

**Державний вищий навчальний заклад
“Запорізький національний університет”
Міністерства освіти і науки України**

**КОЛОЇДНА ХІМІЯ
ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА**

Навчально-методичний посібник для самостійної роботи студентів
біологічного факультету спеціальності “хімія” денної форми
навчання
Частина 1

Затверджено вченою радою ЗНУ
Протокол № від

Запоріжжя
2011

УДК: 544.1/77 (076)

ББК: 24.5/6я73

Колоїдна хімія. Поверхневі явища: Навчально-методичний посібник для самостійної роботи студентів біологічного факультету спеціальності “ хімія ” денної форми навчання / Укладачі: Л.О. Омелянчик, Н.П. Синяєва, Д.С. Коваленко. – Запоріжжя: ЗНУ, 2011. – 143 с.

Навчально-методичний посібник містить теоретичний матеріал, запитання та тести з колоїдної хімії, розділ поверхневі явища.

Призначені для студентів біологічного факультету спеціальності “ хімія ” денної форми навчання.

Рецензент

М.П.Завгородній

Відповідальний за випуск Л.О. Омелянчик

Вступ

Мета навчально-методичного посібника до курсу колоїдної хімії довести до студентів основні розділи і сформувані базові знання з колоїдної хімії о поверхневих явищах та адсорбційної рівноваги.

Вивчення перетворень поверхневої енергії в інші види енергії і складає основний зміст окремої частини курсу фізичної хімії - вчення про поверхневі явища.

Завданням є ознайомлення з поверхневими явищами, що відбуваються на межі розподілу фаз та меж фазовому поверхневому шарі таких як: поверхневий натяг, скривлена поверхня розподілу фаз, адгезія змочування та розтікання рідин, фундаментальна адсорбція Гіббса, теорія мономолекулярної адсорбції Фрейндліха, Ленгмюра та полімолекулярної адсорбції БЕТ, Поляні, Дубиніна; адгезія, когезія, капілярні явища, капілярна конденсація.

До кожної лекції наведені контрольні питання та тести для самостійної перевірки знань.

Під час вивчення матеріалу студенти оформлюють доповіді на семінарські заняття та реферати.

Теоретичний курс закріплюється розв'язком тематичних тестів та розрахункових задач, що сприяє кращому засвоєнню нового матеріалу.

ТЕМА 1. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ: ВЛАСТИВОСТІ ТА ОТРИМАННЯ.

1.1 Специфічні особливості дисперсних систем

Колоїдна хімія - це фізична хімія дисперсних систем і поверхневих явищ. Слово "*дисперсний*" (від лат. dispersus) означає роздроблений, розсіяний. Таким чином, в колоїдній хімії вивчають системи, в яких речовина знаходиться в роздробленому стані. Кількісною мірою роздробленості дисперсної системи служить або лінійний розмір часток α (для сферичних часток - діаметр d), або зворотна йому величина $D=1/\alpha$, звана *дисперсністю*, або, нарешті, *питома поверхня* $s_{\text{пл}}$, тобто міжфазна поверхня, яка припадає на одиницю об'єму дисперсної фази. До колоїдних об'єктів належать частки, величина α яких лежить в межах 10^{-7} - 10^{-9} м (100-1 нм). До поверхневих явищ відносяться процеси, що відбуваються на межі розділу фаз, в міжфазовому поверхневому шарі і виникають у результаті взаємодії сполучених фаз. Поверхневі явища найсильніше проявляються в тілах з високорозвиненою поверхнею (роздроблених тілах), яка надає їм нові важливі властивості.

На початку ХХ століття було встановлено, що будь-яка речовина може бути отримана у вигляді колоїдного розчину або колоїду (від грец. "колла" - клей) і, отже, правильніше говорити не про колоїдну речовину, а про *колоїдний стан речовини*, що визначається тільки розміром частинок речовини, ступенем його дисперсності. Так, хлористий натрій у воді дає істинний розчин, а в бензолі або ефірі -

колоїдний. Цей особливий стан речовини існує лише до тих пір, поки в системі є межа розділу фаз. Межа розділу фаз може бути лише в гетерогенній системі, як мінімум - у двофазній. Таким чином, *гетерогенність* і *дисперсність* - дві основні ознаки колоїдного стану речовини. Подрібнене тіло утворює *дисперсну фазу*, а безперервне (суцільне) середовище, в якому розподілена дисперсна фаза, називається *дисперсійним середовищем*.

Більшість реальних систем існує в колоїдному стані. Багато мінералів являють собою дисперсії твердих, а іноді рідких та газоподібних частинок у твердому дисперсійному середовищі. Річкова вода містить мінеральні та органічні речовини у вигляді часток різної дисперсності. Ґрунт являє собою дисперсію різних мінералів і органічних речовин рослинного і тваринного походження. Хмари, які знаходяться в атмосфері, пил і дим також утворюють дисперсні системи, так само як і капіляри, і вузькі пори. До дисперсних систем належать нафта, лаки, фарби, миючі засоби, полімери, папір, тканини, молоко, масло і т. д. Нарешті, тіло людини містить гелі та розчини високомолекулярних сполук (ВМС), а кров є колоїдний розчин, що містить макромолекули і краплі емульсії. Згідно крилатим визначенням І.І. Жукова, людина - "ходячий колоїд".

Колоїдні розчини мають ряд характерних властивостей:

1) вони розсіюють світло, інакше кажучи, опалесцюють. Зокрема, спостерігається "ефект Тіндаля", який можна спостерігати в наступному досліді: яскраве світло від сильної лампи фокусують за допомогою конденсорної лінзи на кювету з розчином. При

спостереженні збоку чиста рідина або молекулярні розчини представляються оптично "порожніми", тоді як у випадку колоїдного розчину яскраво світиться конус, що вказує на присутність дисперсних частинок, що розсіюють світло;

2) подібно істинним розчинам вони проходять без змін через звичайні фільтри, однак на ультрафільтр (мембранах з виборчою проникністю) колоїдно розчинена речовина затримується;

3) для них характерні досить низькі значення колігативних властивостей, що залежать від числа розчинених частинок в об'ємі розчину (зниження тиску пари розчинника над розчином, осмотичний тиск, зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчину);

4) дифузія колоїдних частинок протікає повільніше, ніж в істинних розчинах;

5) при електролізі практично вся маса колоїдно розчиненої речовини накопичується навколо одного з електродів;

б) при тривалому стоянні колоїдні розчини звичайно стійкі, але можуть бути осаджені у відцентровому полі (в центрифuzі) або під дією дуже малих кількостей електролітів.

1.2 Класифікація дисперсних систем

Існують декілька методів класифікації дисперсних систем по різним ознакам, основні з них:

- 1) за агрегатним станом фаз;
- 2) за ступенем дисперсності;
- 3) за формою частинок;

- 4) за ступенем структурованості;
- 5) по енергії взаємодії фаз (для систем з рідким дисперсійним середовищем).

1.2.1. Класифікація за агрегатним станом фаз

Дана класифікація дисперсної системи проводиться по агрегатному стану дисперсної фази і дисперсійного середовища. Наприклад, якщо тверде тіло дисперговано в рідині, то таку систему позначають: Т/Ж. Ця класифікація представлена в таблиці 1.1.

Емульсії (Ж/Ж) ділять на *прямі*, типу олія/вода (о/в), і *обернені*, типу вода/масло (в/м). У колоїдній хімії "масло" позначає будь-яку органічну рідину, яка практично не змішується з водою або мало розчиняється у воді.

Термін "золь" походить від латинського solutio - "розчин", проте використовується для позначення тільки колоїдних розчинів. Розрізняють *гідрозолі* (розчинник - вода) і *органозолі* (розчинник - органічна сполука).

Таблиця 1.1

Класифікація по агрегатному стану фаз

Дисперсна фаза	Дисперсне середовище	Позначення	Тип системи	Приклади
Тверда	Рідка	Т/Р	Суспензії, золі	Суспензії в природних водах, золі металів,

				пасти, мул, бактерії
Рідка	Рідка	P/P	Емульсії	Сира нафта, молоко, креми, латекси
Газоподібна	Рідка	G/P	Газові емульсії, піни	Мильна піна, протипожежні піни
Тверда	Газоподібна	T/G	Аерозолі	Пил, дим, порошки
Рідка	Газоподібна	P/G	Аерозолі	Туман, хмари
Газоподібна	Газоподібна	G/G	Системи з флуктуаціями густини	Атмосфера Землі
Тверда	Тверда	T/T	Тверді колоїдні системи	Мінерали, бетон, сталь, чавун, самоцвіти
Рідка	Тверда	P/T	Пористі тіла, капілярні системи, гелі	Адсорбенти, грунти, вологі грунти
Газоподібна	Тверда	G/T	Пористі та капілярні системи,	Пемза, силікагель, активоване

			ксерогелі	вугілля
--	--	--	-----------	---------

1.2.2. Класифікація за ступенем дисперсності

У залежності від розміру частинок або пор розрізняють грубодисперсні і високодисперсні системи. Вважається, що при розмірах часток дисперсної фази від 10^{-4} до 10^{-6} м системи є *грубодисперсними*, при розмірах частинок від 10^{-6} до 10^{-9} м - *високодисперсними*, системи з розмірами частинок менше 10^{-9} м є *молекулярними або істинними розчинами*.

Існує і інша класифікація дисперсних систем:

- грубодисперсні: частинки розміром більше 10^{-5} м;
- мікрогетерогенні: частинки розміром від 10^{-5} до 10^{-7} м;
- ультрамікрогетерогенні ("істино колоїдні") від 10^{-7} до 10^{-9} м.

Крім того, всі дисперсні системи можна розділити на *монодисперсні* (частки дисперсної фази мають однаковий розмір) і *полідисперсні* (частки мають різні розміри).

В якості прикладу в таблиці 1.2 дані деякі дисперсні системи з зазначенням ступеня дисперсності, D (m^{-1}), вираженої в логарифмічній шкалі.

Таблиця 1.2

Приклади систем з різним ступенем дисперсності

Дисперсна система	$\lg D$
Порошок какао	3.7-4.0
Піщані ґрунти	<4.3
Еритроцити крові людини	5.2

Порошок титанових білил	6.3
Водяний туман	6.3
Гідрозоль золота (синій)	7.3
Дим (деревне вугілля)	7.5
Гідрозоль золота (червоний)	7.7
Вірус ящура	8.0
Тонкі пори вугілля	8-9

1.2.3. Класифікація за формою частинок

Для одних систем характерні кубічні частки дисперсної фази, для інших - сферичні. Такі частинки відносять до *ізометричних*. Існують навіть колоїдні частинки, що нагадують "морську зірку".

Форма частинок може змінюватися при старінні дисперсної системи і залежить від способу її отримання.

Одновимірно-і двумірнопротяжні системи, так звані фібрилярні (волокнисті) і плівкові (ламінарні), містять частки *анізометричної* форми. Такі об'єкти досить широко поширені в живій природі, наприклад мембрани клітин, нерви, м'язи.

1.2.4. Класифікація за ступенем структурованості

Всі дисперсні системи можна розділити на *безструктурні* і *структуровані*.

Безструктурні системи - це дисперсні системи, в яких частинки дисперсної фази не пов'язані одна з одною в одну суцільну сітку і здатні незалежно переміщатися під дією сили тяжіння і теплового

руху в дисперсійному середовищі. Тому вони називаються також *вільнодисперсними*. Такими є, наприклад, золі, розбавлені емульсії і суспензії, аерозолі.

Структуровані системи - це дисперсні системи, в яких частинки дисперсної фази пов'язані один з одним за рахунок міжмолекулярних сил і здійснюють лише коливальні рухи. У результаті утворюється суцільна просторова сітка-матриця або своєрідний каркас. До структурованих дисперсних систем відносяться ґрунт, спресовані порошки, капілярні тіла. При досить міцній просторовій сітці структуровані дисперсні системи набувають ряд властивостей твердих тіл, незалежно від агрегатного стану дисперсійного середовища і дисперсної фази окремо. Так виникають гелі (від лат. *gelo* - застигаю) - дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем, в яких частинки дисперсної фази утворюють просторову структурну сітку. У висококонцентрованих дисперсних системах між частинками дисперсної фази виникає або безпосередній контакт, або через прошарок розчинника, тому до структурованих систем також відносяться висококонцентровані емульсії та суспензії (пасти).

1.2.5. Класифікація за енергії взаємодії фаз

Якщо дисперсійне середовище - рідка, то можливо розподіл дисперсних систем за характером взаємодії фаз на *ліофільні* і *ліофобні*. Якщо дисперсійним середовищем є вода, то говорять про *гідрофільні* і *гідрофобні* системи.

К *ліофільним* відносяться термодинамічно стійкі дисперсні системи, що знаходяться в стані термодинамічної рівноваги.

Отже, диспергування в даному рідкому середовищі є процес мимовільний, енергетично вигідний ($\Delta G_{\text{диспергування}} < 0$). В такому випадку процес утворення дисперсної системи повинен бути зворотнім. До цих систем відносяться міцелярні розчини поверхнево-активних речовин, мікроемульсії. Іншу групу ліофільних систем складають розчини ВМС в добре сольватуєчих їх розчинниках - так звані молекулярні колоїди. Прикладом можуть служити водні розчини природних ВМС: желатини та інших білків, ДНК і РНК.

Ліофобні дисперсні системи - термодинамічно нестійкі. У цих системах гідратація (у загальному випадку - сольватація) енергетично не настільки вигідна, щоб компенсувати витрати на виникнення поверхні розділу. Тому такі системи мимоволі не утворюються ($\Delta G_{\text{диспергування}} < 0$). Зміни, що відбуваються в ліофобних системах, як правило, незворотні. До типових ліофобних систем відносяться гідрозолі металів, їх малорозчинних солей та інші (Pt, Cu, Au, Ag, Hg, AgI, ZnS, CdS, HgS, As₂S₃, Sb₂S₃, S, Se).

1.3. ОТРИМАННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Розміри частинок в дисперсних системах є проміжними між звичайними гетерогенними системами та істинними розчинами. Отримати колоїдні системи можна двома основними шляхами: диспергуванням більш великих часток або конденсацією окремих

молекул істинного розчину. Тому всі способи одержання дисперсних систем діляться на дві основні групи: *диспергаційні* і *конденсаційні*.

1.3.1. Диспергаційні способи

Для отримання колоїдних систем диспергуванням необхідно затратити зовнішню механічну енергію на подолання міжмолекулярних сил і збільшення вільної поверхневої енергії речовини. Технічно це здійснюється дробленням, подрібненням, розтиранням на дробарках, жорнах, кульових млинах і інше. Роздроблення до 10^{-7} м досягається у спеціальних колоїдних млинах, у яких диспергована речовина знаходиться у вузькому зазорі між ротором, що швидко обертається (10-20 тис. об/хв) і нерухомим корпусом; для цих цілей також використовують ультразвук. Диспергування зазвичай ведуть, додаючи стабілізуючі речовини, що перешкоджають злипанню роздрібнених частинок.

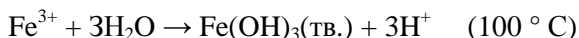
1.3.2. Конденсаційні способи

Методи, засновані на освіті частинок в результаті кристалізації або конденсації, називають *конденсаційними*. Конденсаційні методи дозволяють отримувати дисперсні системи з гомогенних середовищ. Поява нової фази відбувається при пересиченні середовища. Пересичення, тобто створення концентрацій, що перевищують рівноважні, можна викликати проведенням хімічної реакції або фізичного процесу. Залежно від цього розрізняють *хімічні* і *фізичні* конденсаційні методи.

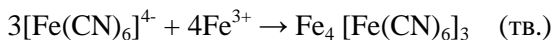
У разі *хімічної конденсації* нова фаза виникає при протіканні реакцій, що призводять до утворення нерозчинних в даному середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окислення, обміну, гідролізу. При конденсаційному освіту дисперсних систем спочатку відбувається утворення зародків твердої фази, а потім - зростання цих зародків. Для виникнення дисперсної системи необхідно, щоб швидкість утворення зародків перевершувала швидкість їхнього зростання.

Розглянемо на конкретних прикладах основні типи застосовуваних хімічних реакцій.

- 1) *Реакції гідролізу* (одержання гідрозолу гідроксиду заліза)



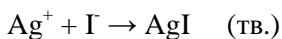
- 2) *Реакції утворення нерозчинних комплексів* (одержання гідрозолу берлінської лазурі)



- 3) *Реакції обміну* (одержання гідрозолу сульфїду миш'яку)



- 4) *Реакції утворення малорозчинних солей* (одержання гідрозолу йодида срібла)



- 5) *Редокс-реакції*. Найбільш різноманітні способи хімічної конденсації, засновані на процесах окислення-відновлення. Отримання гідрозолу сірки



Відновленням селенистої кислоти гідрaziном можна отримати гідрозоль селену



Гідрозоль золота отримують відновленням аурату калію формальдегідом



Всі наведені вище реакції застосовні не тільки для отримання високодисперсних систем, але і макрокристалічних опадів. Таким чином, системи з різним ступенем дисперсності можуть бути отримані в залежності від умов проведення реакції.

Інший конденсаційний спосіб одержання дисперсних систем – *фізична конденсація*, яка може бути проведена методом заміни розчинника. Беруть речовину, практично нерозчинну у воді, і готують досить концентрований або навіть насичений істинний її розчин в етиловому спирті (іноді в ацетоні). Кілька крапель такого розчину вносять в набагато більший (50-100 мл) об'єм води. У результаті в багатьох випадках утворюється гідрозолі. Таким шляхом можна отримати гідрозолі фосфору, сірки, селену, каніфолі, парафіну, холестерину і т. д. У газовому середовищі за допомогою конденсації парів різних речовин одержують аерозолі. За допомогою спільної конденсації речовини, нерозчинної одна в одній, можна отримувати золі. Зокрема, так отримують золі деяких металів в органічних розчинниках.

Тести

1. Слово “дисперсний” означає:
 - а) малий за розмірами(близько 10^{-7} - 10^{-9} м);
 - б) роздроблений, розсіяний;
 - в) певний вид колоїдного розчину.
2. Назвіть дві основні ознаки колоїдного стану речовини:
 - а) гетерогенність і дисперсність;
 - б) дисперсна фаза та дисперсійне середовище;
 - в) розмір частинок речовини та ступінь дисперсності.
3. Які системи містять частки анізотричної форми:
 - а) безструктурні;
 - б) структуровані;
 - в) волокнисті та ламінарні.
4. У разі хімічної конденсації нова фаза виникає:
 - а) при протіканні реакцій, що призводять до утворення нерозчинних в даному середовищі речовин;
 - б) при конденсаційному освітлі дисперсних систем;
 - в) при пересиченні середовища.
5. Гранула це:
 - а) міцела;
 - б) скупчення колоїдних часток;
 - в) ядро колоїдної частинки разом з адсорбційним шаром проти іонів.

Тема 2. ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

Стан молекул речовини, розташованих усередині фази, відрізняється від стану молекул, що знаходяться на межі розділу фаз. Сили міжмолекулярної взаємодії з боку кожної з контактуючих фаз неоднаково впливають на молекули поверхневого шару оскільки фізичні властивості цих фаз різні. На межі розділу рідини з власним паром або повітрям сили міжмолекулярної взаємодії виявляються істотно великими з боку рідини. В результаті поверхневі молекули відчують притягування з боку рідини, що втягує їх в об'єм рідкої фази. У загальному випадку рівнодіюча сил міжмолекулярної взаємодії поверхневих молекул перпендикулярна поверхні розділу і направлена у бік фази з сильнішою міжмолекулярною взаємодією. Завдяки цій силі, названій внутрішнім тиском, поверхня прагне зменшитися до мінімально можливих розмірів.

Збільшення площі поверхні розділу фаз пов'язане з виділенням молекул з глибини фази на поверхню, тобто із здійсненням роботи проти сил внутрішнього тиску. При цьому відбуватиметься зміна поверхневої енергії системи.

Показником інтенсивності при визначенні поверхневої енергії є поверхневий натяг, обумовлене полем міжмолекулярних сил, що не компенсується, на міжфазній поверхні. Термодинамічне визначення поверхневого натягу витікає з об'єднаного рівняння першого і другого початків термодинаміки. Для гетерогенної системи повна зміна внутрішньої енергії записуватиметься таким чином:

$$dU = TdS - pdV + Sds + \sum_i m_i dn_i + j dq, \quad (2.1)$$

де dU - зміна внутрішньої енергії; T - температура; dS - зміна ентропії; p - тиск; dV - зміна об'єму; S - поверхневий натяг; ds - зміна площі поверхні; m_i - хімічний потенціал компоненту i ; dn_i - зміна кількості речовини компонентів; j - електричний потенціал; dq - зміна заряду. При постійних S, V, n_i і q маємо

$$s = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i, q}, \quad (2.2)$$

тобто *поверхневий натяг є часткова похідна від внутрішньої енергії за площею поверхні розділу фаз при постійних ентропії, об'ємі, кількості речовини і заряді.*

Оскільки об'єднане рівняння першого і другого початків термодинаміки може бути записано і щодо інших термодинамічних потенціалів, а саме енергії Гіббса G , енергії Гельмгольца F і ентальпії H , то при відповідних постійних параметрах отримаємо

$$s = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i, q} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S, p, n_i, q} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i, q} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i, q} \quad (2.3)$$

Найчастіше поверхневий натяг виражають через похідну від енергії Гіббса, бо умови постійності тиску і температури ($p = const$ і $T = const$) легко здійснити експериментально.

Звертає на себе увагу той факт, що термодинамічне визначення поверхневого натягу аналогічно визначенню хімічного потенціалу, тільки поверхневий натяг характеризує міжфазну поверхню, а хімічний потенціал - розчинену речовину. Обидві величини - це часткові похідні від будь-якого термодинамічного потенціалу, але в одному випадку - за площею поверхні, а в іншому - по числу молей речовини.

З вищесказаного виходить, що *при постійній температурі і тиску поверхнева енергія Гіббса пропорційна площі поверхні s* :

$$dG_s = S ds \quad (2.4)$$

У випадку границі двох конденсованих фаз коефіцієнт S називається *міжфазним натягом*.

Поняття "*поверхневого (міжфазного) натягу*" було введено у фізику ще до того, як була розвинена термодинаміка поверхневих явищ. Величину S розглядали раніше як силу, направлену тангенціально до поверхні і що стягує її. Проте таке трактування може привести до помилкового висновку про те, що існують особливі, відмінні від міжмолекулярних, "поверхневі" сили і збільшення поверхні є результат її розтягування, тобто збільшення відстані між молекулами в поверхневому шарі. Розмірність величини S - енергія на одиницю поверхні Дж/м² або, що те ж саме, - сила на одиницю довжини н/м.

Поверхневий натяг є результатом незкомпенсованості міжмолекулярної взаємодії в різних фазах. Тому воно визначається

різницею енергій взаємодії молекул усередині кожної фази і взаємодії молекул різних фаз.

Інтенсивність (сила) молекулярних взаємодій усередині фази в теорії поверхневих явищ зазвичай визначають терміном *полярність*. Полярність пов'язана з такими параметрами речовини, як *дипольний момент, діелектрична проникність, поляризуємість* молекул і їх *здібність до утворення водневого зв'язку*. Найменшим поверхневим натягом володіють зріджені інертні гази, оскільки їх молекули мало поляризуємі. Поверхневий натяг органічних рідин зростає із збільшенням їх полярності. Завдяки наявності водневих зв'язків вода володіє високим значенням поверхневого натягу. Ще вище поверхневий натяг у розплавів солей і металів, для яких характерний іонний зв'язок.

На межі двох рідин дія силових полів аддитивна і значення міжфазного натягу визначається різницею інтенсивності силових полів. Згідно *правила Антонова*, міжфазний натяг системи рідина 1 - рідина 2 дорівнює різниці поверхневих натягів взаємно насичених розчинів обох рідин на межі з повітрям:

$$S_{1,2} = S_1'' - S_2', \quad (2.5)$$

де S_1'' - поверхневий натяг на межі насиченого розчину рідини 2 в рідині 1; S_2' - поверхневий натяг на межі насиченого розчину рідини 1 в рідині 2; $S_{1,2}$ - міжфазний натяг на межі насичених розчинів першої рідини в другій і другій в першій. При зближенні властивостей рідин,

що граничать, збільшується їх взаємна розчинність і значення міжфазного натягу зменшується. У граничному випадку - при необмеженій розчинності рідин - міжфазна межа зникає.

Поверхневий натяг можна представити як енергію перенесення молекул з об'єму на поверхню (G) або як роботу утворення одиниці поверхні (W):

$$s = \frac{dG}{ds} = - \frac{dW}{ds} . \quad (2.6)$$

Звідси витікає, що для індивідуальної речовини поверхневий натяг є енергія Гіббса, що доводиться на одиницю поверхні.

Повна поверхнева енергія (внутрішня енергія поверхневого шару) U_s розраховується за допомогою *рівняння Гіббса-Гельмгольца*:

$$U_s = \left[s - T \left(\frac{ds}{dT} \right) \right] s, \quad (2.7)$$

де s - площа поверхні розділу; $\frac{ds}{dT}$ - температурний коефіцієнт поверхневого натягу. Інакше рівняння (1.7) можна записати в наступному вигляді:

$$U_s = (s + q_s) s, \quad (2.8)$$

де q_s - теплота утворення одиниці поверхні.

При підвищенні температури кінетична енергія рухомих молекул збільшується, при цьому поверхневий натяг зменшується. При наближенні до критичної температури T_k щільності співіснуючих

фаз (рідини і пара) зближуються. Досягши критичної температури T_c межа розділу фаз зникає і поверхневий натяг дорівнює нулю.

Прагнення системи до зменшення величини повної поверхневої енергії виражається в мимовільному зменшенні міжфазної поверхні s (наприклад, зміна форми і кривизни), а також в зменшенні поверхневого натягу (наприклад, протікання процесів адсорбції або змочування).

Контрольні питання

- 1.Що таке поверхневий натяг і як воно залежить від природи речовин, утворюючих поверхню розділу фаз?
- 2.Як і чому поверхневий натяг залежить від температури?
- 3.Яким чином можна розрахувати повну поверхневу енергію?
- 4.Визначите залежність енергетичних параметрів поверхні від температури.

Тести

1. Поверхневий натяг – це ...

- а) часткова похідна від площі поверхні за внутрішньою енергією при постійних ентропії, об'ємі, кількості речовини і заряді;
- б) часткова похідна від кількості речовини за внутрішньою енергією при постійних ентропії, об'ємі, кількості речовини, заряді і площі поверхні розділу фаз;
- в) сила, з якою діє верхня поверхня на всю речовину;

г) часткова похідна від внутрішньої енергії за площею поверхні розділу фаз при постійних ентропії, об'ємі, кількості речовини і заряді.

2. Поверхневий натяг ще може бути представлений у вигляді:

а) енергії перенесення молекул з об'єму на поверхню;

б) сили взаємодії верхнього шару молекул із зовнішнім тиском;

в) енергії, яка необхідна для руйнування зв'язків між молекулами речовини;

г) сили, яка необхідна для руйнування зв'язків між молекулами речовини.

3. Повна поверхнева енергія U_s розраховується за допомогою рівняння Гиббса-Гельмгольца:

$$\text{а) } U_s = \left[S - S \left(\frac{dU}{dT} \right) \right] T ;$$

$$\text{б) } U_s = \left[S - T \left(\frac{dS}{dT} \right) \right] S ;$$

$$\text{в) } U_s = \left[T - S \left(\frac{dS}{dS} \right) \right] T ;$$

$$\text{г) } U_s = \left[S - T \left(\frac{dU}{dT} \right) \right] S .$$

4. Полярність зв'язана з такими параметрами речовини:

- а) діелектрична проникність, поляризуємість молекул і їх здатність до утворення кисневого зв'язку, дипольний момент;
- б) діелектрична проникність, поляризуємість молекул і їх здатність до утворення водневого зв'язку, дипольний момент;
- в) поляризуємість молекул;
- г) поляризуємість молекул і їх здатність до утворення кисневого зв'язку.

5. Як звучить правило Антонова? Міжфазний натяг системи рідина-рідина дорівнює:

- а) сумі поверхневих натягів взаємно насичених розчинів обох рідин на межі з повітрям;
- б) різниці поверхневих натягів взаємно насичених розчинів обох рідин на межі з повітрям;
- в) піврізниці поверхневих натягів взаємно насичених розчинів обох рідин на межі з повітрям;
- г) півсумі поверхневих натягів взаємно насичених розчинів обох рідин на межі з повітрям.

Приклади і завдання

А. Приклади вирішення завдань

Завдання 1. Визначите енергію Гіббса G_s поверхні крапель водяного туману масою $m = 4\text{г}$ при 293 К , якщо поверхневий натяг води складає $S = 72,7\text{ мДж/мг}$, щільність води $\rho = 0,998\text{ г/см}^3$, дисперсність частинок $D = 50\text{ мкм}^{-1}$.

Рішення. При постійній температурі і тиску поверхнева енергія Гіббса G_s визначається добутком поверхневого натягу S на площу поверхні s :

$$G_s = S \cdot s .$$

Для однієї краплі, що є сферою з радіусом r і діаметром d , зв'язок між питомою поверхнею $S_{y\partial}$, поверхнею s , об'ємом V і дисперсністю D для сферичної поверхні виражається співвідношенням :

$$s_{y\partial} = \frac{S}{V} = \frac{4pr^2}{4/3pr^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D .$$

Звідси поверхня крапель туману складає

$$s = 6DV = 6D \left(\frac{m}{r} \right) ,$$

а поверхнева енергія Гіббса G_s дорівнює:

$$G_s = 6D \cdot \left(\frac{m}{r} \right) \cdot S = 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \cdot (4 \cdot 10^{-3} / 998) \cdot 72,7 \cdot 10^{-3} = 87,41 \text{ Дж}$$

Задача 2. Аерозоль ртуті сконденсувався у вигляді великої сферичної краплі об'ємом $3,5 \text{ см}^3$. Визначте, наскільки зменшилася поверхнева енергія ртуті, якщо дисперсність аерозоля складала 10 мкм^{-1} . Поверхневий натяг ртуті рівен $0,475 \text{ Дж/м}^2$.

Рішення. Сумарна поверхня крапель аерозоля рівна

$$s' = 6DV = 6 \cdot 10 \cdot 10^6 \cdot 3,5 \cdot 10^{-6} = 210 \text{ м}^2$$

Енергія Гіббса аерозоля складає

$$G'_s = s \cdot s' = 0,475 \cdot 210 = 99675 \text{ Дж.}$$

У стані, що конденсує об'єм краплі ртуті рівний $\frac{4}{3}\pi r^3$. Отже, радіус краплі буде рівний:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 3,5}{4\pi}} = \sqrt[3]{0,836} = 0,94 \text{ см}$$

Площа поверхні ртуті

$$s' = 4\pi r^2 = 11,1 \text{ см}^2 = 11,1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.$$

Енергія Гіббса краплі ртуті рівна

$$G''_s = s s'' = 0,475 \cdot 11,1 \cdot 10^{-4} = 5,27 \cdot 10^{-4} \text{ Дж.}$$

Таким чином, в результаті конденсації аерозолі поверхнева енергія ртуті зменшиться від $99,75 \text{ Дж}$ до $5,27 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}$.

Задача 3. Розрахуйте повну поверхневу енергію 5 г емульсії бензолу у воді з концентрацією 75 мас. \% і дисперсністю D , рівну 2 мкм^{-1} при температурі 313 К . Щільність бензолу при даній температурі складає $\rho = 0,858 \text{ г/см}^3$, поверхневий натяг $\sigma = 32,0 \text{ мДж/м}^2$, температурний коефіцієнт поверхневого натягу бензолу $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.

Рішення. Повна поверхнева енергія U_s розраховується по рівнянню Гіббса - Гельмгольца :

$$U_s = [s - T(ds/dT)]s.$$

Поверхня s крапель бензолу 75% -ної емульсії масою 5 г складає :

$$s = 6DV = 6D(m/\rho r) = (6 \cdot 2 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3})/0,858 = 52,4 \text{ м}^2.$$

Звідси

$$U_s = (32,0 \cdot 10^{-3} + 0,13 \cdot 10^{-3} \cdot 313) \cdot 52,4 = 33,81 \text{ ДЖ}$$

Б. Задачі для самостійного рішення

Задача 1. Визначте енергію Гіббса поверхні 5 г туману води, якщо поверхневий натяг крапель рідини складає $71,96 \text{ мДж/м}^2$, а дисперсність часток - 60 мкм^{-1} . Щільність води рівна $0,997 \text{ г/см}^3$.
Відповідь: $129,92 \text{ Дж}$.

Задача 2. 5 см^3 води перетворили на аерозоль з дисперсністю 40 мкм^{-1} .

Поверхневий натяг води складає $72,0 \text{ мДж/м}^2$. Визначте зміну поверхневої енергії води в результаті диспергування.

Відповідь: поверхнева енергія збільшилася від $1,015 \cdot 10^{-4}$ до $86,4 \text{ Дж}$.

Задача 3. Розрахуйте повну поверхневу енергію 5 г емульсії бензолу у воді з концентрацією 55 мас. % і дисперсністю 3 мкм^{-1} при температурі 313 К. Щільність бензолу дорівнює $0,858 \text{ г/см}^3$, між фазний поверхневий натяг бензолу $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$

Відповідь: $3,85 \text{ Дж}$.

Тема 3. ВИКРИВЛЕНА ПОВЕРХНЯ РОЗДІЛУ ФАЗ

У разі плоскої поверхні розділу фаз внутрішній тиск в обох фазах, що співіснують однаковий. Проте на практиці нерідко доводиться мати справу з викривленими поверхнями. Так, поверхня краплі опукла, а поверхня рідини в змочуваному капілярі увігнута.

Очевидно, що на опуклій поверхні молекула рідині буде випробовувати рівнодійну силу, спрямовану в глиб рідини, меншу, ніж на плоскій поверхні. На увігнутій поверхні ця сила, навпаки, буде більшою, ніж на плоскій поверхні. Тому якщо на плоскій поверхні тиск у обох фазах, що співіснують однаковий, то на викривленій поверхні виникає додатковий тиск, спрямований у сторону тієї фази, по відношенню до якої поверхня увігнута. Іншими словами, при рівновазі тиск у фазі, відокремленій від іншої фази увігнутої поверхні, більше. *Різниця тисків, виникаюча по обидві сторони викривленій поверхні рідини, називається капілярним або Лапласовим тиском.* Величина капілярного тиску залежить від кривизни поверхні і від поверхневого натягу і визначається рівнянням Лапласа.

Розглянемо елементарну ділянку викривленої поверхні з площею s - (рис. 3.1).

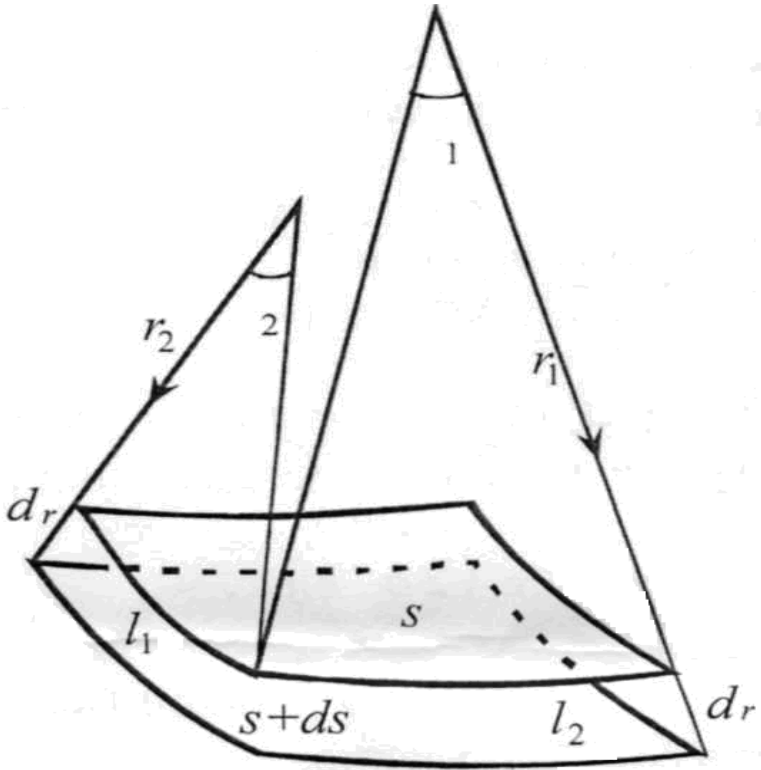


Рис. 3.1. Лапласовий тиск на викривленій поверхні

Якщо r_1 і r_2 - радіус кривизни криволінійних відрізків l_1 і l_2 , то площа s дорівнює:

$$s = l_1 \cdot l_2 = r_1 j_1 \cdot r_2 j_2,$$

де j_1 і j_2 - відповідні центральні кути. Якщо під дією сили, викликаною різницею тисків Δp по обидві сторони поверхні, сама поверхня змістилася на величину dr без зміни кривизни, то сталося збільшення цієї поверхні на величину ds .

$$ds = (r_1 + dr)j_1 \cdot (r_2 + dr)j_2 - r_1 j_1 \cdot r_2 j_2.$$

Після нескладних перетворень, нехтуючи членом $(dr)^2$, як величиною нескінченно малою другого порядку, отримаємо

$$ds = j_1 j_2 \cdot (r_2 - r_1) dr \quad (3.1)$$

Витрачена на зміщення робота dW може бути розрахована двома способами - як добуток сили на шлях $dW = \Delta p \cdot s \cdot dr$ або, як добуток поверхневого натягу на приріст поверхні $dW = S ds$. Тому

$$dW = \Delta p \cdot s \cdot dr = S \cdot ds = \Delta p \cdot j_1 j_2 \cdot r_1 r_2 \cdot dr \quad (3.2)$$

Підставляючи (2.1) в (2.2) і ділячи обидві частини рівняння на $j_1 j_2 r_1 r_2 dr$, отримаємо формулу Лапласа, що виражає надлишок тиску з боку увігнутій поверхні:

$$\Delta p = S \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.3)$$

Якщо поверхня плоска, то $r_1 = r_2 = \infty$ і $\Delta p = 0$. Якщо поверхня сферична, то $r_1 = r_2 = r$ і Лапласовий тиск рівний:

$$\Delta p = \pm (2S / r) \quad (3.4)$$

де знаки "+" і "-" відповідають позитивній (вигнутій) і негативній (увігнутій) кривизні відповідно.

Внаслідок існування Лапласового тиску *величина тиску насиченої пари рідини при цій температурі залежить від форми поверхні*. Для встановлення цієї залежності позначимо через r радіус сферичній поверхні розділу фаз (радіус краплі); p_s - тиск насиченого пару над плоскою ($r = \infty$) і p - над опуклою поверхнею. Перенесемо деяку кількість рідини dm з плоскої поверхні в краплю радіусу r .

Виконаємо це шляхом оборотного ізотермічного випару при тиску p_s , оборотного стискування пари від p_s до p і наступній оборотній ізотермічній конденсації при p . Так як робота випару і робота конденсації в цих умовах рівні за величиною і протилежні за знаком, то сумарна робота перенесення dW виявляється роботою стискування пару:

$$dW = \frac{dm}{dM} RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (3.5)$$

де M - молярна маса.

З іншого боку, при перенесенні dm речовини внаслідок збільшення маси краплі її радіус збільшується на dr і поверхня - на ds , що вимагає витрат енергії на роботу проти сил поверхневого натягу (роботу збільшення поверхні). Ці роботи рівні за абсолютною величиною і протилежні за знаком:

$$\frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_s}{p} = -s ds \quad (3.6)$$

Слід врахувати, що маса краплі рівна $m = 4/3 \pi r^3 \rho$ (де ρ - щільність рідини); тоді $dm = 4 \pi r^2 \rho dr$. Поверхня краплі $s = 4 \pi r^2$, тому $ds = 8 \pi r dr$. Окрім того, $M / \rho = V_m$ - це молярний об'єм рідини. З обліком цього рівняння (2.6) може бути перетворено до вигляду:

$$r = \pm \frac{2sV_m}{RT \ln \frac{p_s}{p}} \quad (3.7)$$

Це рівняння називається *рівнянням Томсона (Кельвіна)*, в якому знак "+" відповідає увігнутій поверхні (кривизна негативна), а знак "-" - опуклій поверхні (кривизна позитивна). Рівняння Томсона, як і рівняння Лапласа, являється основним рівнянням фізичної хімії поверхневих явищ.

Аналіз отриманого рівняння призводить до ряду важливих наслідків:

1. Тиск насиченої пари рідини p_s над *плоскою поверхнею* (поверхня з нескінченно великим радіусом кривизни, $r = \infty$) менше, ніж тиск пара p над *краплею* радіусу r ($p_s < p_{\text{вигн}}$). Проте воно *більше*, ніж тиск пари над *увігнутою поверхнею* ($p_s > p_{\text{уг}}$).

2. Чим менше розмір краплі, тим більше рівноважний тиск її насиченої пари і, отже, тим вище значення хімічного потенціалу рідини, тобто тим менш стійкий її стан. Якщо в системі одночасно присутні краплі різних розмірів, тиск насиченої пари над ними різний. Тому дрібні краплі, маючи великий тиск пару, випаровуються; речовина, що випаровується, буде конденсуватися на поверхні більших часток і на плоскій поверхні. Такий процес зростання крупних крапель за рахунок випару дрібних крапель носить назву *ізотермічної перегонки або пере конденсації*.

3. Рівновага твердих часток по відношенню до рідкого розчину можна виразити рівнянням, схожим з рівнянням Томсона. Мірою розчинності є концентрація насиченого розчину і в разі дисперсної системи тверда фаза – розчин, може бути записане аналогічне рівнянню Томсона рівняння:

$$r = \frac{2sV_m}{RT \ln(c/c_0)}. \quad (3.8)$$

де c_0 - концентрація насиченого розчину (розчинність речовини); c - концентрація речовини в розчині, рівноважному з кристалами розміром r .

Аналогія з краплею викликається тим, що доля поверхневих молекул, що несуть надлишкову енергію, в дрібнокристалічній речовині також велика. Тому при розчиненні високодисперсної речовини можна отримати концентрацію розчину вище за звичайну розчинність. Термодинамічна нерівноважність таких систем обумовлює перекристалізацію речовини - зростання крупних кристалів в перенасиченому розчині за рахунок розчинення дрібних. Рівняння (2.8) дає можливість, досліджуючи розчинність як функцію розмірів часток, розраховувати значення між фазного натягу на межі тверде тіло - рідина.

4. Підвищення тиску насиченої пари над високодисперсними частками в порівнянні з частками крупних розмірів обумовлює деяке пониження їх температури плавлення.

Особливості умов рівноваги на викривлених поверхнях лежать в основі так званих *капілярних явищ*. *Якщо поверхня розділу фаз рухлива (наприклад, поверхня розділу фаз рідина - газ або рідина - рідина), її форма змінюється під впливом поверхневого натягу, прагнучи до форми, мінімальної поверхні.* При змочуванні рідиною стінок капіляру в ньому утворюється увігнутий меніск, і зменшення тиску під ним компенсується підйомом рідини в капілярі (тобто

спостерігається всмоктування). При *незмочуванні* рідиною стінок капіляра, в ньому утворюється *опуклий* меніск, тиск під яким навпаки *більше*, ніж у випадку з плоскою поверхнею. Наслідком цього є *опускання* рідини в капілярі.

З капілярними явищами пов'язана також необхідність досягнення значних пересичень при утворенні нової фази. Спочатку утворюються зародкові краплі (або частки), вельми малих розмірів. Тиск пари (або концентрація розчину), рівноважний по відношенню до таких високодисперсних агрегатів, помітно вище за тиск насиченої пари (або концентрації насиченого розчину). Таким чином, для виникнення дрібних зародків необхідне накопичення надлишкової енергії, тобто створення пересичених станів (пересичена пара при конденсації або пересичений розчин при кристалізації), що сильно гальмує створення нової фази.

Контрольні питання

1. Що таке капілярний тиск? Які причини його виникнення?
2. Чому тиск насиченої пари залежить від форми поверхні рідини?
3. Що таке ізотермічна перегонка? В чому причина цього явища?
4. Чому у разі змочування капіляра рідина в ньому підіймається, а при незмочуванні, навпаки, опускається?

Тести

1. Різниця тисків, виникаюча по обидві сторони викривленій поверхні рідини, називається:

- а) поверхневим тиском;
- б) полярним тиском;
- в) капілярним тиском;
- г) тиском Гіббса-Гельмгольца.

2. Рівняння Томсона має вигляд:

а)
$$r = \pm \frac{2sV_m}{RT \ln \frac{p_s}{s}};$$

б)
$$r = \pm \frac{2sRT}{V_m \ln \frac{p_s}{s}};$$

в)
$$r = \pm \frac{2sV_m}{RT \ln \frac{p_s}{p}};$$

г)
$$r = \pm \frac{2sV_m}{RT \log_{10} \frac{p_s}{p}}.$$

3. Якщо поверхня розділу фаз рухлива (наприклад, поверхня розділу фаз рідина - газ або рідина - рідина), її форма змінюється під впливом:

- а) Лапласового тиску;
- б) капілярного тиску;

- в) поверхневого натягу;
- г) полярності.

4. Процес росту крупних крапель за рахунок випаровування малих крапель називається:

- а) недоконденсацією;
- б) переконденсацією;
- в) перенасиченням;
- г) ізобарної адсорбції.

5. Як наслідок існування Лапласового тиску величина тиску насиченої пари рідини при даній температурі залежить від:

- а) форми поверхні;
- б) форми посудини;
- в) поверхневого натягу;
- г) капілярного тиску.

Приклади і задачі.

А. Приклади рішення задач.

Задача 1. Розрахуйте тиск насиченої пари p над краплями води з дисперсністю $D = 0,1 \text{ нм}^{-1}$ при температурі 293 К . Тиск пари води над плоскою поверхнею при цій температурі $p_s = 2338 \text{ Па}$, густину води $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$, поверхневий натяг води $\sigma = 72,7 \text{ мДж/м}$.

Рішення. Величина тиску насиченої пари рідини при даній температурі залежить від форми поверхні. Цей зв'язок виражається рівнянням Кельвіна. Для сферичних крапель радіусу r це рівняння записується таким чином:

$$\ln(p/p_s) = \frac{2sV_M}{RT r}$$

Дисперсність же за визначенням рівна $D = 1/d = 1/2r$, а молярний об'єм $V_M = M/\rho$, де M - молярна маса. Тоді

$$\ln(p/p_s) = \frac{sV_M}{RT} \cdot \frac{2}{r} = \frac{2sV_M \cdot 2D}{RT r} = \frac{2 \cdot 72,7 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot 10^9}{8,31 \cdot 293 \cdot 998} = 0,21.$$

Звідси

$$p/p_s = e^{0,21} = 1,23 \quad \text{і} \quad p = 1,23 p_s = 1,23 \cdot 2338 = 2875 \text{ Па.}$$

Задача 2. У вологому повітрі утворюється туман при 270,8 К. Коефіцієнт перенасичення $p/p_s = 4,21$. Розрахуйте критичний розмір ядер конденсації і число молекул, що містяться в них.

Поверхневий натяг води

$$S = 74 \text{ мДж/м}^2, \text{ молярний об'єм}$$

води $V_M = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Рішення. Радіус рівноважного зародка r залежно від пересичення системи визначається по рівнянню Кельвіна

$$\ln(p/p_s) = \frac{2SV_M}{RT r}.$$

Звідси

$$r = \frac{2SV_M}{RT \ln(p/p_s)} = \frac{2 \cdot 74 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 270,8 \cdot \ln 4,21} = 8,24 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,824 \text{ нм}$$

Обчисливши радіус зародка, можна визначити об'єм ядра конденсації

$V_{яд} = 4/3\pi r^3$. Знаючи $V_{яд}$, можна визначити, яку частку цей об'єм

складає від молярного об'єму ($V_{яд}/V_M$), а помноживши на число

Авогадро N_A , дізнаємося скільки молекул входить до складу одного такого ядра. Таким чином, число молекул n в одному зародку складе:

$$n = \frac{V_{яд}}{V_M} N_A = \frac{4/3\pi r^3 \cdot N_A}{V_M} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot (8,24 \cdot 10^{-10})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} = 78$$

Задачі для самостійного вирішення.

Задача 1. Розрахуйте тиск насиченої пари p над краплями води дисперсності 40 мкм^{-1} при температурі 298 К . Тиск пари води над плоскою поверхнею при цій температурі складає 2370 Па , густина води $0,996 \text{ г/см}^3$, поверхневий натяг $71,9 \text{ мДж/м}^2$.

Відповідь: 2580 Па.

Задача 2. Створення паморози спостерігається у вологому повітрі при 273 K і коефіцієнті пересичення $p/p_s = 4,37$. Розрахуйте мінімальний розмір крапель при конденсації і число молекул, їх складових, якщо поверхневий натяг води дорівнює $73,8\text{ мДж/м}^2$, а молярний об'єм $V_M = 18 \cdot 10^{-6}\text{ м}^3/\text{моль}$.

Відповідь : 0,794 мм; кожную зародкову краплю складає 70 молекул.

Тема 4. АДГЕЗІЯ, ЗМОЧУВАННЯ І РОЗТІКАННЯ РІДИН

При зіткненні двох різнорідних твердих тіл або рідких фаз унаслідок взаємодії поверхневих молекул виникає зв'язок, який називається адгезією ("прилипанням"). *Адгезія, отже, характеризує прилипання речовини однієї фази до речовини іншої фази і вимірюється роботою розриву (або опору розриву) дотичних фаз на одиницю площі контакту. Міжмолекулярне зчеплення між молекулами однієї фази називають когезією. Розрахунок роботи адгезії і роботи когезії ілюструє рис. 4.1.*

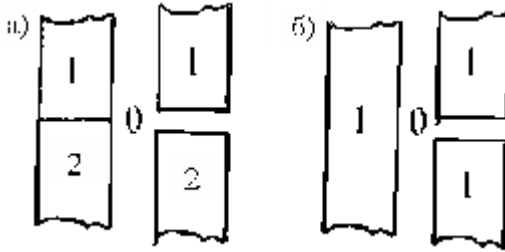


Рис. 4.1. Ілюстрація розрахунку роботи адгезії (а)
і роботи когезії (б)

При розриві стовпчика одиничного перетину двох різних фаз (див. рис.3.1(а)) витрачається енергія на виникнення поверхонь розділу цих двох фаз з повітрям (фаза 0) з поверхневим натягом S_{10} і S_{20} , відповідно. При цьому перестає існувати поверхня розділу цих фаз між собою, що характеризується поверхневим натягом S_{12} . Тоді *робота адгезії* W_a може бути розрахована таким чином:

$$W_a = S_{10} + S_{20} - S_{12} \quad (4.1)$$

Якщо ж відбувається розрив стовпчика одиничного перетину однієї фази (див. рис.3.1(б)), то *робота когезії* W_k витрачається на утворення двох одиничних поверхонь з поверхневим натягом S_{10} :

$$W_k = 2S_{10} \quad (4.2)$$

Зіставлення величини роботи когезії і адгезії дає наочне уявлення про співвідношення сил зчеплення між молекулами однієї речовини (рідкого або твердого тіла) і молекулами двох різнорідних рідких або твердих тіл. Адгезія між двома твердими тілами звичайно вельми мала, оскільки через нерівності поверхні істинна площа контакту твердих тіл набагато менше, ніж уявна площа зіткнення. Тому використання рівняння (4.1) у разі двох тіл не цілком правомірне.

У разі одночасного контакту трьох фаз - крапля рідини на поверхні твердого тіла - умови рівноваги системи визначатимуться співвідношенням взаємної адгезії цих фаз. Унаслідок прагнення системи до мінімуму поверхневої енергії рухома границя рідкої фази може змінювати форму. Крапля рідини, нанесена на поверхню твердого тіла або іншої рідини, може або розтікатися по поверхні, змочуючи її, або залишатися на поверхні у вигляді краплі (лінзи).

Розглянемо систему, що складається з краплі рідини 1, нанесеної на поверхню твердого тіла 2 в середовищі газу 0, коли рідина змочує тверде тіло (рис. 4.2).

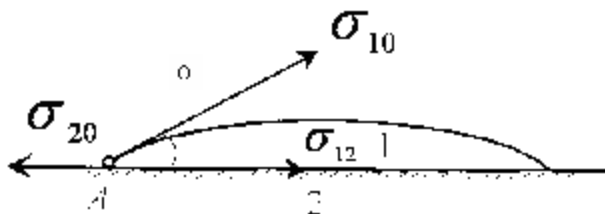


Рис. 4.2. Трифазна система, що складається з краплі рідини 1 нанесеної на поверхню твердого тіла 2 в середовищі газу 0

(рідина змочує тверде тіло)

Периметр краплі на поверхні твердого тіла є границею зіткнення всіх трьох середовищ одночасно. В точці А, що знаходиться на цій межі, прикладено три сили : сила поверхневого натягу на границі рідина – газ S_{10} , сила поверхневого натягу на границі тверде тіло - газ S_{20} і сила міжфазного натягу на границі тверде тіло - рідина S_{12} . Кожна з цих сил направлена перпендикулярно границі взаємодії трьох фаз (периметру краплі на поверхні), тангенціально до відповідної поверхні розділу і прагне скоротити цю поверхню.

Кут q між поверхнею краплі і поверхнею твердого тіла, вимірюваний з боку рідини, називається краєвим кутом або кутом змочування. Форма краплі в стані рівноваги відповідає мінімуму енергії системи. При цьому

$$S_{12} - S_{20} + S_{10} \cos q = 0 \quad (4.3a)$$

Або

$$\cos q = \frac{S_{20} - S_{12}}{S_{10}} = B \quad (4.3b)$$

Останнє рівняння називають *рівнянням Юнга*. Величина $B = \cos q$ визначається співвідношенням величини поверхневої енергії Гельмгольца твердого тіла на границі з рідиною (S_{12}) і

газовою фазою (S_{20}) і є критерієм здатності рідини змочувати тверде тіло.

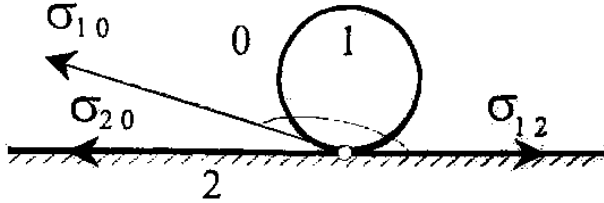


Рис. 4.3. Трифазна система, що складається з краплі рідини 1 нанесеної на поверхню твердого тіла 2 в середовищі газу 0 (рідина не змочує тверде тіло)

Значення $B = \cos q$ лежать в межах $-1 < \cos q < 1$. Якщо кут q гострий (рис. 4.2) і $\cos q > 0$, тобто $S_{20} > S_{12}$, рідина змочує тверде тіло. Якщо кут q тупий (рис. 3.3) і $\cos q < 0$, то рідина не змочує тверде тіло. В цьому випадку $S_{20} < S_{12}$.

Зручніше за умову змочування уявляти собі з погляду роботи адгезії W_a і когезії W_k . З рівнянь (4.1) і (4.3а) витікає, що

$$W_a = S_{10}(1 + \cos q). \quad (4.4)$$

Звідси, з урахуванням (4.2) виходить $(2W_a/W_k) - 1 = \cos q$. Отже, при $W_k < 2W_a$ (адгезія рідини більш ніж удвічі перевищує її когезію до твердого тіла), тобто при $2W_a/W_k > 1$, $\cos q > 0$, $q < 90^\circ$ (рис.4.2) і змочування спостерігається. При $W_k > 2W_a$, (когезія

рідини більш ніж удвічі перевищує її адгезію до твердого тіла), тобто при $2W_a/W_k < 1$, $\cos q < 0$, $q > 90^\circ$ і тоді рідина *не змочує* тверде тіло. Якщо ж $W_a = W_k$ (тим більше, якщо $W_a > W_k$), то $\cos q = 1$, краєвий кут рівний нулю і рідина розтікається по поверхні твердого тіла чи іншої рідини з утворенням в межі мономолекулярного шару.

Таким чином, умовою гарного змочування рідиною твердого тіла є слабка взаємодія між її молекулами (слабка когезія). Рідини з малим поверхневим натягом звичайно добре змочують поверхні. Наприклад, вуглеводні, що мають малі значення поверхневого натягу, змочують практично будь-яку поверхню. Ртуть же, що має велике значення поверхневого натягу, практично не змочує тверді тіла.

Системи, для яких характерна сильна міжмолекулярна взаємодія речовини дисперсної фази з дисперсійним середовищем, називаються *ліофільними*. Ця взаємодія приводить до утворення сольватних (у випадку з водою - гідратних) оболонок з молекул дисперсійного середовища навкруги частинок дисперсної фази. Для ліофільних систем характерне самовільне диспергування. Поверхні, *добре змочувані* рідиною, є *ліофільними*, а у разі змочування водою - *гідрофільними*.

Системи, в яких самовільне диспергування не відбувається, називають *ліофобними*, а у випадку з водою - *гідрофобними*. Поверхні, *не змочувані* рідиною, є *ліофобними*, не змочувані водою - *гідрофобними*. До речовин з гідрофобною поверхнею відносяться всі

вуглеводні та інші органічні сполуки з великими вуглеводневими радикалами. З неорганічних з'єднань до речовин з порівняно гідрофобною поверхнею відноситься графіт, сіра, сульфіді важких металів.

Якщо тверде тіло занурити в рідину, відбувається змочування його поверхні. При цьому зникає границя тверде тіло - газ і виникає границя тверде тіло - рідина. Оскільки повна енергія поверхні розділу в першому випадку більше, ніж в другому, то під час процесу змочування відбувається виділення енергії у формі теплоти. Ця енергія, що виділяється, називається теплотою *змочування* і є спадом повної енергії при утворенні нової міжфазної поверхні рідина - тверде тіло. У разі, коли рідиною є вода, теплота змочування може служити мірою гідрофільності або гідрофобності поверхні. Часто краєвий кут буває неможливий визначити (наприклад, при змочуванні порошків) і тоді теплота залишається єдиною характеристикою змочування.

Відмінність змочування водою поверхонь різноманітних речовин лежить в основі процесів флотації, що широко використовуються при збагаченні корисних копалин. Змочування грає першорядну роль в процесах прання, фарбування тканин і тому подібних. У ряді випадків потрібне зниження змочування поверхонь (підвищення краєвого кута). Так, наприклад, вода не повинна змочувати тканину парасольки, плаща або намету, по можливості гідрофобними повинні бути будівельні матеріали. Для захисту різних матеріалів від дії води широко застосовується процес гідрофобизації поверхонь, для чого частіше за все використовується обробка

органічними або кремній - органічними сполуками, що містять полярні функціональні групи.

Якщо робота адгезії більше роботи когезії, то крапля рідини, нанесена на поверхню іншої рідини або твердого тіла, не існуватиме у вигляді краплі, а розтікатиметься по поверхні, утворюючи тонкі шари або поверхневі плівки. Різниця між роботами адгезії і когезії $f = W_a - W_K$ називають коефіцієнтом розтікання. При $f \geq 0$ розтікання рідини відбувається, при $f < 0$ розтікання немає. Таким чином, умова розтікання краплі рідини 1 по поверхні рідини 2 є співвідношення $W_a - W_K \geq 0$, або, з урахуванням рівнянь (4.1) і (4.2)

$$S_{20} - S_{10} - S_{12} \geq 0 \quad (4.5)$$

Отже, розтіканню рідини 1 по поверхні рідини 2 сприяє мала величина S_{10} і S_{12} і велика величина S_{20} .

Неполярна рідина добре розтікається по поверхні більш полярної рідини, наприклад, нафта по воді. Це явище приводить до утворення дуже тонких плівок на поверхні води. Подібною дією володіють всі речовини, молекули яких містять довгий вуглеводневий ланцюг з приєднаними до неї полярними групами $-OH$, $-COOH$, $-NO_2$, $-SO_3H$ і т.п. речовина, що розтікається по поверхні води, утворює на ній тонкі шари, товщина яких часто не перевищує розмірів молекул - мономолекулярні або моношари. Більш того, розтікання речовини по поверхні може не обмежуватися

утворенням суцільного конденсуючого моношару. За наявності вільної поверхні утворюватиметься ще більш розбавлений шар, молекули якого можуть і не взаємодіяти між собою, тобто утворювати як би двовимірний газ. Подібно молекулам звичного (тривимірного) газу вони прагнуть рівномірно розподілитися по всій поверхні (двовимірному об'єму) плівки і тому володіють тиском розширення або *поверхневим тиском* p . При зменшенні площі поверхні плівки цей тиск збільшується. Вимірювання залежності поверхневого тиску від площі плівки - один з основних методів дослідження поверхневих моношарів.

Залежність поверхневого тиску p від площі S , займаної одним молям речовини, досліджував Ленгмюр (рис. 4.4). Різде збільшення поверхневого тиску при стисненні плівки відповідає утворенню суцільного мономолекулярного шару, в якому молекули щільно притиснуті один до одного. Якщо площа S , на якій розміщено 1 моль речовини, розділити на число Авогадро, то одержимо площу, безпосередньо займану однією молекулою.

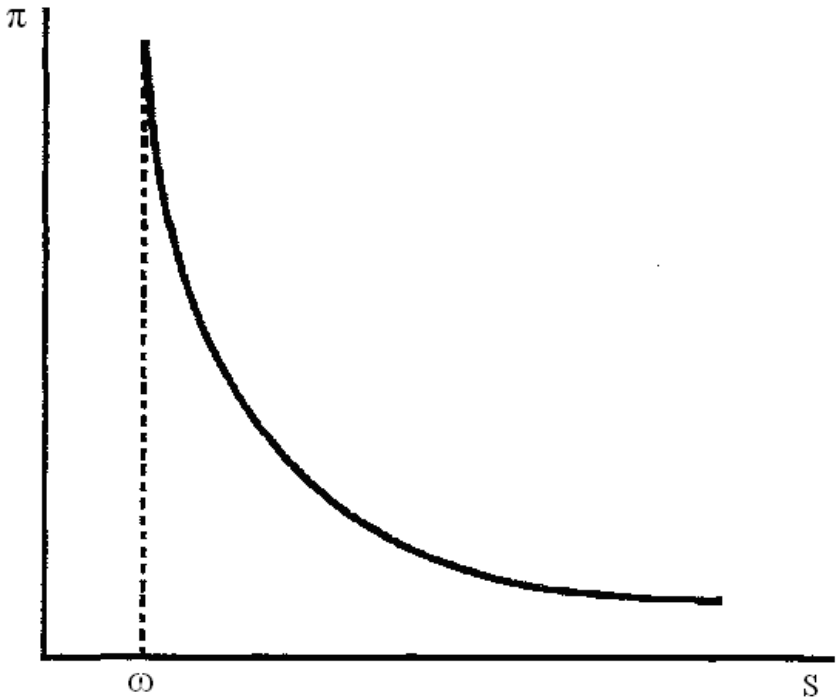


Рис 4.4. Залежність поверхневого тиску p від площі S , займаній 1 молем речовини

Було показано, що розмір площі, що доводиться на одну молекулу, наприклад, жирної кислоти, в конденсуючій плівці не залежить від довжини вуглеводневого ланцюга. З цього виходить висновок, що в конденсуючій плівці молекули орієнтовані *перпендикулярно* до поверхні. Таким чином, площа, що доводиться на одну молекулу в щільному моношарі, визначається розмірами полярної групи і не залежить від довжини вуглеводневого радикала.

Контрольні питання

1. Які параметри використовуються для кількісної характеристики адгезії і змочування?
2. Виявіть вплив міжмолекулярних взаємодій в конденсуючих фазах на змочування і адгезію.
3. Запропонуйте який-небудь спосіб гідрофобізації поверхні кремнезему.
4. Чому при зменшенні площі поверхневої плівки відбувається різке збільшення поверхневого тиску?

Тести

1. Характеристика прилипання речовини однієї фази до речовини іншої фази:
 - а) змочування;
 - б) розтікання;
 - в) адгезія;
 - г) адсорбція.

2. Рівняння Юнга має вигляд:

а) $\cos q = \frac{S_{10} - S_{20}}{S_{10}} = B;$

б) $\cos q = \frac{S_{10} - S_{20}}{S_{12}} = B;$

$$\text{в) } \cos q = \frac{S_{20} - S_{12}}{S_{10}} = B;$$

$$\text{г) } \cos q = \frac{S_{21} - S_{12}}{S_{20}} = B$$

3. Поверхні, які добре змочувані водою, називаються:

- а) ліофобними;
- б) гідрофільними;
- в) гідрофобними;
- г) ліофільними.

4. Міжмолекулярне зчеплення між молекулами однієї фази називають:

- а) адгезією;
- б) адсорбцією;
- в) когезією;
- г) десорбцією.

5. Адгезія між двома тілами зазвичай буде:

- а) не можлива;
- б) дуже мала;
- в) дуже велика;
- г) така ж, як і між трьома тілами.

Приклади і задачі.

А. Приклади рішення задач.

Задача 1. Розрахуйте роботу адгезії W_a ртуті до скла при 293 K, якщо відомий краєвий кут $\theta = 130^\circ$. Поверхнєве натягнення ртуті $S = 475 \text{ мДж} / \text{м}^2$. Знайдіть коефіцієнт розтікання ртуті f по поверхні скла.

Рішення. Значення роботи адгезії через краєвий кут визначається рівнянням:

$$W_a = S_{10}(1 + \cos q) = 475(1 + \cos 130^\circ) = 475(1 - 0,64) = 171 \text{ мДж} / \text{м}^2$$

Відомо, що коефіцієнт розтікання є різниця між роботами адгезії і когезії :

$$f = W_a - W_K$$

Робота когезії пов'язана з поверхневим натягненням наступним співвідношенням:

$$W_K = 2S_{10}$$

Таким чином, коефіцієнт розтікання f рівний:

$$f = 171 - 2 \cdot 475 = -779 \text{ мДж} / \text{м}^2 ,$$

$f < 0$, тобто розтікання немає.

В. Задачі для самостійного рішення

Задача 1. Розрахуйте роботу адгезії для води, гліцерину, трикрезилфосфата і бензолу, змочуючих фторопласт. Поверхневе натягнення (на межі з повітрям) води, гліцерину, трикрезилфосфата і бензолу відповідно рівні 71,96; 63,2; 40,9; 28,9 мДж/м², а краєві кути складають 108, 100, 75 і 46°.

Відповідь : 49,72; 52,22; 51,49; 48,98 мДж/м².

Задача 2. Розрахуйте роботу адгезії в системі вода - графіт, знаючи, що краєвий кут рівний 90°, а поверхневе натягнення води складає 71,96 мДж/м². Знайдіть коефіцієнт розтікання ртуті по поверхні скла.

Відповідь: 71,96 і -71,96 мДж/м².

Тема 5. АДСОРБЦІЯ. ФУНДАМЕНТАЛЬНЕ РІВНЯННЯ АДСОРБЦІЇ

Будь-яка система прагне зниження поверхневої енергії, і це прагнення призводить до перерозподілу концентрацій між об'ємом і поверхнею з тим, щоб поверхневе натягнення було мінімальним. В загальному випадку при контакті двох будь-яких фаз можна зтверджувати, що концентрація речовини, що призводить до зниження поверхневого натягнення, мимовільно збільшуватиметься біля поверхні розділу фаз. Це явище - *зміна концентрації речовини біля поверхні розділу фаз в порівнянні з об'ємною фазою* - називається *адсорбцією*. Адсорбційні явища багатоманітні, оскільки багатоманітні

можливі поєднання агрегатного полягання і складу прикордонних фаз. Проте всі вони відбуваються з пониженням енергії Гіббса (якщо процес йде при постійному тиску) або енергії Гельмгольца (якщо процес йде при постійному об'ємі).

Величина адсорбції може бути виражена двома способами. Згідно одному з них *адсорбцію* A визначають як кількість речовини в поверхневому шарі, що доводиться на одиницю площі поверхні (або одиницю маси адсорбенту):

$$A = \frac{c_s V_s}{S} = c_s h \quad (5.1)$$

де c_s - концентрація компоненту в поверхневому шарі, моль/л;

V_s і h - об'єм і товщина поверхневого шару;

s - площа поверхні.

Згідно іншому способу величину адсорбції Γ визначають як надлишок компоненту в поверхневому шарі (на одиницю поверхні) в порівнянні з його кількістю в рівному об'ємі об'ємної фази:

$$\Gamma = \frac{V_s (c_s - c_v)}{S} = \frac{V (c_o - c_v)}{S} \quad (5.2)$$

де c_v - рівноважна концентрація компонентів в об'ємі; c_o - початкова концентрація компоненту в об'ємі; V - об'єм фази; S - площа поверхні.

Зіставлення двох останніх рівнянь дає зв'язок між величинами адсорбції A і Γ :

$$\Gamma = A - c_v h \quad (5.3)$$

При експериментальному визначенні величину адсорбції звичайно розраховують по різниці початкової і рівноважної концентрації речовини, що адсорбується, тобто визначають Γ . При великих надлишках компоненту в поверхневому шарі, коли $c_s \gg c_v$, можна нехтувати рівноважною концентрацією речовини, що адсорбується, і тоді величини A і Γ стають приблизно рівними.

При адсорбції з рідких розчинів в поверхневих шарах відбувається заміна молекул одного компоненту 1 на молекули другого компоненту 2. Це приводить до наступної залежності між величинами адсорбції і концентраціями компонентів (за умови, що $\Gamma_1 = -\Gamma_2$, тобто в поверхневому шарі збільшення концентрації одного компоненту відбувається за рахунок зменшення концентрації іншого компоненту):

$$\Gamma_2 = A_2 X_1 - A_1 X_2 \quad (5.4)$$

де X_1 і X_2 - молярні частки компонентів в об'ємі розчину.

Величини адсорбції компонентів розчину Γ_1 і поверхнєве натягнення S зв'язані між собою фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса. Воно є загальним термодинамічним рівнянням, справедливим для будь-яких складів і природи поверхні розділу фаз при постійній температурі:

$$-dS = \sum_i \Gamma_i dm_i \quad (5.5)$$

де m_i - хімічні потенціали компонентів.

Для розбавлених розчинів це співвідношення можна перетворити в наступне:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{dS}{dc} \quad (5.6)$$

де C - концентрація речовини, що адсорбується, в бінарному розчині. У разі, коли концентрація розчину перевищує 10^{-4} моль/л), концентрацію C слід замінити на активність a .

У приведеній формі рівняння (5.6) справедливе саме для розчинів. Якщо ж розглядати систему тверде тіло - однокомпонентний газ (нерозчинний в цьому твердому тілі), то рівняння Гіббса прийме наступний вигляд:

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{dS}{dP} \quad (5.7)$$

де p - парціальний тиск речовини, що адсорбується, в даному випадку газу.

Рівняння Гіббса ((5.6) або (5.7)) показує, що якщо при адсорбції поверхневе натягнення a зменшується із зростанням концентрації c (або тиск p), тобто $dS/dc < 0$, то адсорбція Γ позитивна. Це відповідає поверхнево - активним речовинам (ПАВ). Навпаки, якщо поверхневе натягнення росте із зростанням концентрації, тобто

$ds/dc > 0$, то адсорбція Γ - негативна. Це відповідає поверхнево - інактивним речовинам (ПІАВ).

Крім того, якщо відома залежність S від C (тобто ізотерма поверхневого натягнення $S = f(c)$), то можна для кожного значення концентрації знайти ds/dc і по рівнянню Гіббса обчислити значення Γ , тобто побудувати ізотерму адсорбції $\Gamma = f(c)$. Схема цього розрахунку показана на рис. 5.1, де відрізок $OA = c$, $\text{tg}\alpha = -ds/dc$.

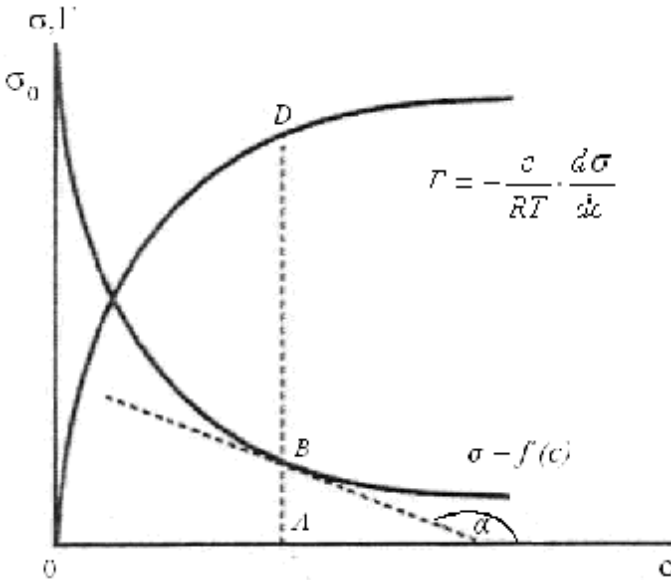


Рис. 5.1. Залежність поверхневого натягнення σ і адсорбції Γ від концентрації c .

Контрольні питання

1. Що називається адсорбцією і як кількісно її характеризують?
2. Приведіть фундаментальне адсорбційне рівняння і дайте визначення надмірної адсорбції.
3. Які зв'язані між собою надмірна (Γ) і абсолютна адсорбції (A)?
4. По відомій ізотермі поверхневого натягнення $S = f(c)$ побудуйте ізотерму адсорбції $\Gamma = f(c)$.

c , міль/л	0.008	0.015	0.031	0.062	0.125	0.250
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	69.6	68.0	65.1	61.5	56.2	49.7

Тести

1. Рівняння Гіббса показує, якщо при адсорбції поверхневе натягнення зменшується із зростанням концентрації c (або тиск p), тобто $ds/dc < 0$, то адсорбція
 - а) позитивна;
 - б) негативна;
 - в) не змінюється.
2. Яким рівнянням зв'язані величини адсорбції компонентів розчину Γ_1 і поверхневе натягнення S
 - а) рівнянням Томсона;

- б) рівнянням Ленгмюра;
- в) рівнянням Гіббса.

3. Скількома способами може бути виражена величина адсорбції

- а) трьома;
- б) одним;
- в) двома.

4. Зміна концентрації речовини біля поверхні розділу фаз в порівнянні з об'ємною фазою називається

- а) адсорбція;
- б) концентрація;
- в) абсорбція.

5. Що відбувається при адсорбції з рідких розчинів в поверхневих шарах

- а) нічого;
- б) заміна молекул одного компоненту 1 на молекули другого компоненту 2;
- в) зростання тиску.

Тема 6. ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ.

У поверхневому шарі розчину присутні і молекули розчинника, і молекули розчиненої речовини. Тому поверхневий натяг розчину відрізнятиметься від поверхневого натягу чистого розчинника σ_0 . *Прагнення системи до зниження поверхневої енергії відбувається*

за рахунок перерозподілу компонентів між об'ємом і поверхневим шаром так, щоб поверхневий натяг був мінімальним.

Речовини, здатні при розчиненні знижувати *поверхневий натяг*, називають *поверхнево-активними речовинами (ПАР)* по відношенню до даного розчинника. Речовини, додавання яких приводить до збільшення *поверхневого натягу* розчину, називають *поверхнево-інактивними* по відношенню до даного розчинника (*ІПАР*).

Мірою здатності розчиненої речовини до зміни *поверхневого натягу* розчину є величина похідної *поверхневого натягу* по концентрації – $d\sigma / dc$, звана *поверхневою активністю*. Одиницею вимірювання *поверхневої активності* є 1 гіббс, який рівний 10^{-6} Дж·м/моль.

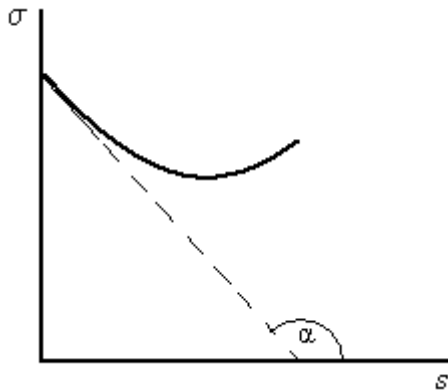


Рис. 6.1. Графічне визначення поверхневої активності ПАР

Поверхнева активність ПАР графічно визначається як тангенс кута нахилу дотичною, проведеною до ізотерми поверхневого натягу в точці її перетину з віссю ординат і узятій із знаком мінус (рис. 6.1.).

Залежність поверхневого натягу від концентрації може виражатися кривими трьох типів (рис.6.2.).

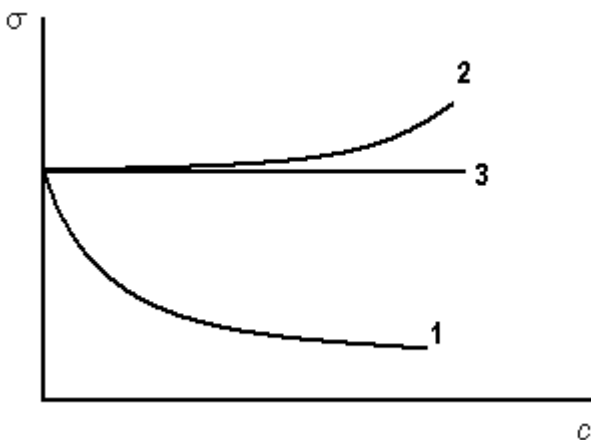


Рис. 6.2. Залежність поверхневого натягнення від концентрації

Для ПАР характерні криві типу 1. ПАР менш полярні в порівнянні з розчинником, вони володіють меншим, ніж розчинник, поверхневим натягом. Інтенсивність взаємодії розчинника з молекулами ПАР менше ніж молекул розчинника між собою. По відношенню до води поверхнево-активними речовинами є органічні сполуки, що складаються з вуглеводневого радикала (гідрофобна частина) і полярної групи (гідрофільна частина), наприклад, карбоксильної, гідроксильної або аміногрупи. Така дифільна будова молекул є характерною ознакою ПАР.

Для поверхностно-інактивних речовин характерна крива типу 2. ПАР володіють високою поверхневою енергією; енергія взаємодії їх молекул з молекулами розчинника вище, ніж енергія взаємодії молекул розчинника між собою. Тому вони добре розчинні і втягуються углиб розчину. Концентрація ПАР в поверхневому шарі менше ніж їх концентрація в розчині і поверхневий натяг розчину більше, ніж поверхневий натяг чистого розчинника. Поверхнево-інактивними речовинами по відношенню до води, є неорганічні електроліти – кислоти, основи, солі. Підвищення поверхневого натягу, як правило, невелике і стає помітним при порівняно високих концентраціях. Багатовалентні іони сильніше підвищують поверхневий натяг. В розчинниках неводів неорганічні електроліти також підвищують поверхневий натяг. Величина цього ефекту залежить від природи розчинника і частіше всього знижується із зменшенням його полярності.

Для поверхні індиферентних речовин характерна крива типу 3.

Контрольні питання.

1. Якими властивостями володіють поверхнево-активні речовини?
2. Чому концентрація поверхнево-активних речовин вище біля поверхні розчину, а концентрація поверхнево-інактивних речовин, навпаки, вище в об'ємі розчину?
3. Що таке поверхнева активність? Яка методика її визначення?

Тести

1. Як змінюється поверхнева активність спиртів із збільшенням кількості вуглецевих атомів у молекулі?

- а) збільшується;
- б) зменшується;
- в) не змінюється.

2. Поверхнево-активні речовини (ПАР) здатні:

- а) знижувати поверхневий натяг;
- б) збільшувати поверхневий натяг;
- в) зберігати поверхневий натяг постійним.

3. Який зв'язок між поверхневою активністю та адсорбцією?

- а) $d\sigma / dc > 0$, $\Gamma > 0$;
- б) $d\sigma / dc < 0$, $\Gamma < 0$;
- в) $d\sigma / dc < 0$, $\Gamma > 0$.

4. Яка з наведених залежностей відповідає ПАР?

- а) $\Gamma > 0$;
- б) $\Gamma = 0$;
- в) $\Gamma < 0$.

5. Однією з властивостей ПАР є утворення ними “частоколу Ленгмюра”. Це явище спостерігається при:

- а) максимально можливій щільності заповнення адсорбційної колонки адсорбентом;

- б) утворенні насиченого моношару молекул адсорбату на твердій поверхні;
- в) утворенні насиченого моношару ПАР на межі поділу вода–газ;
- г) адсорбції молекул, однакових за розміром і формою;
- д) утворенні шару йонів на протилежно зарядженій поверхні.

6. СОРБЦІОНІ ЯВИЩА. ПРИРОДА СОРБЦІЙНИХ СИЛ

Сорбція (від лат. sorbeo - згущувати) - це зміна (як правило, збільшення) *концентрації компоненту або біля поверхні розділу фаз адсорбція*), або в об'ємі однієї з фаз (*абсорбція*).

Поверхнева сорбція або адсорбція – одне з найважливіших сорбційних явищ. Найбільше значення має адсорбція на поверхні твердих тел. Адсорбція газів або компонентів рідкого розчину твердим тілом зовні виглядає як поглинання в об'ємі пор. Проте при цьому не відбувається впровадження речовини, що сорбується всередину сусідньої фази – відбувається лише накопичення його біля поверхні, тобто біля межі розділу фаз.

Тверде тіло, на поверхні якого відбувається адсорбція, називається *адсорбентом*; речовина (газ, пара або компонент рідкого розчину), що адсорбується, називається *адсорбтивом*, а в адсорбованому стані це вже *адсорбат*.

У строгому визначенні адсорбція розглядалася як надлишок речовини поблизу поверхні в порівнянні з рівним об'ємом оддалік неї. У ряді випадків зручніше розглядати не надлишок, а всю кількість

адсорбата поблизу поверхні. Цю кількість називають повним змістом або просто *адсорбцією А*. Так як для пористих адсорбентів часто не відома величина їх істинної поверхні, то адсорбцію відносять не до одиниці поверхні, а до одиниці маси (моль/кг або моль/г).

Адсорбція – мимовільний процес, який протікає із зниженням енергії Гіббса (при $p=const$) або із зниженням енергії Гельмгольца (при $V=const$). При цьому, проте, відбувається не вирівнювання концентрації по всьому об'єму системи, а навпроти, збільшення різниці концентрацій між газовою фазою або розчином і поверхнею твердого тіла. Одночасно під час переходу речовини з газової фази на поверхню зменшується рухливість сорбуючих молекул. Обидва ці чинника приводять до зменшення ентропії ($\Delta S < 0$). Згідно одному з фундаментальних рівнянь електродинаміки $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$. При адсорбції і ΔS і ΔG мають негативне значення, отже, і $\Delta H < 0$, *тобто адсорбція – процес екзотермічний*.

Найбільше практичне значення має адсорбція газів і пари на твердих адсорбентах. Поверхня твердого тіла енергетично неоднорідна. Крім того, вельми складний облік взаємодії молекул адсорбата з сукупністю молекул адсорбенту і змін стану адсорбата і адсорбенту при адсорбції. Тому важливою характеристикою адсорбційного процесу є теплота адсорбції. Вона служить мірою інтенсивності адсорбційних сил – сил взаємодії молекул адсорбата з поверхнею адсорбенту, а також молекул адсорбата між собою.

Інтенсивність взаємодії адсорбент – адсорбат залежить від стану адсорбенту, від того, яка кількість адсорбата заздалегідь

адсорбована його поверхнею (від заповнення поверхні). Тому розрізняють інтегральну і диференціальну теплоти адсорбції (подібно тому, як ці поняття уживаються стосовно до теплот розчинника).

Інтегральною теплотою адсорбції Q називається повна кількість теплоти, що виділяється при адсорбції n молей адсорбата. Її відносять до одиниці маси адсорбенту (Дж/кг).

Диференціальною теплотою адсорбції q називають віднесену до 1 моля адсорбенту додаткову кількість теплоти, що виділяється при адсорбції нескінченно малої кількості адсорбата.

Таким чином

$$q = \frac{dQ}{dA}, \quad \text{или} \quad Q = \int_{A_1}^{A_2} q dA \quad (6.1)$$

Внаслідок неоднорідності поверхні адсорбенту адсорбція відбувається спочатку на найактивніших ділянках поверхні з найбільшими значеннями диференціальної теплоти адсорбції; при великих заповненнях q зменшується, що приводить до уповільнення зростання інтегральної теплоти адсорбції. Крім того, підвищення диференціальної теплоти адсорбції можливе унаслідок взаємного тяжіння адсорбованих молекул, що приводить до зменшення відстані між молекулами адсорбата.

Величина адсорбції визначається природою адсорбенту і адсорбата, тобто залежить від взаємодії між ними. Взаємодія молекул адсорбата з поверхнею адсорбенту має ту ж природу, що і взаємодія молекул усередині однієї фази (наприклад, в газі або в рідині).

Ускладнення полягає в тому, що при адсорбції взаємодіють молекули, що належать до різних фаз, і на межі розділу фаз неминуче існує асиметрія сил взаємодії. Крім того, молекули адсорбата взаємодіють не з одиначною молекулою адсорбенту, а з їх сукупністю, завдяки чому сили взаємодії в залежності від їх природи можуть або зростати, або слабшати.

Адсорбцію прийнято ділити на фізичну і хімічну. *Фізична адсорбція* обумовлена міжмолекулярними (Ванн-дер-Ваальсовими) силами. В найпростішому випадку, при адсорбції неполярного адсорбата на неполярному адсорбенті, ці взаємодії неспецифічні, тобто це універсальні дисперсійні сили. *При фізичній адсорбції не відбувається фізичної взаємодії між адсорбатом і адсорбентом і молекули адсорбата на поверхні адсорбенту не втрачають своєї індивідуальності.*

Дисперсійна взаємодія не залежить від температури. Воно універсальне, тобто існує в будь-яких системах, де є електрони. Важливою властивістю дисперсійних сил є їх аддетивність: сила взаємодії між двома молекулами не залежить від присутності інших молекул. У разі адсорбції аддетивність виявляється в тому, що підсумовуються сили взаємодії всіх молекул адсорбата зі всіма довколишніми молекулами адсорбенту. Саме тому при адсорбції пористими адсорбентами внесок дисперсійних сил в загальну взаємодію виявляється вельми істотним.

При адсорбції неполярних речовин на полярному адсорбенті (наприклад, іонний кристал) до дисперсійних сил тяжіння додаються

індукційні сили тяжіння диполя, індукованого в молекулі адсорбата електростатичним полем адсорбенту. Індуковане тяжіння виникає і при адсорбції полярних молекул на неполярному адсорбенті.

У разі адсорбції полярних молекул на неполярному адсорбенті виникає орієнтаційна *кулонівська* взаємодія диполів адсорбата з електростатичним полем адсорбенту. Енергія і кулонівських, і дисперсійних сил обернено пропорційна шостому ступеню відстані між центрами взаємодіючих атомів.

Очевидно, що якщо на порівняно великих відстанях превалюють сили тяжіння, то на малих відстанях переважно діятимуть сили відштовхування між взаємодіючими атомами. Це відштовхування обернено пропорційно до дванадцятого ступеня відстані між атомами адсорбата і адсорбенту. Потенціал взаємодії молекули адсорбата з поверхнею адсорбенту приблизно відображає *рівняння Леннарда-Джонса*:

$$\Phi = - C \sum r_i^{-6} + B \sum r_i^{-12} \quad (6.2)$$

де C - константа, визначувана енергією дисперсійних, індукційних і орієнтаційних сил; B – константа, що характеризує енергію сил відштовхування.

Слід зазначити, що як *орієнтаційна*, так і *індукційна* взаємодії, будучи *електростатичними*, не є аддитивними. Поява третьої молекули в полі взаємодії двох інших змінює орієнтацію молекул і ослабляє ці взаємодії. Тому, при адсорбції пористими адсорбентами орієнтаційна і індукційна взаємодії слабшають. В цілому енергія взаємодії між молекулою адсорбата і поверхнею адсорбенту – це сума

описаних ефектів. Найбільшу роль, частіше всього, грає дисперсійна взаємодія, причому для неполярних або слабополярних молекул його внесок може досягати 100%.

Таким чином, взаємодії *при фізичній адсорбції* носять *неспецифічний характер*, що визначає і основні ознаки цього явища. *Рівновага* при фізичній адсорбції встановлюється *швидко і оборотно*. Тепло фізичної адсорбції, як правило, трохи перевищує теплоту конденсації (звичайно не більш, ніж 20кДж / моль).

Хімічна адсорбція (або хемосорбція) має місце, коли молекули адсорбата вступають в хімічну взаємодію з поверхнею адсорбенту з утворенням поверхневих хімічних з'єднань (але без утворення нової об'ємної фази). Вона набагато більш виборча і чутлива до хімічної природи адсорбату, ніж фізична адсорбція. Теплоти хемосорбції звичайно досить високі (100-200 кДж/моль). Хемосорбція протікає *набагато повільніше* за фізичну адсорбцію. Швидкість хемосорбції визначається наявністю деякого активаційного бар'єру – тому часто використовують термін «активована адсорбція». При низьких температурах швидкість хемосорбції вельми незначна. Звичайно *хемосорбція протікає необоротно*.

Багато форм адсорбції є перехідними між фізичною і хімічною. Широко поширеним видом такої перехідної взаємодії є *утворення водневого зв'язку при адсорбції*. Водневий зв'язок виникає на адсорбентах, що містять на своїй поверхні гідроксильні групи (наприклад, силикагель) при адсорбції речовин, схильних до її

утворення (вода, аміак, спирти). Теплота адсорбції, реалізовуваної за рахунок водневих зв'язків, складає 20-40кДж/моль.

Різноманітність адсорбційних сил затрудняє побудову теорії адсорбції. До теперішнього часу не існує загального математичного опису адсорбційних процесів.

Контрольні питання

1. Яким процесом - екзотермічним або ендотермічним - являється адсорбція?
2. У чому виявляється взаємозв'язок інтегральної і диференціальної теплот адсорбції?
3. За рахунок яких сил здійснюється адсорбційна взаємодія?
4. У чому відмінність фізичної адсорбції від хемосорбції? Що таке активована адсорбція?

Тести

1. Диференціальною теплотою адсорбції g називають:
 - а) повна кількість теплоти, що виділяється при адсорбції n молей адсорбата;
 - б) віднесину до 1 моля адсорбенту додаткову кількість теплоти, що виділяється при адсорбції нескінченно малої кількості адсорбата;
 - в) коли молекули адсорбата вступають в хімічну взаємодію з поверхнею адсорбенту з утворенням поверхневих хімічних з'єднань;
 - г) це зміна концентрації, компоненту або біля поверхні розділу фаз адсорбції.

2. Рівняння Леонарда-Джонса

$$а) -dS = \sum_i \Gamma_i dm_i ;$$

$$б) \ln(p/p_s) = \frac{2sV_M}{RT r} ;$$

$$в) \Phi = -C \sum r_i^{-6} + B \sum r_i^{-12} ;$$

$$г) A = \sum \left(A_m \frac{b_i p}{1 + b_i p} \right).$$

3. Що таке адсорбція?

- а) мимовільний процес, який протікає із зниженням енергії Гіббса (при $p=const$) або із зниженням енергії Гельмгольца (при $V=const$);
- б) кількість речовини в поверхневому шарі;
- в) залежність адсорбційного потенціалу від заповнення;
- г) витіснення з адсорбційного шару молекул іншого компонента.

Тема 7. ІЗОТЕРМА АДСОРБЦІЇ. РІВНЯННЯ ФРЕЙНДЛІХА

Величина адсорбції (абсолютна A або надлишкова Γ) у кожному конкретному випадку визначається температурою T тиском p (при газоподібному адсорбтиві) або температурою T і концентрацією C (при адсорбції з розчинів). Як правило, в теорії адсорбції при розгляді адсорбційної рівноваги один з цих параметрів підтримується постійним. Так, *рівняння вигляду* $A = f(p)_m$ або $\Gamma = f(c)_m$,

яке зв'язує величину адсорбції з тиском або концентрацією при постійній температурі, називається ізотермою адсорбції. Адсорбція (якщо вона виражена не як надлишок, а як повний вміст) завжди підвищується з підвищенням рівноважного тиску або концентрації. Оскільки адсорбція - процес екзотермічний, то при підвищенні температури величина адсорбції знижується. На мал. 7.1 приведені основні види кривих адсорбційної рівноваги. Ізотермам адсорбції при трьох температурах ($T_1 > T_2 > T_3$) відповідає мал. 7.1а. Рівняння, що зв'язує величину адсорбції з температурою

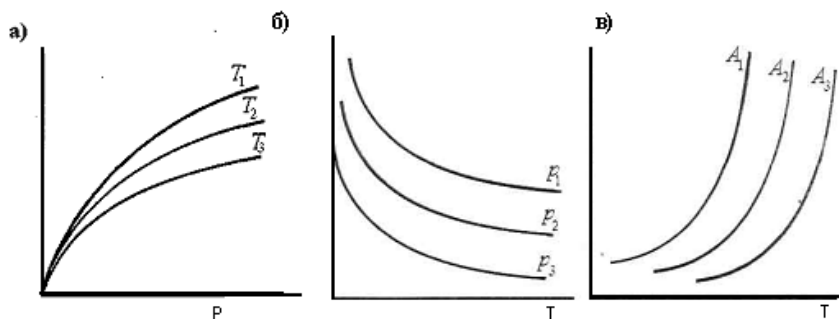


Рис 7.1. Криві адсорбційної рівноваги: ізотерми (а), ізобари (б) і ізостери (в) адсорбції.

при постійному рівноважному тиску $A = f(T)_P$ або постійній рівноважній концентрації $\Gamma = f(T)_C$, носить назву, відповідно, ізобари або ізопікни адсорбції (мал. 7.1-б); тут $p_1 > p_2 > p_3$. Рівняння вигляду $p = f(T)_A$, ізостера адсорбції (мал. 7.1-в), пов'язує рівноважний тиск з

температурою при постійній адсорбованій кількості; у цьому випадків $A_1 > A_2 > A_3$.

Завдання будь-якої адсорбційної теорії - на базі певної моделі процесу адсорбції скласти її математичний опис. В ідеалі рівняння повинне описувати залежність рівноважної величини адсорбції від концентрації адсорбата в об'ємній фазі при різних температурах, а також прогнозувати зміну теплоти адсорбції від заповнення адсорбенту. Найчастіше при цьому знаходять рівняння ізотерми адсорбції. Форма ізотерми адсорбції на твердих тілах залежить від багатьох параметрів: властивостей адсорбенту і адсорбата, взаємодії адсорбент - адсорбат, взаємодії молекул адсорбата між собою в газовій фазі і в адсорбованому стані. В області малого тиску (або концентрацій) і відповідних їм малих заповнень поверхні взаємодія між молекулами адсорбата трохи і залежність $A = f(p)_T$ зводиться до простої форми, званої законом Генрі :

$$A = kp \quad \text{або} \quad A = k'c \quad (7.1)$$

де k і k' - адсорбційний коефіцієнт (або коефіцієнт Генрі), c - концентрація адсорбенту в об'ємній фазі, p - тиск пари адсорбата. Коефіцієнт Генрі k є мірою інтенсивності адсорбції. Можна показати, що будь-яка теоретична ізотерма повинна в межі (при малих заповненнях) переходити в рівняння Генрі.

В області середніх концентрацій залежність адсорбції розчинених речовин від концентрації добре описується емпіричним рівнянням Фрейндліха :

$$\Gamma = \frac{x}{m} = bc^{\frac{1}{n}}, \quad (7.2)$$

де X - кількість адсорбованої речовини, m - маса адсорбенту, β і n - константи, характерні для кожної адсорбційної системи, причому $0 < 1/n < 1$. По Фрейндліху, n не залежить від заповнення, хоча це уточнення цілком точне. Цим емпіричним рівнянням часто користуються для орієнтовних розрахунків адсорбції. Найчастіше воно використовується в логарифмічній формі:

$$\ln \Gamma = \ln b + \left(\frac{1}{n} \right) \ln c \quad (7.3)$$

$$\lg \Gamma = \lg b + \frac{1}{n} \lg c$$

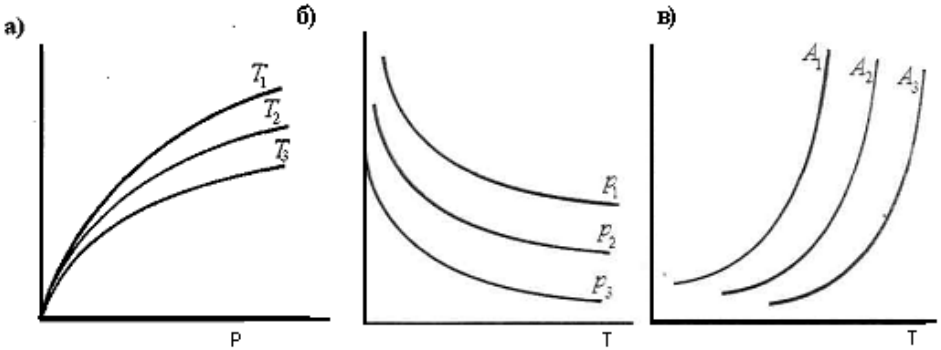
що дозволяє побудувати лінійну залежність $\ln A - \ln C$ і графічно визначити обидва постійні параметри β і n .

Контрольні питання

1. Назвіть основні види кривих адсорбційної рівноваги.
2. Сформулюйте умови дотримання закону Генрі при адсорбції. Який фізичний сенс константи Генрі?
3. Чому рівняння Фрейндліха називають емпіричним?

Тести

1. Як виглядає ізобари адсорбції?



2. При якому випадку адсорбції визначається температурою T тиском p?

- а) при адсорбції з розчинів;
- б) при індукційній взаємодії;
- в) при газоподібному адсорбтиві;
- г) при ізопікнах адсорбції.

3. Як виглядає рівняння Фрейндліха?

а)
$$\Gamma = \frac{x}{m} = bc^{\frac{1}{n}};$$

б)
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{ds}{dc};$$

$$\text{в) } S = \frac{dG}{ds} = -\frac{dW}{ds};$$

$$\text{г) } e = RT \ln(p_s / p).$$

Тема 8. ТЕОРІЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЇ АДСОРБЦІЇ ЛЕНГМЮРА

Теорія Ленгмюра з'явилася фундаментальним вкладом у вчення про адсорбцію. Ця теорія дозволяє врахувати найбільш сильні відхилення від закону Генрі, пов'язані з обмеженістю адсорбційного об'єму або поверхні адсорбенту. Обмеженість цього параметра приводить до адсорбційного насичення поверхні адсорбенту у міру збільшення концентрації розподілюваної речовини.

Теорія Ленгмюра заснована на наступних основних положеннях:

1. Адсорбція відбувається на дискретних адсорбційних центрах, які можуть мати різну природу.

2. При адсорбції дотримується строго стехіометрична умова - на одному центрі адсорбується одна молекула.

3. Адсорбційні центри енергетично еквівалентні і незалежні, тобто адсорбція на одному центрі не впливає на адсорбцію на інших центрах.

4. Процес адсорбції знаходиться в динамічній рівновазі з процесом десорбції.

Перше положення означає, що адсорбовані молекули міцно пов'язані з адсорбційними центрами; вони ніби локалізовані на центрах (локалізована адсорбція). З другого положення виходить, що на поверхні може утворюватися лише один адсорбційний шар, тому адсорбцію по Ленгмюру називають мономолекулярною. Третє положення означає, що диференціальна теплота адсорбції постійна і що силами взаємодії адсорбованих молекул можна нехтувати. І, нарешті, згідно з останнім положенню, адсорбовані молекули унаслідок флуктуації енергії можуть відриватися від центрів і повертатись в газову фазу.

На підставі цих положень можна отримати рівняння ізотерми адсорбції. Швидкість адсорбції з газової фази V_{adc} (тобто число молекул, адсорбованих за одиницю часу) пропорційна тиску газу і числу вільних центрів на поверхні твердого тіла. Якщо загальне число центрів A_m , а при адсорбції виявляється зайнятими A центрів, то число центрів, що залишаються вільними дорівнює $(A_m - A)$. Тому

$$V_{adc} = k_{adc} \cdot (A_m - A).$$

Адсорбція динамічно урівноважена процесом десорбції. Швидкість десорбції пропорційна числу адсорбованих молекул

$V_{dec} = k_{dec} \cdot A$. При рівновазі $V_{adc} = V_{dec}$ або

$$k_{adc} \cdot p(A_m - A) = k_{dec} \cdot A.$$

Перепозначивши $k_{adc}/k_{dec} = b$ (де b - це константа адсорбційної рівноваги) і $A/A_m = \theta$ (відносне заповнення поверхні) отримаємо

$$A = A_m \cdot \frac{bp}{1 + bp} \quad \text{або} \quad q = \frac{bp}{1 + bp}. \quad (8.1)$$

Це і є ізотерма адсорбції Ленгмюра.

З термодинаміки відомо, що константа рівноваги пов'язана зі стандартними змінами енергії Гіббса: $RT \ln b = -\Delta G^0$. Крім того, відповідно до фундаментального рівняння термодинаміки $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. Отже,

$$\ln b = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8.2)$$

$$i \quad b = e^{\Delta S_0/R} \cdot e^{-\Delta H_0/RT} \quad (8.3)$$

Таким чином, константа адсорбційної рівноваги пов'язана зі стандартною ентропією ΔS^0 і зі стандартною теплотою адсорбції

$$q = -\Delta H^0.$$

Рівняння Ленгмюра містить два параметри, що характеризують адсорбцію. Це константа адсорбційної рівноваги b і величина граничної адсорбції, що відповідає повному заповненню поверхні мономолекулярним шаром адсорбата Γ_∞ (цей параметр зазвичай називають ємність моношара). Ізотерма адсорбції Ленгмюра зображена на рис. 8.1. При дуже малих заповненнях i , отже, при дуже малих значеннях p в знаменнику рівняння (8.1) в межах $bp \ll 1$. Тому в цій області $A = A_m bp$. Іншими словами, в області малих заповнень

рівняння Ленгмюра переходить в рівняння Генрі. При дуже високому тиску $bp \gg 1$ і з рівняння Ленгмюра випливає, що $A = A_m$, тобто величина адсорбції перестає залежати від тиску.

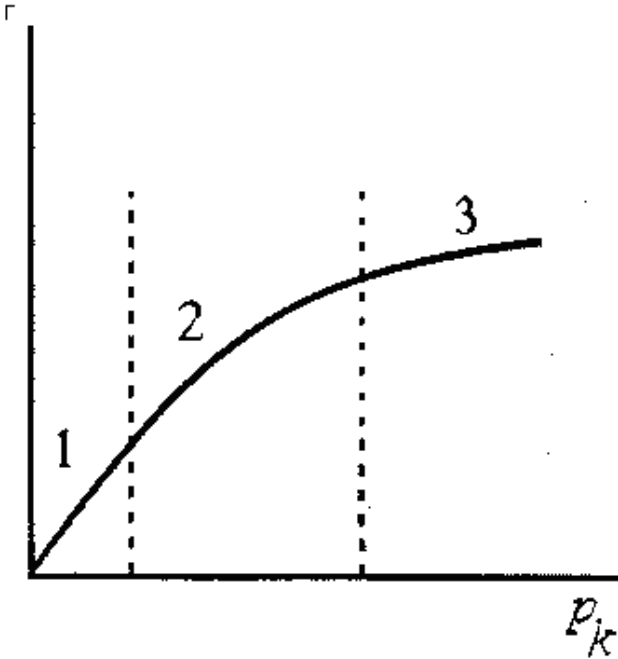


Рис. 8.1. Ізотерма адсорбції Ленгмюра

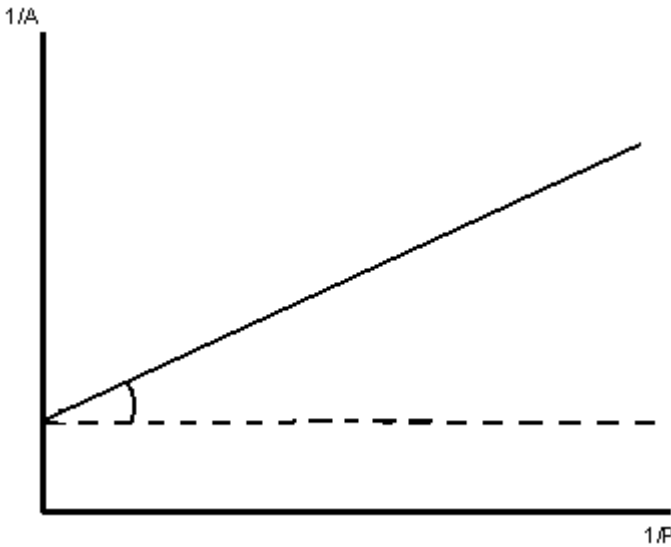
Цьому випадку відповідає область 3 - майже всі адсорбційні центри вже зайняті і вільних центрів на поверхні практично немає. У невеликому ж інтервалі концентрацій, що відповідає області 2, адсорбція приблизно може бути описана рівнянням Фрейндліха (7.2).

Для визначення чисельних значень параметрів A_m і b рівняння Ленгмюра можна представити у вигляді:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{A_m b} \cdot \frac{1}{p} \tag{8.4}$$

Тоді в координатах $[1/A; 1/p]$ ізоотерма Ленгмюра повинна виражатися прямою (рис. 8.2). Тангенс кута нахилу цієї лінії дорівнює $1/A_m b$, а відрізок, що відтинає ординату, дорівнює $1/A_m$.

Таким чином, за допомогою лінеаризації рівняння Ленгмюра можна визначити граничну величину адсорбції Γ_∞ відповідну повному мономолекулярному покриттю адсорбенту молекулами адсорбата.



$$\operatorname{tg} a = \frac{1}{\Gamma_\infty b}$$

Рис.8.2. Лінеанізована ізоотерма Ленгмюра

Експериментальне визначення Γ_∞ , дозволяє розрахувати питому поверхню адсорбента $S_{уд}$. Для розрахунку необхідно мати у своєму

розпорядженні величини площі w_0 , що припадає на одиничну молекулу адсорбата в мономолекулярному шарі

$$S_{y\partial} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot w_0 \quad (8.5)$$

де N_A – постійна Авогадро.

У ряді випадків реальні ізотерми адсорбції газів на твердих адсорбентах задовільно підкоряються рівнянню Ленгмюра. Однак це підпорядкування достатньою мірою формальне. Реальна поверхня твердого тіла неоднорідна, і залежність енергії взаємодії від заповнення θ звичайно являє собою спадаючу функцію. Взаємодія ж адсорбованих молекул між собою існує на будь-якій поверхні і стає більш помітною зі збільшенням ступеня заповнення. Внесок цієї взаємодії в теплоту адсорбції повинен збільшуватися зі збільшенням ступеня заповнення. Ці протилежні ефекти в багатьох випадках компенсують один одного, так що спостережувані значення q в широкому інтервалі θ можуть залишатися практично постійними. Крім того, реальна зміна q може компенсуватися зміною ентропії. Так, протилежну дію двох компенсуючих один одного факторів робить рівняння Ленгмюра в ряді випадків формально застосовним до адсорбції на реальних твердих тілах.

Як правило, при адсорбційних процесах доводиться мати справу з адсорбцією газових сумішей, а не індивідуальних адсорбентів. З моделі Ленгмюра легко отримати рівняння ізотерми адсорбції для суміші. Якщо газова суміш складається, наприклад, з двох компонентів, то на якійсь частині адсорбційних центрів адсорбуються молекули одного компоненту, на другій частині -

другого компоненту. Число вільних центрів буде рівним ($A_m - A_1 - A_2$). В іншому, рівняння адсорбції для газової суміші не буде відрізнятись від рівняння (8.1).

$$A_1 = A_m \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}; \quad A_2 = A_m \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}. \quad (8.6)$$

Із рівняння (8.6) витікає, що збільшення парціального тиску одного з компонентів пригнічує адсорбцію інших, і тим більше, чим більше його адсорбційна константа рівноваги.

Контрольні запитання:

1. Який фізичний зміст величин, що входять у рівняння Ленгмюра?
2. Які умови застосування рівняння Ленгмюра?
3. Яки визначити константи рівняння Ленгмюра? Які термодинамічні та геометричні характеристики можна розрахувати, знаючи ці константи?

Тести

1. Яке положення виходить при адсорбції якої дотримується строго стехіометрична умова - на одному центрі адсорбується одна молекула?

а) адсорбовані молекули у наслідок флуктуації енергії можуть відриватися від центрів і повертатись в газову фазу;

б) на поверхні може утворюватися лише один адсорбційний шар, тому адсорбцію по Ленгмюру називають мономолекулярною;

в) диференціальна теплота адсорбції постійна і, що силами взаємодії адсорбованих молекул можна нехтувати;

г) адсорбовані молекули міцно пов'язані з адсорбційними центрами; вони ніби локалізовані на центрах.

2. Як виглядає рівняння Ленгмюра?

$$\text{а) } A = \Sigma \left(A_m \frac{b_i p}{1 + b_i p} \right);$$

$$\text{б) } A = V \Gamma ;$$

$$\text{в) } \ln A = \ln A_0 - \frac{R^n T^n}{b^n E^n} [\ln(p_s / p)]^n ;$$

$$\text{г) } \frac{1}{A} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{A_m b} \cdot \frac{1}{p}.$$

3. Яким процесом динамічно урівноважена адсорбція?

а) хемосорбцією;

б) динамічною рівновагою;

в) флуктуацією;

г) десорбцією.

Приклади та задачі.

А. Приклади розв'язання задач:

Задача №1. При дослідженні адсорбції бром у вуглем із води, були отримані наступні значення:

<i>C, моль/л</i>	0,00259	0,00669	0,01708	0,02975
<i>A, моль/л</i>	3,10	4,27	5,44	6,8

Визначити швидкість утворення монослою та константу адсорбційної рівноваги у рівнянні Ленгмюра графічним методом.

Розв'язок. Рівняння мономолекулярної адсорбції Ленгмюра, в лінійній формі має вигляд:

$$A = A_m \frac{bc}{1 + bc}$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{A_m b} \frac{1}{c}$$

Спочатку визначаються значення $\frac{1}{A}$ та $\frac{1}{c}$.

<i>1/c</i>	386	149	59	33,6
<i>1/A</i>	0,32	0,23	0,18	0,15

За цими даними будують графік в координатах рівняння Ленгмюра в лінійній формі:

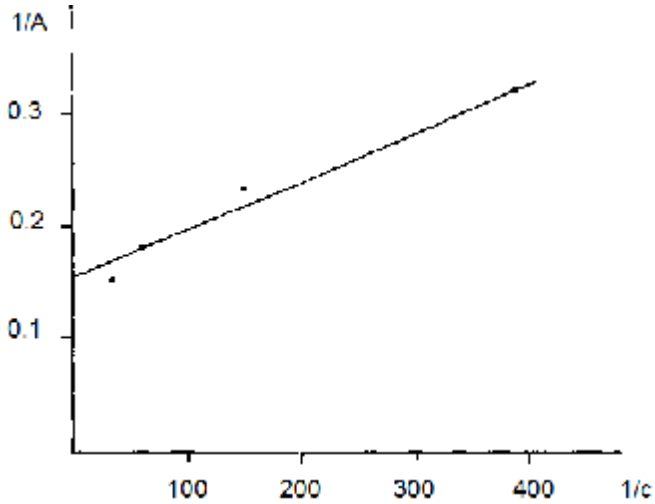


Рис. 8.3. Лінеаризована ізотерма Ленгмюра

Із графіка знаходять A_m та v :

$$A_m = 1/0,16 = 6,25 \text{ моль/л}; \operatorname{tg} \alpha = 1/A_m \cdot v = 0,33; v = 0,48.$$

В. Задачі для самостійного розв'язання.

Задача №1. За даними про адсорбцію парів води макропористим силікогелем при кімнатній температурі визначити граничну смність селікогеля:

$p \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77
$A, \text{ моль/кг}$	4,44	6,28	9,22	11,67	13,22	14,89

При розрахунках скористатися рівнянням Ленгмюра.

Відповідь: 30,3 моль/кг.

Задача 2. Питома поверхня непористої сажі рівна $73,7 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Розрахуйте площу що займає молекула бензолу в щільному монослої,

виходячи з даних про адсорбцію бензолу на цьому адсорбенті при 293 К:

<i>p, Па</i>	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
<i>A · 10², моль/кг</i>	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58

При розрахунках прийняти, що ізотерма адсорбції описується рівнянням Ленгмюра.

Відповідь: $0,49 \text{ нм}^2$.

Задача №3. На основі експериментальних даних, графічним методом розрахувати ємність моно слою та константу адсорбційної рівноваги у рівнянні Ленгмюра при адсорбції мурашиної кислоти із водного розчину вуглем.

<i>C, моль/л</i>	0,002	0,005	0,014	0,055
<i>A, моль/кг</i>	0,124	0,186	0,238	0,267

Відповідь: $A_m = 0,278 \text{ моль/кг}$; $v=400$.

Тема 9. ТЕОРІЯ ПОЛІМОЛЕКУЛЯРНОЇ АДСОРБЦІЇ БЕТ.

Рівняння Ленгмюра можна використовувати тільки при відсутності адсорбції речовини зверх мономолекулярного слою. Ця умова

виконується з достатньою строгістю при хімасорбції, фізичній адсорбції газів за невеликих тисків та температур вище критичної, а нерідко й при адсорбції з розчинів. Вказані обмеження для використання рівняння Ленгмюра пов'язані не стільки з формальним описом адсорбції, скільки з неможливістю отримати правильні значення адсорбційного коефіцієнта ємності моношару, відповідно до їх фізичного змісту.

В більшості випадків реальна поверхня твердого тіла не зовсім однорідна енергетично; адсорбція як правило не є строго локалізованою; адсорбовані молекули практично завжди взаємодіють між собою; і нарешті, стехіометрія може порушуватися, внаслідок чого адсорбція не буде обмежена утворенням одного шару. Тому реальні ізотерми адсорбції завжди відхиляються від ізотерми Ленгмюра.

Ще самим Ленгмюром було показано, що якщо адсорбційні центри прийняти енергетично неоднорідними, то сумарна адсорбція на усіх центрах буде виражена наступним рівнянням:

$$A = \Sigma \left(A_m \frac{b_i p}{1 + b_i p} \right), \quad (9.1)$$

де i – кількість груп однакових центрів.

Брунауер, Еммет і Теллер відмовились від другого допущення Ленгмюра, яке призводить до мономолекулярної адсорбції. Для випадку, коли температура адсорбтиву нижче критичної (тобто, ми маємо пар) вони розробили *теорію полімолекулярної абсорбції*. Після

аналізу великої кількості реальних ізотерм адсорбції ними була запропонована їхня класифікація на основі виокремлення п'яти основних типів ізотерм(див. мал. 9.1).

Ізотерми типу I відображають мономолекулярну адсорбцію. Ізотерми типу II та III звичайно пов'язують з утворенням при адсорбції багатьох шарів, тобто, з полімолекулярною адсорбцією. При цьому у випадку II взаємодія адсорбент – адсорбат сильніше взаємодії адсорбат-адсорбат, а у випадку III –навіпаки. Ізотерми типу IV та V відрізняються тим що для них характерна кінцева адсорбція при наближенні тиску пари до тиску насичення P_s . Ізотерми II та III характерні для адсорбції на непористому адсорбенті, а типу IV та V – на пористому твердому тілі. Всі п'ять типів ізотерм адсорбції описуються теорією полімолекулярної адсорбції «БЕТ», названої так по початковим буквам прізвищ її авторів.

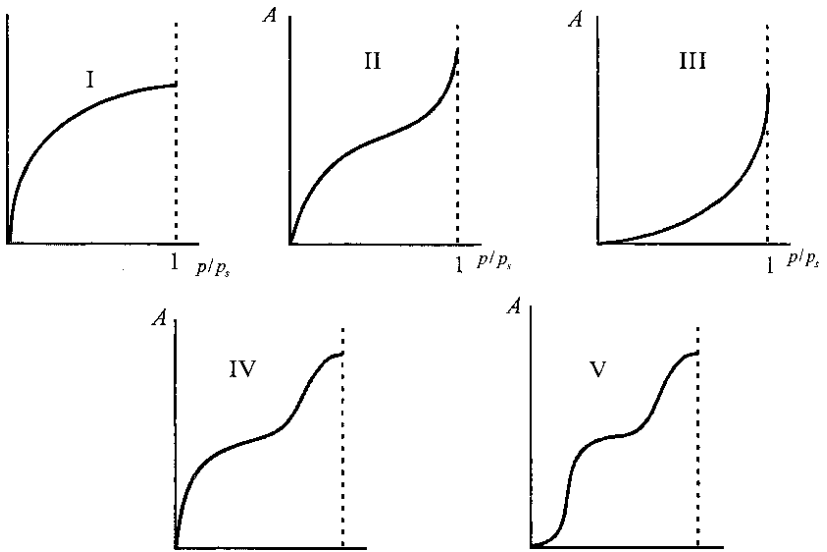


Рис. 9.1. Основні типи ізотерм адсорбції

Теорія BET зберігає Ленгмюровські уявлення про динамічний характер адсорбції. Адсорбція вважається полішаровою. Молекули першого шару адсорбуються в результаті міжмолекулярної взаємодії адсорбент – адсорбат. Кожна адсорбована молекула першого адсорбційного шару, може в свою чергу, бути центром адсорбції молекул другого шару і т. ід. Так формуються другий та наступні адсорбційні шари. Теплота адсорбції в першому шарі q_1 визначається взаємодією адсорбат - адсорбент, в усіх наступних – взаємодією адсорбат - адсорбат. Тому теплота адсорбції в усіх шарах, починаючи з другого, рівна теплоті конденсації λ . Другий

та наступні адсорбційні шари можуть утворюватися і при незавершеному першому шарі, як це показано на рис. 9.2.

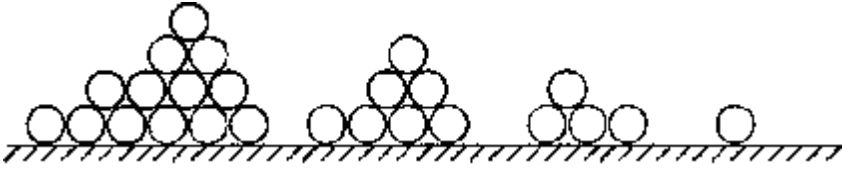


рис. 9.2. Формування адсорбційних шарів відповідно теорії BET

Якщо позначити через S_0, S_1, S_2, \dots площі поверхні адсорбента, вкриті 0, 1, 2, ... шарами адсорбованих молекул, то вся площа адсорбента буде рівна суммі площин з різним числом шарів:

$$S_{\text{заг}} = \sum S_i$$

Склавши рівняння адсорбційної рівноваги для кожного шару і просумувавши їх, автори теорії BET отримали рівняння для полішарової адсорбції:

$$\frac{p / p_s}{A \left(1 - p / p_s \right)} = \frac{1}{A_m C} + \frac{C-1}{A_m C} \frac{p}{p_s}. \quad (9.2)$$

В цьому рівнянні A_m - ємність моношару, C - константа рівна $e^{(q_1 - \lambda)/RT}$. При малих відносних тисках, коли $p \ll p_s$, рівняння (9.2) перетворюється в рівняння Ленгмюра.

Таким чином ізотерма Ленгмюра (ізотерма I на мал. 9.1) може розглядатися як частковий випадок рівняння BET. У випадках, коли $q_1 > \lambda$, тобто енергія взаємодії адсорбент - адсорбат більше енергії

взаємодії адсорбат – адсорбат, ізотерма адсорбції вигнута і відноситься до типу II або IV. Якщо енергія взаємодії адсорбат – адсорбат більше теплоти адсорбції ($\lambda > q_1$), то ізотерма адсорбції ввігнута та відноситься до типу III або V.

Рівняння ізотерми адсорбції БЕТ широко використовується для визначення величини питомої поверхні адсорбентів. Ізотерма адсорбції виражається прямою лінією (див. рис. 9.3), відтинає на осі ординат відрізок, рівний $1/A_m C$, а тангенс кута її нахилу до вісі абсцисс рівний $(C-1)/A_m C$.

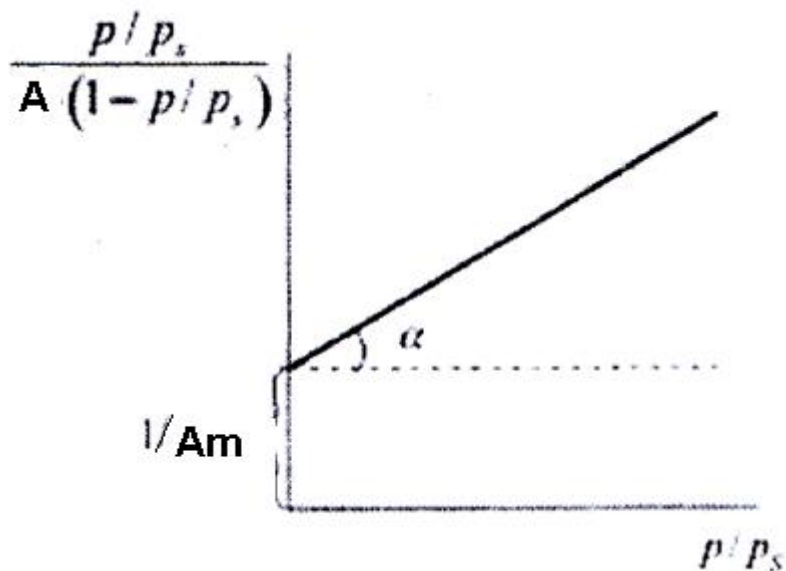


Рис.9.3. Ізотерма адсорбції БЕТ

З цих значень можна знайти величину A_m , а знаючи її розрахувати по рівнянню (8.5) питому поверхню адсорбенту. Стандартною методикою для визначення питомої поверхні адсорбентів прийнято вважати вимір ізотерми адсорбції азота при 77 К. В цьому випадку $W_0 = 0.162 \text{ нм}^2$ -- площа, яку займає одна молекула азоту у щільному моношарі

Контрольні питання

1. Які допущення лежать в основі теорії полімолекулярної адсорбції БЕТ?
2. Який фізичний зміст констант рівняння БЕТ?
3. Опишіть взаємодію адсорбент - адсорбат для різних типів ізотерм БЕТ.
4. Як здійснюється розрахунок питомої поверхні адсорбенту методом БЕТ?

Тести

1. За теорією БЕТ теплота адсорбції в першому шарі g_1 визначається взаємодією:
 - а) адсорбат – адсорбат;
 - б) адсорбат – адсорбент;
 - в) адсорбент – адсорбент.

2. При якій умові рівняння полішарової адсорбції (теорії БЕТ)

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{A_m C} + \frac{C-1}{A_m C} \frac{p}{p_s}$$
 перетворюється в рівняння

Ленгмюра:

а) $p \gg p_s$;

б) $p \ll p_s$;

в) $p = p_s$.

3. За стандартною методикою для визначення питомої поверхні адсорбентів прийнято вводити вимір ізотерм якого елемента при 77К?

а) O₂;

б) N₂;

в) H₂.

4. При якій умові можна використовувати рівняння Ленгмюра:

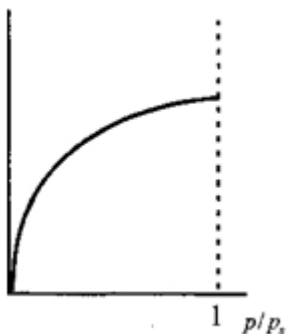
а) при відсутності адсорбції речовини зверх молекулярного шару;

б) про наявність адсорбції речовини зверх молекулярного шару;

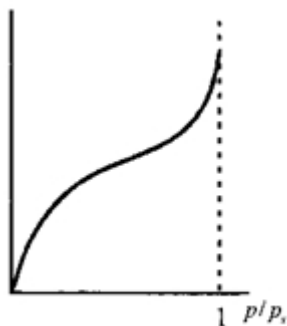
в) при відсутності наявності адсорбції речовини зверх молекулярного шару.

5. Яка ізотерм відображає мономолекулярну адсорбцію:

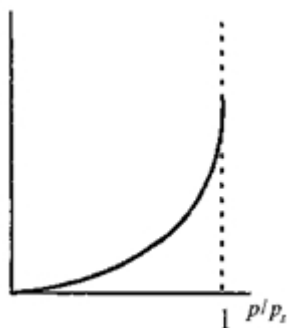
а)



б)



в)



Приклади і завдання.

А. Приклади вирішення завдань.

Завдання 1. Використовуючи рівняння БЕТ, розрахуйте питому поверхню адсорбенту за даними про адсорбцію азота.

$p \cdot 10^{-2}$, Па	60,94	116,41	169,84	218,65	272,25
A, моль/кг	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

Тиск насиченої пари азоту прийняти рівним $P_s = 78,3 \cdot 10^3$ Па ;
площа, займана однією молекулою азоту в щільному моношарі $w_0 = 0,162 \text{ нм}^2$.

Рішення. В лінійній формі рівняння BET має вигляд :

$$\frac{p/p_s}{A(1 + p/p_s)} = \frac{1}{A_m C} + \frac{c-1}{A_m c} \cdot \frac{p}{p_s}$$

Спочатку розраховують значення p/p_s і $(p/p_s) / \Gamma(1 - p/p_s)$:

p/p_s	0,078	0,149	0,217	0,279	0,348
$(p/p_s) / \Gamma(1 - p/p_s)$, кг/моль	0,219	0,420	0,593	0,756	0,941

За цими даними будують графік в координатах рівняння BET в лінійній формі (мал. 9.4).

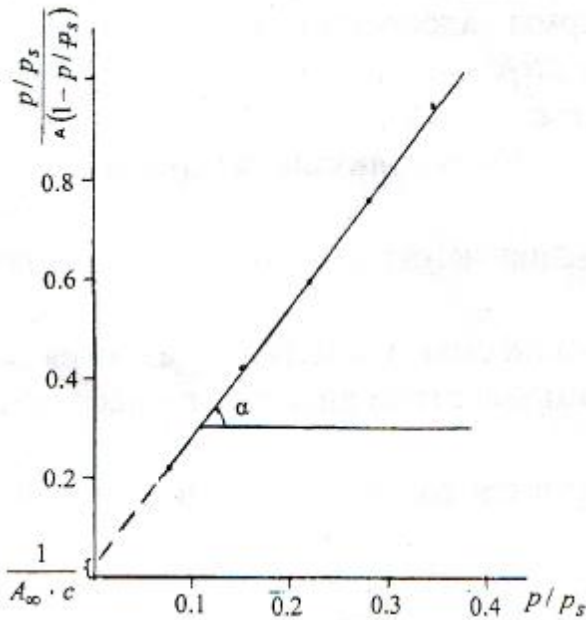


Рис. 9.4. Ізотерма адсорбції БЕТ

З графіка знаходимо : $1/A_{\infty}c = 0,027$; $\operatorname{tg} \alpha = (c - 1)/A_{\infty} = 2,61$, звідки $A_{\infty} = 37,9 \cdot 10^{-2}$ моль/кг і $c = 97,7$. Питома поверхня адсорбенту розраховується по рівнянню :

$$S_{y\partial} = A_{\infty} N_A \cdot w_0 = 37,9 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} \approx 36$$

В. Завдання для самостійного вирішення

Завдання 1-4. Використовуючи рівняння БЕТ, розрахуйте питому поверхню адсорбенту по ізотермі адсорбції бензолу. Площу, займану молекулою бензолу в щільному моношарі, прийняти рівною $0,49 \text{ nm}^2$.

1.

p/p_s	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27	0,36	0,46
A , моль/кг	0,348	0,483	0,624	0,724	0,805	0,928	1,133

Відповідь $S_{y\delta} = 177 \text{ m}^2 / \text{г}$.

2.

p/p_s	0,05	0,12	0,19	0,26	0,34	0,44	0,50
A , моль/кг	0,31	0,593	0,795	0,99	1,21	1,525	1,77

Відповідь : $S_{y\delta} = 295 \text{ m}^2 / \text{г}$.

3.

p/p_s	0,03	0,07	0,12	0,17	0,24	0,31	0,38
A , моль/кг	0,196	0,301	0,373	0,423	0,488	0,520	0,625

Відповідь : $S_{y\delta} = 118 \text{ m}^2 / \text{г}$.

4.

p/p_s	0,02	0,05	0,11	0,19	0,25	0,30	0,36
A , моль/кг	0,104	0,196	0,298	0,387	0,443	0,488	0,550

Відповідь : $S_{y\delta} = 115 \text{ m}^2 / \text{г}$.

Тема 10. ПОТЕНЦІЙНА ТЕОРІЯ АДСОРБЦІЇ І ТЕОРІЯ ОБ'ЄМНОГО ЗАПОВНЕННЯ МІКРОПОР

Практично одночасно з роботами Ленгмюра угорський фізико-хімік Полянї запропонував абсолютно оригінальну модель адсорбції газу на твердому адсорбенті. Згідно цієї моделі над поверхнею твердого тіла існує потенційне поле, що убуває з віддаленням від поверхні. Якщо над поверхнею знаходиться газ, то його молекули притягуються до поверхні. У міру наближення до поверхні завдяки впливу цього поля концентрація газу зростає. Якщо температура нижча за критичну температуру адсорбтива, то на якійсь відстані від поверхні тиск газу стане рівним тиску насиченої пари p_s і газ конденсуватиметься в рідину. Цей процес і є процесом адсорбції. Таким чином, адсорбційні сили здійснюють оборотне ізотермічне стискування газу від тиску p (далеко від поверхні, де адсорбційними силами можна знехтувати) до p_s безпосередньо над шаром зрідженого газу, тобто адсорбційної плівки.

Мірою інтенсивності адсорбційної взаємодії прийнят адсорбційний потенціал e , рівний роботі переноса 1 моля газу від рівноважного тиску в об'ємній фазі вдалі від поверхні в область поверхневого шару с тиском насиченого пару P_s :

$$e = RT \ln(p_s / p) \quad (10.1)$$

Цьому значенню адсорбційного потенціалу відповідає величина адсорбції A , рівна добутку об'єму адсорбційної плівки V на щільність рідини Γ :

$$A = V \Gamma \quad (10.2)$$

Із зростанням тиску p адсорбція A зростатиме і при $p \rightarrow p_s$ досягне максимального значення A_0 (тобто відносно заповнення поверхні $q = A/A_0$ досягне одиниці). Залежність адсорбційного потенціалу e від заповнення q можна проілюструвати мал. 10.1.

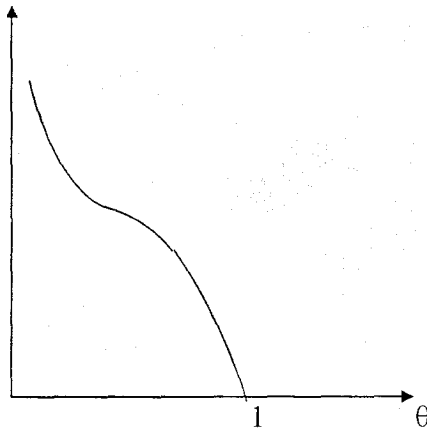


Рис. 10.1. Залежність адсорбційного потенціалу від заповнення
У теорії Поляні розглядається нелокалізована фізична адсорбція за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, тобто приймається, що в адсорбційному просторі діють лише дисперсійні сили. Ці сили

аддитивні, тому в ході заповнення поверхні адсорбенту характер взаємодії між молекулами адсорбата не змінюється, а лише збільшується його щільність. Крім того, дисперсійні сили не залежать від температури, і, отже, із зміною температури адсорбційний об'єм не змінюється. Це не протирічить тому, що з підвищенням температури адсорбція зменшується - зниження адсорбції викликається не зменшенням дисперсійних сил, а збільшенням в результаті нагрівання інтенсивності теплового руху адсорбованих молекул, що приводить до збільшення десорбції. Тому при одному і тому ж значенні адсорбційного потенціалу e міра заповнення q матиме постійне значення. Іншими словами крива $e = f(q)$ - Полянці назвав її характеристичною кривою - не залежить від температури. Характеристичну криву легко побудувати, виходячи з експериментально отриманої ізотерми адсорбції. Кожна точка ізотерми відповідає певним значенням A і p/p_s , які дозволяють набути відповідних значень e і q . Таким чином, хоча Полянці і не отримав ізотерми адсорбції, він успішно вирішив одне з найважливіших практичних завдань - знаходження ізотерми адсорбції даної речовини на даному адсорбенті при будь-якій температурі, якщо відома ця ізотерма при якій-небудь одній температурі.

Концепція Полянці викликає ряд заперечень, головним з яких є наступне : у кожній тонкій порі адсорбенту може знаходитися лише декілька молекул адсорбата. Приписувати цим декільком молекулам властивості нормальної рідкої фази (наприклад, щільність, тиск насиченої пари) абсолютно некоректно.

В середині 30-х років на підставі теорії Полянї Дубініним була створена *теорія об'ємного заповнення мікропор*. Дубінін постулював, що його теорія відноситься лише до найпористіших адсорбентів (наприклад, до активного вугілля) з розмірами пір не більше 2 - 3 нм (такі пори були названі мікропорами). В разі дисперсійної природи адсорбційних сил весь об'єм таких пір заповнений адсорбційним полем. При цьому поля, що створюються протилежними стінками пір при перекриванні підсилюють один одного. Тому адсорбція в таких порах реалізується не за рахунок послідовного утворення адсорбційних шарів, а відбувається заповнення всього об'єму мікропор. Абсолютно інший фізичний сенс приписується величині, яку Полянї назвав адсорбційним потенціалом. Для розрахунку термодинамічних властивостей адсорбенту вибирається стандартний стан (точка відліку). За такий стан береться нормальна рідка фаза, хімічний потенціал якої рівний $m_{cm} = m_0(T) + RT \ln p$. Різниця хімічних потенціалів (тобто оборотна ізотермічна робота переходу 1 моль із стандартного стану в даний) дорівнює:

$$W = m_{cm} - m_{adc} = RT \ln(p_s/p).$$

Таким чином, характеристична крива Полянї з'являється як залежність Δm (а не e) от Q . Ця крива *дозволяє робити перерахунок ізотерм адсорбції з однієї температури на іншу*.

Проте внесок Дубініна у розвиток потенційної теорії адсорбції не обмежується сказаним. Відомо, що дисперсійні сили пропорційні

поляризуємості молекул. Отже, ординати будь-якої точки характеристичної кривої для двох різних адсорбатів будуть відноситися один одному як поляризуємості їх молекул. Позначимо це **відношення поляризуємостей через b** ; його називають **коефіцієнтом афінності**. Тоді, якщо ми маємо ізотеру якої-небудь речовини на певному адсорбенті, то множенням його характеристичною кривою на коефіцієнт афінності можна побудувати характеристичну криву для другого адсорбата (на тому ж адсорбенті). Оскільки характеристичні криві на залежать від температури, то можливий перерахунок ізотери адсорбції на будь-яку іншу температуру.

Вважаючи адсорбційне поле усередині пір неоднорідним і вводячи функцію розподілу адсорбційного об'єму по значеннях адсорбції A , Дубінін отримав рівняння ізотери адсорбції:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^n T^n}{b^n E^n} [\ln(p_s/p)]^n \quad (10.4)$$

де E - константа, яка називається характеристичною енергією адсорбції; n - константа, для активного вугілля зазвичай рівна 2, для цеолитів - 3. Побудова прямої в координатах $\ln A - \ln [(p_s/p)]^n$ дає можливість обчислити ці константи. Крім того, величина максимальної адсорбції $A_0 = V_0 r$, де V_0 - об'єм мікропор, а r - щільність рідини. Таким чином, **визначивши з однієї ізотери одного**

адсорбата на даному адсорбенті величини V_0 і E , можна по рівнянню (10.4) обчислити адсорбцію для іншого адсорбата при будь-яких тиску і температурі.

Теорія об'ємного заповнення мікропор набула дуже широкого поширення як інструмент для розрахунків в промисловій адсорбційній техніці.

Контрольні питання

1. Які вихідні положення теорії Поляні?
2. Чому при одному і тому ж значенні адсорбційного потенціалу міра заповнення поверхні має постійне значення ?
3. Які принципи відмінності теорії об'ємного заповнення мікропор від потенційної теорії адсорбції Поляні ?
4. Як розрахувати загальний об'єм пір в мікропористого адсорбенту ?

Тести

1. Згідно моделі адсорорбції газу на твердому адсорбенті, яку запропонував Поляні, що відбувається з потенційним полем над поверхнею твердого тіла при віддаленні від поверхні ?
 - а) Поле зменшується;
 - б) Поле не змінюється;
 - в) Поле збільшується.

2. Згідно моделі адсорбції Поляні, що відбувається з концентрацією газу при наближенні до поверхні твердого тіла ?

- а) Не змінюється;
- б) Зменшується;
- в) Збільшується.

3. Що в теорії Поляні прийнято мірою інтенсивності адсорбційної взаємодії ?

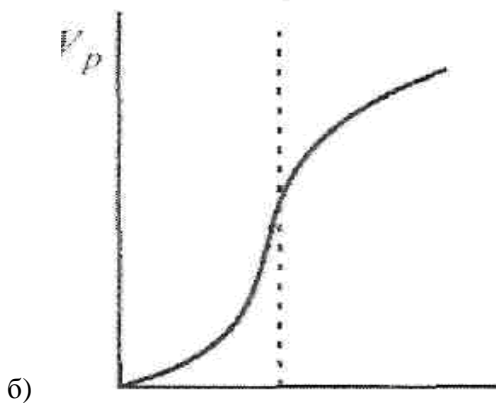
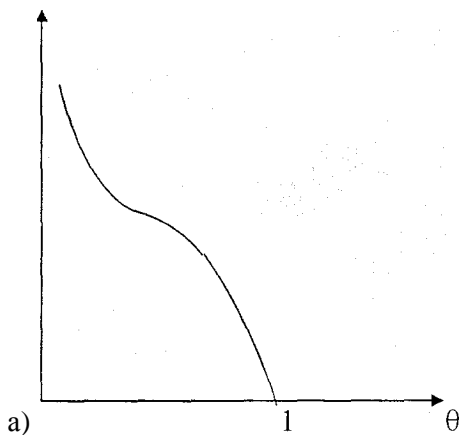
- а) Адсорбційний потенціал;
- б) Хімічний потенціал;
- в) Енергія Гіббса.

4. Від чого не залежить вигляд характеристичної кривої Поляні ?

Від тиску;

- б) Від адсорбційного потенціалу;
- в) Від температури.

5. На якому з наведених рисунків зображена залежність адсорбційного потенціалу ϵ від заповнення θ ?



Тема 11. КАПЛЯРНА КОНДЕНСАЦІЯ

Разом з адсорбцією в пористих тілах спостерігається **явище капілярної конденсації**. *Капілярна конденсація є конденсацію пара адсорбата при тиску, меншому тиску насиченої пари*. В результаті адсорбції стінки пор є покритими тонкою плівкою адсорбованої

речовини. Це забезпечує гарне змочування стінок рідким сорбатом, тому в порах легко утворюється увігнутий меніск рідини. Згідно рівнянню Томсона (Кельвіна) (2.8) тиск пари, рівноважний увігнутій поверхні, менше пружності насиченої пари:

$$\ln p/p_s = -2\sigma V/(rRT) \quad (11.1)$$

Тому конденсація пари в порах над увігнутим меніском починається при тиску, меншому тиску насиченої пари ($p < p_s$), тобто, при відносному тиску менше одиниці ($p/p_s < 1$).

Для адсорбентів з перехідними порами (мезопорами) характерна ізотерма адсорбції з *петлею капілярно - конденсаційного гістерезису* (рис. 11.1). Адсорбції відповідає нижня крива (1), а десорбції - верхня (2); десорбція ніби "запізнюється", вона відбувається при меншому, в порівнянні з адсорбцією тиску. При малому тиску, коли не відбувається капілярної конденсації, гістерезису не спостерігається.

Початок його появи залежить від природи адсорбенту і адсорбата.

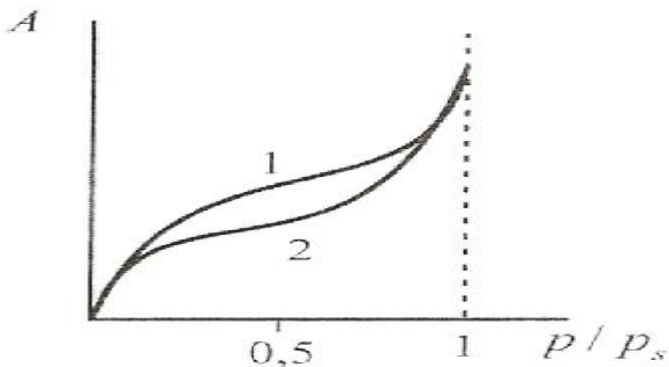


Рис. 11.1. Ізотерма адсорбції з петлею капілярно – конденсаційного гістерезису

Вважається, що пористу структуру адсорбенту можна змоделювати трьома видами пор: а) конусоподібними, б) циліндровими з одним відкритим кінцем і в) циліндровими з двома відкритими кінцями (рис 11.2). Конденсація в конусоподібних порах починається з дна пор, де кривизна найбільша. У міру заповнення пори радіус меніска збільшується (зменшується кривизна), тому для подальшого заповнення пор необхідно збільшувати тиск (рис. 11.2 а). Процес десорбції йде у зворотному напрямі і описується тій же кривій.

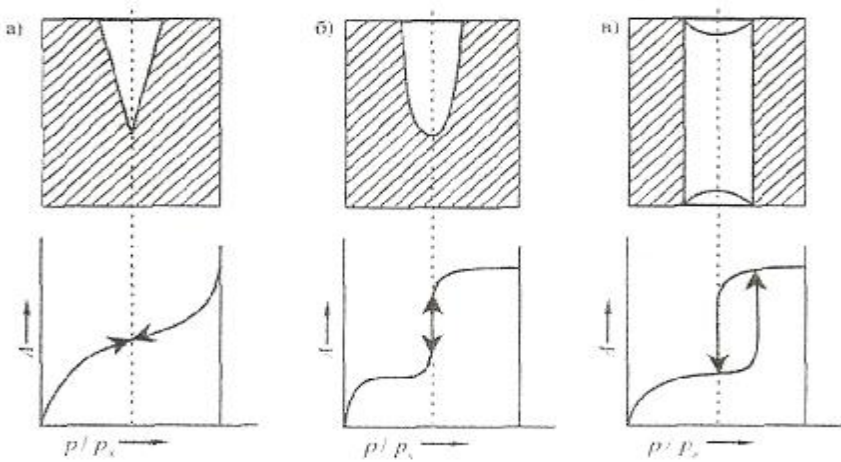


Рис. 11.2. Види пор в пористій структурі адсорбентів

У *циліндрових порах з одним відкритим кінцем* конденсація починається також з дна пор, де кривизна сферична і тому найбільша (рис. 11.2 б). Оскільки пора циліндрова, то вона заповнюється цілком при певному радіусі меніска, що відповідає і певному тиску пари. Капілярна конденсація в цих порах тих же розмірів також відбувається обернено. Якщо циліндрова пора тих же розмірів має обидва відкриті кінці (рис. 11. в), то конденсація починається на стінках циліндра, що має кривизну в два рази менше, ніж у сфери того ж радіусу. Тому заповнення пори відбувається при більшому тиску пари відповідно до співвідношення:

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{\sigma V}{r RT} \quad (11.2)$$

Конденсація на стінках циліндрової пори зменшує діаметр пори, що приводить до її миттєвого заповнення при тиску, що відповідає початку конденсації. На кінцях пори утворюються сферичні меніски рідини. Десорбція може початися тільки при тиску, відповідному радіусам кривизни цих менісків, тобто визначених рівнянням (11.1). Таким чином, спорожнення капіляра відбувається при меншому тиску, ніж його заповнення. Цим пояснюється поява петлі капілярно - конденсаційного гістерезису. Оскільки реальні адсорбенти мають пори різних форм і розмірів, які заповнюються і спорожняються при різному тиску, то реальні ізотерми адсорбції мають вигляд, представлений на рис. 11.1.

У рівнянні Томсона (Кельвіна), що описує капілярну конденсацію, входить радіус кривизни меніска - це дозволяє використовувати його для розрахунку *функції розподілу пор за розмірами*.

Щоб одержати функцію розподілу для даного адсорбенту, потрібно знати залежність dV_p/dr від r , де V_p - загальний об'єм пор, r - значення радіусів пор. Ця залежність називається диференціальною кривою розподілу. Вона чітко характеризує полідисперсність системи. Для отримання кривих розподілу використовують десорбційну гілку ізотерми адсорбції, оскільки саме вона відповідає сферичним меніскам для всіх без виключення пор. Кожній точці кривої відповідає певна величина адсорбції A і відносний тиск пари p/p_s . Знаючи величину A , можна обчислити об'єм заповнених пор при даному тиску:

$$V_{II} = A \cdot V_M, \quad (11.3)$$

де V_{II} - молярний об'єм адсорбата в конденсуючому стані.

Ефективний радіус сферичного меніска $r_э$, відповідний даному відносному тиску p/p_s , знаходять по рівнянню (11.1). Оскільки при заповненні пор капілярної конденсації передує адсорбція, те істинне значення радіусу пор рівне сумі радіусу меніска при повному змочуванні і товщини адсорбційного шару $t_{адс}$

$$r = r_э + t_{адс}. \quad (11.4)$$

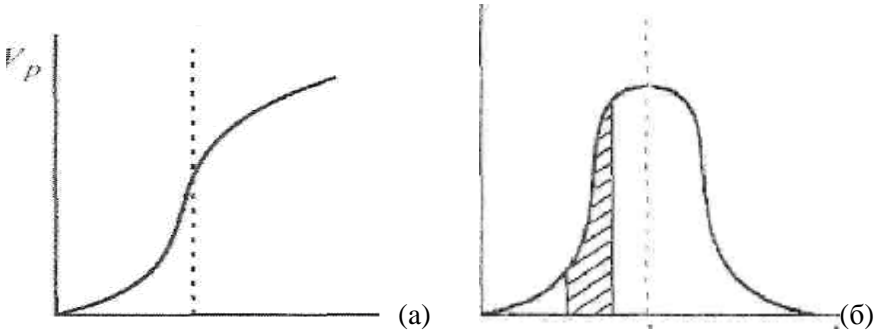
Товщину адсорбційного шару $t_{адс}$ визначають в окремому експерименті на непористому адсорбенті тієї ж природи (тобто за відсутності капілярної конденсації):

$$t_{адс} = A_{НП} \cdot V_M / S_{уд}, \quad (11.5)$$

де $A_{НП}$ - величина адсорбції на непористому адсорбенті при відповідному тиску. Знаючи об'єм заповнених пор при даному тиску V_{II} і відповідному значенні радіусів. Відповідні значення радіусів будують інтегральну криву розподілу об'єму пор $V_{II} = f(r)$ (рис. 11.3

а). Потім за допомогою графічного диференціювання будується диференціальна крива розподілу (рис. 11.3 б).

Рис. 11.3. Інтегральна (а) і диференціальна (б)



криві розподілу

По диференціальній кривій легко визначити відносну частку пор будь-яких розмірів в даному пористому тілі (тобто об'єм конкретної фракції пор). Наприклад, площа заштрихованої ділянки визначає об'єм пор, розміри яких лежать в межах від r_1 до r_2 . Чим різкіше виражений максимум і чим вужча диференціальна крива, тим менше розрізняються пори за розмірами.

Контрольні питання

1. Стосовно яких адсорбентів адсорбція описується теорією капілярної конденсації?
2. Сформулюйте основні положення теорії капілярної конденсації?

3. Яка гілка ізотерми адсорбції використовується при розрахунку розподілу пор за розмірами і чому?

Тести

1. Капілярна конденсація є

- а) конденсацію пара адсорбата при тиску, меншому тиску насиченої пари;
- б) конденсацію пара адсорбата при тиску, більшому тиску насиченої пари;
- в) конденсацію пара адсорбента при тиску, меншому тиску насиченої пари.

2. В яких з приведених видів пор конденсація починається з дна пор, де кривизна сферична і тому найбільша

- а) конусоподібних;
- б) циліндрових з одним відкритим кінцем;
- в) циліндрових з двома відкритими кінцями.

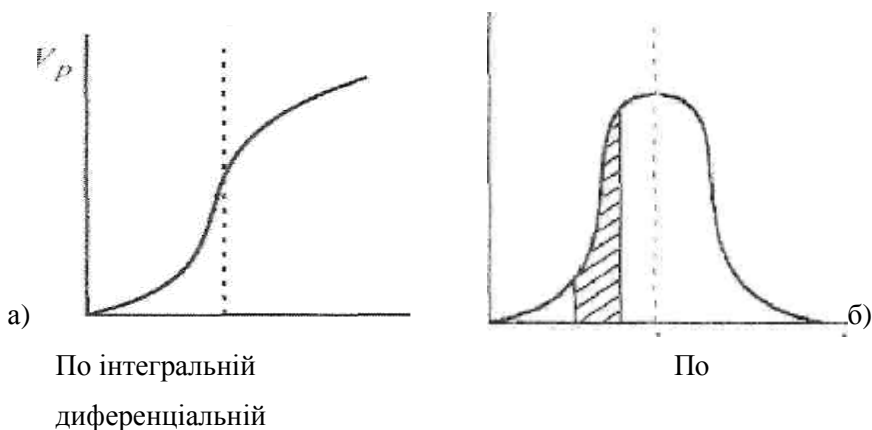
3. Конденсація на стінках циліндрової пори

- а) зменшує діаметр пори, що приводить до її миттєвого заповнення при тиску, що відповідає початку конденсації;
- б) збільшує діаметр пори, що приводить до її миттєвого заповнення при тиску, що відповідає початку конденсації;
- в) зменшує діаметр пори, що не приводить до її миттєвого заповнення при тиску, що відповідає початку конденсації.

4. Сферичні меніски рідини утворюються

- а) на дні пори;
- б) на стінках пори;
- в) на кінцях пори.

5. По якій кривій легко визначити відносну частку пор будь-яких розмірів в даному пористому тілі (тобто об'єм конкретної фракції пор)?



Приклади і задачі

А. Приклади рішення задач

Задача 1. Побудуйте ізотерму адсорбції - десорбції, використовуючи дані капілярної конденсації пари води в порах активного вугілля при 293

$p \cdot 10^{-3}$, Па	5,32	10,0	11,3	12,5	14,7	17,3	20,0	23,3
$A_{\text{адс}}$, моль/кг	0,5	2,3	4,0	5,0	10,0	16,0	20,0	28,5
$A_{\text{дес}}$, моль/кг	0,5	2,5	5,0	7,5	15,0	23,0	27,6	28,5

Розрахуйте і побудуйте інтегральну криву розподілу об'ємів пор за розмірами. Молярний об'єм води рівний 18 см³/моль; тиск її насиченої пари складає 2338 Па, а поверхневе натягнення - 71,96 мДж/м².

Рішення. Для розрахунку інтегральної кривої розподілу об'ємів пор за розмірами використовують криву десорбції. Радіус пор розраховують по рівнянню Кельвіна :

$$r = \frac{2 \sigma V_M}{RT \ln(p_s/p)}$$

де r - це радіус пор, який спорожняється при даному значенні відносного тиску. Кожній точці десорбційної гілці ізотерми адсорбції відповідає певна величина адсорбції A і відносний тиск p/p_s . Знаючи величину A , можна обчислити об'єм заповнених пор при даному

$$V_{\Pi} = A_{\text{дес}} \cdot V_M.$$

тиску:

Результати розрахунків зводяться в таблицю :

p/p_s	0,228	0,428	0,483	0,535	0,629	0,740	0,955	0,997
p_s/p	4,4	2,3	2,0	1,9	1,6	1,4	1,2	1,0
$\ln(p_s/p)$	1,5	0,8	0,7	0,6	0,5	0,3	0,2	0
r , нм	0,7	1,3	1,5	1,8	2,1	3,5	5,3	∞
$V_{\Pi} \cdot 10^6$, м ³ /кг	9	45	90	135	270	414	497	513

Використовуючи початкові дані адсорбції - десорбції і відповідні значення відносного тиску, можна побудувати ізотерму адсорбції (рис. 11.4). Знаючи об'єм заповнюваних пор при даному тиску і відповідні значення радіусів, будується інтегральна крива розподілу об'єму пор по радіусах (рис.11.5).

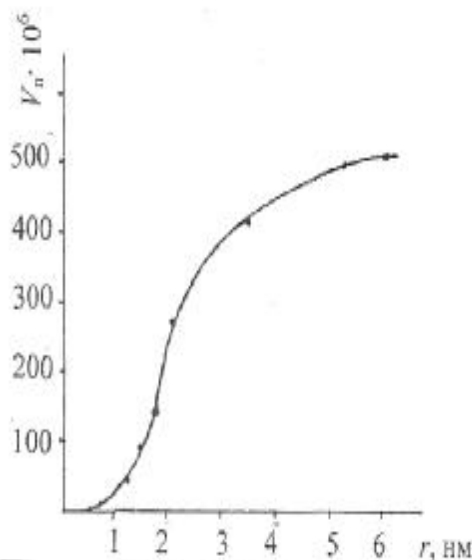
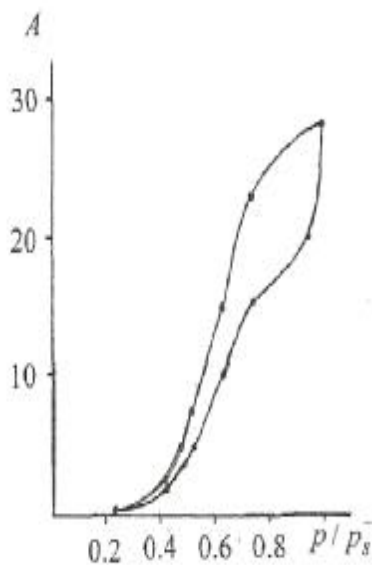


Рис. 11.4. Ізотерма адсорбції
радіусах

Рис. 11.5. Інтегральна крива
розподілу об'єму пор

В. Задачи для самостійного вирішення

Задачі 1-2. Побудуйте петлю гістерезису і інтегральну криву розподілу об'єму пор за розмірами, використовуючи експериментальні дані капілярної конденсації метанолу на силікагелі при 293 К.

Мольний об'єм метанолу при цій температурі складає $40,6 \text{ см}^3/\text{моль}$; поверхневе натягнення – $22,6 \text{ мДж/м}^2$ тиск насиченої пари - $128 \cdot 10^2$ Па.

1.

$p \cdot 10^{-2}$, Па	16	32	64	79	96	110	128
$A_{\text{адс}}$, моль/кг	2,5	3,5	4,8	6,3	13,0	19,0	22,5
$A_{\text{дес}}$, моль/кг	2,5	3,5	4,8	6,5	17,5	21,2	22,5

2.

p/p_s	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$A_{\text{адс}}$, моль/кг	0,8	1,3	1,6	2,2	3,0	3,87
$A_{\text{дес}}$, моль/кг	0,8	1,3	1,7	3,0	3,7	3,87

ТЕМА 12. АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ТВЕРДЕ ТІЛО-РОЗЧИН.

АДСОРБЕНТИ

При адсорбції на межі тверде тіло-розчин вся поверхня адсорбента заповнена молекулами компонентів розчину. Тому адсорбція одного з компонентів неодмінно викликає витіснення з адсорбційного шару молекул іншого компонента. При адсорбції розчинів треба розрізняти *молекулярну адсорбцію* (адсорбцію неелектролітів) і *адсорбції іонів* (адсорбцію електролітів). При молекулярній адсорбції система містить, як мінімум, три компоненти:

адсорбент і дві речовини, що утворюють розчин. При *адсорбції з розчинів виконується правило вирівнювання полярностей Ребіндера: переважно адсорбується той компонент розчину, полярність якого проміжна між полярностями адсорбента й іншого компонента розчина*. Так, силікагель (полярний адсорбент) добре адсорбує менш полярні речовини, наприклад низькомолекулярні жирні кислоти, з неполярного розчинника (толуол, гептан й ін.). Проте, вугілля (неполярний адсорбент) добре адсорбує більш полярні, ніж він сам речовини (ті ж жирні кислоти) з такого ж полярного розчинника, як вода. *Збільшення різниці полярності (зменшення взаємної розчинності) розчинника і розчиненої речовини сприяє процесу адсорбції*. Слід зазначити, що при адсорбції з концентрованих розчинів в широкому інтервалі зміни концентрацій поняття «розчинність» й «розчинена речовина» втрачає зміст. В цьому випадку кажуть про адсорбцію з суміші речовин А і В.

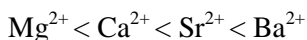
У випадку *розчинів електролітів адсорбція іонів* викликається не лише неспецифічними (адсорбційними) взаємодіями, але й електростатичними (кулонівськими) силами. Електроліти сорбуються тільки такими адсорбентами, які містять функціональні групи, що здатні до іонізації. Адсорбція електролітів (еквівалентна сорбція катіонів і іонів) рідко носить молекулярний характер; вона, як правило, вибіркова. Адсорбційний шар, що утворюється при такій адсорбції називають *подвійним електричним шаром*. Вибірково адсорбовані катіони чи аніони електрично заряджають поверхню; до цього позитивно чи негативно зарядженому шару притягаються іони

протилежного знаку, утворюючи ніби другий електричний шар. В результаті адсорбційний шар стає схожим на заряджений конденсатор з двома обкладинками.

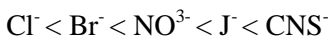
Основні закономірності адсорбції іонів визначаються їх фізичними властивостями, такими як заряд, розмір, сольватуємість іона. Іони, що несуть великий заряд, адсорбуються першочергово. Адсорбція іонів однакої валентності залежить від їхнього розміру. Зі збільшенням радіусу іонів збільшується його поляризуємість й зменшується гідратованість. Обидва ці фактори сприяють збільшенню адсорбцій. Так, для катіонів, утворених елементами I групи, адсорбційна здатність зростає в ряді:



Для двовалентних катіонів елементів II групи має місце аналогічний ряд:



Одновалентні аніони по мірі зростання своєї адсорбційної здатності розміщуються в наступний ряд:



Такі ряди називають ліотропними.

Якщо в контакт з адсорбентом, на поверхні якого вже адсорбовані якісь іони, ввести інший електроліт, то, як правило, спостерігається обмін іонами між поверхнею адсорбента й навколишнім розчином. Адсорбент поглинає іони з розчину, виділяючи в розчин еквівалентну кількість іонів того ж знаку. Можливий також обмін іонів, що виділяються в розчин в результаті дисоціації поверхні адсорбента.

Адсорбенти, для яких властивий процес такого еквівалентного обміну, називають іонообмінниками чи іонітами. Іоніти, що обмінюють катіони, називаються *катіонітами*, а ті що обмінюють аніони – *аніонітами*. Іоніти використовуються для пом'якшення й знесолення води, щоб воду надалі можна було використовувати в теплотехнічних пристроях, парових котлах, в харчових і фармацевтичних виробництвах; для концентрування, вловлювання цінних іонів зі стічних вод різноманітних виробництв, вловлювання радіоактивних іонів.

Завершуючи розмову про адсорбцію, необхідно зробити короткий огляд адсорбентів, що широко використовуються в промисловій і лабораторній практиці. Як правило, адсорбенти розрізняють за хімічною природою й по пористій структурі.

Серед мінеральних адсорбентів найбульш розповсюджені сілікагелі, що отримуються осадженням полікремнієвої кислоти мінеральними кислотами з розчинів силікатів. Змінюючи умови осадження, дозрівання й висушування геля, можна отримати сілікагелі різноманітної пористої структури. Поверхня сілікагелю зазвичай вкрита групами $=\text{Si}-\text{OH}$ й тому вони добре адсорбують воду, спирти й інші полярні речовини, що схильні до утворення водневих зв'язків, а також награницні й ароматичні вуглеводні.

До мінеральних адсорбентів відносять також *синтетичні й природні цеоліти* – пористі кристалічні алюмосилікати лужних й лужноземельних металів. Вони характеризуються суворо певними розмірами входів і їх вільні порожнини. Том в пори цеолітів можуть

проникати (а, як наслідок, й адсорбуватися) тільки такі молекули, розмір яких дозволяє їм «протиснутися» через вхід. Більш великі молекули адсорбуватися не будуть. Наприклад цеоліт NaA сорбує воду, метанол, етан, але не сорбує бензол, (діаметр входу в порожнину цього цеоліту складає 0,4 нм), а цеоліт KA – тільки воду (діаметр входу - приблизно 0,3 нм). Тому цеоліти часто називають *молекулярними ситами*, оскільки вони можуть розділяти молекули за розмірами.

В адсорбційній техніці широке застосування знайшли вуглецеві адсорбенти – активоване вугілля. Їх отримують з викопного чи деревного вугілля, прокалюванням при високій температурі. При цьому вигоряють смолисті речовини й частина вуглецевого матеріалу, розвивається пористість й збільшується питома поверхня. Активоване вугілля добре адсорбує неполярні органічні речовини. Вони застосовуються для рекуперації летких розчинників, освітлювання розчинів, очистки повітря від шкідливих газів і т.д.

Основними параметрами пористої структури адсорбентів є пористість (об'єм пір), розмір пір, питома поверхня. Їх можна розділити на *мікропористі* (активне вугілля, цеоліти – розмір пір менше 0,15 нм), *мезопористі* (розмір пір більше 0,15 нм), *макропористі* (розмір пір більше 15 нм), а також *непористі* адсорбенти. До останніх належить технічний вуглець (сажі) – продукти неповного згорання летких органічних сполук, а також «білі сажі» - високодисперсний кремнезем, що отримується з кремнійорганічних сполук при високих температурах. Більшість

промислових адсорбентів характеризуються широкою полідисперсністю й відносяться до змішаних типів адсорбентів. Їх полідисперсність визначається розподілом пір за розмірами, що відображає відносний вміст різних пір.

Контрольні запитання

1. Чим відрізняється адсорбція з розчинів від адсорбції газів і парів?
2. В чому принципова відмінність адсорбції електролітів від молекулярної адсорбції?
3. Чому зі збільшенням розміру іону підвищується його здатність до адсорбції?
4. Які адсорбенти називають іонітами?
5. Яким чином класифікують адсорбенти по пористості структури?

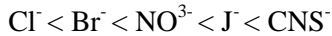
Тести

1. Збільшення різниці полярності (зменшення взаємної розчинності) розчинника і розчиненої речовини сприяє процесу
 - а) десорбції;
 - б) конденсації;
 - в) адсорбції.

2. Від чого залежить адсорбція іонів однакої валентності?

- а) потенціалу іонізації;
- б) розміру іонів;
- в) гідратації іонів.

3. Одновалентні аніони по мірі зростання своєї адсорбційної здатності розміщуються в наступний ряд:



Такі ряди називають

- а) ліотропними;
- б) ліофільними;
- в) ліофобними.

4. Адсорбент поглинає іони з розчину, виділяючи в розчин еквівалентну кількість іонів того ж знаку. Адсорбенти, для яких властивий процес такого еквівалентного обміну, називають

- а) електролітами;
- б) іонами;
- в) нанітами.

5. Основними параметрами якої геометричної структури адсорбентів є пористість (об'єм пір), розмір пір, питома поверхня?

- а) непористої;
- б) неоднорідно-пористої;

в) пористої.

6. Який розмір мезопористих пір?

а) менше 0,15 нм;

б) більше 0,15 нм;

в) більше 15 нм.

Додатки

Таблиця 1.

Поверхневий натяг простих речовин

Речовина	Символ	Середа	t,С	$\sigma^*10^3,Н/м$
Алюміній	Al	Повітря	700	840
Бром	Br	Повітря	13	44,1
Бром	Br	Повітря	20	41,5
Вісмут	Bi	Водень	300	388
Галій	Ga	Водень	30-40	735
Залізо	Fe	Водень	1267	936
Золото	Au	Водень	1120	1128
Кадмій	Cd	Водень	400	597
Калій	K	Двооксид вуглецю	62	411,5
Мідь	Cu	Водень	1140	1120
Натрій	Na	Водень/Двооксидвуглецю	1200/90	1160/294
Ніобій	Nb	Водень	1131	1103
Олово	Sn	Водень	253	526
Платина	Pt	Розрідження	2000	1819
Ртуть	Hg	Пар/Пар	20/200	471,6/431,2
Свинець	Pb	Водень/Пар	366/300	442/399,5
Селен	Se	Повітря	217	92,5
Сірка	S	Повітря	141	58,3
Срібло	Ag	Повітря/Водень	970/995	800/923
Сурма	Sb	Водень	640	350

Таблиця 2.

Поверхневий натяг ртуті на межі з рідкими речовинами

Рідка речовина	t,С	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
Вода	20	37,5
Анілін	20	341
Ацетон	20	390,1
Бензол	20/25	357/364,3
Гексан	20/25	378/379,9
Гептан	25	378,7
Кислота амінова	20	322
м-Ксилол	20	357
о-Ксилол	20	359
т-Ксилол	20	361
Масло оливкове	20	308,1
Нітробензол	20/25	350/349,5
Октан	20/25	375/376
Сірководень	20	339
Бутиловий спирт	25	372,8
Ізобутиловий спирт	20	343
Пропіловий спирт	20/25	368/376,5
Етиловий спирт	20/25	364/376,9
Толуол	20/25	359/363,6
Чотирихлористий вуглець	20	362
Хлороформ	20	357
Етилідид	20	306
Ефір етиловий	20	379

Таблиця 3.

Поверхневий натяг води на межі з повітрям при різних температурах

t,С	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	t,С	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	t,С	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
-8	76,96	12	73,92	22	72,44
-5	76,40	13	73,78	23	72,28
0	75,62	14	73,64	24	72,12
5	74,90	15	73,48	25	71,96
6	74,76	16	73,34	26	71,80
7	74,62	17	73,20	27	71,64
8	74,48	18	73,05	28	71,47
9	74,34	19	72,89	29	71,31
10	74,20	20	72,75	30	71,15
11	74,07	21	72,60	31	70,35

Таблиця 4.

Поверхневий натяг води на межі з органічними речовинами

Речовина	t,С	$\sigma^*10^3, \text{Н/м}$
Анілін	30	5,7
Ацетофенон	30	12,1
Бензин	20	48
Бензол	30	33,1
Гексан	30	50,7
Гептан	25	50,8
N,N-диметиланілін	25	25,6
Капронова кислота	20	5,2
Олеїнова кислота	20	15,7
Лауринова кислота	60	10,5
Оливкове масло	20	18,2
Парафінове масло	25	52,5
Бавовняне масло	30	20,8
Евкалиптове масло	30	16,1
Нітробензол	30	23,9
Н-Октан	25	50,2
Пропілбензол	25	40,0
Спирт бутиловий	25	1,8
Спирт ізобутиловий	27	1,9
Тетрамін	25	38,6
Толуол	25	35,7
Чотирихлористий вуглець	25	43,4
Ангідрид оцтовий	30	3,6
Фурфурол	30	5,1
Хлорбензол	25	37,9
Хлороформ	30	31,4
Циклогексан	20	51,0
Ефір діетиловий	30	11,1
Ефір оцтовоетиловий	25	6,8
Ефір оцтовоізобутиловий	25	14,5

Таблиця 5.

Залежність поверхневого натягу від будови молекул карбонових кислот

Назва кислоти	Структурна формула	σ^*10^{-3} , Н/м	t, °C
Мурашина	H-COOH	37,48	16,8
Пропіонова	CH ₃ — CH ₂ — COOH	26,57	16,6
Ізовалеріанова	CH ₃ — CHCH ₃ — CH ₂ — COOH	25,64	17,0
Ізокапронова	CH ₃ — CHCH ₃ — (CH ₂) ₂ — COOH	25,97	17,0

Таблиця 6.

Поверхневий натяг на межі двох рідких фаз

Фази	σ^*10^3 , Н/м				
	t, °C	σ_A	σ_B	σ_{AB}	
				Розрах.	Вимір.
Вода — бензол	19	63,2	28,8	34,4	34,4
Вода — ефір	18	28,1	17,5	10,6	10,6
Вода — анілін	26	46,4	42,2	4,2	4,3
Вода — хлороформ	18	59,8	26,4	33,4	33,3

Таблиця 7.

Змочування твердих тіл водою на межі з повітрям

Тверді речовини	θ , град
Кварц	0
Малахіт	17
Церит	33
Галеніт	47
Графіт цейлонський	55...60
Тальк	69
Сірка	78
Парафін	106

Таблиця 8.

Адгезійний натяг рідин на межі з твердими тілами, $\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м

Декалін	—	—	—	—	—	76,38	—
Иодбензол	38,22	38,70	39,10	37,2	—	—	—
Метилен йодистий Рідина	—	46,73	—	—	—	—	—
Нітробензол	57,55	57,50	—	57,0	61,0	79,8	—
Пропіленбензол	—	—	—	40,0	—	—	—
Сірковуглець	40,46	44,25	—	42,3	43,2	40,77	—
Вода	25,92	76,16	—	76,7	—	—	—
Аміловий спирт	73,13	71,0	—	—	77,5	58,77	—
Анілін	—	—	—	—	73,8	60,22	28,9
Бензиловий спирт	—	—	—	—	—	85,73	—
Бутиловий спирт	45,43	41,66	—	44,1	51,2	81,03	38,3
Бромбензовий спирт	—	—	—	39,3	—	80,7	56,6
α -Бромнафталан	41,07	43,61	44,00	39,6	41,1	88,81	—
Тетралін	46,54	—	—	—	—	76,7	—
Бромформ	37,25	39,85	39,24	37,4	—	—	—
Голуол	35,67	43,82	—	43,2	53,4	82,10	—
Бутілбензол	—	—	—	38,7	—	—	—
Вуглець	—	—	—	36,3	39,5	86,38	47,
Бензилхлористий	29,90	34,22	—	25,9	—	—	0

Хлорбензол	39,77	—	—	40,2	—	—	—
α-хлорнафталін	—	40,05	40,20	39,0	—	—	—
Хлороформ	—	—	—	47,4	58,7	79,83	—
Етилбензол	43,32	—	—	41,2	—	—	
Етилен чотирибромистий	—	—	42,8	—	—	—	—
Оцтовоаміловий ефір	60,60	—	—	—	—	73,7	63, 7
Оцтовобутиловий ефір	—	62,75	—	64,5	72,1	65,78	—
Оцтовопропіловий ефір	—	—	—	—	—	74,4	63, 1
Оцтовоетилловий ефір	—	—	—	—	—	76,1	59, 1

Глосарій

1. Загальні поняття та визначення.

Фаза – частина системи одного складу з однаковими термодинамічними властивостями, яка обмежена від інших частин поверхнею розділу.

Система, яка складається з однієї фази, має однакові мікроскопічні властивості називається гомогенною. Система, яка складається з двох і більше фаз називається гетерогенною.

Дисперсне середовище (дисперсія) – гетерогенна система з двох чи більше фаз, з яких одна – дисперсійне середовище – неперервна, а інша – дисперсійна фаза – розподілена в ній у вигляді окремих частин (твердих, рідких, газоподібних). При розмірі частинок 10^{-5} см та менше система називається колоїдною.

Дисперсійне середовище – зовнішня, неперервна фаза дисперсійної системи.

Дисперсійна фаза – внутрішня, роздроблена фаза дисперсної системи.

Дисперсність – ступінь роздроблення дисперсійної фази системи. Виражається величиною питомої поверхні частинок (в $\text{м}^2/\text{г}$) або їх лінійними розмірами.

Колоїдний стан речовини – високодисперсний стан (дуже роздроблений) в якому окремі частинки є не молекулами, а агрегатами, які складаються з великої кількості молекул. Розмір

частинок повинен відповідати розмірам 10^{-5} - 10^{-7} см. Для існування таких систем потрібне введення стабілізаторів.

Питома поверхня – величина поверхні розділу фаз одиниці об'єму чи маси речовини. Поверхня розділу двофазної системи відрізняється від внутрішніх частинок кожної з фаз надлишком вільної енергії, тому її називають активною поверхнею для якої характерна висока адсорбційна здатність.

Часткова концентрація – число колоїдних частинок в одиниці об'єму системи (n). Грам – часткові концентрації колоїдних систем зазвичай дуже малі порівняно з молекулярними розчинами (n/N).

Диспергіювання – метод отримання роздроблених систем в результаті подрібнення твердих чи рідких тіл в інертному середовищі (не взаємодіє з подрібненою речовиною), при якому різко підвищуються дисперсність та питома міжфазна поверхня.

Диспергатор – речовина (зазвичай ПАР), яка сприяє утворенню дисперсії твердих частинок в рідині. При диспергіюванні рідини диспергатор має призначення емульгатора.

Диспергуюча здатність – здатність розчинів речовин (зазвичай ПАР) утворювати стійку дисперсію.

Золь – дисперсна система, в якій розмір частинок відповідає колоїдному ступеню дисперсності, тобто лежить в межах 10^{-5} - 10^{-7} см. Золі з газоподібним дисперсним середовищем називають аерозолями, з рідким – міозолями. В залежності від природи дисперсного середовища міозолі поділяються на гідрозолі, етерозолі, бензозолі, у яких дисперсним середовищем є вода, спирт, ефір, бензол.

Ліозоль – дисперсна система, в якій тверді частинки розміром $10^5 - 10^7$ см розподілені в рідкому неперервному середовищі.

Гідрозоль – вільно дисперсна колоїдна система, в якій частинки розміром $10^5 - 10^7$ см розподілені у водному середовищі.

Органозолі, органодисперсії – дисперсні системи, в яких дисперсне середовище є органічною рідиною. Органозоль – дисперсна система, в якій тверді частинки колоїдного розміру розподілені в органічній рідині.

Мицела – колоїдно-хімічний комплекс, який складається з частинки та подвійного шару. В розчинах ПАР – агрегат з довголанцюгових молекул чи іонів ПАР, який утворюється самовільно при визначеній концентрації, залежить від природи полярної групи і особливо довжини ланцюга молекул. В водних розчинах асоціація частини молекул (іонів) відбувається в результаті скріплення ланцюгів, в неводних (неполярних) середовищах – за рахунок полярних (функціональних) груп.

Латекс – дисперсія натурального чи синтетичного полімера в водному середовищі, стабілізована розчинною у воді високомолекулярною сполукою чи ПАР.

Діаліз – спосіб очистки колоїдних систем від домішок електролітів. Заснований на здатності деяких мембран пропускати іони, але затримувати колоїдні частинки.

2. Поверхневі явища. Адсорбція.

Поверхневі явища – явища, які відбуваються на поверхні розділу фаз і характеризуються особливими властивостями міжфазних поверхневих шарів.

Поверхневий шар – неоднорідний тонкий шар визначеної товщини та об'єму, який розміщується по обидві сторони поверхні, яка розділює дві суміжні об'ємні фази.

Поверхнева енергія – надлишок вільної енергії, яка міститься в поверхневому шарі на межі поділу двох суміжних фаз (Т-Р, Р-Р, Р-Г) в порівнянні з енергією об'ємної частини цих фаз. Питома поверхнева енергія відноситься до одиниці поверхні та вимірюється роботою ізотермічного зворотного утворення одиниці поверхневого шару, виражається в Дж/м².

Поверхневий натяг – сила, яка відноситься до одиниці довжини периметра поверхневого шару. Для рідини чисельно дорівнює вільній поверхні енергії та виражається в Н/м або Дж/м².

Поверхнево-активні речовини – речовини, які здатні адсорбуватися на поверхні розділу фаз, зменшуючи надлишок міжфазної поверхневої енергії. До типових ПАР відносяться органічні сполуки, молекули яких мають дифільний характер. Речовина, поверхнево-активна на одній межі, може бути інактивною (не здатною до адсорбції) на іншій. Адсорбуючись на міжфазних поверхнях поділу, ПАР утворюють на них моно- чи полімолекулярні шари орієнтованих молекул, різко змінюючи молекулярну природу поверхні.

Неполярна (гідрофобна або ліофільна група) – частина молекули ПАР (зазвичай у вигляді вуглеводневого ланцюга) без помітного дипольного моменту, яка надає молекулі гідрофобність чи ліпофільність, тобто спорідненість до малополярних середовищ.

Змочування – явище, яке виникає на трифазній межі поділу при зіткненні рідини з поверхнею твердого тіла. Воно проявляється при повному чи частковому розтіканні рідини по поверхні, внаслідок сильної міжмолекулярної взаємодії поверхні та рідини. Змочування характеризується величиною крайового кута змочування чи кута змочування.

Крайовий кут змочування – кут між поверхнями твердого тіла та рідиною по периметру зіткнення трьох фаз: тверде тіло – рідина – газ (пар) або тверде тіло – рідина – рідина в площині, (перпендикулярній до лінії контакту). Кількісною характеристикою змочувальної здатності рідини служить косинус крайового кута змочування.

Гістерезис змочування – явище затримки у встановленні рівноважного кута змочування. Існує два види гістерезису змочування: кінетичний, який вимірюється різницею величин крайових кутів припливу (він завжди більше рівноважного) та відтоку (він завжди менше рівноважного), статистичний, який визначається різницею крайового кута на даній поверхні та його реально виміряного значення (в статистичних умовах без переміщення рідини по поверхні). Статистичний гістерезис є результатом пониження рухомості периметра змочування, який викликаний особливостями молекулярної природи поверхні.

Коефіцієнт розтікання – зменшення при розтіканні рідини вільної поверхневої енергії на межі поділу тверде тіло – рідина. Виражається в Дж/м². Якщо величина коефіцієнта позитивна – рідина самовільно розтікається і змочує поверхню, при цьому вільна енергія системи зменшується.

Вільна енергія змочування – зміна вільної енергії при змочуванні твердого тіла. Рідина розтікається та змочує поверхню, якщо при цьому вільна енергія системи зменшується.

Змочувальна здатність – здатність рідини змочувати тверду поверхню чи розтікатися по ній.

Змочувачі – розчинні ПАР, які знижують поверхневий натяг на межах Т-Р, Р-Р, Р-Г. При нанесенні змочувача на поверхню крайового кута зменшується в результаті зниження міжфазного натягу на границях Р-Т та Р-Г, змочувальна здатність рідини покращується.

Поверхнева активність – здатність речовини знижувати вільну поверхневу енергію (поверхневий натяг) в результаті адсорбції на межі поділу двох фаз.

Правило Траубе – поверхнева активність речовини збільшується в 3-3,5 раз при подовженні вуглеводневого ланцюга на одну ланку (групу -CH₂-). Суть правила Траубе полягає в тому, що зміна адсорбції на кожному ланку -CH₂- залишається постійною.

Правило Антонова – міжфазний натяг на межі двох рідин, що не змочуються дорівнює різниці натягу цих рідин (на межі з повітрям чи власним паром) в умовах взаємного насичення.

Флотація – процес поділу суміші порошоків на основі їх вибіркового змочування рідинами. В дійсний час широке застосування отримала пінна флотація. Вона полягає в тому, що в суспензію мінералу вводять бульбашки повітря до яких потім прилипають гідрофільні частинки руди. На поверхні утворюється мінералізована піна, яка видаляється у вигляді концентрату руди. Добре змочувані водою частинки пустої породи не прилипають до бульбашок, а осідають на дно і утворюють відходи флотації.

Флотаціоагенти – ПАР з дифільною структурою, які вводяться для збільшення різниці в гідрофобності поверхні частинок цінного мінералу та пустої породи. При вибірковості адсорбції ПАР поверхня частинок мінералу гідрофобізується та флотаційний процес протікає інтенсивніше. В якості флотаціоагентів застосовуються жирні кислоти та їх солі.

Адсорбція – процес переходу розчиненої речовини чи газу з об'ємної фази в поверхневий шар, пов'язаний зі зміною вільної поверхневої енергії шару. Величина адсорбції визначається надлишком маси (молекули) адсорбованої речовини на одиницю поверхневого шару в порівнянні з об'ємом.

Хемосорбція – незворотній процес адсорбції, який здійснюється за рахунок хімічних сил. Теплота хімічної адсорбції одновимірною з теплою хімічної реакції.

Адсорбент – рідина або тверде тіло, здатне згущувати на своїй поверхні газ, рідину чи розчинену речовину, тобто здійснювати адсорбцію.

Адсорбат – адсорбційний комплекс, утворений адсорбтивом та адсорбентом. По своїм властивостям відрізняється від властивостей вихідних компонентів.

Адсорбтив – газ або розчинена речовина, адсорбована на поверхні адсорбенту, товщиною в одну молекулу. При адсорбції ПАР товщина шару визначається довжиною орієнтованої молекули.

Адсорбційний шар – шар, утворений на поверхні розділу адсорбента на границі з іншим середовищем (газом, рідиною чи твердим тілом), яке складається з адсорбованих молекул і характеризується підвищеною концентрацією в порівнянні з їх концентрацією в об'ємах обох фаз.

Мономолекулярний шар – адсорбційний шар на поверхні адсорбенту, товщиною в одну молекулу. При адсорбції ПАР товщина шару визначається довжиною орієнтованої молекули.

Плівка – тонкий шар (зазвичай рідини, інколи речовини в твердому стані), значно товщій в порівнянні з поверхневим шаром, який повинен розглядатися як окрема фаза.

Поверхнева плівка – такий поверхневий шар, окремі компоненти якого або один з них відсутній в об'ємних фазах. Найбільш поширені плівки нерозчинних речовин на поверхні води та водних розчинах. У випадку дифільних молекул відбувається розтікання рідини та утворення мономолекулярного шару.

Мономолекулярні плівки на поверхні води можуть знаходитися в трьох станах: газоподібному, рідкому та твердому. Рідкі та тверді плівки називають конденсованими. Якщо сили, які діють між

молекулами в плівці порівняно невеликі, то молекули ПАР намагаються відштовхнутися одна від одної на можливо більшу відстань. Таку плівку називають газоподібною. Газоподібні плівки характерні для дифільних молекул з числом вуглеводних атомів в ланцюгу 12-22. При відносно довгих вуглеводних радикалах дифільних молекул, які містять їх більше 20-24 атомів карбону, утворюються конденсовані плівки. Сильної взаємодії між вуглеводневими радикалами молекули зазвичай орієнтуються паралельно до поверхні води, утворюючи своєрідний «частокіл». При вільному переміщенні молекул в плівках, їх можна вважати рідкими. Якщо діючі між радикалами молекулярні сили настільки великі, що молекули не можуть переміщуватися, то конденсовані плівки можна розглядати як твердим.

Адгезія – явище близьке до явищ адсорбції та змочування, коли дві взаємно нерозчинні рідини або рідина та тверде тіло, або два твердих тіла приводяться в тісний контакт один з одним та під дією міжмолекулярних сил тісно прилипають один до одного так що, для їх поділу треба прикласти відому силу або виконати роботу.

Правило зрівнювання Ребіндера – процес адсорбції йде в сторону вирівнювання полярностей фаз і тим сильніше, чим більша першопочаткова різниця полярностей. Тенденція системи до зменшення поверхневого натягу, який обумовлений різницею полярностей двох фаз, визначають орієнтацію молекул ПАР в поверхневому шарі. Полярні ПАР зазвичай орієнтовані до полярної фази, а вуглеводневі радикали – до неполярної фази.

Гідрофілізація – явище, пов’язане з орієнтованою адсорбцією дифільних речовин, в результаті чого гідрофобна поверхня набуває гідрофільних властивостей.

Ліофільність та ліофобність (критерії ліофільності Ребіндера) – класифікація ліозолей на ліофільні та ліофобні заснована на величині питомої вільної міжфазної енергії. В якості критерію використовується граничне значення міжфазного натягу при температурі 25 °С дорівнює 0,1 мДж/м². системи, які мають велике значення міжфазного натягу відносяться до ліофобних, менше – до ліофільних.

Ліофобні системи потребують для свого існування введення стабілізатора. Ліофільні системи, як правило утворюються самовільно та стійкі без введення стабілізатора.

Адсорбційне пониження міцності – явище, яке пов’язане з розвитком мікродфектів структури твердого тіла при адсорбції молекул поверхнево-активних речовин або електролітів. В результаті нелокалізованої адсорбції молекули або іони намагаються роздвинути мікросцілини та сприяють цим диспергуванню під дією зовнішніх деформуючих сил. Полегшення диспергування під впливом адсорбції отримало назву ефекту Ребіндера.

Капілярна конденсація – конденсація парів при тисках, які значно відрізняються від тиску насичення повязана з утворенням ввігнутих менісків в порах (капілярах) адсорбента.

Капілярний гістерзис – явище, пов’язане з накладенням капілярної конденсації на процес адсорбції на пористих адсорбентах. При

адсорбції, яка супроводжується капілярною конденсацією ізотерми адсорбції та десорбції не співпадають. Частковому (рівноважному) процесу адсорбції відповідає десорбційна гілка ізотерми.

Правило Траубе звернене до явищ в тонкопористих адсорбентах та розчинах неполярних розчинників, в основі яких лежить зменшення адсорбції зі збільшенням довжини молекули адсорбента вище окремого критичного значення.

Іонообмінна адсорбція – адсорбція іонів з розчинів, яка супроводжується виділенням еквівалентної кількості іонів з адсорбента. Найбільш поширеними адсорбентами при іонообмінній адсорбції є смоли, здатні обмінювати іони гідроксилу чи водню.

Іонообмінні смоли – синтетичні іоніти, отримані шляхом полімеризації або поліконденсації іономерів, які містять активні групи, здатні обмінюватися іонами з розчином. Активні групи можуть вводитися в готовий полімер. Здатність смол до обміну іонами характеризуються обмінною ємністю, яка визначається числом мг/екв іонів на 1г смоли. Після насичення іоніта його регенерують. Для цього катіоніти обробляють кислотою, а аніоніти – розчинами лугів.

Список рекомендованої літератури:

Основна:

1. С.С. Воюцкий Курс коллоидной химии. Учебник / Сергей Сергеевич Воюцкий /. – М.: Химия. – 1976 – 512с.
2. Е.Д. Щукин, А.В. Петров, Е.А. Хмелина Коллоидная химия. Учебник для университетов / Евгений Дмитриевич Щукин, Александр Валериевич Перцов, Елена Анатольевна Хмелина/. – М.: Высшая школа. – 2006 - 444с.
3. А.І. Костржицький, В.М. Тіщенко, О.Ю. Калінкова, О.М. Берегова Фізична і колоїдна хімія. Навчальний посібник / Анатолій Ігоревич Костржицький, Олександр Юрійович Тіщенко, Ольга Михайлівна Берегова/. – Київ: Центр учбової літератури. – 2009 – 497с.
4. М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Либідь, О.М. Глазкова, С.В. Єльцов, О.М. Дубина, В.Г. Панченко Колоїдна хімія. / Микола Отарович Мчедлов-Петросян, Валентин Ілліч Лебідь, Олена Миколаївна Глазкова, Сергій Віталійович Єльцов, Олександр Михайлович Дубина, Валентин Григорович Панченко/. – Харків: Фоліо. – 2005 – 300с.

Додаткова:

1. Д.А. Фридрихсберг Коллоидна химия / Дмитрий Александрович Фридрихсберг/. – М.: Химия. – 1984. – 367с.
2. М.И. Равич-Щербо, В.В. Новиков Физическая и коллоидная химия. / Михаил Иосифович Равич-Щербо, Викторин Васильевич Новиков/. – М.: Высшая школа. – 1985 – 250с.

3. Н.П. Лашко, Л.А. Данилевська, Д.С. Коваленко Колоїдна хімія. Навчально-методичний посібник до виконання контрольних робіт для студентів біологічного факультету спеціальності “Біологія” денної та заочної форм навчання / Наталія Петрівна Лашко, Лариса Аврамівна Данилевська, Данило Сергійович Коваленко/. – Запоріжжя: ЗНУ. – 2007 – 107с.

Навчально-методичне видання

Омельянчик Л.О.
Синяєва Ніна Петрівна
Коваленко Данило Сергійович

КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Навчально-методичний посібник для самостійної роботи студентів
біологічного факультету спеціальності “Хімія” денної форми
навчання

Рецензент	М.П.Завгородній
Відповідальний за випуск	Л.О.Омельянчик
Коректор	В.І. Генчева