

Міністерство освіти і науки України
Дніпродзержинський державний технічний університет

МАХОВСЬКИЙ В.О.

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «Поверхневі фізико-хімічні процеси»

для студентів за освітньо-кваліфікаційним рівнем підготовки
«Бакалавр»
за напрямом: 6.050504 «Зварювання»

Затверджено редакційно-видавничою
секцією науково-методичної Ради ДДТУ

___20.11.14 р. Протокол №___3___

Дніпродзержинськ
2014

Конспект лекцій
з дисципліни «Поверхневі фізико-хімічні процеси»
для студентів за освітньо-кваліфікаційним рівнем підготовки
«Бакалавр»
за напрямом: 6.050504 «Зварювання»
Укл. В.О. Маховський, Дніпродзержинськ.ДДТУ, 2014

Укладач канд.техн.наук, доцент В.О. Маховський
Відповідальний за випуск проф. О.О. Кузнецов
Рецензент канд.хім.наук, доцент В.І. Голобородько

У конспекті висловлені загальні поняття і закони хімії, описані властивості груп і підгруп хімічних елементів, методи їх дослідження основні способи отримання хімічних сполук, фізичні та хімічні властивості елементів і основних сполук, застосування. Матеріали, що наведені в конспекту лекцій, допомагають студентам в навчанні матеріалу, а також закріпленні та перевірі знань, що отримуються в процесі вивчення матеріалу курсу.

Затверджено на засіданні кафедри „Промислової біотехнології та загальної хімії”

Протокол № 3 від 29.10. 2014 р.

Лекція №1

Тема: Поняття про фізико-хімічні процеси (2 г.).

1. Предмет колоїдної хімії.
2. Ознаки об'єктів колоїдної хімії.
3. Особливості колоїдних розчинів.
4. Класифікація поверхневих явищ.
5. Класифікація дисперсних систем.
6. Значення колоїдної хімії.

1. Під колоїдною хімією розуміють науку про поверхневі явища і дисперсні системи. До поверхневих явищ відносяться процеси, що відбуваються на межі розділу фаз; в міжфазному поверхневому шарі і процеси, що виникають в результаті взаємодії зв'язаних фаз. Кожне тіло обмежено поверхнею, і по цьому об'єктами колоїдної хімії можуть бути тіла будь-якого розміру. Проте поверхневі явища виявляються сильніше за все в тілах з високорозвинutoю поверхнею, яка додає їм нові важливі властивості. До таких тіл відносяться поверхневі шари, плівки, нитки, капіляри, дрібні частинки. Сукупність цих дисперсій разом з середовищем, в якому вони розподілені, утворює дисперсну систему. Дисперсні системи є найтипівішими і разом з тим складними об'єктами колоїдної хімії, оскільки в них виявляється все різноманіття поверхневих явищ, які формують особливі об'ємні властивості даних систем. Таким чином, колоїдна хімія є прикордонною областю знання і об'єднує фізичну хімію і фізику поверхневих явищ і дисперсних систем.

Грунт, тіла рослинного і тваринного світу, хмари і тумани, багато продуктів виробництва (будівельні матеріали, метали, полімери, шкіри, тканини, продукти харчування і т.д.) – все це дисперсні системи, які вивчає колоїдна хімія.

2. Для об'єктів колоїдної хімії характерні дві загальні ознаки: гетерогенність і дисперсність. Ці ознаки були виділені одним з основоположників колоїдної хімії російським ученим М. П. Песковим на початку 30-х років ХХ століття.

Гетерогенність – багатофазність, ця ознака указує на наявність міжфазної поверхні поверхневого шару. З багатофазністю колоїдних систем пов'язані найістотніші і найхарактерніші властивості колоїдів. Гетерогенність колоїдних систем – основна відмінність їх від молекулярних розчинів.

Дисперсність (роздробленість) визначається розмірами тіла (речовини).

Системи з частинками однакового розміру називаються монодисперсними, різного розміру – полідисперсними. Мірою роздробленості (дисперсності) всякої дисперсної системи служить або поперечний розмір частинки (a) (для сферичних – діаметр (d), а частинок, що мають форму куба – ребро (L)); або зворотна йому величина $D = 1/a$, звана дисперсністю, а також питома поверхня $S_{уд}$, тобто міжфазна поверхня, що доводиться на одиницю об'єму дисперсної системи. Всі вони зв'язані між собою.

До колоїдних систем відносяться системи, біля яких значення a лежить в межах: 1 – 100 нм ($10^{-7} - 10^{-5}$ см), а дисперсність – в межах 1 – 100 нм ($10^{-7} - 10^{-5}$ см⁻¹).

Колоїдна система є дисперсією одного тіла (дисперсна фаза) в іншому (дисперсійне середовище).

Дисперсність – найважливіша ознака об'єктів колоїдної хімії. Вона додає нові властивості не тільки окремим елементам дисперсної системи, але і всій дисперсійній системі.

Дисперсність є чисто кількісним параметром, вказуючим на ступінь роздробленості, а розмір міжфазної поверхні; гетерогенність – на якісну характеристику об'єктів.

Об'єкти колоїдної хімії характеризуються також певним видом енергії, яким вони володіють.

Гетерогенність, або наявність міжфазної поверхні, припускає наявність поверхневого натягнення. Дисперсність визначається розміром, площею поверхні. Добуток поверхневого натягу σ на площу поверхні S – поверхнева енергія:

$$G = \sigma S$$

3. Особливості колоїдних розчинів:

1. Всі колоїдні розчини здатні розсіювати світло (опалесцировать).
2. Дифузія частинок в колоїдних розчинах протікає дуже повільно.
3. Мають дуже малий осмотичний тиск.
4. Здібні до діалізу, тобто за допомогою мембрани можуть бути відокремлені від розчинених в них домішок низькомолекулярних речовин.
5. Колоїдні розчини агрегативно нестійкі (лабільні), тобто колоїдно-розчинена речовина здатний легка виділятися з розчину (коагулювати).
6. Для них характерне явище електрофорезу – перенесення колоїдних частинок в електричному полі до тіла або іншого електроду.

Окрім колоїдних систем існує клас вельми важливих речовин з дуже великими молекулами, які називаються ВМС або полімерами. До них відносяться білки, целюлоза, каучук і ін. Розміри молекул цих речовин в окремих випадках можуть перевищувати розмір колоїдних частинок. Розчини цих речовин володіють багатьма властивостями, характерними для колоїдних розчинів. Проте в розбавленому поляганні ВМС роздроблені до молекул і є гомогенними системами, тому їх прийнято називати розчинами ВМС, для яких характерно: по-перше, що дані системи є істинними розчинами; по-друге, що в них містяться гігантські молекули.

4. Поверхневі явища зручно класифікувати відповідно до з'єданого рівняння першого і другого початку термодинаміки. Для систем його можна відрекомендувати у вигляді:

$$dG = - SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \phi dq, \text{ де}$$

G – енергія Гиббса; S – ентропія; σ – поверхневий натяг; s – площа поверхні; μ_i – хімічний потенціал компоненту i ; n_i – число молей компоненту i ; ϕ – електричний потенціал; q – кількість електрики.

Дане рівняння виражає перетворення енергії Гиббсу через суму приростів інших видів енергії. З неї виходить, що перетворення поверхневої енергії можливо: 1) в енергію Гиббса; 2) теплоту; 3) в механічну енергію; 4) в хімічну енергію; 5) в електричну енергію.

5. Дисперсні системи класифікуються по:

- дисперсності;
- по агрегатному поляганню;
- по структурі;
- по міжфазній взаємодії;
- по фазовій помітності.

Класифікація по дисперсності

Дисперсні системи діляться на грубодисперсні з розміром частинок більше 1 мкм ($10^{-4} - 10^{-2}$ см) – суспензії, емульсії і вискодисперсні з розміром частинок менше 1 мкм ($<10^{-4} - 10^{-7}$ см) – золі.

Класифікація по агрегатному поляганню

Залежно від агрегатного полягання всі дисперсні системи діляться на 9 типів. Необхідна умова утворення дисперсної системи – обмежена розчинність речовини дисперсної фази в дисперсійному середовищі.

	<u>Дисперсна фаза</u>	<u>Дисперсійне середовище</u>	<u>Назва системи</u>
1.	Т	Ж	кол. розчини, суспензії
2.	Ж	Ж	емульсії
3.	Г	Ж	піни
4.	Т	Т	тв. золі, сплави
5.	Ж	Г	тумани
6.	Г	Т	тв. піни, пористі тіла
7.	Т	Г	дими, пил
8.	Ж	Г	тумани

9. Г Г кол. система не можлива
Основна ознака дисперсного середовища – безперервність.

Класифікація по структурі

- Вільнодисперсні, в яких частинки дисперсної фази не зв'язані між собою і можуть вільно переміщатися (суспензії, емульсії, золі);
- Зв'язнодисперсні, в яких одна з фаз не переміщається вільно, оскільки структурно закріплена (капілярно-пористі тіла (діафрагми)).

Класифікація по міжфазній взаємодії

- Ліофільні. Для них характерна сильна міжмолекулярна взаємодія речовини дисперсної фази з середовищем;
- Ліофобні. Приводить до утворення сольватних (гидратних) оболонок.

Класифікація по фазовій помітності

Системи діляться на молекулярні колоїди (ВМС) і суспензоїди – типові високодисперсні системи.

6. Розглянувши зміст і форму колоїдної хімії, приведемо її формулювання за визначенням Жукова:

Колоїдна хімія вивчає властивості високодисперсних гетерогенних систем на основі поверхневих явищ, а також фізико-хімічні властивості ВМС і їх розчинів.

Колоїдна хімія, як наука охоплює всі області знання, пов'язані з вивченням величезного ряду об'єктів і явищ, що володіють великою поширеністю і мають справу з матеріалами і речовинами. Представлення колоїдної хімії використовуються в астрономії, метеорології, ґрунтознавстві, біології, агрохімії, матеріалознавстві і ін. Колоїдно-хімічні методи застосовуються в більшості галузей промисловості: харчової, шкіряної, текстильної, гумової і ін.

Величезну роль колоїдна хімія грає в хімічній технології – подрібнення сировини, промислових продуктів, збагачення, фільтрація, флотація, згущування, адсорбція, кристалізація і ін. Величезне значення в хімічній

технології мають адсорбенти і каталізатори, які є дисперсними системами з твердим дисперсним середовищем. Всі гетерогенні процеси в хімічній технології для збільшення їх швидкостей проводять при максимальній поверхні контакту фаз, це значить, що системи в реакційних апаратах знаходяться в стані суспензій, емульсій, паст, пульп, пен і т.д.

Наука про поверхневі явища і дисперсні системи є також теоретичною основою отримання нових матеріалів із заданими властивостями: кераміки, цементів, сплавів і т.п.

ЛІТЕРАТУРА

1. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
2. Воюцкий С. С., Панич Р. И. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. Химия, 1974.
3. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Химия, 1974.
4. Григоров О. Н. Электрокинетические явления. Изд-во ЛГУ, 1973.
5. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Химия, 1982.
6. Щукин Е. Д. Коллоидная химия, 1982 – 348 с.
7. Расчеты и задачи по коллоидной химии / под ред. В. И. Барановой – М. Высшая школа, 1989 – 287 С.

Лекція №2

Тема: Отримання і очищення колоїдних систем

(2 години)

1. Диспергаційні методи.
2. Отримання золь методом пептизації.
3. Конденсаційні методи пептизації.
4. Методи очищення дисперсних систем.

1. Колоїдні розчини займають по ступеню дисперсності проміжне положення між грубодисперсними системами і істинними розчинами, тому їх одержують:

- Шляхом роздроблення або диспергування крупних частинок на більш дрібні;
- Шляхом агрегації молекул або іонів в більш крупні частинки (конденсаційні методи).

Близьким до методу диспергування є метод пептизації, заснований на роз'єднанні злиплих частинок.

Необхідною умовою для отримання стійких колоїдних систем є наявність незначної кількості стабілізатора – речовини, перешкоджаючої з'єднанню колоїдних частинок в більш крупні агрегати.

Відомо, що при диспергуванні питома поверхня сильно зростає за рахунок великої кількості енергії, системі, що повідомляється, ззовні. Кількість енергії, необхідне для диспергування розраховується по формулі:

$$E = b \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}; \text{ де}$$

E – енергія, необхідна для дроблення речовини з частинок, що мають первинний лінійний розмір α_1 до кінцевого лінійного розміру α_2 ;

b – константа, залежна від природи речовини.

Для отримання колоїдних розчинів (золей) шляхом диспергування застосовуються різні способи. Ліюфільні колоїдні розчини, зокрема розчини ВМС виходять при мимовільному розпусканні або розчиненні у відповідному розчиннику; витрати зовнішньої роботи їх отримання не вимагає. Процес йде унаслідок зменшення вільної енергії при міжмолекулярній взаємодії (сольватації) і збільшення ентропії.

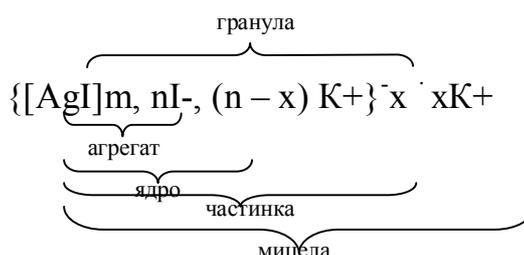
Для ліюфобних систем характерні механічні способи, в яких подолання міжмолекулярних сил і накопичення вільної поверхневої енергії відбувається при здійсненні зовнішньої механічної роботи над системою. В результаті тверді тіла розвалюються, стираються, дробляться або розщеплюються.

У лабораторних і промислових умовах дані процеси проводять в дробарках, жорнах і млинах різної конструкції, таких як кульові млини, вибромлини, планетарні, а також струменеві млини. Одним з млинів є колоїдний млин, сконструйований російським інженером Плауссоном в 1920р. Вона є герметично закритий, механізм, що швидко обертається ударної дії. Насаджені на валу лопаті розташовуються в інших площинах, ніж нерухомі виступи, і при обертанні проходять дуже близько від останніх. Частинки речовини, що підлягає диспергуванню, в заздалегідь подрібненому вигляді змішуються з відповідною рідиною, що містить стабілізатор, і у вигляді суспензії подаються через завантажувальний отвір. За допомогою лопастей, що швидко обертаються, суспензія приводиться в швидке обертання, внаслідок чого частинки речовини придбавають швидкість і, ударяючись об нерухомі виступи, розбиваються на дрібні частинки. Готовий дисперсний продукт віддаляється через отвір. За допомогою неї подрібнюють мінеральні фарби, змащувальні матеріали і т.п.

Спосіб електричного розпилювання запропонований Г. Бредигом (1898) і використовується для отримання золей золота, срібла і платини. Заснований на тому, що між електродами з металу, золь якого одержують, і зануреними у воду, пропускають електричну дугу. Це супроводжується розпилюванням електродів,

і у воді утворюється золь металу. Даний спосіб не можна повністю віднести до дисперсійного, оскільки метал в полум'ї електричної дуги, потрапляючи в розчинник, завдяки низькій температурі останнього, тут же конденсується, утворюючи золь. Даний спосіб через високу температуру не може розповсюджуватися на отримання колоїдних систем в органічних рідинах (через обвуглювання). За останній час широке розповсюдження придбав спосіб отримання колоїдних розчинів за допомогою ультразвука. Механізм дії ультразвука полягає в швидкості змінюючих один одного процесів стиснення і розширення системи. За допомогою ультразвука одержують колоїдні розчини крохмалю, фарбників, смол, гіпсу, металів і ін.

2. Для розгляду отримання золь методом пептизації розглянемо будову колоїдної частинки на прикладі золя AgI:



m – число молекул AgI; n – число потенціалвизначаючих іонів I⁻, причому $m > n$; $(n - x)$ – число протиіонів K⁺, що знаходяться в близькості від ядра; x – число протиіонів K⁺, що знаходяться в дисперсійному середовищі (дифузному шарі).

Метод пептизації заснований на переході в колоїдний розчин опадів, практично нерозчинних у воді при дії на них деяких речовин. Речовина, що додається, називається пептизатором.

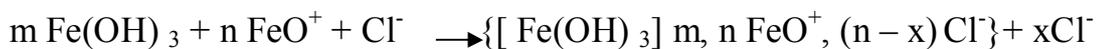
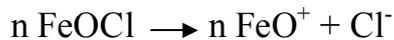
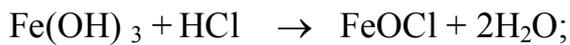
Пептизацію ділять на безпосередню і посередню.

Якщо на поверхні частинок перед їх розділенням адсорбується доданий пептизатор (його іони), то це безпосередня пептизація.

Посередня пептизація – коли на поверхні частинок адсорбується продукт взаємодії пептизатора з речовиною дисперсної фази (точніше іони знов одержаного пептизатора).

Приклад безпосередньої пептизації: диспергування $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при дії на нього FeCl_3 : $m \text{Fe}(\text{OH})_3 + n \text{FeCl}_3 \rightarrow \{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m, n \text{Fe}^{3+}, 3(n-x) \text{Cl}^-\}^{3+} 3x \text{Cl}^{-1}$

Приклад посередньої пептизації – отримання золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при дії HCl (роз.):



3. Диспергаційними методами досягти високої дисперсності звичайно не вдається, тому застосовують конденсаційні методи, які діляться на фізичну і хімічну конденсацію.

У порівнянні з дисперсійними методами методи конденсації більш численні і різноманітні. Найважливіші фізичні методи отримання дисперсних систем – конденсація з пари і заміна розчинника. Найнаочніший приклад конденсації з пари – утворення туману.

До методів фізичної конденсації відносять метод конденсаційного отримання зелей, запропонований З. З. Рогинским і А. І. Шальниковим. Він заснований на конденсації пари у вакуумі на поверхні судини, охолодженої рідким повітрям.

Іншим методом є спосіб отримання колоїдних систем методом заміни розчинника.

До другої групи часто вживаних методів отримання зелей (хімічна конденсація) відносяться методи, засновані на проведенні в розчині хімічних реакцій, що супроводжуються утворенням нерозчинних або важко розчинних речовин.

Таким чином, будь-яка хімічна реакція, що йде з утворенням нової фази, може бути джерелом отримання колоїдної системи.

Необхідними умовами, які повинні завжди дотримуватися при конденсації, є наступні:

- Никчемно мала розчинність речовини, створюючої дисперсну фазу в дисперсійному середовищі;
- Отримання такого ступеня дисперсності, яка забезпечила б системі кінетичну стійкість, тобто створення таких умов, щоб конденсація зупинялася на колоїдному ступені дисперсності;
- Наявність між частинками і середовищем взаємодії, перешкоджаючої скріпленню частинок один з одним (стабілізація одержаних частинок).

4. Найпоширенішими методами очищення колоїдних розчинів від домішки кристалоїдів є діаліз і ультрафільтрація.

Діалізом називається процес очищення (відділення) колоїдних розчинів від домішок іонів і молекул малих розмірів, заснований на властивості напівпроникної мембрани пропускати їх і затримувати колоїдні частинки.

Прилад для очищення колоїдів називається діалізатором. Діаліз в звичному діалізаторі вимагає дуже багато часу.

Скорочення часу діалізом можна досягти різними шляхами:

- збільшенням поверхні мембрани або створюючи високий градієнт концентрації по обидві сторони мембрани;
- дією електричного струму;
- проводячи діаліз при високій температурі.

Для більш швидкого і повного очищення колоїдів від електролітів у виробництві застосовують електродіаліз. Це діаліз із застосуванням постійного струму.

Ультрафільтрацією називається процес відділення дисперсної фази від дисперсійного середовища шляхом фільтрування колоїдних розчинів через напівпроникні мембрани. При ультрафільтрації колоїдні частинки залишаються

на фільтрі (мембрані), а фільтрат, що містить електроліти, переходить в електроліт.

Для прискорення електрофільтрацію проводять під тиском.

Електродіаліз використовують для опріснення морської, річкової і озерної води, очищення промислових стоків, вакцин і сироваток і багатьох дисперсних систем.

Лекція №3

Тема: Поверхневі явища і адсорбція (8 годин)

Заняття 1 (2 год.). Поняття адсорбції. Адсорбція на межі тверде тіло – газ. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Теорія полімолекулярної адсорбції Поляні. Теорія БЕТ.

Адсорбцією називається згущування газоподібної або розчиненої речовини на поверхні розділу фаз. Газ або розчинена речовина називається адсорбтивом (адсорбатом), а рідина або тверде тіло, що адсорбувало їх – адсорбентом.

Адсорбцію газів вугіллям спостерігав ще в XVIII в. Шеєле. На явище адсорбції речовин з розчину вперше звернув увагу в 1785 році російський учений Т. Е. Ловіц. В кінці XIX століття Гиббс розробив загальну термодинамічну теорію адсорбції.

Розрізняють фізичну або ван-дер-ваальсову адсорбцію і хімічну адсорбцію або хемосорбцію.

Фізична адсорбція завжди зворотня і адсорбційні сили мають ту ж природу, що і міжмолекулярні або ван-дер-ваальсові сили.

При хімічній адсорбції адсорбційні сили мають хімічну природу. Вона звичне незворотня і молекули адсорбтива, пов'язані з адсорбентом міцними хімічними зв'язками (силами), не можуть переміщатися по поверхні адсорбенту.

Фізична адсорбція протікає мимовільно. Для кожної концентрації адсорбтива в навколишньому середовищі існує полягання адсорбційної рівноваги, аналогічне рівновазі між конденсацією і випаровуванням. Тому чим вище концентрація адсорбтива, тим більше адсорбція і чим вище температура, тим менше фізична адсорбція.

Кількісно адсорбція виражається:

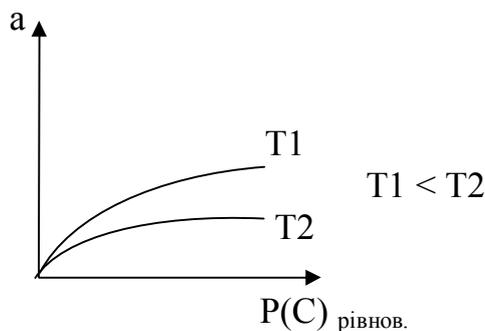
- величиною a , є кількістю адсорбтива, що знаходиться в об'ємі адсорбційного шару, що відповідає одиниці маси адсорбенту (моль/г);
- величиною α , показуючий кількість адсорбованої речовини, що доводиться на одиницю поверхні адсорбенту (моль/м²);
- введеною Гиббсом величиною Γ , що є надлишком числа молю адсорбтива в об'ємі поверхневого шару площею 1 см² в порівнянні з числом молю в тому ж об'ємі, якби біля міжфазної межі не відбувалося зміни концентрації адсорбтива.

Межа адсорбції практично не залежить від температури і визначається тільки розмірами молекул адсорбтива.

Ізотерма адсорбції по вигляду нагадує параболу, тому Бедкер, а потім Фрейндліх для її аналітичного виразу запропонували вирази вигляду:

$$a = x/m = Kr^{1/n}, \text{ де}$$

x – кількість адсорбованої речовини; m – маса адсорбенту; p – рівноважний тиск газу в системі; K і $1/n$ – константи.



Для адсорбції з розчину рівняння

$$\text{Фрейндліха записується: } a = x/m = \beta C_{\text{равн.}}^{1/n}$$

Природа адсорбційних сил

Найпростішим випадком є адсорбція неполярної молекули неполярним адсорбентом, тоді діють тільки дисперсійні сили тяжіння і борновські сили відштовхування.

Потенціал ³, визначаючий взаємодію однієї молекули адсорбенту з одним атомом неполярного адсорбтива виражається рівнянням Леннарда-Джонса:

$$\theta = -cr^{-6} + Br^{-12}, \text{ де}$$

r – відстань між центрами частинок; c – константа дисперсійного тяжіння; B – константа, що характеризує енергію сил відштовхування.

При адсорбції складних неполярних молекул потенційну енергію взаємодії обчислюють як суму потенційних енергій адсорбції її ланок.

Якщо адсорбент складається не з атомів, а з іонів, то до дії дисперсійних сил додається дія індукційних сил тяжіння диполя, індукованого в молекулі адсорбтива електричним полем, створюваним іонами ґрат адсорбенту. При цьому частка індукційних сил в адсорбційній взаємодії пропорційна поляризованості молекули адсорбтива і квадрату напруженості електростатичного поля над поверхнею адсорбенту.

Якщо на неполярному адсорбенті адсорбуються полярні молекули адсорбтива, то постійні диполі молекул адсорбтива поляризують атоми адсорбенту, тобто індукують в них електростатичні моменти, внаслідок цього виникає індукційне тяжіння, яке додається до дисперсійного.

Якщо полярні молекули адсорбуються на адсорбенті, що має на поверхні іони або диполі, то виникає взаємодія іонів або диполів адсорбтива з електростатичним полем адсорбенту. При цьому молекули адсорбтива орієнтуються в електростатичному полі адсорбенту, тобто відбувається орієнтаційна кулонівська взаємодія.

Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра (1915).

При розробці теорії американським ученим використовувалися уявлення про адсорбційні сили, висунуті російським ученим Л. Р. Гурвічем:

1. Адсорбція є локалізованою і викликається силами, близькими до хімічних.
2. Адсорбція молекул адсорбтива відбувається на активних центрах, завжди існуючих на поверхні адсорбенту (списи, піднесення і т.д.).
3. Унаслідок малого радіусу дії адсорбційних сил, що мають природу, близьку до хімічної, і здібність їх до насичення кожний активний центр,

адсорбуючи молекулу адсорбтива. Стає вже нездібним до подальшої адсорбції. В результаті цього на поверхні адсорбенту утворюється тільки мономолекулярний шар адсорбтива.

4. Адсорбовані молекули утримуються активними центрами тільки протягом певного проміжку часу.
5. Ленгмюр не враховував сили взаємодії між адсорбованими молекулами.

Рівняння ізотерми локалізованої адсорбції:

Молекула газу + активний центр адсорбенту \rightleftharpoons адсорбційний комплекс

$$\alpha = K p \alpha_0, \text{ де}$$

α – поверхнева концентрація адсорбтива; α_0 – концентрація вільні активних центрів на поверхні адсорбенту; p – тиск газу; K – константа, не залежна від концентрації і постійна при даній температурі.

При сталій адсорбційній рівновазі:

$$K = \alpha / \alpha_0 p$$

у цьому випадку K – константа рівноваги.

Беручи до уваги, що кожний активний центр може бути зайнятий однією молекулою, запишемо:

$$\alpha + \alpha_0 = \alpha_{\max}$$

$$\alpha_0 = \alpha_{\max} - \alpha$$

$$\alpha = K p (\alpha_{\max} - \alpha)$$

$$\alpha = \alpha_{\max} K p / (1 + K p) \text{ – рівняння Ленгмюра.}$$

Оскільки величина адсорбції a пропорційна α , те рівняння прийме вигляд:

$$a = a_{\max} K p / (1 + K p) = a_{\max} p / (A + p), \text{ де}$$

A – величина, зворотна константі рівноваги.

Представлення розвинені Ленгмюром дозволяють пояснити східчасту адсорбцію. Проте, деякі випадки фізичної адсорбції не можуть бути пояснені

положеннями теорії мономолекулярної адсорбції і вимагають підходу з позицій полімолекулярної адсорбції.

Теорія полімолекулярної адсорбції Полянї. Теорія БЕТ.

Теорію мономолекулярної адсорбції запропонував Полянї в 1915 р., основні її положення зводяться до наступних:

1. Адсорбція обумовлена фізичними силами.
2. На поверхні адсорбенту немає активних центрів, а адсорбційні сили діють поблизу від поверхні адсорбенту і утворюють біля неї з боку газової фази безперервне силове поле.
3. Адсорбційні сили діють на порівняно великі відстані.
4. Дія адсорбційних сил у міру видалення від поверхні зменшується до нуля.
5. Тяжіння молекули поверхнею адсорбенту на залежить від наявності в адсорбційному просторі інших молекул, внаслідок цього можлива полімолекулярна адсорбція.
6. Адсорбційні сили не залежать від температури.

Таким чином, залежно від природи адсорбенту і адсорбтива, а особливо від умов адсорбції в одних випадках застосовна теорія Ленгмюра, в інших – Полянї. Теорія Полянї застосовна тільки до явищ чисто фізичній адсорбції. Теорія Ленгмюра на може бути застосовна для пояснення адсорбції на тонкопористих адсорбентах, що мають пори, що звужуються.

Робилися спроби узагальнити дані теорії і описати ізотерми різної форми за допомогою одного рівняння. Така узагальнена теорія була розвинена Брунауером, Емметом і Теллером (1935 – 1940 рр.) стосовно адсорбції пари (теорія БЕТ).

Основні положення теорії БЕТ:

1. На поверхні адсорбенту є певне число рівноцінних в енергетичному відношенні активних центрів, здатних утримувати молекули адсорбтива.
2. Для спрощення взаємодією сусідніх адсорбованих молекул в першому і подальших шарах нехтують.
3. Кожна молекула першого шару є можливим центром для адсорбції і утворення другого і т.д. шарів.

Всі ці передумови достатньо умовні, проте, ця теорія виявилася плідною.

Схема побудови при виведенні рівняння:

Пара + вільна поверхня \rightleftharpoons одиничні комплекси;

Пара + одиничні комплекси \rightleftharpoons подвійні комплекси;

Пара + подвійні комплекси \rightleftharpoons потрійні комплекси і т.д.

Рівняння ізотерми адсорбції пари по теорії БЕТ:

$$\alpha = \frac{\alpha_{\max} Cp / p_s}{(1 - p / p_s)[1 + (C - 1)p / p_s]};$$

$$a = \frac{a_{\max} Cp / p_s}{(1 - p / p_s)[1 + (C - 1)p / p_s]},$$

де p_s – тиск насиченої пари при даній температурі; p/p_s – відносний тиск пари; α , α_{\max} , a , a_{\max} , p – ті ж значення, що і в рівнянні Ленгмюра; C – константа рівноваги полімолекулярної адсорбції.

Теорія БЕТ, також як і теорія Ленгмюра дозволяє визначити питому поверхню адсорбенту. Знайшовши a_{\max} для пари простих речовин, при низьких температурах і знаючи площу S_0 , займану молекулою адсорбтива:

$$S_{\text{уд}} = a_{\max} N_A S_0$$

Не дивлячись на ряд недоліків, теорія БЕТ є в даний час найкориснішою теорією фізичної адсорбції.

Досліди за визначенням питомої поверхні одного і того ж адсорбенту при адсорбції різної пари дали близькі результати, співпадаючі з результатами визначення питомої поверхні іншими, не адсорбованими методами.

При значеннях p , далеких від p_s і $C \gg 1$, адсорбція приводить до утворення мономолекулярного шару і рівняння переходить в рівняння адсорбції Ленгмюра. У міру наближення p до p_s число вільних активних центрів скорочується і кратність комплексів росте. При $p = p_s$ відбувається об'ємна конденсація пари.

Лекція №4

Заняття 2 (2 год.):

Капілярна конденсація. Хімічна адсорбція. Теплота адсорбції. Швидкість адсорбції. Динамічна адсорбція. Адсорбція газів з їх сумішей.

Капілярна конденсація.

Капілярна конденсація обумовлена наявністю біля адсорбенту дрібних пір. Пори адсорбтива конденсуються в таких порах при тиску, меншому тиску насиченої пари над плоскою поверхнею унаслідок освіти в капілярах увігнутих менісків. Виникнення цих менісків представляється як результат злиття рідких шарів, що утворилися на стінках капіляра унаслідок адсорбції пари.

Явище конденсації не слід змішувати з фізичною адсорбцією. Елементарна теорія капілярної конденсації не враховує специфічної дії поверхневих сил.

Відмінність полімолекулярної адсорбції від капілярної конденсації полягає в тому, що вона відбувається тільки на плоских поверхнях.

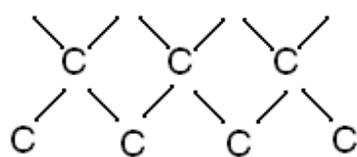
При адсорбції, капілярною конденсацією, що супроводжується, часто спостерігається явище гістерезису, коли ізотерми адсорбції і десорбції не співпадають. На явищах адсорбції і, головним чином, капілярної конденсації заснована рекуперация (повернення в простір) летючих розчинників, що втрачаються при технологічних процесах.

Хімічна адсорбція.

Вона здійснюється за рахунок хімічних сил. Дуже часто фізична адсорбція переважає хімічній – адсорбтив, адсорбований під дією фізичних сил, потім зв'язується з адсорбентом вже хімічними силами.

Підвищена температура зменшує фізичну адсорбцію і сприяє хемосорбції.

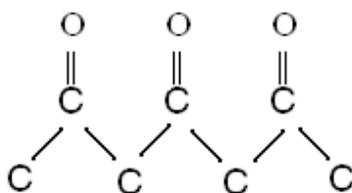
Типовим прикладом хемосорбції може служити адсорбція кисню на розі. На поверхні є атоми вуглецю з вільними валентностями, що можна представити:



Завдяки ненасиченості атомів вуглецю на поверхні вугілля може адсорбуватися кисень.

При спробі десорбувати адсорбтив шляхом

нагрівання



з поверхні віддаляється не кисень, а оксиди вуглецю.

Теплота адсорбції.

Фізична адсорбція є екзотермічним процесом. Розрізняють два способи виразу теплоти адсорбції – інтегральну і диференціальну.

Інтегральна теплота адсорбції $q_{\text{инт.}}$ є загальною кількістю виділившись при адсорбції тепла, віднесене до 1г адсорбенту:

$$q_{\text{инт.}} = Q / m, \text{ де}$$

Q – загальна кількість тепла; m – маса адсорбенту.

Диференціальна теплота адсорбції $q_{\text{диф.}}$ є відношенням додатково тепла, що виділилося, до додатково адсорбованої кількості адсорбтива:

$$q_{\text{диф.}} = dQ / dn$$

Диференціальною теплотою адсорбції називається тепло, що виділилося при додатковій адсорбції малої кількості адсорбтива і перераховане на 1 його міль.

Швидкість адсорбції.

Швидкість диференціальної адсорбції на непористих адсорбентах звичайно вельми велика. У багатьох випадках адсорбційна рівновага досягається за 10 – 20с., причому 90 – 95% адсорбтива зв'язуються адсорбентом вже за 1 – 2с.

Практично приймається, що швидкість адсорбції визначається швидкістю, з якою адсорбтив досягає поверхні адсорбенту, тобто швидкістю дифузії.

Рівняння швидкості адсорбції приймає вигляд:

$$d a / d \tau = k (a_{\text{равн.}} - a \tau);$$

$$a = k \tau^{1/n}$$

З підвищенням температури швидкість адсорбції зростає, з іншою – при підвищенні температури адсорбція, що відповідає рівноважному полягання, падає.

Вплив на адсорбцію властивостей адсорбенту.

На здатність адсорбенту адсорбувати гази сильно впливає його пористість і фізичне полягання.

Аморфні адсорбенти краще адсорбують газ, ніж кристалічні. Це пояснюється тим, що поверхня аморфного адсорбенту шорстка, на відміну від поверхні кристала.

До найпоширеніших адсорбентів відносять: деревне вугілля, силикагель, різні природні силікати, алюмогель і алюмосиликагель.

Вплив властивостей адсорбтива.

Газ адсорбується тим краще, чим легше він зріджується, чим вище його критична температура і чим вище його температура кипіння.

Арреніус встановив, що кількість адсорбованого газу збільшується із зростанням константи a в рівняння Ван-дер-Ваальса.

Динамічна адсорбція.

Динамічна адсорбція – це адсорбція, коли газ або суміш, що адсорбується, його з повітрям пропускають через шар адсорбенту.

Динамічна активність адсорбенту істотно відрізняється від його статичної активності.

Статична адсорбційна активність при даній температурі і концентрації газу визначається кількістю адсорбтива, поглиненого одиницею маси адсорбенту при встановленні рівноваги.

Динамічна активність адсорбенту характеризується тривалістю пропускання газу або його суміші з повітрям через шар адсорбенту до моменту виявлення перших слідів газу за шаром адсорбенту. Ця величина залежить як від статичної

активності адсорбенту, так і від інших чинників, а саме від співвідношення між товщиною і площею шару адсорбенту, діаметру зерен адсорбенту, концентрації газу і швидкості його протікання. Тому динамічну адсорбцію можна характеризувати тільки часом, що протікає до проскакування газу через шар адсорбенту за даних умов процесу, і не можна характеризувати кількістю газу, адсорбованою одиницею маси або об'єму адсорбенту. Динамічна активність адсорбенту детально вивчалася Шиловим, а потім Дубининим і іншими ученими.

Адсорбція газів з їх сумішей.

Адсорбція газів з їх сумішей має велике практичне значення, оскільки умови, при яких адсорбент оточений атмосферою одного якого-небудь газу, на практиці зустрічається рідко. Адсорбція газів з їх сумішей з повітрям відбувається при рекуперації розчинників, при кондиціонуванні повітря, при очищенні CO_2 , водню, NH_3 .

При адсорбції з газової суміші кожний окремий газ адсорбується завжди в меншій кількості, ніж якби відбувалася адсорбція одного цього газу. При цьому, чим краще газ адсорбується, тим краще адсорбується він з суміші.

Адсорбція одного газу може настільки перевершувати адсорбцію іншого, змішаного з ним газу, що адсорбція другого газу практично не відбувається. Зокрема, це спостерігається при адсорбції активності вугіллям з повітря пари органічних розчинників, коли вплив повітря на адсорбцію пари розчинників нікчемний.

Застосовуючи адсорбент, не можна забувати, що він міг раніше адсорбувати на себе той або інший газ. Іноді те, що приймається за адсорбцію, часто є лише витісненням з поверхні адсорбенту іншого газу.

Лекція №5

Заняття 3: Адсорбція на межі розчин – газ (2 год.)

1. Поверхневий натяг. Поняття про поверхнево-активні і поверхнево-інактивні речовини.
2. Рівняння Гиббса.
3. Рівняння Шишковського.
4. Правило Траубе.
5. Будова адсорбційного шару на межі розчин – газ.

1. Сила, діюча на одиницю довжини межі розділу і що обумовлює скорочення поверхні рідини, називається **силою поверхневого натягу**. Вона завжди направлена тангенціально до поверхні рідини.

Питома вільна поверхнева енергія чисельно рівна поверхневому натягненню і позначається σ (тільки для випадку однокомпонентної рідини).

Поверхнєве натягнення пропорційне внутрішньому тиску i , отже, чим сильніше міжмолекулярні взаємодії, тим вище поверхнєве натягнення.

При підвищенні температури поверхнєве натягнення рідин знижується. Для визначення σ на межі рідина – газ або рідина – пару застосовують методи капілярного підняття, зважування або рахунку крапель, найбільшого тиску пухирців, відриву кільця і ін.

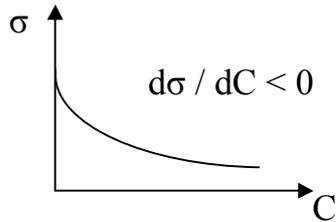
Рідини, близькі по полярності, змішуються один з одним у всіх співвідношеннях і біля σ ними рівно нулю. Якщо рідини обмежено розчинені один в одному, то σ на межі рідина – рідина приблизно рівно різниці між σ взаємо насичених рідин на межі їх з повітрям (правило Антонова, 1907р.).

Всі розчинні речовини по їх здатності адсорбуватися на межі рідина – повітря діляться на дві групи: ПАР і ППР.

ПАР здатні нагромаджуватися в поверхневому шарі, і при цьому відбувається позитивна адсорбція $\Gamma > a$. ПАР повинні володіти σ меншим σ розчинника. Взаємодія між молекулами ПАР і молекулами розчинника завжди

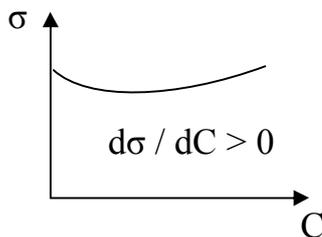
менше взаємодії між молекулами розчинника. Таким чином, ПАР – речовини, що знижують при розчиненні поверхневий натяг розчинника σ_0 .

До класу ПАР (водні розчини) відноситься більшість органічно розчинних у вигляді з'єднань: кислоти і їх солі, спирти, ефіри аміни і ін. Для них σ знижується з ростом C і з цього слідує, що $d\sigma / dC < 0$.



Речовина, що підвищує σ при розчиненні називаються поверхнево - інактивними. До них відносяться майже всі водні розчини електролітів – кислот, лугів, солей, тобто речовин, дисоціюючих на іони і більш полярних, ніж вода.

Для них $d\sigma / dC > 0$



Таким чином, ПАР накопичуються в поверхневому шарі, а ПІР знищуються з нього.

2. Рівняння Гиббса для адсорбції на межі розчин – газ дозволяє встановити зв'язок між надлишком адсорбованої речовини в поверхневому шарі (Γ), концентрацією ПАР в розчині (C) і поверхневим натягом (σ). Було запропоноване Гиббсом в 1876р.:

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

$$-\frac{d\sigma}{dC} = G \text{ (Гиббс)}; \quad \Gamma = \frac{C}{RT} G$$

G – поверхнева активність.

З рівняння виходить, що якщо σ збільшується з концентрацією, то $\Gamma < 0$ або концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі менше ніж в об'ємі

розчину. Навпаки, якщо σ зменшується із збільшенням C , то $\Gamma > 0$ і концентрація речовини в поверхневому шарі більше, ніж у всьому об'ємі.

Величину $(-d\sigma / dC)$ називають поверхневою активністю або Гиббсом.

Правильність рівняння Гиббса була підтверджена дослідями Фрумкіна.

3. При порівняно великих концентраціях зниження в часі σ із зростанням C описується рівнянням Шишковського, запропонованого в 1908р.:

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln\left(\frac{C}{A} + 1\right), \text{ де}$$

B – константа, рівна 0,2 при температурі 20 °С; $\frac{1}{A}$ – константа, називається питомою капілярною постійною, характерна для кожної ПАР.

Рівняння Шишковського добре застосовне для обчислення σ жирних кислот з невеликим числом атомів вуглецю в молекулі (до C_8).

Як було показане Ленгмюром в 1917р., користуючись рівнянням Шишковського в диференціальному вигляді, можна перейти від рівняння Гиббса до рівняння Ленгмюра.

4. Молекули ПАР звичне дифільні, тобто мають полярну і неполярну частину. Полярною частиною молекул ПАР можуть бути групи, що володіють великим дипольним моментом: - COOH; - OH; - NH₂; - SH; - NO₂; - CN і т.п. Неполярною частиною молекули ПАР звичайно є аліфатичні або ароматичні радикали. Довжина вуглеводневого радикала сильно позначається на поверхневій активності молекули.

Дюкло, а пізніше Траубе встановили, що поверхнева активність речовин на межі розчин – повітря тим вище, чим більше довжина вуглеводневого радикала, причому в середньому вона збільшується в 3,2 рази на кожну межу CH_2 .

Інше формулювання правила Дюкло – Траубе зводиться до того, що коли довжина ланцюга оцетової кислоти зростає в арифметичній прогресії, поверхнева активність збільшується в геометричній.

Причині залежності, встановленої Дюкло – Траубе полягає в тому, що із збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга зменшується розчинність жирної кислоти і тим самим збільшується прагнення її молекул перейти з об'єму в поверхневий шар. Дане правило виконується при температурах близьких до кімнатної. При більш високих температурах відношення 3,2 зменшується, прагнучи одиниці, оскільки з підвищенням температури поверхнева активність знижується в результаті десорбції молекул і відмінність між поверхневою активністю гомологів згладжується. Дане правило дотримується лише для водних розчинів ПАР. Для розчинів цих речовин в неполярних розчинниках правило Дюкло – Траубе звертається, оскільки із збільшенням вуглеводневого ланцюга розчинність ПАР в неполярних рідинах зростає, і речовина прагне перейти з поверхневого шару в розчин.

5. Мономолекулярні плівки на поверхні води можуть знаходитися в трьох поляганнях: газоподібному, рідкому і твердому. Рідкі і тверді поверхневі плівки називаються конденсуючими. Агрегатне полягання плівки визначається молекулярними силами, діючими між молекулами плівки.

- Газоподібні поверхневі плівки.

Якщо сили, діючі між молекулами в плівці невеликі, то молекули ПАР прагнуть розсіятися по ній і віддалитися на великі відстані. В результаті теплового руху молекули весь час переміщатися по поверхні води не залежно один від одного, що обумовлює поверхневий тиск, діючий в напрямі, протилежному поверхневому натягненню. Таку плівку називають двовимірним газом. Орієнтація молекул ПАР в адсорбційному шарі для двовимірного газу:



Рівняння полягання двовимірного газу було запропоновано Фрумкіним і аналогічно тривимірному:

$$(\Delta + \alpha / \omega^2) (\omega - \beta) = RT, \text{ де}$$

$$(p + a / V^2) (V - b) = RT \text{ (3-х мірного)}$$

α, β – відповідають постійним a і b в рівнянні Ван-дер-Ваальса;

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma;$$

$$\omega = 1 / \Gamma.$$

Речовинами, створюючими на воді газоподібні плівки, є органічні сполуки з дифільними молекулами, що мають середнього радикала, наприклад, жирні кислоти ($C_{12} - C_{22}$).

- Конденсуючі плівки.

Якщо тангенціально діючі сили між вуглеводневими радикалами молекул ПАР в поверхневій плівці великі, то молекули мнуть утворюючи крупні конденсуючі острови, в яких тепловий рух сильно утруднений. В цих островах молекули орієнтуються паралельно один одному і перпендикулярно поверхні води. Орієнтація молекул ПАР в адсорбційному шарі для конденсуючої плівки.



Речовинами, створюючими у воді в звичних умовах конденсуючі плівки, є органічні сполуки з дифільними молекулами, що мають довгих вуглеводневих радикалів.

Конденсуючі плівки звично рідкі і молекули в них переміщуються досить вільно.

Окрім даних плівок існують і розтягнуті плівки, проміжні по властивостях між газоподібними і конденсують. Такі плівки утворюються, наприклад, з конденсуючих плівок при підвищенні температури.

Причина утворення розтягнутих плівок – збільшення із зростанням температури кінетичної енергії вуглеводневих радикалів молекул, створюючих конденсуючу плівку.

Лекція №6

Заняття 4: Адсорбція на межі тверде тіло – розчин (2 год.).

1. Молекулярна адсорбція з розчину.
2. Іонна адсорбція.
3. Обмінна адсорбція.
4. Явище змочування.
5. Поняття адсорбції.

1. Кількість речовини a , молекулярно адсорбоване 1г. адсорбенту з розчину обчислюється по формулі:

$$a = \frac{(c_0 - c_1)V}{m} 1000;$$

c_0 і c_1 – початкова і рівноважна концентрації адсорбтива, моль/л;

V – об'єм розчину, л.; m – маса адсорбенту, г.; 1000 – для перекладу в ммоль/г.

Залежність молекулярної рівноважної адсорбції з розчину на твердому тілі від концентрації цього адсорбтива характеризується звичною ізотермою адсорбції і для розбавлених розчинів описується рівнянням Фрейндліха: ($a = x / m = \beta c^{1/n}_{\text{равн.}}$) або рівнянням Ленгмюра.

Величину Гиббсовської адсорбції можна визначити по виразу:

$$\Gamma = \frac{n(N_0 - N)}{m \cdot S_{\text{уд}}},$$

m – маса адсорбенту, г.; $S_{\text{уд}}$ – питома поверхня адсорбенту; n – загальне число молі речовини в розчині; N_0 – молярна частка адсорбтива до адсорбції; N – молярна частка при рівновазі з адсорбентом.

Вплив природного середовища.

Чим гірше адсорбується середовище на адсорбенті, тим краще відбуватиметься адсорбція розчиненої речовини. Чим більше поверхневе натягнення середовища, тим менше її молекулярна здібність до адсорбції на

твердому тілі і тим краще на ньому адсорбується розчинена речовина. Тому адсорбція на твердому тілі звичайно добре йде з водних розчинів, ніж з розчинів вуглеводнів.

Вплив властивостей адсорбенту і адсорбтива.

На адсорбцію з розчинів сильно впливає полярність і пористість адсорбенту. Полярні адсорбенти краще адсорбують неполярні адсорбтиви, а полярні – полярні адсорбтивми.

Вплив пористості адсорбтива залежить від співвідношення розмірів пір адсорбція і молекул адсорбтива. При збільшенні пористості адсорбенту адсорбція малих молекул адсорбтива з розчинів звичайно зростає при малих розмірах молекул.

Правило Ребіндера: Речовина С може адсорбуватися на поверхні розділу фаз А і В в тому випадку, якщо наявність речовини С в поверхневому шарі приводить до зрівнювання різниці полярності цих фаз або діелектричної проникності $\epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B$ або $\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B$.

Із збільшенням молярної ваги здатність речовини адсорбуватися зростає.

Полярні гідрофільні поверхні добре адсорбують ПАР з неполярних рідин і, навпаки неполярні гідрофобні поверхні добре адсорбують ПАР з неполярних рідин.

Вплив часу, температури і концентрації розчину.

Із збільшенням молярної ваги кислоти час адсорбційної рівноваги збільшується. При підвищенні температури адсорбція з розчину зменшується, проте, у разі підвищення розчинності із збільшенням температури адсорбція теж може зростати. Вплив концентрації розчину на адсорбцію носить складний характер і залежить від властивостей адсорбтива і розчинника.

Поняття хроматографії.

На процесах адсорбції заснована хроматографія, запропонована російським ученим Цветом в 1903 році при розділенні хлорофілу на основні частини.

Метод в найпростішому вигляді полягає в тому, що через трубку (адсорбційну колонку) наповнену адсорбентом, пропускають протягом довгого часу розчин суміші речовин, які необхідно розділити. При цьому на адсорбенті у верхній частині трубки відкладаються компоненти суміші, що сильно адсорбуються, і т.д.

У результаті по довжині стовпа адсорбенту утворюються зони, насичені окремими компонентами суміші. Якщо компоненти мають різне забарвлення, то зони легко розрізнити за кольором, якщо вони безбарвні, але здібні до люмінесценції, то для визначення меж між зонами шар адсорбенту досліджують в УФ світлі.

Хроматографія одержала широке вживання при розділенні і очищенні ліків, речовин, вітамінів і т.д. Вона дозволила розділити відкриті елементи: ейнштейній 99, фермій 100, менделевій 101.

2. На адсорбції іонів істотним позначається природа адсорбенту. Іони здатні поляризуватися, адсорбуються звичайно на поверхнях, що складаються з полярних молекул або з іонів. Тому іонну адсорбцію називають полярною адсорбцією. Мікроділянки поверхні, несучі певний заряд, адсорбують протилежно заряджені іони. При цьому іони електролітів, несучі протилежний знак, безпосередньо не адсорбуються, але під дією сил електростатичного тяжіння залишаються поблизу адсорбованих іонів, утворюючи з ними на поверхні адсорбенту струм званий подвійний електричний шар.

Різниця іонів сильно впливає на їх здатність адсорбуватися. З іонів однакового заряду максимальну адсорбційну здатність проявляють іони найбільшого розміру. Причина – велика поляризуємість таких іонів.

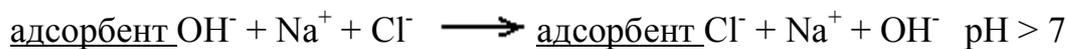
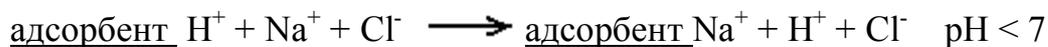
Адсорбційна здатність іонів сильно залежить від ступеня окислення. Чим більше заряд іона, тим більше його адсорбційні здібності.

3. Обмінна адсорбція спостерігається в тому випадку, якщо на поверхні адсорбенту вже адсорбований електроліт і при контакті цього адсорбенту з

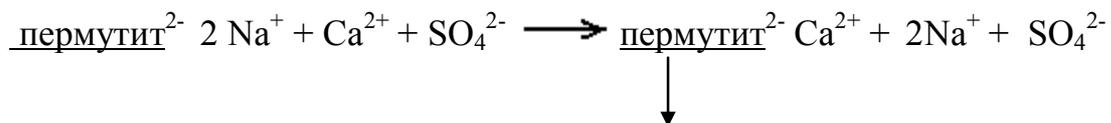
іншим електролітом. При звичній адсорбції адсорбент поглинаючи певна кількість іонів, одночасно викликає в розчині еквівалентну кількість інших іонів того ж знаку, що витісняються з поверхні.

Обмінна адсорбція має ряд особливостей:

- Вона специфічна, тобто до обміну здібні тільки певні іони;
- Обмінна адсорбція не завжди зворотня;
- Протікає більш поволі, ніж молекулярна адсорбція;
- При обмінній адсорбції може мінятися і рН середовища, наприклад:



Обмінна адсорбція широко застосовується при зм'якшуванні води за допомогою пермутита по схемі:



легко регенерувати (обробка конц. розчином NaCl)

4. До явища адсорбції близькі явища змочування.

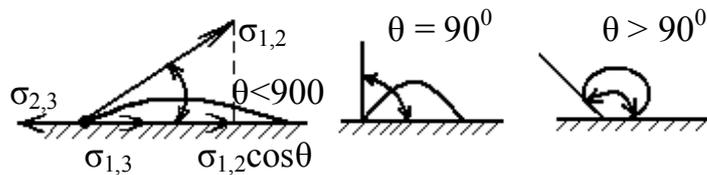
Змочування і краєвий кут.

Якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж між собою, то рідина розтікається по поверхні, тобто змочуючи її.

Розтікання відбувається до тих пір, поки рідина не покриє всю поверхню або поки шар рідини не стане мономолекулярним. Це явище називається повним змочуванням.

Якщо молекули рідини взаємодіють один з одним значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, розтікання не буде. Рідина стиратиметься в краплі. Між цими випадками є перехідні випадки неповного змочування, коли крапля утворює з поверхнею твердого тіла певний рівноважний кут, званий краєвим кутом або кутом змочування. Краєвий кут, утворюваний краплею на поверхні

тіла скрізь вимірюють з боку рідини. Чим менше даний кут, тим рідина краще змочує поверхню.



Таким чином, на одиниці довжини периметра змочування діють три сили $\sigma_{1,2}$; $\sigma_{2,3}$ і $\sigma_{1,3}$. Тоді умова рівноваги сил виразиться рівнянням Юнга:

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta, \text{ звідки:}$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}}$$

Величину $\cos \theta$, що характеризує здатність рідини змочувати поверхню, називають **змочуванням** і позначають через V . Очевидно, що при повному змочуванні $\theta = 0$, $V = +1$, при повному незмочуванні $\theta = 180^\circ$, $V = -1$.

З двох рідин краще змочує дану поверхню та, при розтіканні якої поверхнева енергія системи зменшується на велику величину.

Змочування має велике практичне значення. В текстильній промисловості хороше змочування волокна або тканин є важливою умовою для фарбування, білення, просочення, прання і т.д. При лудінні, спайки, зварки металів необхідне хороше змочування. На явищах виборчого змочування засновано збагачення руд – флотація.

5. До явищ адсорбції і змочування досить близькі явища адгезії (коли дві взаємно нерозчинні рідини, або рідина і тверде тіло або два тверді тіла приводяться в тісний контакт один з одним під дією легкомолекулярних або інших сил сильно прилипають один до одного і для розділення їх необхідно докласти зусилля).

Розрізняють три випадки адгезії:

- Адгезія між двома рідинами: робота адгезії в даному випадку визначається по формулі Дюпре: $A / S = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}$

- Адгезія між рідиною і твердим тілом: робота адгезії в даному випадку визначається по формулі: $A / S = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,2}\cos\theta = \sigma_{1,2} (1 + \cos\theta)$
- Адгезія між твердими тілами: робота адгезії в цьому випадку не можливо визначити, виходячи із значень поверхневого натягнення, оскільки поверхнєве натягнення не на межі твердого тіла – повітря невідомо.

Для пояснення даного випадку адгезії був висунутий ряд теорій – молекулярна (Дебройн, Мак-Ларен і ін.); електрична, розвинула електронний (Дерягин, Кротова і Смілга) і дифузійна теорія, прикладена до окремого випадку адгезії полімеру до полімеру (Воюцький) і ін. Універсальної теорії не існує і пояснити адгезію в тому або іншому випадку можна виходячи з різних теорій.

Лекція №7

Тема: Електрокінетичні явища на поверхні дисперсних систем (4 години)

Заняття 1 (2 год.): 1) Поняття про електрокінетичні явища

- 2) Електрокінетичний потенціал
- 3) Поняття ДЕШ
- 4) Методи визначення електрокінетичного потенціалу
- 5) Практичне значення електрокінетичних явищ

1. Електрокінетичні явища були відкриті професором Московського університету Ф.Ф. Рейссом в 1808 р. при дослідженні електролізу води. Їм був відкрито перенесення частинок (дисперсної фази) в електричному полі, яке одержало назву електрофорезу, а також явище перенесення рідини в пористих тілах під дією електричного поля – електроосмос.

Причина обох явищ, знайдених Рейссом, одна і та ж – наявність різнойменних зарядів біля твердої і рідкої фази. При електрофорезі в результаті виникнення електричного поля між електродами, завдяки малому розміру частинок глини, відбувається перенесення (-) зарядженої дисперсної фази до (+) електроду. При електроосмосі з причини того, що частинки піску дуже важкі під впливом електричного поля по капілярах, що є в шарі піску, до (-) електроду пересувається (+) заряджена рідина.

Надалі були знайдено два явища протилежних електрофорезу і електроосмосу.

Явище протилежні електрофорезу було відкрито в 1878 р. Дорном і одержало назву ефекту Дорна або потенціалу седиментації.

Явище протилежне електроосмосу було відкрито Квінке в 1859р. і одержало назву потенціалу протікання або потенціалу течії.

Всі чотири явища, оскільки в них відбувається пересування частинок або рідини при додатку різниці потенціалів або, навпаки, виникає різниця

потенціалів при пересуванні частинок або рідини, одержали назву електрокінетичних явищ.

2. Електрокінетичні явища в дисперсних системах можливі за наявності на межі розділу фаз подвійного електричного шару, що має дифузну будову.

Потенціал, що виникає на площині ковзання при відриві частини дифузного шару, називається електрокінетичним потенціалом ζ (дзета) – потенціалом. Площина ковзання може знаходитися на різній відстані від міжфазної поверхні. Ця відстань залежить від швидкості руху фаз, в'язкості середовища, природа фаз і ін. Відповідно від всіх чинників залежить і значення ζ .

У загальному випадку ζ – потенціал завжди менше потенціалу дифузного шару і воно тим більше, чим менше протяжність дифузної частини подвійного електричного шару. Таким чином, всі чинники, що впливають на товщину дифузійного шару, змінюють значення ζ - потенціалу.

Визначувані за допомогою електрокінетичних явищ знак і значення ζ - потенціалу широко використовується для характеристики електричних властивостей поверхонь при розгляді адсорбції адгезії, агрегативної стійкості дисперсних систем, структуроутворення в лабораторіях.

3. Квінке пояснював електрокінетичні явища виникненням біля міжфазної межі подвійного електричного шару. Гельмгольц розвинув ідеї Квінке і при розгляді електрокінетичних явищ виходив з наступних положень:

- електричні заряди поверхні рідини і твердої фази протилежні по знаку і розташовані паралельно один одному, в результаті виникає подвійний електричний шар;

- товщина ДЕШ має розміри близькі до молекулярних;

- при електрокінетичних явищах шар рідини, прилеглий до поверхні твердої фази, залишається нерухомим, оскільки решта рідини, що знаходиться поблизу поверхні, рухома до неї прикладений закон тертя;

- перебіг рідини в подвійному електричному шарі при ЕКЯ відбувається ламінарно і виражається звичними гідродинамічними рівняннями;

- ДЕШ можна розглядати як плоскопаралельний конденсатор;

- розподіл зарядів в ДЕШ не залежить від напруженості прикладеного електричного поля і зовнішня різниця потенціалів просто накладається на полі ДЕШ;

- тверда фаза є діелектриком, рідина проводить електричний струм .

Виходячи з цих положень Гельмгольц, а пізніше Смолуховський запропонували рівняння, що зв'язує ζ - потенціал із швидкістю електрофорезу або електроосмотичного перенесення:

$$U = \varepsilon \zeta H / 4 \pi \eta,$$

де H – градієнт потенціалу зовнішнього поля; ε – абсолютна діелектрична проникність речовини; η – динамічна в'язкість рідини; U – швидкість пересування рідини щодо твердої стінки.

Або рівняння може мати вигляд відносно ζ – потенціалу:

$$\zeta \varepsilon = 4 \pi \eta U / (\varepsilon H)$$

4. Електрофоретичні методи:

- Метод Гитторфа. Він аналогічний методу, вживаному для визначення чисел перенесення іонів. Через колоїдний розчин, поміщений в спеціальну судину, пропускають протягом деякого часу електричний струм і потім в пробах розчину, відібраних з різних місць, аналітично визначають кількість дисперсної фази, що перемістилася до одного з електродів.

- Метод рухомої межі. Набув широке поширення, завдяки своїй простоті.

Принцип заснований на нагляді за швидкістю пересування під впливом електричного поля межі між звичайно каламутним або забарвленим колоїдним розчином і прозорою безбарвною спеціальною «бічною рідиною». Для дослідження прозорого безбарвного золю використовують спеціальні прийоми,

сприяючі прояву межі, наприклад освітлення УФ світлом. При виборі бічної рідини керуються вимогами до її складу і властивостей.

- Мікроскопічний і ультрамікроскопічний методи. Вони використовуються для визначення електрофоретичної рухливості і зводяться для визначення швидкості пересування індикатора колоїдних частинок в електричному полі за допомогою мікроскопа або ультрамікроскопа. Перевага цього методу перед попереднім полягає в тому, що при дослідженні за допомогою мікроскопа частинки знаходяться в одному і тому ж навколишньому їх середовищі і відсутня поверхня розділу між колоїдною системою і бічною рідиною. Іншою перевагою даного методу є те, що для визначення достатньо дуже мала кількість розчину.

Недолік – не можна використовувати електрофоретичну рухливість частинок в розчинах з більш менш значною концентрацією дисперсної фази, оскільки в таких розчинах нагляд за переміщенням окремої частинки неможливий.

Розбавлення ж системи чужорідною рідиною завжди впливає на ζ - потенціал.

Даний метод можна застосовувати і до розчинів ВМС, окремі молекули яких в ультрамікроскопі не видні. Для цього в розчин вводять малі частинки кварцу або вугілля, які адсорбують на себе ВМР.

Електроосмотичні методи.

- визначення за об'ємом рідини, що перенесена електроосмотично.

Для визначення ζ - потенціалу по цьому методу слід експериментально визначити об'єм рідини, перенесеної через капіляр або пористу мембрану, питому електропровідність розчину і силу струму, при якій проводиться електроосмос. Решту величин беруть з довідника.

- визначення по електроосмотичному тиску.

При цьому способі визначається тиск, що виникає в результаті електроосмотичного руху рідини.

5. Електрокінетичні явища мають велике практичне значення. Використовуючи їх, можна визначати ж - потенціал, а за допомогою електрофорезу можна розділяти на фракції і характеризувати також складні суміші, якими є природні білки і інші високомолекулярні електроліти.

Електрофорез застосовують для нанесення тонкого шару частинок колоїдних розмірів на поверхню провідного матеріалу. Цим способом одержують вельми однорідні покриття, товщину яких легко регулювати. Для нанесення струмопровідних покриттів електрофорез використовують при виробництві ізольованих нагрівальних спіралей і активованих катодів для радіоламп, що є металевим дротом, покритим тонким шаром оксиду лужноземельного металу.

Електрофорез застосовують також для покриття металевих деталей каучуком шляхом відкладення на їх поверхні частинок каучуку, що містяться в латексах. В латекс (водна дисперсія каучуку) заздалегідь можна вводити усилиючі каучук наповнювачі і вулканізуючі агенти.

Електроосмос використовують при обезводненні пористих матеріалів. Для цього вологу масу поміщають між електродами, при цьому вода в електричному полі, що утворилося, пересувається до одного з них, звично катоду, де вона і стікає. Електроосмос застосовують для обезводнення при фільтруванні.

Лекція №8

Заняття 2: Будова подвійного електричного шару (2год.)

Виникнення ДЕШ на міжфазних поверхнях, як і адсорбція, є результатом взаємодії дотичних фаз, завдяки надмірній поверхневій енергії. ДЕШ складається з іонів одного знаку, щодяко міцно пов'язаних з дисперсною у разі ліозолей, твердою фазою (потенціалвизначаючи іони), і еквівалентної кількості протилежно заряджених іонів, що знаходяться в рідкому дисперсійному середовищі поблизу міжфазної поверхні (протиіони). Між протиіонами і вільними, не входять в ДЕШ іонами того ж знаку, що знаходяться в рідині, існує динамічна рівновага. Дисперсійне середовище представляється завжди як безперервна фаза, вплив якої на ДЕШ визначається її діелектричною проникністю.

Відмінність між теоріями будови ДЕШ полягає в основному в різному тлумаченні структури шару протиіонів.

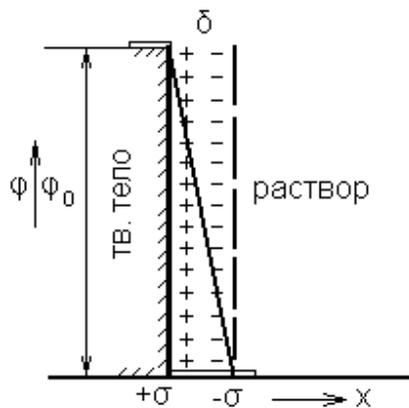
Теорія Гельмгольца – Перрена.

ДЕШ представляється плоским конденсатором, одне обкладання якого пов'язано безпосередньо з поверхнею твердого тіла (стілкою), а інше обкладання, несуче протилежний заряд, знаходиться в рідині на дуже малій відстані від першої. Потенціал в такому ДЕШ падає вельми круто (по прямій), а значення поверхневого заряду σ визначається по формулі:

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta} \varphi_0,$$

де ε – діелектрична проникність середовища; φ_0 – різниця потенціалів між дисперсною фазою і розчином; δ – відстань між обкладаннями.

Схема будови такого ДЕШ приведена на малюнку:



Дана схема будови ДЕШ не пояснює ряд особливостей електрокінетичних явищ. Основним недоліком цієї схеми є те, що товщина ДЕШ Гельмгольца – Перрена дуже мала і наближається до молекулярних розмірів. Якби теорія Гельмгольца – Перрена була

правильною, то при осіданні колоїдних частинок в рідині або при продавлюванні рідині через капіляр не повинен був би спостерігатися ефект Дорна або потенціал протікання, а явище електрофорезу і електроосмосу не були б можливі.

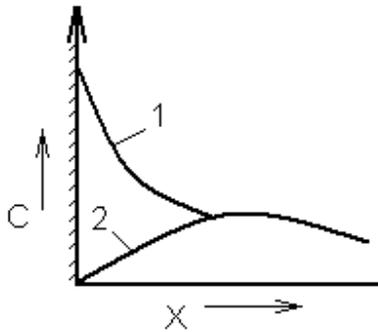
Теорія Гуї – Чепмена.

Дана теорія ДЕШ з дифузійним шаром протиіонів, запропонована незалежно один від одного Гуї (1910) і Чепменом (1913).

По теорії Гуї – Чепмена протиіони не можуть бути зосереджені тільки біля міжфазної поверхні і утворювати моноіонний шар, а розсіяні в рідинній фазі на деякій відстані від межі розділу. Така структура ДЕШ визначається, з одного боку, електрополем біля твердої фази, прагнучим притягати еквівалентну кількість протилежно заряджених іонів можливо ближче до стінки, а з другого боку, тепловим рухом іонів, унаслідок якого протиіони прагнуть розсіятися у всьому об'ємі жидкою фази.

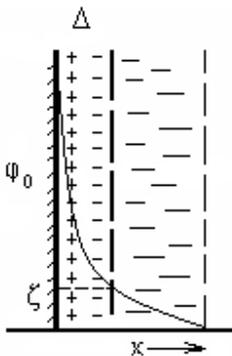
У безпосередній близькості від міжфазної межі переважає дія електричного поля. З видаленням від міжфазної межі сила цього поля поступово слабшає і виявляється все сильніше розсіювання протиіонів подвійного шару, в результаті теплового руху, унаслідок чого концентрація протиіонів падає і стає рівній концентрації тих же іонів, що знаходяться в глибині рідкої фази. Таким чином, виникає рівноважний дифузійний шар протиіонів, пов'язаних з твердою фазою.

З другого боку, що знаходяться в рідині іони того ж знаку, що і адсорбовані стінкою потенціалвизначаючі іони, відштовхуються електричними силами від твердої фази і йдуть в глибину розчину. Це обумовлює розподіл потенціалвизначаючих іонів і протиіонів в дифузній частині ДЕШ, що показано на малюнку:



- 1 – концентрація протиіонів;
- 2 – потенціалвизначаючі іони;
- X – відстань від плоскої стінки.

Будова ДЕШ по Гуї – Чепмену приведено на малюнку:



Потенціал по цій схемі падає не по прямою, а по кривій, у зв'язку з тим, що компенсуючий заряд стінки протиіони розподілені нерівномірно. З схеми видно, що електрокінетичний потенціал відмінний від нуля і не рівний загальному стрибку потенціалу. Дана схема дозволяє зрозуміти, чому

різні чинники впливають на обидва потенціали по-різному.

У основі теорії Гуї – Чепмена лежать ті ж фізичні уявлення, що в основі теорії сильних електролітів Дебая – Гюккеля.

Теорія Гуї – Чепмена добре пояснює падіння ж – потенціалу при збільшенні концентрації протиіону і зростання його ступеня окислення.

Недоліки: 1) теорія не бере до уваги розміри іонів, розглядаючи їх як точкові заряди, які можуть близько підійти до стінки, що і обумовлює більш високі значення розрахункових величин; 2) вона не пояснює явище перезарядки – зміни знаку електрокінетичного потенціалу при введенні в систему електроліту

з багатовалентним іоном, заряд якого протилежний по знаку заряду дисперсної фази; 3) не пояснює різної дії різних за природою протиіонів однієї і тієї ж валентності ДЕШ; 4) не застосовна для концентрованих розчинів.

Теорія Штерна.

У 1924р. Штерн запропонував теорію будови ДЕШ, в якій він об'єднав схеми Гельмгольца – Перрена і Гуї – Чепмена.

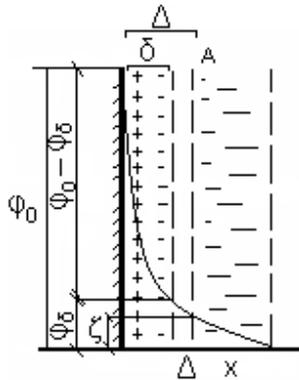
Він виходив з двох передумов:

- Іони мають точкові цілком певні розміри і, отже, центри іонів не можуть знаходитися до поверхні твердої фази ближче, ніж на відстані іонного радіусу;
- Він врахував специфічну, не електричну взаємодію іонів з поверхнею твердої фази. Ця взаємодія обумовлена наявністю на деякій малій відстані від поверхні поля молекулярних (адсорбційних) сил.

Згідно Штерну, перший шар або декілька перших шарів протиіонів притягуються до стінки під впливом як електростатичних, так і адсорбційних сил. В результаті цього частина протиіонів утримується поверхнею на дуже близькій відстані, утворюючи плоский конденсатор, передбачений теорією Гельмгольца – Перрена. Цей шар, в якому спостерігається різке падіння електропотенціалу називають гельмгольцевським (штерновским або адсорбційним).

Інші протиіони, в результаті теплового розкидання, утворюють дифузну частину подвійного шару, в якій вони розподілені згідно тим же законам, що і в дифузному шарі Гуї – Чепмена. Цю частину шару називають шаром Гуї.

Схема ДЕШ по Штерну показана на малюнку:



З схеми видно, що повне падіння потенціалу φ_0 складається з падіння потенціалу φ_δ в дифузній частині ДЕШ і різниці потенціалів $(\varphi_0 - \varphi_\delta)$ між обкладаннями конденсатора. Місце межі ковзання в такому шарі залишається до цих пір не яким. При введенні електролітів в систему

дифузний шар стискатиметься і все більше число протиіонів потраплятиме в адсорбційний шар.

На розподіл іонів в ДЕШ по теорії Штерна сильно впливає природа протиіонів. Якщо протиіони мають різний ступінь окислення, то товщина дифузного шару і число протиіонів в адсорбційному шарі визначається, головним чином, ступенем окислення іонів і, отже, обумовлюються електростатичними силами. Дифузний шар тим тонше і ζ – потенціал тим нижче, чим більше ступінь окислення протиіонів.

Якщо протиіони мають однаковий ступінь окислення, товщина ДЕШ і число протиіонів в дифузному шарі визначаються специфічною адсорбційною здатністю, обумовленою їх поляризуємостю і гидратацією.

Значення ζ – потенціалу визначається при електрокінетичних явищах не тільки характером падіння потенціалу в ДЕШ, але і характером руху рідини поблизу твердої поверхні, залежним від її властивостей реологій.

Будова ДЕШ з сферичних частинок.

Для сферичних частинок при порівняно невеликих значеннях потенціалу φ_0 наближений вираз для падіння потенціалу з відстані був даний Дебаєм і Гюккелем:

$$\varphi = (\varphi_0 r / a) \exp [- \kappa (a - r)], \text{ де}$$

r – радіус частинки, a – відстань від її центру. Заряд частинки q залежить від потенціалу таким чином:

$$q = r\varepsilon (1 + \alpha r) \varphi_0,$$

$\frac{1}{\alpha}$ - радіус іонної атмосфери (дебаєвський радіус)

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Конспект лекцій з дисципліни «Поверхневі фізико-хімічні процеси»
для студентів за освітньо-кваліфікаційним рівнем підготовки «Бакалавр»
за напрямом: 6.050504 «Зварювання»

Укладач: Маховський Валерій Олександрович

Підписано до друку _____ 20 р.

Формат _____ Обсяг _____ др. арк.

Тираж _____ екз. Заказ _____

51918, м. Дніпродзержинськ,

вул. Дніпробудівська, 2