

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

РОБОЧА ПРОГРАМА,
методичні вказівки та індивідуальні завдання
до вивчення дисципліни “Поверхневі явища”
для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія
рівня освіти «Бакалавр»

Дніпро 2019

Робоча програма, методичні вказівки та індивідуальні завдання до вивчення дисципліни “Поверхневі явища” для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. /Укл.: Н.М. Великонська, А.А.Надточій. - Дніпро: НМетАУ, 2019 - 46 с.

Викладені робоча програма, основні поняття та закони, що регулюють існування поверхневих явищ та дисперсних систем, різні чинники, які впливають на утворення та коагуляцію колоїдних розчинів, що дозволяє прогнозувати поведінку дисперсних систем та створювати матеріали із заданими властивостями.

Наведені приклади розв’язання типових задач, контрольні завдання по всім розділам дисципліни “Поверхневі явища”.

Призначена для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія, бакалаврського рівня заочної форми навчання.

Іл. 8. Табл. 3. Бібліогр.: 8 найм.

Укладачі: Н.М.Великонська, ст. виклад.

А.А. Надточій, канд. техн. наук, доц.

Відповідальний за випуск: Д.А.Ковальов, д-р техн. наук, проф.

Рецензент: Е.Л. Сорокін, канд. техн. наук, доц. (НМетАУ)

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

Редакційно – видавничий відділ НМетАУ

Розподіл навчальних годин з дисципліни «Поверхневі явища».
Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія,
освітній рівень «Бакалавр»

| | Усього | У т.ч. по семестрах |
|---|-----------|---------------------|
| | | VI |
| Усього годин за навчальним планом | 90 | 90 |
| у тому числі: аудиторні заняття | 12 | 12 |
| з них: лекції | 8 | 8 |
| лабораторні роботи | 4 | 4 |
| самостійна робота | 78 | 78 |
| Підсумковий контроль | | Діф. залік |

Зміст дисципліни
Лекційний курс – 8 годин

| №№ тем | Назва розділу/теми та її зміст | Тривалість (годин) |
|----------|--|--------------------|
| 1 | <i>Поверхневі явища</i> Значення поверхневих явищ для вогнетривкої, коксохімічної та інших галузей промисловості. Види поверхневих явищ та їх термодинамічні основи. Адсорбція, природа адсорбційних сил. Теорії молекулярної і полімолекулярної адсорбції. Теорія БЕТ. Адсорбція на межі поділу газ – тверде тіло, основні чинники, що впливають на величину адсорбції. Рівняння Ленгмюра. | |

| №№ тем | Назва розділу/теми та її зміст | Тривалість (годин) |
|-----------|--|-----------------------|
| | <p>Адсорбція на межі поділу газ – рідина. Поверхневий натяг, його зв'язок з адсорбцією. Рівняння Гіббса, Шишковського. Поверхнево – активні речовини. Правило Траубе. Молекулярна та іонна адсорбції з розчинів. Явище змочування, його значення для процесу флотації.</p> <p><i>Дисперсні системи</i></p> <p>Класифікація дисперсних систем та їх значення для промисловості. Колоїдний стан речовини. Колоїдні розчини, їх значення. Методи отримання колоїдних розчинів та їх очистка.</p> | 4 |
| 2 | <p><i>Оптичні властивості колоїдних розчинів</i></p> <p>Розсіювання світла. Рівняння Релея. Абсорбція світла. Рівняння Бугера – Ламберта – Бера. Оптичні методи дослідження колоїдних систем.</p> <p><i>Молекулярно – кінетичні властивості колоїдних систем</i></p> <p>Броунівський рух. Тепловий рух молекул дисперсійного середовища. Середньо – квадратичний зсув частинок колоїдних розчинів, зв'язок його з дифузією. Седиментаційна стійкість колоїдних систем. Закон Лапласа. Седиментаційний аналіз, визначення радіусу колоїдних частинок.</p> <p><i>Електричні властивості колоїдних розчинів</i></p> <p>Будова подвійного електричного шару у колоїдних частинках. Теорія Штерна. Виникнення електрокінетичного потенціалу. Електрофорез і електроосмос. Практичне значення електрокінетичних явищ.</p> <p><i>Агрегативна стійкість і коагуляція колоїдних систем</i></p> <p>Агрегативна стійкість колоїдних систем. Коагуляція. Повільна і швидка коагуляція колоїдних розчинів. Теорія швидкої коагуляції Смолуховського. Коагуляція колоїдних</p> | |

| №№ тем | Назва розділу/теми та її зміст | Тривалість (годин) |
|--------|--|--------------------|
| | розчинів електролітами. Взаємна коагуляція колоїдів. Захист колоїдних систем від коагуляції. | 4 |

Лабораторні роботи – 4 години

| №№ занять | Тема заняття | Тривалість (годин) |
|-----------|---|--------------------|
| 1 | Побудова ізотерми адсорбції органічної кислоти активованим вугіллям | 2 |
| 2 | Отримання та очистка колоїдних систем | 2 |

ВСТУП

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

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

що протікають на межі поділу фаз, уміти кількісно охарактеризувати та описати властивості цих систем.

Методичні вказівки з дисципліни «Поверхневі явища» допомагають студентам заочного факультету краще засвоїти матеріал дисципліни і виконати контрольну роботу. Вони складаються з двох розділів, в яких викладені основні закономірності поверхневих явищ, будова колоїдних міцел та властивості дисперсних систем, що мають практичне значення для металургійної, вогнетривкої та коксохімічної промисловості. На початку кожного розділу викладені основні визначення, закони, формули і рівняння, що потрібні для обчислення поверхневих явищ та властивостей дисперсних систем. Наведені приклади розв'язання типових задач, запропоновані завдання для контрольних робіт і самостійної роботи студентів.

Варіант контрольної роботи студента визначається двома останніми цифрами шифру студентського квитка. Якщо останні дві цифри шифру більше за число варіантів задач (30), то номер варіанту визначається залишком від ділення двох цифр на число 30. Наприклад, останні дві цифри 68, поділивши їх на 30, отримаємо в залишку – 8. Студент виконує контрольну роботу 8 варіанту. Якщо останні дві цифри - 00, то шифр студентського квитка закінчується на 100. Поділивши це число на 30, отримаємо в залишку 10, це і буде варіант студентської контрольної роботи.

1. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

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

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

1.1. Адсорбція

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

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

Тверді адсорбенти повинні мати велику питому поверхню

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

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

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

$$S_{\text{пит.}} = \frac{V_{\text{м.}} \cdot N_{\text{А}} \cdot S_0}{22,4 \cdot 10^{-3} \cdot m}, \quad (1.2)$$

де $V_{\text{м.}}$ – об'єм газу, який повністю заповнює поверхню 1 г адсорбенту, м^3 ; $N_{\text{А}}$ – 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, м^3 ; S_0 – площа, яку займає 1 молекула адсорбтиву, м^2 .

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_{\text{А}}}, \quad (1.3)$$

де Γ_{∞} – гранична адсорбція, $\text{моль}/\text{м}^2$.

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

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

або

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

де Γ – величина адсорбції, що показує кількість речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту або одиницею маси адсорбенту, $\text{кмоль}/\text{м}^2$ ($\text{кмоль}/\text{г}$); Γ_{∞} – величина граничної адсорбції, що показує кількість речовини, адсорбованої одиницею поверхні або одиницею маси адсорбенту, яка

відповідає повному заповненню усіх активних центрів, кмоль/м^2 (кмоль/г); P – рівноважний парціальний тиск адсорбтиву, Па ; C – рівноважна концентрація адсорбтиву, кмоль/м^3 ; K – константа адсорбційної рівноваги, Па^{-1} або $\text{м}^3/\text{кмоль}$.

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

Математичною обробкою рівняння Ленгмюра можна перетворити у форму

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

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

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

$\frac{1}{\Gamma_{\infty}K} = \tan \alpha$ - константу адсорбційної рівноваги ($\tan \alpha = \frac{BC}{AB}$).

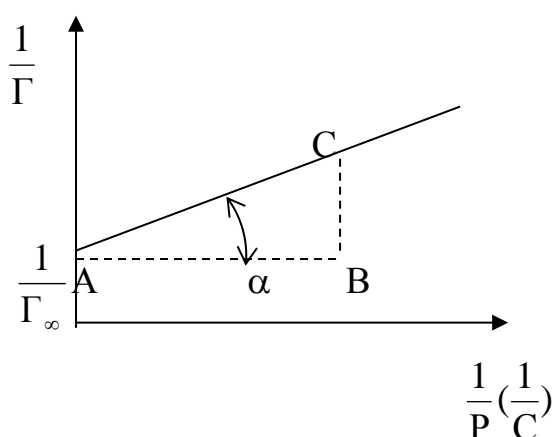


Рис. 1.1. Ізотерма адсорбції в координатах лінійної форми рівняння Ленгмюра

Залежність величини адсорбції від тиску виражає рівняння Фрейндліха

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

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

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

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

де C_0 – початкова концентрація розчину, кмоль/м³; C – концентрація розчину після встановлення адсорбційної рівноваги, кмоль/м³; V – об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція, дм³; m – маса адсорбенту, г.

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

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

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

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.

Якщо ж 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. Якщо поверхневий натяг рідини не залежить від концентрації речовини, то $\frac{d\sigma}{dC} = 0$ і $\Gamma = 0$. Концентрація речовини в поверхневому шарі та в об'ємі розчину буде однаковою. В системі адсорбція не відбувається.

При введенні у розчин поверхнево-активних речовин (ПАР) поверхневий натяг рідини зменшується. При незначних концентраціях ПАР

поверхневий натяг розчину зменшується прямо пропорційно до концентрації.

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = K \cdot C, \quad (1.10)$$

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

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

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + b \cdot C), \quad (1.11)$$

де a - константа, яка слабко залежить від природи поверхнево-активної речовини (однакова для даного гомологічного ряду), Дж/м²; b - питома капілярна стала, що характерна для кожної ПАР, м³/кмоль.

Адсорбція на межі поділу розчин-газ залежить від будови і розміру молекул ПАР. За правилом Дюкло-Траубе поверхнева активність водних розчинів гомологічного ряду граничних жирних кислот на межі поділу розчин-повітря тим вища, чим більша довжина вуглеводневого радикала. В середньому поверхнева активність кислоти збільшується в 3,2 рази на кожную групу $-\text{CH}_2$.

Серед теорій, що пояснюють механізм протікання процесу адсорбції, найбільш універсальною є теорія БЕТ, яка була розроблена в 1935-1940 рр. Брунауером, Емметом і Теллером. Для багат шарової адсорбції автори вивели рівняння ізотерми адсорбції

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

де V - об'єм адсорбованого газу, м³/г; V_m - 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 адсорбційної рівноваги.

1.2. Змочування

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

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

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

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

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{Т-Г}} - \sigma_{\text{Т-Р}}}{\sigma_{\text{Р-Г}}}, \quad (1.13)$$

де $\sigma_{\text{Т-Г}}$ - поверхнева енергія на межі поділу тверде тіло – газ, яка намагається розтягнути краплю уздовж поверхні твердого тіла; $\sigma_{\text{Т-Р}}$ – міжфазна поверхнева енергія на межі тверде тіло – рідина, яка намагається стягнути краплю; $\sigma_{\text{Р-Г}}$ – поверхневий натяг рідини.

Якщо $\sigma_{\text{Т-Г}} > \sigma_{\text{Т-Р}}$, то тверде тіло буде змочуватись рідиною, крайовий кут змочування буде гострим. При повному змочуванні $\theta = 0^\circ$, а $\cos \theta = 1$. Щоб рідина розтікалась і змочувала поверхню твердого тіла потрібно, щоб енергія системи зменшувалась.

Якщо $\sigma_{\text{Т-Г}} < \sigma_{\text{Г-Р}}$, то рідина розтікатись не буде. При цьому крайовий кут змочування буде тупим. Рідина зовсім не змочує поверхню твердого тіла, якщо $\theta = 180^\circ$, а $\cos \theta = -1$.

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

На явищі вибіркового змочування засноване збагачення ряду корисних копалин: залізних руд, вугілля. Цей процес називається флотацією. Для збагачення руди використовують пінну флотацію, суть якої полягає в тому, що в суспензію мінералу (флотаційну пульпу) вводять бульбашки повітря.

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

Розв'язання типових задач

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

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

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

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, см³; m – маса адсорбенту, г.

Концентрацію розчину оцтової кислоти після встановлення адсорбційної рівноваги розрахуємо за рівнянням

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

Підставимо в рівняння (1.8) числові значення і отримаємо

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

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

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

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

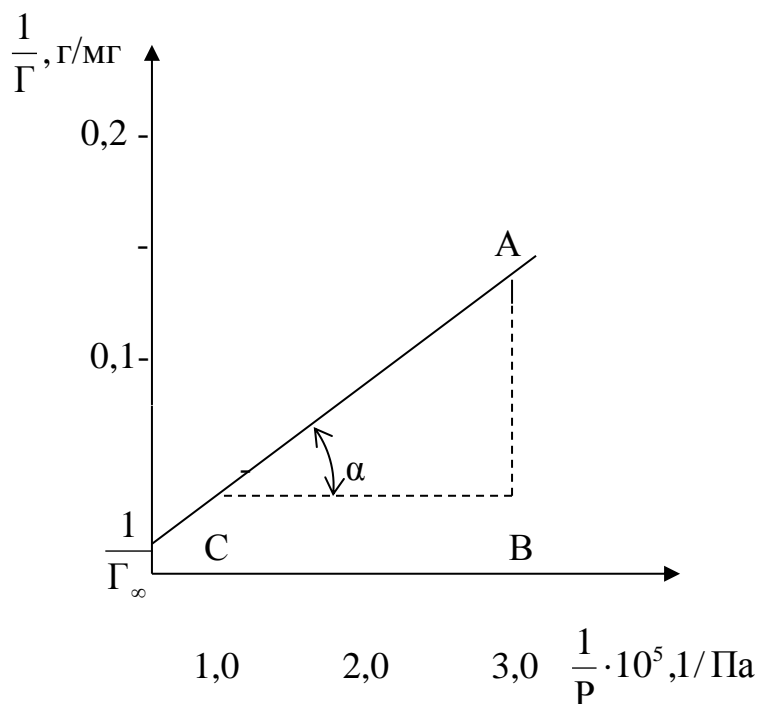
$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{P},$$

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

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

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

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



1.2. Ізотерма адсорбції

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

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

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

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

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

Задача 3. Визначте величину адсорбції масляної кислоти при 298 К на межі поділу водний розчин-повітря з концентрацією кислоти 0,15 кмоль/м³. Встановлено, що при концентраціях масляної кислоти 0,000; 0,021; 0,050; 0,104; 0,246 і 0,489 кмоль/м³ поверхневий натяг розчину дорівнює 0,074; 0,069; 0,064; 0,060; 0,051 і 0,044 Дж/м² відповідно.

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

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

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.

Знайдемо поверхневу активність кислоти $(-\frac{d\sigma}{dC})$ графічним методом.

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

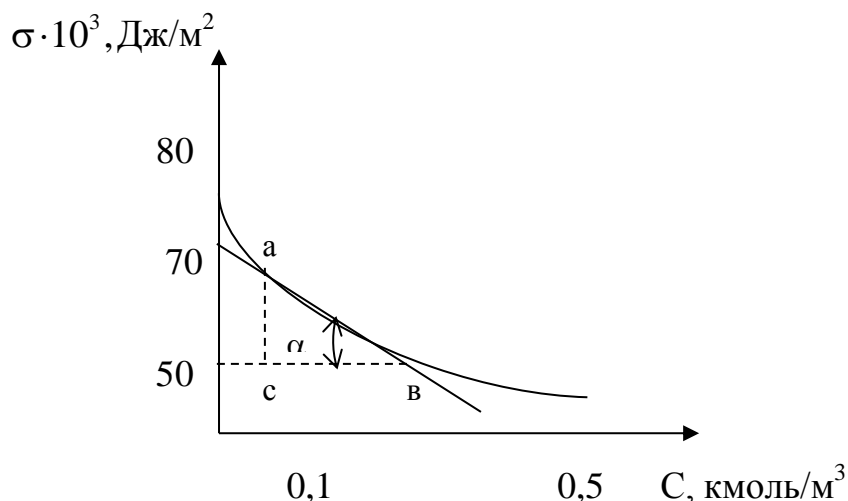


Рис. 1.3 Залежність поверхневого натягу розчину від концентрації

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

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

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

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

Задача 4. Який об'єм аміаку адсорбується на поверхні 45 г активованого вугілля при 273 К і $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, якщо при цьому уся поверхня вугілля повністю покривається NH_3 . Поверхня 1 г активованого вугілля дорівнює 1000 м^2 . Діаметр молекули NH_3 дорівнює $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Молекули газу торкаються одна одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовуються в кутах квадрата.

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

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

де $S_{\text{пит.}}$ - питома поверхня твердого адсорбенту, $\text{м}^2/\text{г}$; 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, яку займає 1 молекула, м^2 .

Визначимо площу, яку займає 1 молекула, за рівнянням

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

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

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

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

Задача 5. Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції теорії БЕТ, розрахуйте об'єм аргону, який адсорбується 1г платинового каталізатора при 100 К і 120 Па. Тиск насиченої пари аргону 380 Па. Об'єм аргону, що

покриває поверхню каталізатора суцільним моношаром, дорівнює $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$, а константа адсорбційної рівноваги дорівнює 191.

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

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

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

Підставимо у рівняння числові значення

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

Таким чином, при 100 К та 120 Па 1 г платиного каталізатора адсорбує $0,289 \text{ см}^3$ аргону.

Задачі для контрольних робіт

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

2. При тисках 665, 1333, 3990, 9970, 13300 і 26600 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. Розрахуйте величину граничної адсорбції азоту на цеоліті при рівноважному тиску 100 Па, якщо за цих умов величина адсорбції складає $34,68 \cdot 10^{-9} \text{ кг/кг}$, а константа адсорбційної рівноваги дорівнює $0,156 \text{ Па}^{-1}$.

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

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

6. 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.

7. 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.

8. 25 см³ 0,3 н. розчину оцтової кислоти змішали з 3 г активованого вугілля. Після досягнення адсорбційної рівноваги на титрування 5 см³ розчину кислоти пішло 10 см³ 0,05 н. розчину NaOH. Визначте величину адсорбції оцтової кислоти на поверхні 1 г вугілля.

9. 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; $n = 0,4$.

10. Розрахуйте площу, яку займає 1 молекула аніліну на поверхні поділу водний розчин-повітря, якщо гранична адсорбція аніліну дорівнює $6 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м².

Багатоваріантна задача

За експериментальними даними, отриманими при 298 К (табл.1.1), побудуйте графік залежності поверхневого натягу масляної кислоти (σ) від концентрації (С).

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

Таблиця 1.1

Залежність поверхневого натягу розчину масляної кислоти від концентрації

| | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ² | 74,0 | 69,5 | 64,3 | 63,7 | 59,5 | 56,4 | 51,0 | 47,2 | 44,9 | 44,1 |
| С, кмоль/м ³ | 0,000 | 0,020 | 0,050 | 0,060 | 0,11 | 0,16 | 0,246 | 0,350 | 0,450 | 0,489 |

Таблиця 1.2

Варіанти концентрацій кислоти, при яких визначається величина адсорбції

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Варіант | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| C_x , кмоль/м ³ | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,09 | 0,10 | 0,12 | 0,14 |

2. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

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

2.1. Колоїдні розчини. Будова колоїдних міцел

Колоїдні розчини (золі) – це високодисперсні гетерогенні системи, в яких дисперсна фаза представлена не молекулами, а агрегатами, що складаються з великої кількості молекул важкорозчинної речовини. Розміри

частинок колоїдних розчинів дорівнюють 10^{-5} - 10^{-7} см. Ці розчини термодинамічно нестійкі і мають велику вільну поверхневу енергію.

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

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

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



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

Розв'язання типових задач

Задача 1. Напишіть формулу міцели гідрозолу кремнезему.

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

$$\{[m\text{SiO}_2]n\text{SiO}_3^{2-}2(n-x)\text{H}^+\} \cdot 2x\text{H}^+,$$

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 золь 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 схемою $\text{AgNO}_3 = \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$. На поверхні агрегату з розчину AgNO_3 адсорбується n іонів Ag^+ , які називаються потенціалвизначаючими. Протиіонами будуть іони NO_3^- . Міцела золь AgI буде мати наступну формулу:

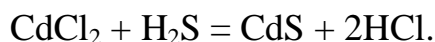


Знак заряду колоїдної частинки визначається знаком заряду потенціалвизначаючих іонів. Таким чином, колоїдна частинка буде мати позитивний заряд. Критерієм правильності написання міцели є її електронейтральність: n (позитивних зарядів) = $[(n - x) + x]$ (негативних

зарядів), тобто число позитивних зарядів повинно дорівнювати числу негативних зарядів.

Задача 3. При отриманні золю CdS змішали 5 мл 0,03н. розчину CdCl₂ з 30 мл 0,01н. розчину H₂S. Напишіть формулу міцели отриманого золю та вкажіть заряд колоїдної частинки.

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



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

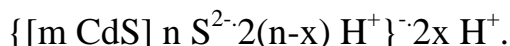
$$n_i = \frac{C_i \cdot V_i}{1000},$$

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

$$n_{\text{CdCl}_2} = \frac{0,03 \cdot 5}{1000} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль-екв.}$$

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,01 \cdot 30}{1000} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль-екв.}$$

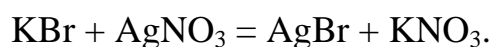
Так як $n_{\text{H}_2\text{S}} > n_{\text{CdCl}_2}$, то у надлишку знаходиться реагент H₂S, який і буде виконувати роль стабілізатора. Припустимо, що H₂S дисоціює на іони за наступною схемою: $\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$. За цих умов формула міцели буде мати вигляд



Колоїдна частинка матиме негативний заряд, так як потенціалвизначаючими іонами в даному випадку будуть іони S²⁻.

Задача 4. Який об'єм 0,01н. розчину KBr треба додати до 10 мл 0,25н. розчину AgNO₃, щоб колоїдні частинки золю AgBr мали позитивний заряд? Напишіть формулу міцели цього золю.

Розв'язання. Між реагентами протікає реакція

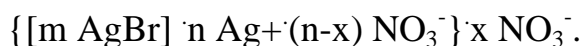


Щоб отримати золь з позитивно зарядженими частинками, необхідно мати у надлишку розчин AgNO₃. У відповідності до закону моль-

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 отриманий золь буде мати негативно заряджені частинки. Будова золь AgBr відповідатиме наступній формулі



Задачі для контрольних робіт

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

- а) 10 мл 0,1н. розчину Na_2SiO_3 і 20 мл 0,5н. розчину CaCl_2 ;
- б) 30 мл 0,1н. розчину Na_2SiO_3 і 5 мл 0,1н. розчину CaCl_2 .

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

4. Змішали

- а) 10 мл 1н. розчину BaCl_2 з 1 л 0,01н. розчину H_2SO_4 ;
- б) 40 мл 0,1н. розчину BaCl_2 з 40 мл 0,02н. розчину H_2SO_4 .

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

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

6. Напишіть формули міцел золь, що утворюються при змішуванні

- а) 40 мл 0,5н. розчину NaOH з 20 мл 0,5н. розчину FeCl_3 ;
- б) 20 мл 0,5н. розчину NaOH з 100 мл 0,5н. розчину FeCl_3 .

Вкажіть потенціалвизначаючі іони та протиіони.

7. Розрахуйте об'єм 0,005н. розчину AgNO_3 , який треба додати до 25 мл 0,015н. 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 , коли в реакційній суміші у надлишку буде розчин: а) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; б) NaOH . Вкажіть заряди колоїдних частинок.

9. Змішали

а) 100 мл 0,1н. розчину BaCl_2 з 90 мл 0,1н. розчину H_2SO_4 ;

б) 50 мл 0,1н. розчину BaCl_2 з 100 мл 0,1н. 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 0,5н. розчину MgCl_2 і 30 мл 1н. розчину H_2SO_4 . Напишіть формулу міцели золю та вкажіть, до якого електроду будуть рухатись колоїдні частинки в електричному полі.

2.2. Властивості колоїдних розчинів

2.2.1. Оптичні властивості колоїдних розчинів

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

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

Для колоїдних розчинів характерні розсіювання та абсорбція світла частинками цих систем. Розсіювання світла колоїдними частинками пов'язане з явищем дифракції, внаслідок якої промені огинають колоїдні частинки і змінюють свій напрямок, розсіюючись в усі боки. Світлорозсіювання в дисперсних системах спостерігається тоді, коли

довжина хвилі падаючого світла 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

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

де I і I_0 - відповідно інтенсивність розсіяного і падаючого світла; K - стала, що залежить від показників заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища; v - 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 їх фізико-хімічних властивостей. В прозорих, безкольорових розчинах світло поглинається лише розчиненою речовиною. Абсорбція світла в цих системах підкоряється закону Бугера-Ламберта-Бера

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

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

Якщо молярна концентрація і товщина поглинаючого шару розчину

дорівнюють одиниці, то

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

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

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

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

2.2.2. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних розчинів

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

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

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

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

де X_1, X_2, \dots, X_n - окремі проекції зсуву частки на вісь, паралельну обраному напрямку, 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

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RT\tau}{3\pi\eta \cdot rN_A}}, \quad (2.6)$$

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 більша 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

$$\overline{X} = \sqrt{2D\tau}, \quad (2.7)$$

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

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

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

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

Процесу седиментації (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

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

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

Для частинок сферичної форми

$$m = \nu \rho = 4/3\pi \cdot r^3 \rho. \quad (2.10)$$

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

$$h = \frac{RT \ln \frac{C_0}{C}}{\nu \cdot N_A g (\rho - \rho_0)}. \quad (2.11)$$

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

Дисперсність систем має велике значення при вирішенні багатьох теоретичних і практичних питань металургійної, коксохімічної, 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

$$u = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho - \rho_0)g, \quad (2.12)$$

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

Відповідно до рівняння (2.12) швидкість седиментації частинок прямо пропорційна їх радіусу, зворотно 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 (2.12) радіус частинок дорівнюватиме

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \cdot u}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (2.13)$$

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

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

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

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

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

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

де
$$k = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (2.17)$$

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

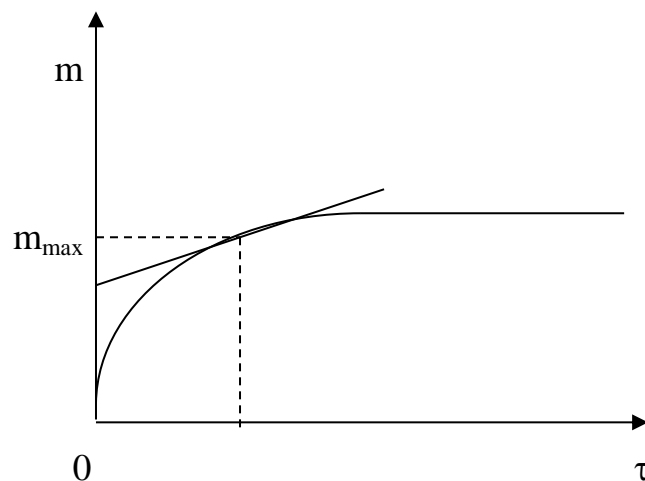


Рис.2.1. Седиментаційна крива

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

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

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.2.2).

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

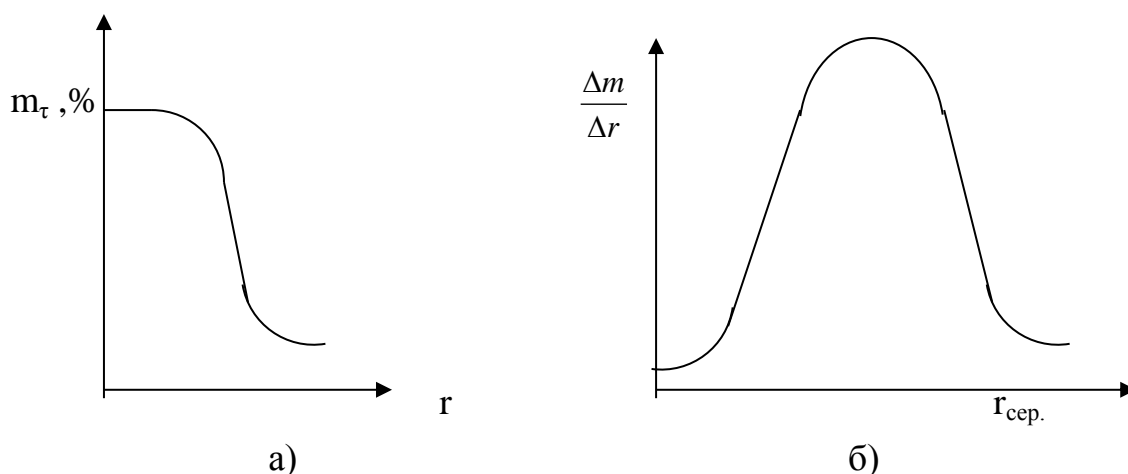


Рис.2.2. Інтегральна (а) і диференціальна (б) криві розподілу частинок за розмірами

Розв'язання типових задач

Задача 1. Розрахуйте середньоквадратичний зсув частинок AlCl_3 з радіусом 10^{-7} м за 1 секунду при $T=300$ К в водному середовищі, якщо в'язкість води – 10^{-3} Па · с.

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

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

Задача 2. Визначте коефіцієнт дифузії та час осідання у воді частинок Al_2O_3 при $T = 293$ К, якщо радіус частинок дорівнює 10^{-9} м, висота осідання –

0,1 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 розрахуємо за рівнянням (2.8)

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

Час осідання частинок Al_2O_3 визначимо з рівняння (2.15) $\tau = \frac{H}{u}$.

Швидкість осідання частинок Al_2O_3 розрахуємо за формулою (2.12)

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

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. Радіус частинок глини розрахуємо за рівнянням (2.13)

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

де η - в'язкість середовища, $\text{Па}\cdot\text{с}$; ρ_0 – густина середовища, кг/м^3 ; ρ – густина дисперсної фази, кг/м^3 ; g – прискорення вільного падіння дорівнює $9,8 \text{ м/с}^2$; u – швидкість осідання частинок, яку можна визначити за рівнянням (2.15)

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

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 К, 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 до рівняння (2.11)
$$h = \frac{RT \ln \frac{C_0}{C}}{v \cdot N_A \cdot g(\rho - \rho_0)}.$$

Об'єм частинок сферичної форми розрахуємо за формулою

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

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 $\rho_0 = 1,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; густина Al_2O_3 $\rho = 4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

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

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

За допомогою седиментаційної кривої будують інтегральну криву розподілу частинок Al_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.

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

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

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

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

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

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

де H – висота осідання частинок за час τ , с; k – стала, яка дорівнює

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

Таблиця 2.1

Дані для побудови кривих седиментаційного аналізу

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

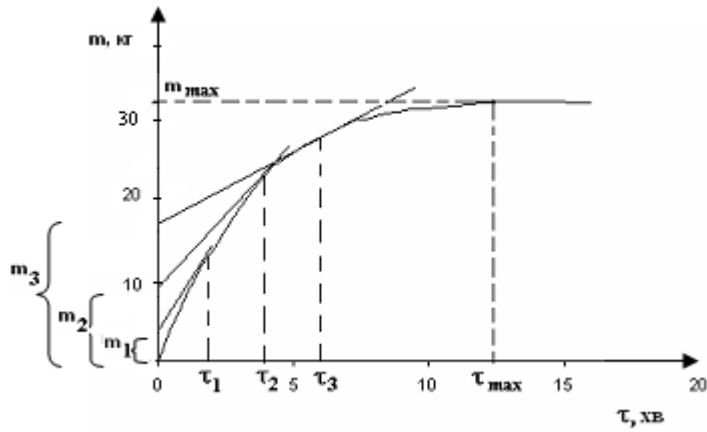


Рис. 2.3. Седиментаційна крива полідисперсної системи

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

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

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

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

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

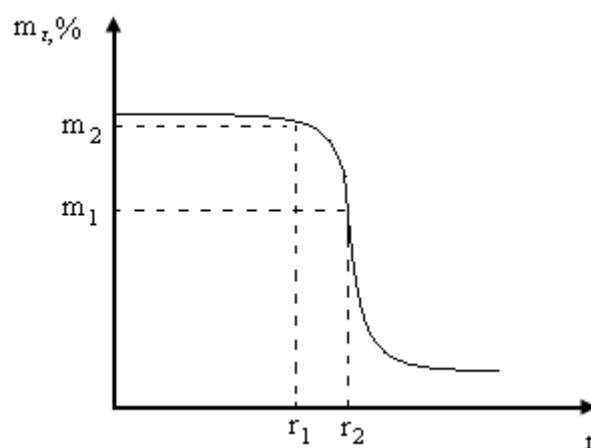


Рис. 2.4. Інтегральна крива розподілу частинок за радіусом
Інтегральна крива дозволяє визначити вміст фракцій у відсотках.

Диференціальна крива – це залежність $\frac{\Delta m}{\Delta r}$ від середнього радіуса частинок. Для її будови вісь абсцис інтегральної кривої розбивають на рівні інтервали радіусів 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 $\frac{\Delta m}{\Delta r}$, які відкладають на осі ординат.

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

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

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

Диференціальна крива має вигляд (рис. 2.5).

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

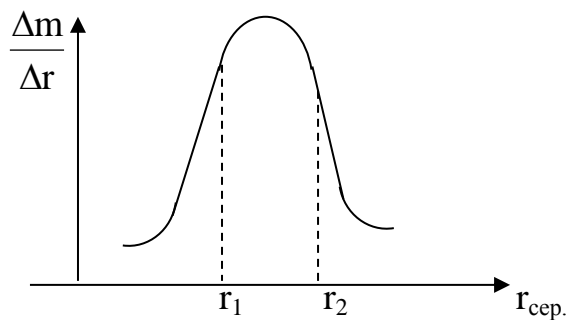


Рис. 2.5. Диференціальна крива розподілу частинок

Задачі для контрольних робіт

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

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

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

4. 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.

5. Визначте радіус частинок BaSO₄, якщо вони осідають у водному середовищі за 1350 с на відстань 0,226 м. Густина BaSO₄ та води відповідно дорівнюють 4,5 і 1,0 г/см³. В'язкість води – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

6. Для гідрозолу Al₂O₃ 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 Al₂O₃ дорівнює $3,9 \cdot 10^3$ кг/м³, води – $1 \cdot 10^3$ кг/м³, температура 293 К.

7. 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.

8. 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.

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

10. Розрахуйте середньоквадратичний зсув колоїдних частинок Fe(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.

1а. 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.

2а. 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.

3а. 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.

4а. 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.

5а. 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.

6а. 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.

7а. 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.

8а. Розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок SiO₂ у воді за наступними 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 |

9а. Розрахуйте та побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу частинок SiO₂ 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.

10а. 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.

2.2.3. Електричні властивості колоїдних розчинів

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

Подвійний електричний шар у колоїдних частинок може утворюватись внаслідок вибіркової адсорбції іонів стабілізатора (утворення золю AgI) або в результаті гідролізу та дисоціації поверхневих молекул агрегату (утворення золю SiO_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.

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)

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

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

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

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

При переміщенні в електричному полі колоїдна частинка захоплює з собою адсорбційний шар рідини, яка вміщує частину протиіонів, що міцно зв'язані з ядром колоїдної частинки. Відповідно до теорії подвійного електричного шару, рух рідини відбувається не по твердій поверхні 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 (ξ). У розбавлених розчинах ξ -потенціал близький до значення φ_δ .

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

$$\xi = \frac{4\pi\eta \cdot u \cdot 300^2}{\varepsilon} , \quad (2.19)$$

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.

2.2.4. Агрегативна стійкість і коагуляція колоїдних розчинів

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Коагулююча здатність іонів однакового заряду зростає зі збільшенням радіуса іона.

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

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

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

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

змінюють форму кристалів і уповільнюють їх зростання. Цей ефект адсорбційного модифікування приводить до підвищення дисперсності.

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

Розв'язання типових задач

Задача 1. У пробірки, що містять по 10 мл золю, додали: у першу – 1 мл 0,1н. розчину $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 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 за рівнянням (2.22)

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

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

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

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

Таким чином, пороги коагуляції $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і KNO_3 відповідно дорівнюють $9,09 \cdot 10^{-3}$; 0,23; 3,33 моль-екв/л. Оскільки аніони в усіх електролітів однакові, а пороги коагуляції різні, то коагулюючими іонами будуть катіони електролітів. Отже, частинки золю мають негативний заряд.

Задача 2. Визначте, скільки мілілітрів 1н. розчину CaCl_2 необхідно взяти для коагуляції негативно зарядженого золю, якщо коагуляція даного золю може бути визвана 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 за формулою (2.21)

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

Знаючи, що $C_K^I : C_K^{II} = 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6$, розрахуємо кількість моль-еквівалентів CaCl_2 , яка визиватиме коагуляцію золю.

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

Звідси

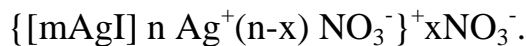
$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{0,1}{64} = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ моль – екв.}$$

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

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

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

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

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

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

Задачі для та контрольних робіт

1. Коагуляція золю AgI (стабілізатор KI) відбувається при додаванні 15мл 0,01н. розчину $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Визначте, який об'єм 0,01н. розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ треба додати, щоб визвати коагуляцію цього золю.
2. Щоб визвати коагуляцію 10 мл золю, додали в першому випадку 20мл 0,5н. розчину KCl , у другому – 12 мл 0,05н. розчину K_2SO_4 , у третьому – 0,5 мл 0,01н. розчину K_3PO_4 . Визначте, який заряд мають частинки золю.
3. Який об'єм 0,1н. розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ треба додати для коагуляції 10 мл золю Al_2S_3 ? Поріг коагуляції дорівнює $19,35 \cdot 10^{-3}$ моль-екв/л.
4. Для коагуляції золю $\{[\text{mAgI}] \text{ n } \text{Ag}^{+}(\text{n-x}) \text{NO}_3^{-}\}^{\text{x}} \text{NO}_3^{-}$ необхідно додати 1,5 мл 1н. розчину KNO_3 . Визначте, який об'єм 0,1н. розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ або 0,01н. розчину $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ треба додати, щоб визвати коагуляцію золю.
5. Визначте, який об'єм 1н. розчину AlCl_3 або 1н. розчину CaCl_2 необхідно узяти для коагуляції золю з негативно зарядженими частками, якщо його коагуляція була визвана 10 мл 0,1н. розчину KCl .
6. Визначте орієнтовний поріг коагуляції золю 1н. розчином AlCl_3 , якщо для коагуляції 20 мл цього золю знадобилось 10 мл 0,1н. розчину CaCl_2 або 10 мл 1н. розчину KCl .
7. Визначте, який об'єм 1н. розчину K_3PO_4 треба додати, щоб відбулася коагуляція золю, якщо для коагуляції певної кількості даного золю знадобилось 5 мл 0,1н. розчину K_2SO_4 або 2 мл 0,25н. розчину KCl . Який заряд мають колоїдні частинки золю?
8. Коагуляція золю AgI (стабілізатор KI) відбулася при додаванні 0,1 мл 0,5н. розчину $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Який об'єм 0,01н. розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ або 1н. розчину KNO_3 треба додати, щоб відбулась коагуляція цього золю?
9. Знайдіть орієнтовний поріг коагуляції золю NiS (стабілізатор H_2S) 1н. розчином $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, якщо для коагуляції 10 мл цього золю знадобилось 5мл 0,1н. розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ або 5 мл 1н. розчину NaCl .
10. Який об'єм 0,01н. розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ треба додати до 1 л золю Al_2O_3 , щоб визвати його коагуляцію? Поріг коагуляції золю дорівнює $0,65 \cdot 10^{-3}$ моль – екв/л.

ЛІТЕРАТУРА

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1984. – 386с.
2. Масленко С.Н., Баркалов В.С., Щеглова І.С. Поверхневі явища та дисперсні системи. Конспект лекцій. – Дніпропетровськ, НМетАУ, 2003. – 46с.
3. Великонська Н.М., Надточій А.А. Поверхневі явища і дисперсні системи. Навчальний посібник з грифом НМетАУ. – Дніпро, НМетАУ, 2018. – 78с.
4. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Поверхневі явища і дисперсні системи» для студентів спеціальності «Хімічні технології». Дніпропетровськ, НМетАУ, 2011. – 44с.

ЗМІСТ

Стор.

| | |
|--|----|
| Розподіл навчального навантаження | 3 |
| Зміст дисципліни «Поверхневі явища» | 3 |
| ВСТУП | 5 |
| 1. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА | 6 |
| 1.1. Адсорбція | 7 |
| 1.2. Змочування | 11 |
| 2. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ | 18 |
| 2.1. Колоїдні розчини. Будова колоїдних міцел | 18 |
| 2.2. Властивості колоїдних розчинів | 23 |
| 2.2.1. Оптичні властивості колоїдних розчинів | 23 |
| 2.2.2. Молдекулярно – кінетичні властивості колоїдних розчинів | 25 |
| 2.2.3. Електричні властивості колоїдних розчинів | 38 |
| 2.2.4. Агрегативна стійкість і коагуляція колоїдних розчинів | 40 |
| ЛІТЕРАТУРА | 45 |

Робоча програма

Великонська Наталія Михайлівна
Надточій Анжела Анатоліївна

РОБОЧА ПРОГРАМА,
методичні вказівки та індивідуальні завдання
до вивчення дисципліни “Поверхневі явища”
для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія
рівня освіти «Бакалавр»

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

Редакційно – видавничий відділ НМетАУ