюром також було виведено просте рівняння, що пояснювало процес адсорбції газу на гладкій рідкій поверхні, яке набуло подальшого використання у вивченні інших поверхонь поділу. При виведенні цього рівняння виходять з того, що тверда поверхня є однорідною, тобто, її активні центри, які характеризуються залишковими валентностями (кожен з них здатен зв'язувати по одній молекулі), рівномірно розподілені по всій поверхні. Заповнення всіх активних місць молекулами, що забезпечується силами молекулярного зчеплення, відповідає насиченню поверхні.

Таким чином, припускається, що насичений адсорбційний шар є мономолекулярним, тобто тільки один шар молекул зв'язується з поверхнею.

Якщо число активних центрів прийняти за одиницю, а їх частку, зв'язану з адсорбційними молекулами, позначити через X , то вільна частина поверхні буде дорівнювати $(1 - X)$.

Враховуючи, що коли $X = 0$, то $\Gamma = 0$ і коли $X = 1$, то $\Gamma = \Gamma_{max}$,

$$\text{Отже, робимо висновок, що } X = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}}. \quad (29)$$

На твердій поверхні, якщо $T = const$, встановлюється рухома рівновага між молекулами, які адсорбуються на поверхні, і молекулами, що відриваються від неї. У рівноважному стані швидкість процесу адсорбції V_A дорівнює швидкості процесу десорбції V_D . Швидкість адсорбції, як будь-якої гетерогенної реакції, пропорційна константі швидкості адсорбції та числу можливих зіткнень молекул з вільною поверхнею, тобто об'ємній концентрації газу C і вільній частині поверхні $(1 - X)$, а саме:

$$V_A = K_A \cdot C (1 - X). \quad (30)$$

Швидкість десорбції зумовлюється тільки ступенем покриття поверхні молекулами, вона не залежить від концентрації газу (поняття розрідженості означає, що число вільних місць над поверхнею як завгодно велике), тобто

$$V_D = K_D \cdot X \quad (31)$$

Отже, чим більший ступінь покриття поверхні молекулами, тим більша ймовірність їхнього відриву.

Як свідчать рівняння (30, 31), константи K_A і K_D мають різні розмірності: K_A вимірюється в с^{-1} , а K_D – моль $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

В умовах рівноваги:

$$V_A = V_D \quad \text{і} \quad K_A \cdot C (1 - X) = K_D X \quad (32)$$

Звідси знаходимо значення X :

$$X = \frac{K_A C}{K_D + K_A C}. \quad (33)$$

Подальші перетворення шляхом введення такого позначення: $\frac{K_A}{K_D} = a = \frac{1}{\alpha}$

та заміни X на $\frac{\Gamma}{\Gamma_{max}}$, дають можливість записати, що

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot \frac{C}{C + \alpha}. \quad (34)$$

Вираз (30) і є *рівнянням адсорбції Ленгмюра*.

Це рівняння відповідає гіперболічній залежності (рис. 8), асимптота якої $\Gamma = \Gamma_{max}$.

Якщо $C \rightarrow \infty$, то $\Gamma \rightarrow \Gamma_{max}$. І коли $C \gg \alpha$, то $\Gamma = \Gamma_{max}$.

Далі пояснюємо, що для значною мірою розведених розчинів, коли $C \rightarrow 0$ (при $C \ll \alpha$), отримуємо друге граничне рівняння: $\Gamma = \frac{\Gamma_{max}}{\alpha} \cdot C$. (35)

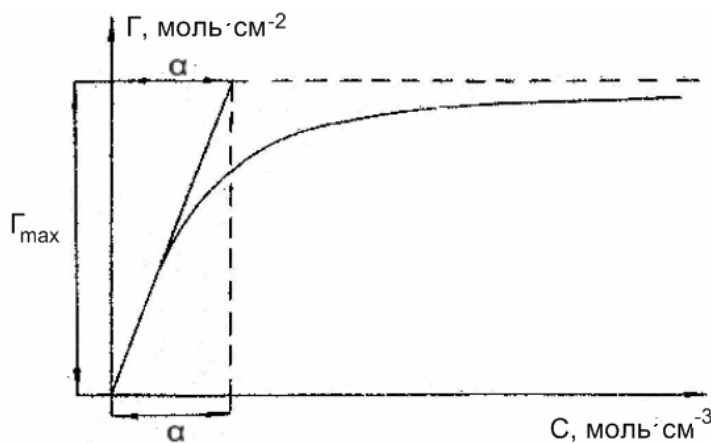


Рис. 8. Графік залежності адсорбції поверхнево-активних речовин від концентрації розчинів (ізотерма Ленгмюра)

Величина α на графіку відображається у вигляді відрізка, що обмежується дотичною лінією, проведеною від початку координат по асимптоті ($\Gamma = \Gamma_{max}$); при цьому $\frac{1}{\alpha} = a$, і, будучи мірою адсорбційної активності речовини, ця величина визначає крутість нахилу ізотерми, тобто є мірою зростання значення адсорбції з підвищенням концентрації розчину.

Ізотерми поверхневого натягу ПАР вважаються базою для отримання багатьох характеристик поверхневої активності речовин за допомогою рівнянь Гіббса, Ленгмюра, Шишковського та ін.

Рівняння Шишковського поєднує елементи рівняння Гіббса та ізотерми Ленгмюра. Підставивши у рівняння Гіббса вираз $-\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\alpha}{dC} = \tilde{A}$, та значення величини Γ з рівняння ізотерми Ленгмюра (30), отримуємо, що

$$-\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\alpha}{dC} = \Gamma_{max} \cdot \frac{C}{C + \alpha}. \quad (36)$$

Перемножив обидві частини рівняння на RT , залежність приймає наступний вигляд:

$$-C \cdot \frac{d\alpha}{dC} = RT \cdot \Gamma_{max} \cdot \frac{C}{C + \alpha}, \quad (37)$$

при цьому $RT \cdot \Gamma_{max} = b$ – стала з рівняння Шишковського.

Вводячи таку проміжну змінну: $C + \alpha = z$, за умови, що $C = 0$, а $z = \alpha$, після проведення інтегрування від 0 до C , отримуємо рівняння Шишковського:

$$\sigma_0 - \sigma_C = P_S = b \cdot \ln \left(\frac{C}{\alpha} + 1 \right), \quad (38)$$

Константа $b = RT \Gamma_{max}$, вона є постійною для всіх гомологів, тому що Γ_{max} – це міра площі, яка припадає на одну молекулу речовини в насиченому адсорбційному шарі.

Унаслідок того, що молекули в насиченому адсорбційному шарі орієнтовані вертикально, мінімальна площа, яку займає одна молекула, залежить тільки від площі полярної частини або площі поперечного перерізу вуглеводневого радикала, і не залежить від його довжини, тобто для всіх членів гомологічного ряду має постійне значення.

Користуючись значенням граничної адсорбції Γ_{max} , можна обчислити мінімальну площу, яку займає молекула в насиченому адсорбційному шарі, а саме:

$$S_0 = \frac{1}{N\Gamma_{max}}, \quad (39)$$

при цьому S_0 для насиченого ряду одноосновних жирних кислот й одноатомних спиртів жирного ряду приблизно дорівнює $21 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Для сполук з кількома полярними групами, наприклад, триатомних спиртів, можливо, мають місце перегини вуглеводневого ланцюга й занурювання всіх полярних груп у воду.

Друга константа у рівняннях Шишковського та Ленгмюра (α) є оберненою до адсорбційної активності речовини, тобто відношенням константи десорбції до константи швидкості адсорбції ($\alpha = \frac{1}{a} = \frac{K_0}{K_A}$ моль·см⁻³), вона, як вже

згадувалося, зменшується у гомологічному ряду стосовно кожного наступного гомолога у 3 – 3,5 раза. При цьому адсорбційна активність a та поверхнева активність G у гомологічному ряду відповідно зростають.

2.3. Міцелоутворення у розчинах ПАР

Міцелоутворення – це мимовільний процес асоціації молекул ПАР у розчині, внаслідок якого в системі «ПАР – розчинник» утворюються конгломерати (асоціати) – міцели. Міцели складаються з десятків дифільних молекул, які вміщують довголанцюгові гідрофобні радикали й полярні гідрофільні групи. Число молекул ПАР, що утворюють міцелу, називаються числом агрегації. Міцели характеризуються так званою міцелярною масою. Як правило, число агрегації перебуває у межах 50 – 100, а міцелярна маса дорівнює

10^3 – 10^5 . Міцелоутворенню різних видів ПАР, наприклад, іоногенних (аніоно- та катіоноактивних) властиві загальні закономірності. Адже кожний клас ПАР має певні особливості, пов'язані з розміром неполярного радикала, природою полярної групи. Міцелоутворення відбувається в певному для кожного ПАР інтервалі температур, характеристикою якого є точка Крафта й точка помутніння (зокрема, точка Крафта, яка відображає нижчу температурну межу міцелоутворення іоногенних ПАР, дорівнює 283 – 293 К). При температурах, нижчих від точки Крафта, розчинність ПАР – недостатня для утворення міцел. Точка помутніння – верхня температурна межа міцелоутворення неіоногенних ПАР, вона дорівнює 323 – 333 К. При більш високих температурах система «ПАР – розчинник» втрачає свою стабільність і розширюється на два макрофаги. Міцели іоногенних ПАР при високих температурах (388 – 503 К) розпадаються на більш дрібні асоціати – димери й тримери.

Концентрацію ПАР, при якій спостерігається утворення міцел, називають *критичною концентрацією міцелоутворення* (ККМ). При цій концентрації мийна здатність розчинів, як правило, найвища. Подальше підвищення концентрації ПАР не зумовлює поліпшення мийних властивостей розчину. Зниження концентрації ПАР у розчині також знижує мийну здатність. Отже, за ККМ можна визначати максимальну кількість ПАР, необхідну для найбільш ефективної мийної дії розчинів.

ККМ неіоногенних ПАР нижча, ніж аніоногенних. ККМ катіоногенних, як і в будь-яких інших ПАР, зменшується з підвищенням довжини алкільного ланцюга та при введенні у розчин електролітів.

Експериментально встановлено, що у водних розчинах, характеристика яких наближається до ККМ, міцели мають вигляд ідеально сферичних частинок. Це стосується як катіоно- та аніоноактивних, так і неіоногенних ПАР (рис. 9). Крім того, доведено, що при настанні ККМ спостерігаються стрібокподібні зміни у властивостях розчинів ПАР та різке відхилення цих властивостей від ідеальних. На кривих залежності властивостей ПАР від їх концентрації точка ККМ характеризується перегинами, екстремумами, зламами (див. рис. 10).

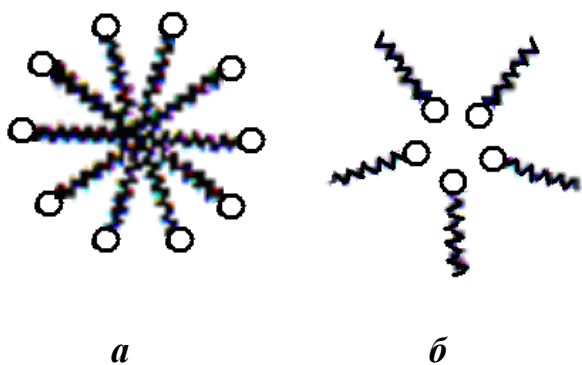


Рис. 9. Схематичне зображення асоціатів ПАР у воді:

а – сферична пряма міцела;

б – обернена міцела

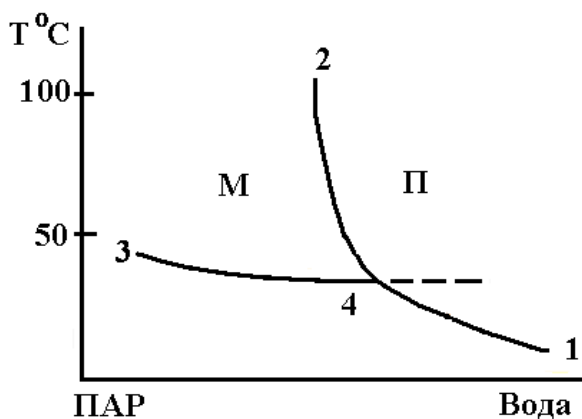


Рис. 10. Фазова діаграма системи «лаурат калію – вода» стосовно розведених розчинів: Р – зона істинної розчинності; М – зона міцелоутворення; 1 – крива істинної розчинності ПАР; 2 – крива міцелоутворення; 3 – крива переходу міцелярної системи у гель або рідинно-кристалічну фазу; 4 – точка Крафта

Адсорбційні шари, які утворюються на поверхнях поділу фаз за рахунок часткової компенсації в них молекулярних сил, різко змінюють природу таких поверхонь. Наприклад, гідрофільні тверді поверхні, для яких $B = \cos\theta > 0$, можуть бути гідрофобізовані утворенням адсорбційних шарів поверхнево-активних речовин. Молекули поверхнево-активних речовин, орієнтуючись у вигляді полярних груп на високополярні гідрофільні поверхні, а вуглеводневими ланцюгами – на менш полярні фази, викликають гідрофобізацію поверхні (на гідрофільних поверхнях адсорбція відбувається переважно з вуглеводневого середовища, тобто в місцях з найбільшою величиною питомої вільної поверхневої енергії).

При нанесенні краплі води на гідрофобізовану поверхню спостерігається зменшення величини ($B = \cos\theta$) та перехід її у від'ємну область з достатнім ступенем покриття поверхні адсорбційним шаром (явище *інверсії змочування*). Спочатку гідрофобні поверхні можуть бути гідрофілізовані за рахунок утворення адсорбційних шарів поверхнево-активних речовин, які переважно адсорбуються із водних розчинів.

У дисперсних системах адсорбційні шари різко змінюють взаємодію між дисперсною фазою та дисперсним середовищем, викликаючи або стабілізацію, або коагуляцію системи.

На основі теорії П.О. Ребіндера та його послідовників про орієнтацію поверхнево-активних молекул в адсорбційних шарах, Л.Г. Гуревич уперше детально розглянув явища впливу адсорбції на природу міжфазних поверхонь поділу й стабільність дисперсних систем.

Вплив адсорбційних шарів на стійкість дисперсних систем наочно можна уявити у вигляді схеми (див. рис. 11).

Згідно з цією схемою розглядаються два варіанти впливу природи середовища на структуру адсорбційних шарів. Перший – зовнішня орієнтація молекул ПАР у вигляді вуглеводневих ланцюгів (рис. 11, I). Розглянемо цей варіант впливу для двох видів середовищ.

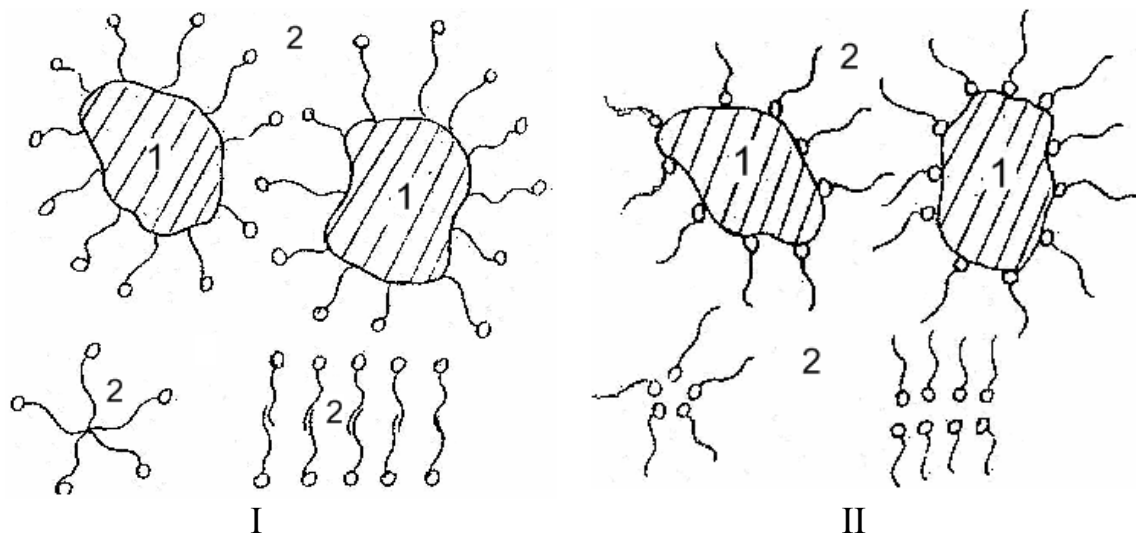


Рис. 11. Схематична структура поверхнево-активних молекул адсорбційних шарів дисперсних систем

1. Середовище (1) – вода.

Адсорбційний шар у водному середовищі викликає укрупнення частинок системи (*коагуляцію або флокуляцію*) завдяки тому, що вуглеводневі ланцюги практично не взаємодіють з водою. Згущення вільної енергії в такій системі може бути зменшене лише за рахунок зниження міжфазної поверхні поділу, тобто *коагуляції*.

2. Середовище (2) – ПАР (вуглеводнева рідина).

У вуглеводневому середовищі адсорбційний шар викликає значну стабілізацію, оскільки між вуглеводневими ланцюгами та вуглеводневим середовищем діють дисперсійні сили, які забезпечують сильну взаємодію частинок з середовищем. Поверхневий натяг на межі фаз у такій системі знижується.

За наявності молекул поверхнево-активної речовини, зокрема мила у вуглеводневому середовищі така орієнтація сприяє стабільному *міцелоутворенню*.

Другий варіант впливу природи тих самих видів зовнішнього середовища на структуру адсорбційних шарів з орієнтацією полярної частини молекул ПАР усередину відображено на рис. 11, II.

1. Середовище (1) – вода.

Адсорбційний шар у водному середовищі викликає підвищення гідратації частинок і стабілізацію системи за рахунок *міцелоутворення* (утворення обернених міцел).

Прикладом подібної орієнтації молекул ПАР у водному середовищі є *міцелоутворення* в системі «молекули мила – вода».

2. Середовище (2) – ПАР (вуглеводнева рідина).

У вуглеводневому середовищі адсорбційний шар викликає флокуляцію за рахунок зчеплення полярних груп. Така флокуляція може бути дуже сильною, якщо у вуглеводневому середовищі буде хоча б невелика кількість води. Тоді

вода розподілиться серед полярних груп, гідратуючи їх, і відбувається явище стабільного *міцелоутворення*. У середовищі ПАР міцелярні системи адсорбованих молекул є більш стабільними, ніж у воді.

2.4. Ефект адсорбційного полегшення деформації та механічного диспергування твердих тіл під дією ПАР

У роботах П.О. Ребіндера (1928) охарактеризовано явища зниження опору твердих тіл пружним і пластичним деформаціям, а також механічному руйнуванню під впливом адсорбції *поверхнево-активних речовин* зовнішнього середовища. Ці структурно-механічні явища є новим напрямом фізико-хімічної механіки твердих тіл.

Явища адсорбційного полегшення деформації або адсорбційного зниження міцності зумовлюються можливістю розвитку мікрощілин у поверхневих шарах тіла, яке руйнується. Мікрощілини виникають через дефекти кристалічної решітки твердого тіла, що виступають як зародки структурних порушень. До адсорбції чутливі тільки ті мікрощілини, устя яких виходять на зовнішню поверхню кристала. У перерізі такі щілини завжди мають вигляд клину, вони виникають, коли тіло перебуває в об'ємно-напруженому стані (рис. 12, *a*). Розвиток щілин прискорюється під впливом розтягнення і, навпаки, уповільнюється внаслідок стиснення (наприклад, якщо стиснення відбувається з усіх боків, то розвиток мікрощілин припиняється зовсім).

Адсорбція Γ викликає зниження поверхневого натягу σ поверхні твердого тіла на таку величину: $P_S = \sigma_0 - \sigma_\Gamma$, причому в граничному інтервалі дуже малих величин цього процесу $\sigma_0 - \sigma_\Gamma = RT\Gamma$.

Таким чином, адсорбційні шари підлягають двовимірній міграції через поверхні в устях мікрощілин, яка створює стеричну перешкоду і залежить від власних розмірів адсорбованих молекул і критичного розміру зазору мікрощілини.

Коли зазор мікрощілини досягає критичної величини, то виникає природна межа адсорбційного шару AA (рис. 12, *a*), що утворює лінійний бар'єр, на кожен одиницю довжини якого діє двовимірний тиск ($P_S = \sigma_0 - \sigma_\Gamma$), при цьому він поширюється в глибину мікрощілини. Такий процес зумовлює розвиток додаткових мікрощілин та зростання швидкості деформації. Якщо він переходить межі міцності, то починається руйнування твердого тіла.

Ефект дії такого тиску еквівалентний збільшенню зовнішнього зусилля F на величину ΔF , тобто $F + \Delta F$. Величина ΔF пропорціональна двовимірному тиску адсорбційного шару P_S та числу мікрощілин n_l , що виникають в одиниці об'єму деформованого тіла.

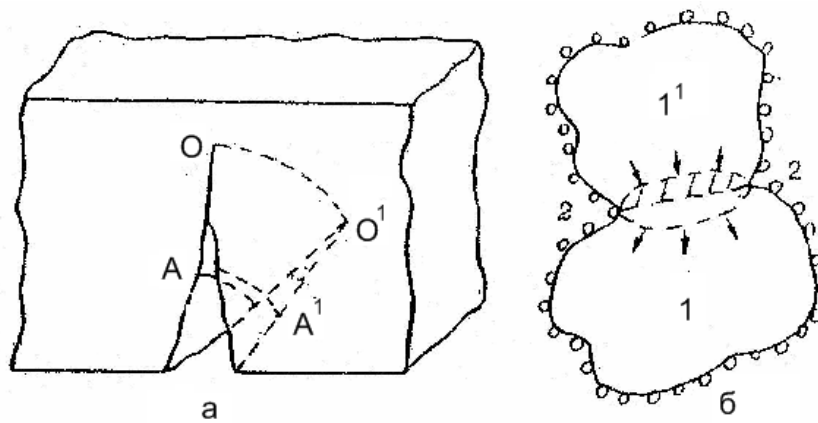


Рис. 12. Схема розвитку деформації та руйнування твердого тіла

Було виявлено, що число n_1 різко зростає при введенні у зовнішнє середовище адсорбованих речовин (при цьому кількість мікроцілин збільшується, а міцність твердого тіла зменшується).

При цьому капілярний тиск рідкого середовища, з якого відбувається адсорбція та розклинювальний тиск сольватних оболонок адсорбованих молекул виступають як фактори другорядного значення.

У дисперсних системах двовимірна міграція адсорбційних шарів у мікроцілини між агрегованими частинками може викликати (при відсутності зовнішніх зусиль) пептизацію – явище, протилежне коагуляції, коли агрегати частинок розштовхуються адсорбційними шарами серед внутрішніх поверхонь поділу фаз силою двовимірного тиску. Ця сила діє на периметр площі контакту агрегованих частинок (рис. 12, б).

Додавання в рідке середовище *поверхнево-активних речовин*, які утворюють адсорбційні шари, полегшує диспергування та сприяє значному підвищенню ступеня дисперсності (на практиці застосовується в процесах подрібнення твердих тіл).

2.5. Роль ПАР у флотаційному збагаченні корисних копалин

Флотація – це найбільш поширений метод переробки корисних копалин, за допомогою якого збагачується близько 90 % руд кольорових металів, а також вугілля, графіт, сірка, кальцит та інші природні матеріали.

Флотаційне збагачення (мінералізація) відбувається завдяки тому, що вода по-різному змочує цінні мінерали й пусту породу. Серед існуючих методів пінної, плівчастої та масляної флотації на практиці найчастіше використовуються пінна.

Дисперсною фазою піни є газ. Для отримання піни в рідкому середовищі диспергують газ або суміш газів (наприклад, повітря). Піна характеризується низьким ступенем дисперсності. Гетерогенність та агрегатна нестійкість піни дозволяє поставити її в один ряд з колоїдними системами. На стійкість піни впливають властивості молекулярних адсорбційних шарів, що утворюють

стілки газових бульбашок. Найкращими стабілізаторами піни або пінотвірними агентами є білки, мила, сапонін, тверді частинки та ін.

Метод пінної флотації полягає в тому, що через водну суспензію подрібненої до порошку руди (пульпу) барботують повітря, до бульбашок якого прилипають гідрофобні частинки цінного мінералу, які потім спливають на поверхню води й механічно видаляються разом з піною для подальшої переробки. Частинки пустої породи, які мають гідрофільну природу, добре змочуються водою та осідають на дно резервуара, а потім видаляються.

Ефективність пінної мінералізації визначається в основному здатністю до зчеплення (адгезією) між частинками цінного компонента та газовою бульбашкою, а також швидкістю встановлення контакту між ними. Схему процесу рівноважної взаємодії твердої частинки цінної породи з бульбашкою газу в рідинному середовищі зображено на рис. 13.

Щоб створити умови для селективного розділення мінералів (флотуватися будуть тільки потрібні для виробництва мінерали), в пульпу додаються флотаційні реагенти (збирачі, піноутворювачі або регулятори флотації). *Збирачами* виступають неполярні й гетерополярні органічні сполуки ряду алканів, що здатні на взаємодію з поверхнею мінералу руди й можуть утворювати з дрібних частинок агломерати. *Піноутворювачі* – це гетерополярні поверхнево-активні органічні сполуки (одноатомні спирти, кислоти, ефіри та ін.), що здатні адсорбуватися на поверхні поділу фаз «вода – газ або повітря» (рис. 14).

Регулятори використовують для підвищення вибіркової флотації або ступеня видалення мінералів. Вони здатні як посилювати (активатори), так і послаблювати (депресори) гідрофобні властивості поверхонь при флотації.

Флотореагенти, перебуваючи в рідинній фазі флотаційної пульпи, сприяють утворенню газових бульбашок необхідної дисперсності й стійкості.

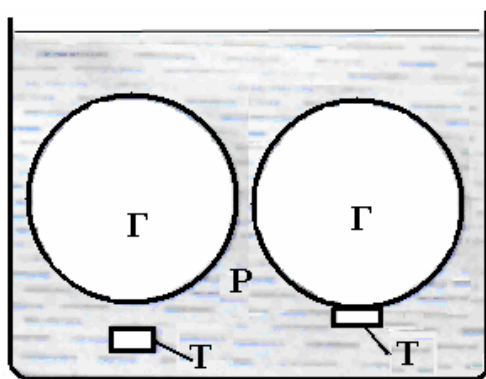


Рис. 13. Схема адгезії між бульбашкою газу (Г) і твердою частинкою мінералу (Т) під час флотації у рідині (Р)

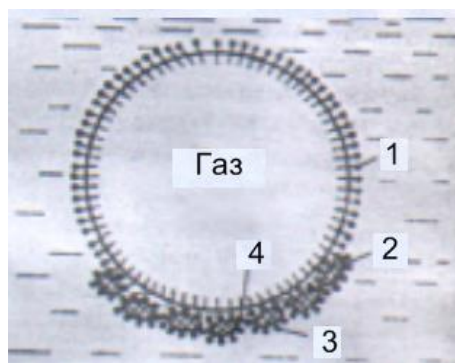


Рис. 14. Схема мінералізації газової бульбашки:
1 – молекули піноутворювача; 2 – частинки мінералів; 3 – молекули збирача; 4 – прошарок води

Полярні функціональні групи збирачів або піноутворювачів визначають їх хімічні властивості й здатність стабілізуватися на полярних мінералах. Для

більш ефективної взаємодії гетерополярних збирачів з поверхнею мінералу до них іноді додають неполярні збирачі.

Контрольні питання до розділу II

1. Які речовини відносяться до поверхнево-активних?
2. Які особливості будови поверхнево-активних речовин?
3. На які групи за характером дисоціації розподіляються ПАР?
4. У чому полягає принцип поверхневої активності?
5. Який учений встановив залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів поверхнево-активних речовин?
6. У чому полягає фізичний сенс рівняння Шишковського?
7. Який внесок зробив І. Ленгмюр у теорію будови адсорбційних шарів поверхнево-активних молекул у двофазних системах?
8. За допомогою якого рівняння розраховується величина адсорбції речовин?
9. Як називається графічна залежність адсорбції поверхнево-активних речовин від концентрації?
10. Які параметри поверхневої активності характеризуються у рівнянні Шишковського?
11. Які величини є сталими (константами) у рівняннях Шишковського та Ленгмюра стосовно речовин гомологічного ряду?
12. Що являє собою процес міцелоутворення?
13. Якими параметрами характеризуються міцели?
14. Як називається концентрація речовини, при якій утворюються міцели?
15. Що таке критична концентрація міцелоутворення?
16. Який внесок зробив П.О. Ребіндер у теорію орієнтації поверхнево-активних молекул в адсорбційних шарах і як ці явища використовуються в практиці?
17. Яким чином впливає адсорбція поверхнево-активних речовин на структурно-механічні властивості твердих тіл?
18. Як за теорією П.О. Ребіндера розвивається деформація і відбувається руйнування твердого тіла?
19. Як ви розумієте процес флотаційної мінералізації корисних копалин?
20. Які існують методи флотації корисних копалин?
21. Як можна підвищити ефективність пінної мінералізації руди?
22. Які речовини використовуються в ролі флотаційних реагентів?
23. Яке поверхнєве явище є основою методу флотації?
24. Яке практичне значення мають методи флотації для гірничої промисловості?

ІІІ. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ НА ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

1. Розрахувати поверхневий натяг силікатного розплаву. При цьому враховуємо, що коли капіляр змочується дослідним силікатним розплавом, то у формулу розрахунку поверхневого натягу підставляють величину внутрішнього радіуса капіляра, а якщо не змочується – величину зовнішнього радіуса. Силікатний розплав має такий склад: $\text{SiO}_2 = 50 \%$; $\text{B}_2\text{O}_3 = 20 \%$; $\text{Na}_2\text{O} = 30 \%$. Розрахунок виконуємо за наведеними нижче дослідними даними:

r – радіус капіляра – 0,04 см;

матеріал капіляра – платина;

робочий газ – аргон;

Δp_n – максимальний тиск газу в бульбашці – 15 см вод. ст.;

h – глибина занурення капіляра в дослідний розплав – 0,2 см;

d_p – густина досліджуваного розплаву при температурі 950°C – $2,5 \text{ г/см}^3$;

d – густина манометричної рідини (води) – 1 г/см^3 ;

g – прискорення сили тяжіння – 981 см/с^2 .

Розв'язування. Підставимо у формулу (1) ці дані:

$$\sigma = \frac{rq}{2} (\Delta p_n d - h d_p) \quad (1)$$
$$\sigma = \frac{0,04 \cdot 981}{2} (15 \cdot 1 - 0,2 \cdot 2,5) = 0,02 \cdot 981 \cdot 14,5 = 285 \text{ ерг/см}^2.$$

Примітка: співвідношення одиниць вимірювання $1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ ерг}$.

2. Розрахувати поверхневий натяг і густину силікатного розплаву, що має такий склад: $\text{SiO}_2 = 22 \%$; $\text{FeO} = 5 \%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 73 \%$, використовуючи такі дані: температура розплаву – 1400°C ;

матеріал капіляра – залізо;

Δp_2 – максимальний тиск у бульбашках газу в силікатному розплаві – 6,6 см вод. ст.;

Δp_6 – максимальний тиск у бульбашках води – 1,2 см вод. ст.;

Δp – різниця тиску на різних рівнях занурень – 1,1 см вод. ст.;

Δh – різниця глибини занурення капіляра – 0,3 см.

σ_6 – поверхневий натяг води – $72,8 \text{ ерг/см}^2$.

Розв'язування. Поверхневий натяг силікатного розплаву визначаємо за формулою (2):

$$\sigma = \sigma_6 \frac{\Delta p_2}{\Delta p_6} = \frac{72,8 \cdot 6,6}{1,2} = 400 \text{ ерг/см}^2. \quad (2)$$

Методом максимального тиску в бульбашках можна визначити густину розплаву за умов сталої температури. Для цього манометром вимірюють тиск відриву газових бульбашок від кінця капіляра на різній глибині. Результати вимірювань p_1 і p_2 використовуємо в розрахунку:

$$d_p = \frac{\Delta p \cdot 1000}{\Delta h q} = \frac{1,1 \cdot 1000}{0,3 \cdot 981} = 3,67 \text{ г/см}^2. \quad (3)$$

3. Визначити капілярний тиск при утворенні бульбашок окису вуглецю, якщо радіус кожної дорівнює $5 \cdot 10^{-6}$ см, а поверхневий натяг рідкої сталі становить 1250 ерг/см^2 .

Розв'язування. Капілярний тиск визначаємо за такою формулою

$$p_k = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2 \cdot 1250}{5 \cdot 10^{-6} \cdot 981 \cdot 10^{-3}} = 510 \text{ ат}, \quad (4)$$

де $981 \cdot 10^{-3}$ – коефіцієнт переведення ергів помножених на см^2 , в атмосфери.

4. Використовуючи рівняння (5.1, 5.2), розрахувати приблизно, у скільки разів об'єм бульбашки окису вуглецю критичного розміру, яка утворюється на межі «метал – рідина» (V_1), більший, від об'єму бульбашки, що зароджується на межі «метал – шлак» (V_2). Температура і ступінь пересичення розчину окисом вуглецю однакові. У розрахунках прийняти, що $\sigma_{M-P} = 1500 \text{ ерг/см}^2$ і $\sigma_{M-Ш} = 500 \text{ ерг/см}^2$.

Розв'язування. Для визначення радіуса бульбашки критичного розміру використовуємо такі формулу:

а) якщо бульбашка окису вуглецю зароджується на межі «метал – рідина», то:

$$r_{kp1} = \frac{\sigma_{M-P} \cdot V_1}{kT \cdot \ln \frac{n}{n_\infty}} \quad (5)$$

б) якщо бульбашка окису вуглецю зароджується на межі «метал – шлак», то

$$r_{kp2} = \frac{\sigma_{M-Ш} \cdot V_2}{kT \cdot \ln \frac{n}{n_\infty}} \quad (6)$$

Поділимо рівняння (5) на (6). Тоді

$$\frac{r_{\partial 1}}{r_{\partial 2}} = \frac{\sigma_{i-D}}{\sigma_{i-\phi}} = \frac{1500}{500} = 3$$

Завдяки тому, що об'єм кулі пропорціональний кубу радіуса, то значення V_1 буде у 27 разів більшим, ніж значення V_2 .

5. У табл. 1 занесено дані, отримані під час обчислень поверхневого натягу розчинів оцтової кислоти при температурі 20°C. Знайти величину адсорбції та площину, що займає один моль оцтової кислоти різної концентрації, а також товщину адсорбційного шару в розчині з концентрацією кислоти 1 моль/л. Результати розрахунків розмістити в табл. 2.

Таблиця 1

Дані для визначення поверхневого натягу розчинів оцтової кислоти

Концентрація кислоти, моль/л	0,00	0,01	0,1	0,5	1,0
Поверхневий натяг, ерг/см ²	73,26	70,02	68,88	61,66	57,28

Таблиця 2

Результати розрахунків

Середні величини			
C	ΔC	$\Delta \sigma$	$\frac{\Delta \sigma}{\Delta C}$
$C_1 = \frac{0,00 + 0,01}{2} = 0,005$	0,01 – 0,00	70,02 – 73,26 = –3,24	$\frac{-3,24}{0,01} = 324,0$
$C_2 = \frac{0,1 + 0,01}{2} = 0,055$	0,1 – 0,01 = 0,09	66,88 – 70,02 = – 3,14	$\frac{-3,14}{0,09} = 34,9$
$C_3 = \frac{0,1 + 0,5}{2} = 0,3$	0,5 – 0,1 = 0,40	61,66 – 66,68 = – 5,22	$\frac{-5,22}{0,4} = 13,05$
$C_4 = \frac{0,5 + 1,0}{2} = 0,75$	1,0 – 0,5 = 0,50	57,28 – 61,66 = – 4,38	$\frac{-4,38}{0,5} = 8,76$

Розв'язування. Беремо середні значення розрахованих величин C; ΔC ; $\Delta \sigma$ та $\frac{\Delta \sigma}{\Delta C}$ з табл. 2 й обчислюємо з їх використанням величину адсорбції за таким рівнянням:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta \sigma}{\Delta C}. \quad (7)$$

$$\Gamma_1 = -\frac{0,005}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 293,2} \cdot (-324) = 0,67 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2;$$

$$\Gamma_2 = -\frac{0,055}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 293,2} \cdot (-34,9) = 0,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2;$$

$$\Gamma_3 = -\frac{0,30}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 293,2} \cdot (-13,05) = 1,65 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2;$$

$$\Gamma_4 = -\frac{0,75}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 293,2} \cdot (-8,76) = 2,73 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2.$$

Далі відповідно до різних концентрацій розчину визначаємо площину, яку займає один моль оцтової кислоти:

$$S_1 = \frac{1}{\Gamma_1 N_0} = \frac{1}{0,67 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,25 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2;$$

$$S_2 = \frac{1}{\Gamma_2 N_0} = \frac{1}{0,80 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,21 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2;$$

$$S_3 = \frac{1}{\Gamma_3 N_0} = \frac{1}{1,65 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,11 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2;$$

$$S_4 = \frac{1}{\Gamma_4 N_0} = \frac{1}{2,73 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,06 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2;$$

І нарешті визначаємо товщину адсорбційного шару в розчині з концентрацією оцтової кислоти 1 моль/л за такою формулою:

$$\delta = \frac{\Gamma_4 M}{d} = \frac{2,73 \cdot 10^{-10} \cdot 60}{1,05} = 1,61 \cdot 10^{-8} \text{ см.} \quad (8)$$

При цьому молярна маса оцтової кислоти $V = 60$ г/моль; густина кислоти $d = 1,05$ г/см³.

4. КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ ПРАКТИЧНИХ І ТЕСТОВИХ ЗАВДАНЬ

Робота оцінюється на **відмінно** (90–100/A), якщо студент використав відповідні джерела інформації, виявивши достатній обсяг знань і вмінь у якісному й повному вирішенні задач та правильних відповідей на контрольні питання, до того ж було підтверджено засвоєння ним навчального матеріалу на рівні творчого використання; причому завдання виконано ретельно й самостійно, матеріал викладено в логічній послідовності, продемонстровано точність і чіткість мови, відсутні мовні помилки різного роду, а власні висновки студента відповідають темі завдання.

Робота заслуговує на оцінку **добре** (82–89/B), якщо студент залучив відповідні джерела інформації, показав достатній обсяг знань і вмінь у вирішенні задач, дав відповіді на контрольні питання; продемонстрував точність і чіткість мови, при цьому власні висновки студента відповідають темі завдання.

Робота заслуговує на оцінку **добре** (74–81/C), якщо студент показав достатній обсяг знань і вмінь у самостійному виконанні контрольних завдань відповідно до навчальної програми, але при цьому в тексті роботи було зафіксовано лексичні огріхи, нечіткість мови.

Робота оцінюється на **задовільно** (64–73/D), коли в поданому студентом матеріалі, тобто у відповідях на контрольні завдання, виявлено змістові й лексичні огріхи, зміст роботи викладено не завжди чітко й логічно, але студент виконав розрахунки та виявив знання й уміння в межах навчальної програми.

Робота оцінюється на **задовільно** (60–63/E) тоді, коли в поданому студентом матеріалі відповідей на контрольні завдання виявлено суттєві змістові й лексичні огріхи, а в тексті зафіксовано помилки різного роду, але студент виконав розрахунки і виявив знання й уміння в межах навчальної програми без достатнього їхнього логіко-аналітичного осмислення.

Робота заслуговує на оцінку **незадовільно** (35–59/FX) з можливістю її повторного виконання, якщо в поданому студентом матеріалі відповідей на контрольні завдання виявлено принципові змістові й лексичні помилки, суттєві відхилення від теми, при цьому потрібні розрахунки не проведено, тобто студент не виявив певних знань і вмінь у межах навчальної програми.

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Фізична хімія : навч. посіб. / В.В. Кочубей, Н.О. Бутиліна, П.І. Топільницький, Ю.А. Раєвський; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львівська політехніка». – Львів : Львівська політехніка, 2008. – 112 с.
2. Мchedlov-Петросян М.О. Колоїдна хімія : підруч. – 2-ге вид., виправл. і доп. / М.О. Мchedlov-Петросян; М-во освіти і науки України, – Харків : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2012. – 500 с. – ISBN 978-966-623-892-7.
3. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія : Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб. / В.А. Волошинець; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львівська політехніка». – Львів : Львівська політехніка, 2008. – 112 с. – ISBN 978-617-607-123-5.
4. Волошин Н.Д. Каталізатори та сорбенти / М.Д. Волошин, Л.О. Зеленська – Дніпропетровськ : Системні технології, 2001. – 114 с.
5. Пінчук С.І. Хімія твердого тіла (короткий курс) : підручник / С.І. Пінчук, О.Е. Чигиринець. – Київ : АртЕк, 2018. – 124 с.
6. Семенишин Д.І. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: навч. посіб. / Д.І. Семенишин, М.М. Ларук; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львів. політех.» – Львів : Львівська політехніка, 2015. – 148 с.
7. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия / В.В. Белик, К.И. Киенская – М.: Академія ІЦ, 2007. – 288 с.
8. Кругляков, П.М. Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскина. – М.: Высшая школа, 2007. – 320 с.
9. Загальна хімічна технологія : підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львів. політех.» – 3-тє вид., доп. та доопр. – Львів : Львівська політехніка, 2015. – 148 с.
10. Ластухін Ю. Органічна хімія / Ю. Ластухін. – К. : Вища шк., 2000. – 864 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
I. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА	4
1. Характеристика поверхневих явищ, їх параметрів	4
1.1. Параметри поверхневих явищ	6
1.2. Змочування	9
1.3. Адсорбція	11
1.3.1. Двовимірний тиск	14
II. ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ	17
2. Фізико-хімічні характеристики поверхнево-активних речовин	18
2.1. Рівняння Шишковського	18
2.2. Ізотерма адсорбції Ленгмюра	19
2.3. Міцелоутворення у розчинах ПАР	23
2.4. Ефект адсорбційного полегшення деформації та механічного диспергування твердих тіл під дією ПАР	27
2.5. Роль ПАР у флотаційному збагаченні корисних копалин	28
III. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ НА ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ	31
IV. КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ КОНТРОЛЬНИХ ЗАВДАНЬ.....	33
ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	34

Светкіна Олена Юріївна
Лисицька Світлана Майорівна

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Методично-інформаційні матеріали
до самостійного вивчення та виконання індивідуальних завдань з дисципліни
студентами спеціальності 161 "Хімічні технології та інженерія"
тема: «Сорбційні процеси в колоїдних системах»

У редакції авторів.

Підп. до друку Формат 30x42/4.
Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 2,07.
Обл.-вид. арк.1,5. Тираж пр. Зам. № .

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»
49005, м. Дніпро, просп. Д. Яворницького, 19.