

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ

навчальної дисципліни «Хімія»

вибірковий компонент

освітньої програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

272 Авіаційний транспорт

(Технічне обслуговування та ремонт повітряних суден і авіадвигунів)

за темою – Основні поняття про дисперсні системи та колоїдні розчини.

Кременчук 2023

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 30.08.2023 № 7

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Протокол від 28.08.2023 № 1

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 29.08.2023 № 7

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 28.08.2023 № 1

Розробник:

Професор, кандидат хімічних наук, доцент, викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки Козловська Т. Ф.

Рецензенти:

- 1. Викладач циклової комісії аеронавігації Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, спеціаліст вищої категорії, викладач-методист, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Тягній В. Г.;*
- 2. Завідувач кафедри технологій аеропортів Національного авіаційного університету, доктор технічних наук, професор Тамаргазін О. А.*

План лекцій:

1. Стан речовини на межі розділу фаз. Стійкість і коагуляція дисперсних систем.
2. Процеси сорбції. Процеси капілярної конденсації.
3. Колоїдні розчини. Розчини високомолекулярних сполук. Поверхнево-активні речовини.

Рекомендована література:

Основна

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : практикум. Київ : Либідь, 2003. 205 с. URL: <http://elartu.tntu.edu.ua/handle/lib/28898> (дата звернення: 25.07.2023)
2. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посібник. Київ : Вища школа, 2005. 635 с.
3. Басов В. П., Радіонов В. М. Хімія : навч. посібн. 4-те вид. Київ : Каравела, 2004. 302 с. URL: https://caravela.com.ua/index.php?route=product/product&product_id=174 (дата звернення: 16.11.2023)
4. Бочеров А. Д., Жикол О. А., Красовська М. В. Хімія : Довідник з прикладами розв'язання задач. Харків, 2011. 416 с.
5. Григор'єва В. В., Самійленко В.М., Сич А. М., Голуб О. А. Загальна хімія : підручник для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Київ : Вища школа, 2009. 471 с.
6. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 1. Київ : Педагогічна преса, 2002. 418 с. URL: <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/16542> (дата звернення: 25.11.2023)
7. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 2. Київ : Педагогічна преса, 2000. 783 с. URL: <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/16542> (дата звернення: 25.11.2023)

Додаткова

8. Панасенко О. І. та ін. Неорганічна хімія : підручник. Запоріжжя : Запорізький державний медичний університет, 2016. 462 с. URL: <https://ru.scribd.com/document/655105683/%D0%9D%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B0-%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F-%D0%9F%D1%96%D0%B4%D1%80%D1%83%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%BA> (дата звернення: 12.11.2023)
9. Андрійко О. О. Неорганічна хімія біогенних елементів. Київ : НТТУ «КПІ», 2013. 332 с.

10. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ : Каравела, 2012. 303 с.
11. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студентів вищ. навч. закл. / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключова; за заг. ред. Є. Я. Левітіна. 3-тє вид. Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2017. 512 с.
12. Гомонай В. І., Мільович С. С. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. Вінниця, 2016. 448 с.

Текст лекції

1. Стан речовини на межі розділу фаз. Стійкість і коагуляція дисперсних систем.

Велика цікавість до колоїдних систем пов'язана з їх широким розповсюдженням. При вивченні колоїдної хімії вірніше говорити про вивчення дисперсних систем, тому що колоїдні системи – приватний випадок дисперсних систем.

Міжфазна поверхня (англ. interface (matter) or interfacial surface) у фізиці та хімії поверхні – це межа між двома просторовими областями, зайнятими різною речовиною або матерією в різних фізичних станах.

С точки зору математики, міжфазна *поверхня* розглядається як межа або край об'ємного тіла, двовимірне топологічне утворення, геометрична фігура, кожна точка якої та її оточення можуть бути відображені в проекції на площину без розриву. В малих проміжках часу поняття неперервності та квантування не суперечать одне одному і пов'язані між собою в просторі та часі.

З дисперсними системами часто доводиться мати справу на практиці. Вони надзвичайно різноманітні і мають широке розповсюдження. До них належать, з одного боку, природні продукти: молоко, кров, білки, крохмаль, натуральний каучук, більша частина тканин живих організмів, а також такі утворення, як атмосферний туман, природні води; з іншої – багато із штучно утворених продуктів, наприклад, деякі лікарські препарати, харчові продукти (хліб, маргарин, молоко, масло, м'ясо, зефір, тощо), фарби, синтетичний каучук, світлочутливі матеріали, що використовуються у фото - та кінопромисловості. Велике значення мають такі матеріали, як піноскло, пінобетон, вата, та інші. В найрізноманітніших галузях промисловості використовуються дисперсні системи. Це має місце у нафтопереробній промисловості, у деяких основних виробництвах хімічної промисловості, та в ряді інших. Особливо велику роль відіграють вони в шкіряній, текстильній, миловарній промисловості, при виробництві штучних волокон, пластмас, продуктів харчування, тощо. Що ж таке дисперсна система?

Дисперсна система – це така дво - або багатокомпонентна система, в якій одна речовина (або декілька) знаходиться в ступені більш, або менш високої подрібненості та рівномірно розповсюджено в навколишньому середовищі (від латинського слова *dispersus* – розсіяний). Сукупність дрібних розділених часток складає **дисперсну фазу**, а оточуюча їх речовина – **дисперсійне середовище**.

Дисперсні системи гетерогенні, тому що між частками дисперсної фази та дисперсійного середовища є поверхня розділу, що володіє великим запасом вільної поверхневої енергії.

Однією з важливих характеристик дисперсної системи є *ступень подрібненості* – це кількість часток, які можна було б укласти упритул на відстані 1 см.

Чим більше ступень дисперсності, тим менший розмір часток, і навпаки. Ступень дисперсності можна охарактеризувати величиною *питомої поверхні* S_o :

$$S_o = S/V$$

де S – загальна поверхня (м^2), V – об'єм речовини, що піддано подрібненню (м^3). Величина S , а, відповідно, і S_o , з підвищенням ступеня дисперсності безупинно зростає.

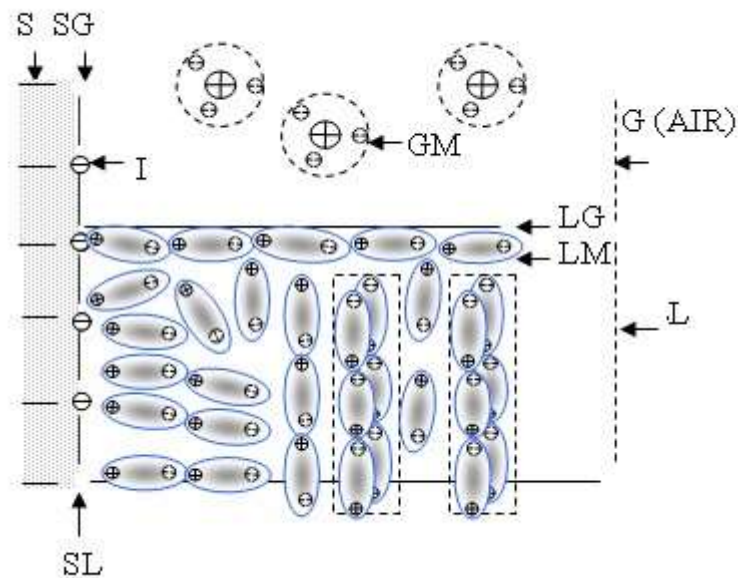


Рисунок 1 – Міжфазні поверхні на кордоні твердого тіла, рідини та газу (повітря)

Дисперсні системи класифікують за двома ознаками: за ступенем дисперсності та за агрегатним станом. Найбільшу цікавість викликають колоїдні розчини. Їх отримують двома методами: дисперсійним та конденсаційним.

Дисперсійний метод – отримання колоїдних систем подрібненням більш грубих за розміром часток до колоїдного ступеня дисперсності. Існують наступні засоби подрібнення часток: механічне дроблення – у ступці, дроблення за допомогою колоїдних млинів; електродиспергування металів; дроблення ультразвуком, тощо.

При дисперсійному методі позначається так званий ефект Ребіндера. На подрібнення матеріалу завжди затрачається велика кількість енергії. Роботами професора МГУ Петра Олександровича Ребіндера (1898-1972) та співробітників встановлено, що в присутності малої кількості речовини, здатної адсорбуватися в мікрощілинах матеріалів, знижується їх пружність та міцність, в наслідок чого зменшуються зовнішні зусилля на подрібнення. Цей ефект використовується при бурінні, обробці металів, тощо.

Конденсаційний метод – укрупнення часток шляхом з'єднання (конденсації) атомів під дією залишкових ван-дер-ваальсовських сил притягання в агрегати з колоїдним ступенем дисперсності. Конденсацію розчинів можна викликати різними фізичними та хімічними факторами: зниженням температури (туман), заміною кращого розчинника на гірший, тощо.

Отримані будь-яким способом колоїдні розчини необхідно стабілізувати, тобто додати речовини, що створюють захисні адсорбційні шари навкруги часток. Роль стабілізаторів можуть виконувати молекули та іони, що є продуктами взаємодії речовини дисперсної фази з дисперсійним середовищем, або спеціальні добавки речовин: ВМС, мила, електроліти (найчастіше), тощо.

Після стабілізації колоїдні розчини необхідно очистити від домішок. Процес очистки золів називається *діалізом*. В теперішній час очистку золів проводять в спеціальних приладах – електродіалізаторах, основною частиною яких є напівпроникна перетинка, що не пропускає великі частки золів і пропускає розчини стабілізаторів-електролітів.

Властивості колоїдних систем поділяють на три основних групи: молекулярно-кінетичні, оптичні та електрокінетичні.

Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних розчинів якісно не відрізняються від аналогічних властивостей колоїдних розчинів, є тільки якісні відмінності. МКТ розглядає колоїдні розчини як приватний випадок справжніх розчинів, в яких дисперсна фаза відіграє роль розчиненої речовини, а дисперсійне середовище – роль розчинника. Колоїдним розчинам властиві наступні якості:

1. Броунівський рух – виражається в тому, що частки дисперсної фази, під впливом молекул дисперсійного середовища, що знаходяться в тепловому русі, приходять в стан безперервного хаотичного руху. Вперше воно було виявлено у 1827 році англійським ботаніком, монахом Т. Броуном, який спостерігав рух пилку рослин у воді. Броунівський рух властивий часткам будь-яких речовин, коли їх розміри достатньо малі. Чим менші частки, тим

інтенсивніше спостерігається броунівський рух. Особливо помітний він у часток колоїдного ступеня дисперсності. В окремі моменти часу частина ударів молекул рідини о частки дисперсійної фази виявляється некомпенсованою, внаслідок чого частки здійснюють пробіжи в самих різноманітних напрямках. Інтенсивність броунівського руху зростає із зростанням температури. Разом с тим, воно не залежить від часу – тривалості існування системи. Вивчення броунівського руху мало велике філософське значення, так як воно підтвердило реальність існування молекул.

2. Дифузія – мимовільний процес вирівнювання концентрацій молекул, іонів або колоїдних часток під впливом їх безладного теплового руху (у колоїдних системах – броунівського руху). Дифузія - незворотний процес і супроводжується переносом речовини із місць з більшою концентрацією до місць з меншою. Дифузія можлива лише в системах з неvirівняною концентрацією і закінчується з настанням рівноваги, тобто з досягненням рівномірного розподілу часток по всьому об'єму. Кількісно процес дифузії виражається рівнянням:

$$m = D \frac{C_2 - C_1}{l} S t$$

де m – кількість речовини, що дифундує, D – коефіцієнт дифузії, $C_2 - C_1$ – змінення концентрації в двох шарах системи, l – відстань між двома шарами, тоді величина $C_2 - C_1 / l$ називається градієнтом концентрації; S – величина площі поперечного перетину, t - час дифузії.

Фізичний смисл коефіцієнту дифузії можна усвідомити, коли прийняти всі величини рівними 1. Тоді $m = D$, тобто коефіцієнт дифузії D дорівнює кількості речовини, що дифундує крізь 1 м^2 за 1 секунду при градієнті концентрації 1 кмоль/м^3 при даній температурі. У 1906 році Ейнштейн встановив залежність між коефіцієнтом дифузії та іншими величинами. З рівняння видно, що коефіцієнт дифузії, який характеризує її швидкість, зворотно пропорційний розміру часток, що дифундують. З цієї причини при одній і тій самій температурі швидкість дифузії в колоїдних системах в сотні і тисячі разів менша за швидкість в справжніх розчинах. Знаючи коефіцієнт дифузії, можна визначити розміри часток.

3. Зсув – його відчують частки внаслідок броунівського руху та дифузії. Відстань, на яку пересувається колоїдна частка по розчину в даному напрямку за час t , називається середнім зсувом і позначається D . Ц. Величину можна знайти дослідним шляхом. Німецьким фізиком Альбертом Ейнштейном та польським хіміком Маріаном Смолуховським у 1906 році було знайдено зв'язок середнім зсувом частки за час t та коефіцієнтом дифузії

4. **Осмотичний тиск** - р. В колоїдних системах він вираховується за формулою:

$$p = N \frac{RT}{V_2}$$

у зв'язку з тим, що у колоїдних часток концентрація – це кількість часток в одиниці об'єму.

Отже, при постійній температурі осмотичний тиск прямо пропорційний кількості часток в одиниці об'єму справжнього розчину, що беруть участь в тепловому русі, або кількості колоїдних часток в одиниці об'єму, що беруть участь в броунівському русі. Осмотичний тиск колоїдних розчинів малий і з трудом піддається вимірюванню.

У золів також відмічено невелике значення інших величин, що характеризують молекулярно-кінетичні властивості: пружність пари, зниження температури замерзання, підвищення температури кипіння.

Оптичні властивості колоїдних систем якісно відрізняються від оптичних властивостей справжніх розчинів. В основі їх лежить *розсіювання* та *поглинання (абсорбція)* світла колоїдними частками. Коли частки великі, їх розмір більший за довжину хвилі падаючого світла, розсіювання викликається відбиттям та переломленням падаючих на частки світлових хвиль. Такий вид розсіювання обумовлює, наприклад, мутність суспензій, емульсій, видиму неозброєним оком. Розсіювання світла колоїдними частками пов'язано з явищем дифракції – огинанням часток і розсіюванням їх у різних напрямках. Поглинання світла залежить від природи речовини. Одні речовини поглинають всі промені падаючого світла, інші – тільки деякі (вибіркова абсорбція), треті – прозорі, або білі тіла – не поглинають промені взагалі.

До оптичних властивостей належать:

1. **Опалесценція** – поява деякої мутності та різниці в забарвленні золю в минаючому та відбитому світлі. Так, наприклад, золі сірки, каніфолі та хлориду срібла мають в минаючому світлі червонувато-жовтий відтінок, а у відбитому – голубуватий.

2. **Забарвлення** – пов'язано з вибірковою абсорбцією дисперсною фазою світлових хвиль, а також з дифракцією. Більшість золів мають забарвлення, інтенсивність якого в багато разів вища за забарвлення справжніх розчинів. Так, золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ має в 20 разів більш інтенсивне забарвлення, ніж розчин фуксину тієї ж концентрації, а золь золота – в 400 разів. Яскраве забарвлення дорогоцінного каміння викликана вмістом в них золів дорогоцінних металів.

3. **Ефект Фарадея – Тіндала** – вперше Майкл Фарадей на золі золота, а потім – англійський фізик XIX сторіччя Джон Тіндаль винайшли, що коли

пропускати крізь золь збоку пучок світла, то можна спостерігати появлення характерного світлового конусу. Утворення такого конусу можна спостерігати від променя прожектору на темному небі, від променя сонця, що проникає в темну кімнату, коли в ній знаходиться багато пилу, тощо.

2. Процеси сорбції . Процеси капілярної конденсації.

Поверхневі процеси відіграють значну роль у промисловості. Можна позначити кілька напрямків практичного застосування сорбційних явищ:

- поглинання шкідливих домішок; типовий приклад – протигаз, в якому в якості сорбенту застосовують активоване вугілля;
- рекуперація – видобування цінних речовин з відходів виробництва з метою їх використання та повернення до виробничого циклу;
- розділення сумішей; типовий приклад – хроматографічні методи аналізу. Ці методи дозволяють швидко і ефективно аналізувати суміші, які складаються з десятків компонентів;
- флотаційне збагачування руд теж базується на поверхневих процесах змочування;
- перехід речовин з однієї фази до іншої (наприклад з металу до шлаку) як найважливішу включає стадію перетину поверхні розподілу фаз, цей процес описується не лише як дифузія, але і як сорбційне явище;
- безпосередньо з поверхневими явищами пов'язаний гетерогенний каталіз;
- дуже малі кількості домішок, адсорбовані на поверхні металевих зерен, можуть суттєво змінювати властивості сплавів – так соті або тисячні долі проценту олова дуже знижують міцність жароміцних сплавів при високих температурах.

Поверхневі шари речовин відрізняються своїми властивостями від властивостей внутрішніх шарів. На поверхні розподілу фаз енергія молекул відрізняється від енергії молекул, які розташовані всередині фази. Це призводить до специфічного поглинання компонентів однієї фази іншою. Процеси поглинання газів або розчинених речовин твердими матеріалами або рідинами можуть відбуватися по різних механізмах і носять загальну назву сорбції. Речовини – поглиначі називають сорбентами; речовини, що поглинаються (гази або розчинені речовини) – сорбатами або сорбтирами. Важливішою характеристикою сорбційного процесу є графічна залежність кількості сорбованої речовини (позначається як m , A або Γ) від рівноважної концентрації або тиску в ізотермічних умовах, яка має назву ізотерма сорбції.

Ізотерми сорбції при капілярній конденсації мають S-образну форму (рис. 2). Характерні риси таких ізотерм полягають у тому, що спочатку на кривій намічається деяка межа адсорбції (майже горизонтальна ділянка), але при досягненні певного тиску крива різко йде вгору, що говорить про швидке зростання кількості поглиненої пари в результаті капілярної конденсації.

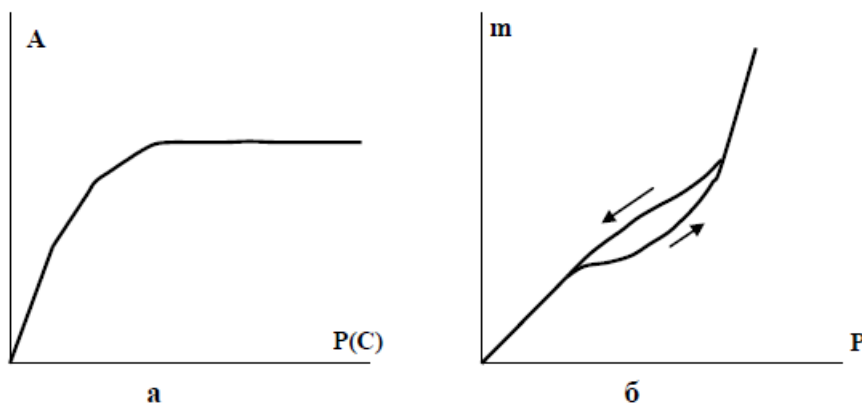


Рисунок 2 – Типові ізотерми: а – сорбції; б – капілярної конденсації (А – величина сорбції, m – маса поглиненої пари, P – рівноважний тиск пари)

Ще одна особливість полягає в розбіжності ізотерм сорбції і десорбції, тобто в наявності сорбційного гістерезису. Це означає, що одному і тому тиску пари відповідають різні розміри сорбції в залежності від напрямку процесу. Явище гістерезису пояснюється головним чином наявністю слідів повітря в порах, що перешкоджає повному змочуванню їхніх стінок, різноманітністю форми і радіусів капілярів.

Розрізняють чотири основних сорбційні процеси:

- абсорбцію,
- адсорбцію,
- капілярну конденсацію,
- хемосорбцію.

Абсорбцією називають поглинання газу або пари всім об'ємом твердої речовини або рідини. Цей процес полягає в проникненні молекул газу в масу сорбенту і закінчується утворенням твердого або рідкого розчину. Поширення молекул газу у твердій або рідкій фазі відбувається головним чином шляхом дифузії. Оскільки в твердих речовинах швидкість дифузії дуже мала, то абсорбція в них відбувається повільно і для встановлення рівноваги потрібен значний час. Підвищення температури прискорює хід абсорбції. Прикладом абсорбції є поглинання газів і пари різними матеріалами (наприклад, поглинання водню палладієм, абсорбція аміаку водою).

Адсорбцією називають самодовільне концентрування на твердій або рідкій поверхні розподілу фаз речовини з меншим поверхневим натягом. Речовина,

яка адсорбується, зветься адсорбатом або адсорбтивом, речовина що адсорбує, має назву адсорбенту. Адсорбція є чисто поверхневим процесом, він полягає у взаємодії молекул або іонів адсорбату (газу або розчиненої речовини) із поверхнею адсорбенту за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, водневих зв'язків, електростатичних сил. Головною рушійною силою адсорбції є зменшення енергії Гіббса (або іншої характеристичної функції) поверхневого шару речовини. Швидкість такого процесу є великою, і адсорбція відбувається миттєво, якщо поверхня адсорбенту легкодоступна для молекул адсорбату. У пористих адсорбентах адсорбція відбувається повільніше і з тим меншою швидкістю, чим тонше пори адсорбенту.

Сорбційний процес виділення речовин з розчину суміші речовин є єдність процесів сорбції і десорбції. Процес десорбції розділений на два етапи: власне десорбцію, тобто отримання елюата, який містить цільовий продукт, і регенерацію, тобто видалення з сорбенту всіх речовин, що сорбували, дозволяють повернути сорбент знов на стадію адсорбції.

Раціональний вибір адсорбентів, розчинників і умов їх застосування для отримання речовин з розчинів повинен базуватися на наступних положеннях.

1. Адсорбент і умови адсорбції повинні бути вибрані так, щоб вони забезпечували переважну і максимальну сорбцію витягуваної речовини і його мінімальну залишкову концентрацію в розчині в умовах рівноваги.

2. Десорбуючий розчинник і умови десорбції повинні бути вибрані так, щоб в умовах рівноваги елюат з відносно високою концентрацією речовини знаходився б у рівновазі з адсорбентом з малим вмістом речовини, тобто щоб адсорбція з десорбуючого розчинника була б мінімальною.

Слід відмітити, що обидві ці умови нероздільні одна від одної і, як наслідок вибраний адсорбент повинен забезпечувати їх виконання.

У разі сорбції на молекулярних сорбентах здійснення перших двох умов ведення адсорбційних процесів при виділенні речовин із розчинів зводиться до підбору адсорбенту і умов його використання, які забезпечили б різку відмінність в адсорбційних потенціалах з водного розчину і десорбуючого розчинника.

При підборі таких умов можна виходити з теорії Поляні. По відношенню до розчинів адсорбційний потенціал розчинних речовин в даному випадку описується рівнянням:

$$A = RT \ln \frac{C_H}{C_X},$$

де C_H – концентрація насиченого розчину; C_X – рівноважна концентрація.

Згідно з Полянні адсорбуємий об'єм сорбенту завжди повністю заповнений адсорбуємою речовиною і розчинником. При адсорбції розчиненої речовини вона витісняє з адсорбційного об'єму частину розчинника. Тому, чим більший адсорбційний потенціал розчинника, тим менша величина сорбції розчиненої речовини.

При виборі молекулярного сорбенту для цілей виділення речовин з розчинів важливу роль відіграє правило «зрівнювання» полярності, встановлене Ребіндером. Згідно цьому правилу адсорбція неполярних речовин на неполярних поверхнях буде успішноходити з полярних розчинників, адсорбція полярних речовин на полярних адсорбентах – з неполярних розчинників.

В якості адсорбентів в технологіях застосовують пористі тверді речовини з великою питомою поверхнею, найбільш розповсюдженими є: оксид алюмінію, силікагель (гель кремнієвої кислоти), активоване вугілля, кізельгур, поліаміди, поліакриламід, сефадекси, целюлози і ін.

Адсорбцію проводять в спеціальних апаратах – адсорберах, найпростішим з них є вертикальний циліндровий апарат періодичної дії, який заповнений адсорбентом. Спочатку через адсорбент пропускають розчин і насичують його поглинаючим розчином, потім фільтрують десорбент-розчинник або суміш розчинників, яку витісняє поглинена речовина.

Для проведення неперервної адсорбції застосовують установки з декількох адсорберів періодичної дії, в яких поперемінно відбувається адсорбція і десорбція.

Капілярна конденсація (лат. Capillaries – волосяний + лат. condensare – згущувати) – явище зрідження пари (газу) в капілярах, щілинах або порах твердих сорбентів.

Капілярна конденсація являє собою процес скраплення пари в порах твердого сорбенту. Пара може конденсуватися лише при температурі нижче критичної. Якщо рідина, що утворюється, добре змочує стінки капілярів, тобто поверхню сорбенту, то в капілярах утворюються увігнуті меніски в результаті злиття рідких адсорбційних шарів, що виникають на стінках капілярів. Коли пара над меніском досягає насичення, починається конденсація і пори адсорбенту заповнюються рідиною.

Капілярна конденсація може відбуватися за таких умов:

- сорбент повинен бути пористим;
- температура має бути нижчою за критичну для даної пари (газу), щоб була можливою конденсація;
- рідина, що утворюється внаслідок капілярної конденсації, повинна змочувати стінки каналів і пор сорбенту (інакше не буде утворюватись

увігнутий меніск.).

Пара адсорбату конденсується в порах при тисках p , менших за тиск насиченої пари p_s над плоскою поверхнею через утворення в капілярах увігнутих менісків. Виникнення цих менісків слід уявляти як результат злиття рідких шарів, що утворилися на стінках капіляра внаслідок адсорбції пари. Утворена таким чином поверхня рідини буде при хорошому змочуванні мати увігнутий меніск.

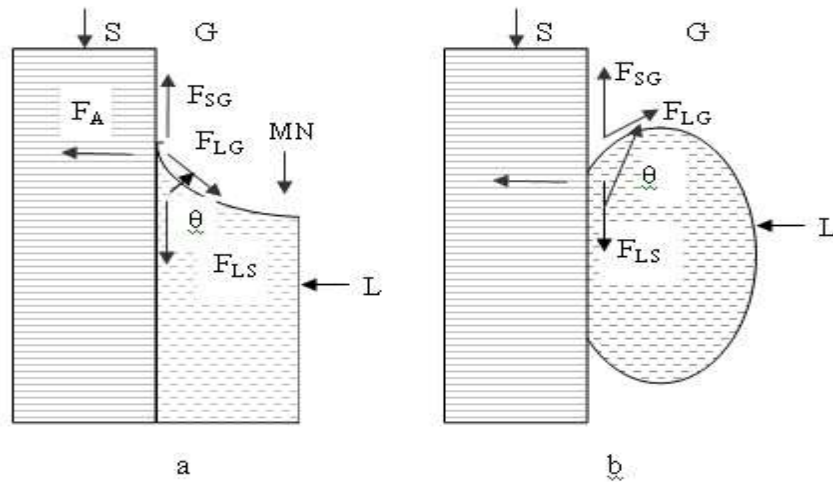


Рисунок 3 – Поведінка рідини на кордоні фаз у разі змочуваної та незмочуваної поверхні капілярів

При такій формі поверхні сила притягання поверхневої молекули рідини суттєво більша, ніж для молекули на плоскій поверхні (у кожній молекули на увігнутій поверхні більша кількість сусідніх молекул рідини), тому тиск насиченої пари над увігнутим меніском p менший за p_s , і процес конденсації пари в порах починається при $p/p_s < 1$. Кількісне співвідношення між тисками насиченої пари над увігнутою і плоскою (p_s) поверхнями виражається рівнянням Томсона (Кельвіна).

Особливістю конденсації пари у капілярах є те, що над увігнутим меніском тиск насиченої пари знижено в порівнянні з тиском насиченої пари над плоскою поверхнею при той самій температурі. Це відоме з фізики явище призводить до того, що в капілярах пара починає конденсуватися при більш низькому його тиску, коли над плоскою поверхнею конденсація ще не відбувається.

Зв'язок між кривизною увігнутого меніска і тиском насиченої пари виражається рівнянням У. Кельвіна (Томсона)

$$r = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln(P_s / P)}$$

де r – середній радіус кривизни меніска; σ – поверхневий натяг рідини; V_M – молярний об'єм рідини; R – газова стала; T – температура; P_s – тиск насиченої пари рідини над плоскою поверхнею; P – тиск насиченої пари рідини над увігнутим меніском при той самій температурі.

Оскільки тиск пари над увігнутим меніском тим нижче, чим менше радіус капіляра, заповнення рідиною починається з найбільш дрібних пор і зі збільшенням тиску пари над адсорбентом поширюється на більш великі пори. Таким чином, капілярна конденсація є вторинним процесом і відбувається під дією не адсорбційних сил, а сил притягання молекул пари до поверхні увігнутого меніска рідини в порах. Капілярна конденсація проходить досить швидко і закінчується протягом кількох секунд.

В капілярах внаслідок скривлення поверхні рідини виникає так званий капілярний тиск. Він дорівнює різниці тисків насиченої пари між скривленою і плоскою поверхнею рідини. Над опуклим меніском тиск пари більше, ніж над плоскою поверхнею, і капілярний тиск є позитивним. Для увігнутої поверхні він негативний. Капілярний тиск викликає опускання рівня рідини в капілярах з опуклим меніском і підняття рідини в капілярах з увігнутим меніском на висоту, що компенсує різницю тисків в порівнянні з плоскою поверхнею рідини.

Особливістю конденсації пару у капілярах є те, що над увігнутим меніском тиск насиченої пари знижено в порівнянні з тиском насиченої пари над плоскою поверхнею при той самій температурі. Це відоме з фізики явище призводить до того, що в капілярах пара починає конденсуватися при більш низькому його тиску, коли над плоскою поверхнею конденсація ще не відбувається.

Зв'язок між кривизною увігнутого меніска і тиском насиченої пари виражається рівнянням У. Кельвіна (Томсона)

$$r = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln(P_s / P)}$$

де r – середній радіус кривизни меніска; σ – поверхневий натяг рідини; V_M – молярний об'єм рідини; R – газова стала; T – температура; P_s – тиск насиченої пари рідини над плоскою поверхнею; P – тиск насиченої пари рідини над увігнутим меніском при той самій температурі.

Оскільки тиск пари над увігнутим меніском тим нижче, чим менше радіус капіляра, заповнення рідиною починається з найбільш дрібних пор і зі збільшенням тиску пари над адсорбентом поширюється на більш великі пори. Таким чином, капілярна конденсація є вторинним процесом і відбувається під дією не адсорбційних сил, а сил притягання молекул пари до поверхні увігнутого меніска рідини в порах. Капілярна конденсація проходить досить швидко і закінчується протягом кількох секунд.

В капілярах внаслідок скривлення поверхні рідини виникає так званий капілярний тиск. Він дорівнює різниці тисків насиченої пари між скривленою і плоскою поверхнею рідини. Над опуклим меніском тиск пари більше, ніж над плоскою поверхнею, і капілярний тиск є позитивним. Для увігнутої поверхні він негативний. Капілярний тиск викликає опускання рівня рідини в капілярах з опуклим меніском і підняття рідини в капілярах з увігнутим меніском на висоту, що компенсує різницю тисків в порівнянні з плоскою поверхнею рідини.

Ефект зниження тиску пари над викривленою поверхнею має місце лише для тонких капілярів з $r < 10^{-7}$ м. Для таких капілярів радіус кривини поверхні співвимірний з радіусом капіляра. Це дає можливість використовувати рівняння Томсона для встановлення зв'язку між об'ємами пор адсорбенту та їх радіусами (текстурні характеристики).

3. Колоїдні розчини. Розчини високомолекулярних сполук. Поверхнево-активні речовини.

Колоїдна хімія – вивчає склад, внутрішню будову і перетворення дисперсних систем, а також поверхневі явища на поверхні розділу фаз.

Колоїдні системи – діаметр частинок від 1 нм до 100 нм.:

Частинки проходять через пори звичайного фільтру, але затримуються порами ультрафільтру. Частинки не видно у звичайний мікроскоп.

З колоїдів, багатих білками, складаються шкіра, м'язи, нігті, волосся, кровоносні судини, легені, весь шлунково-кишковий тракт і багато іншого, без чого немислиме саме життя.

Колоїдні системи можуть знаходитися в **трьох можливих станах**:

– **Золь** – рідкі колоїдні системи (розчини), де частинки рівномірно розподілені.

– **Гель** – це колоїдний осад, коли частинки відділені від дисперсійного середовища. Розподілені не рівномірно, утворюють внутрішні структури.

– **Драглі** – колоїдні розчини з фібрилярною формою молекул. Нагадують і золь і гель: рівномірне розподілення частинок, але втрачена текучість.

Властивості драглів

1. Синерезис – це старіння драглів при довготривалому зберіганні.

2. Набухання.

При дії на драглі рівномірно підвищеною температурою, частина дисперсійного середовища випаровується. Можна і повністю висушити драглі, при цьому залишається тільки каркас із частинок дисперсної фази. Якщо потім такі висушені драглі помістити в розчинник (дисперсійне середовище), відбувається набухання.

Класифікація колоїдних розчинів

1) **Ліофільні** дисперсні системи – частинки фази взаємодіють з молекулами певного середовища і переходять в розчин при додаванні розчинника. У випадку, коли розчинником є вода, їх можна називати гідрофільними системами. Наприклад – розчини білків або полісахаридів у воді (желатин або крохмаль у воді).

2) **Ліофобні** дисперсні системи – частинки дисперсної фази слабо взаємодіють з оточуючим середовищем. Нестійкі – об'єднання частинок обумовлює випадання осаду.

Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних розчинів

1. Броунівський рух – це хаотичний рух частинок дисперсної фази, викликаний тепловим хаотичним рухом частинок дисперсійного середовища.

2. Дифузія – самовільний процес вирівнювання концентрації частинок по всьому об'єму розчину (*швидкість дифузії у колоїдів є меншою, ніж у істинних*).

3. Осмотичний тиск, який стосовно колоїдів називається **онкотичним** (тиск, який створюється колоїдними частинками на напівпроникну мембрану) (*у істинних суттєво вищий*).

4. Здатність дисперсних систем, в тому числі колоїдних розчинів, зберігати рівномірне розподілення частинок дисперсної фази по всьому об'єму, називається **седиментаційною, або **кінетичною стійкістю** (у **грубодисперсних відсутня**).**

Електрокінетичні властивості колоїдних розчинів зумовлені наявністю в частинках подвійного електричного шару, що і визначає поведінку колоїдних частинок в різних умовах їх існування.

Для колоїдів характерним є явище **електрофорезу** – це рух частинок дисперсної фази до одного з електродів (або до позитивно, або до негативно зарядженого) під впливом постійного електричного поля.

Швидкість руху цих частинок залежить від багатьох факторів:

1) від величини цих частинок (для високомолекулярних сполук (ВМС) – від величини молекулярної маси);

2) від величини заряду;

- 3) від в'язкості середовища;
- 4) від напруги та сили струму і т.д.
- 5) Якщо в розчині присутні різні колоїдні частинки (наприклад, частинки різних білків), то при електрофорезі вони розділяються на окремі фракції.

Міцелярна теорія будови колоїдних частинок

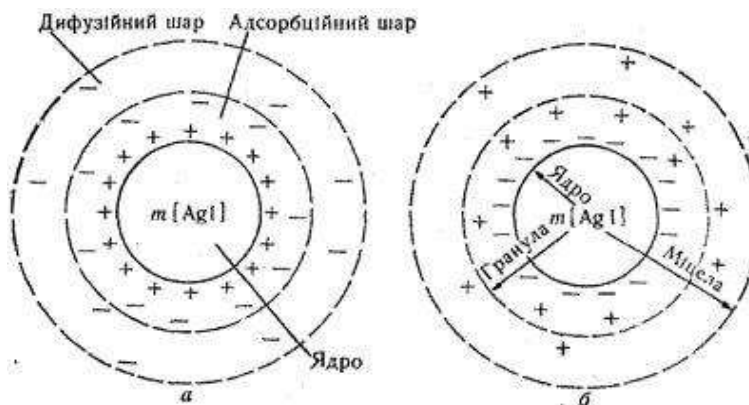


Схема будови міцели:

Фактори агрегативної стійкості.

– **Гідрофобні колоїди** мають один фактор агрегативної стійкості: однойменний заряд у всіх частинок. В результаті ці частинки електростатично відштовхуються один від одного, що перешкоджає агрегації – склеюванню, злипанню цих частинок і їх послідовному осадженню. Точніше, фактором стійкості є електростатичний потенціал колоїдів.

– **Гідрофільні колоїди** мають два фактори агрегативної стійкості: однойменний заряд і гідратаційну оболонку (сольвату). Щоб їх осадити, потрібно спочатку зняти гідратаційну оболонку, потім нейтралізувати заряд і тільки після цього гідрофільні колоїди (розчини ВМС) коагулюють.

Коагуляція колоїдів – це осадження колоїдних частинок в результаті втрати їх агрегативної стійкості, це перехід золя в гель. Найчастіше можливі причини коагуляції: дія електролітів, підвищення температури, тиску та ін.

При дії на колоїд електролітами, іони, що мають заряд протилежний заряду колоїдних частинок, адсорбуються на них, нейтралізуючи заряд. В результаті втрати заряду, частинки агрегують і коагулюють.

Правило Гарді-Шульца:

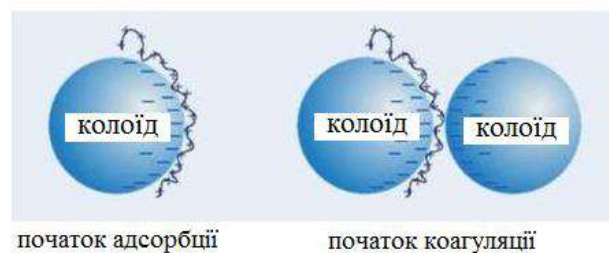
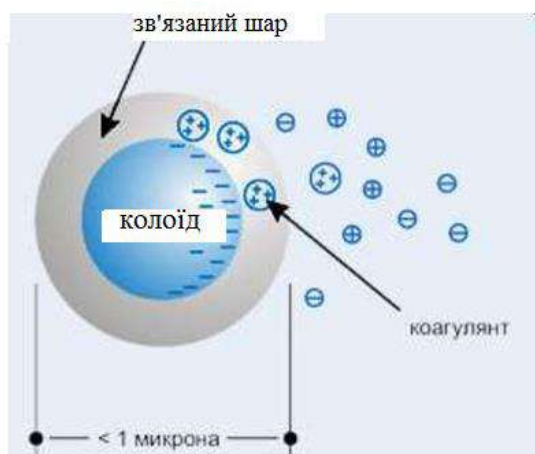
- 1) Коагуляцію колоїдів викликає іон, що має знак, протилежний знаку заряду колоїдів (правило знака);
- 2) Чим вище валентність осаджувального іона, тим менша кількість його необхідна для коагуляції колоїду (правило валентності).

У **гідрофільних** колоїдів існує 2 види коагуляції.

Висолювання – це зворотна коагуляція білкових колоїдів, що виникає при додаванні до них концентрованих розчинів лужних металів (наприклад, NaCl,

KCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ та ін.).

Денатурація – це незворотна коагуляція білкових колоїдів, в результаті якої порушується гідратаційна оболонка, знімається заряд, а також руйнується складна просторова структура білків (четвертинна, третинна, вторинна, а іноді, при дії H_2SO_4 (конц.) і первинна структура).



Чинники, що призводять до денатурації білкових колоїдів:

- Сильні мінеральні кислоти і основи (луги) (концентровані H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , NaOH , KOH та ін.);
- Висока температура (100°C, кипіння);
- Солі важких металів (солі Pb, Cu, Ag та ін.);
- Органічні розчинники (ацетон, хлороформ, етиловий спирт та ін.);
- Дубильні речовини (типу таніну);
- Специфічні органічні кислоти (ТХО – трихлороцтова кислота, сульфосаліцилова кислота та ін.).

Ізоелектричний стан (ІЕС) та ізоелектрична точка (ІЕТ) колоїдів.

Стан колоїдів, при якому їх частинки є електронейтральними (тобто їх сумарний заряд рівний нулю), називається **ізоелектричним**.

Значення рН, при якому колоїд переходить у ізоелектричний стан, називається **ізоелектричною точкою (ІЕТ)** колоїдів.

У цьому стані, в результаті втрати фактору агрегативної стійкості, колоїдні частинки стають нестійкими, легко агрегують, а потім коагулюють.

Колоїдний захист – це підвищення стійкості гідрофобних колоїдів при додаванні до них гідрофільних колоїдів (розчинів ВМС).

Гідрофільні колоїди більш стійкі, тому, при додаванні до гідрофобного колоїду, вони оточують їх частинками і надають їм гідратаційну оболонку, збільшуючи їх спорідненість з дисперсійним середовищем і тим самим, підвищуючи їх стійкість до агрегації і коагуляції.

Захисними властивостями володіють багато білків (желатин, яєчний і

сироватковий альбумін, казеїн), полісахариди (крохмаль, декстрини) та ін.

Поверхнево-активні речовини (ПАР, сурфактанти, детергенти) – хімічні речовини, які знижують поверхневий натяг рідини, полегшуючи розтікання, у тому числі знижуючи поверхневий натяг на межі двох рідин. Це речовини, молекули або йони яких концентруються під дією молекулярних сил (адсорбуються) біля поверхні розділу фаз і знижують поверхневу енергію. Поверхнево-активними речовинами здебільшого називають речовини, що знижують поверхневий натяг на межі поділу: рідина (вода) – повітря (пара), рідина (вода) – рідина (олія), рідина – тверда поверхня.

Поверхнево-активні речовини – зазвичай амфіфільні органічні сполуки (термін *амфіфільні* означає, що вони містять як гідрофільні групи («головки»), так і гідрофобні групи («хвости»). Через таку будову вони розчинюються як у неполярних жирах і органічних розчинниках, так і в полярних середовищах (воді).

Класифікація за будовою молекули

За будовою молекули на III Міжнародному конгресі по ПАР в 1960 році було прийнято поділяти поверхнево-активні речовини на такі класи:

1. Іоногенні ПАР

- Аніонні ПАР
- Катіонні ПАР
- Амфотерні ПАР

2. Неіоногенні ПАР

- Алкілполіглюкозиди
- Алкілполіетоксилати

Аніонні ПАР

Аніоноактивні ПАР містять у складі молекули полярні групи, які дисоціюють у водних розчинах з утворенням негативно заряджених іонів з довгим гідрофобним ланцюгом. При адсорбції аніоногенні поверхнево-активні речовини надають поверхні негативного заряду. Гідрофобною частиною молекули зазвичай виступають насичені або ненасичені аліфатичні або арилаліфатичні ланцюги. Найпоширенішими представниками є алкілсульфати та алкіларилсульфонати, а також похідні насичених та деяких ненасичених карбонових кислот (мила).

Катіонні ПАР

Катіоноактивні поверхнево-активні речовини, на відміну від аніоноактивних, дисоціюють у водному розчині з утворенням позитивно зарядженого поверхнево-активного іону з довгим гідрофобним ланцюгом та негативно зарядженого іону, зазвичай галогеніду, іноді аніону сульфатної або ортофосфорної кислоти. При адсорбції на поверхні катіонні ПАР надають їй позитивного заряду. Серед катіоноактивних іоногенних ПАР переважають

нітрогеновмісні сполуки. Найважливіше промислове значення серед них мають сполуки піридину, хіноліну, фталазіну, бензімідазолу, бензотіазолу та ін.

Неіоногенні ПАР

Неіоногенні ПАР – це поверхнево-активні речовини, молекули яких у водних розчинах не здатні до дисоціації на іони. Молекули таких речовин теж мають дифільну природу: вони складаються з довгого вуглеводневого ланцюга з гідрофільними етерними та гідроксильними групами, які зумовлюють розчинність таких речовин у воді. Неіоногенні ПАР отримують взаємодією етиленоксиду та спиртів, карбонових кислот, алкілфенолів та алкілнафтолів, амінів, амідів, імідазолів, сульфамідів, меркаптанів. Перевагою неіоногенних поверхнево-активних речовин є можливість регулювання їх гідрофільності. Також позитивною рисою є те, що твердість води не впливає на їхню розчинність, а також те, що вони можуть використовуватись з катіонними та аніонними ПАР, що є причиною частого використання їх у складі мийних засобів.

Класифікація ПАР за будовою полімерного ланцюга

Перший клас ПАР – це низькомолекулярні речовини дифільного характеру з несиметричними молекулами, тобто сполуки, що мають гідрофільну «голову» (одну або декілька полярних груп, наприклад, —OH , —COOH , $\text{—SO}_3\text{H}$, $\text{—OSO}_3\text{H}$, —COOMe , —NH_2) і гідрофобний «хвіст» (як правило, аліфатичний ланцюг, який іноді включає ароматичну групу). Концентрація таких речовин в поверхневому шарі дозволяє їм розташуватися так, що всередину, у бік водної фази вони обернені гідрофільними фрагментами, а назовні – об'ємистими аліфатичними замісниками, які утворюють гідрофобний поверхневий шар. Взаємодії у цьому шарі мають суто Ван дер Ваальсову природу і тому істотно слабші, ніж у разі поверхневого шару, утвореного молекулами води і пронизаного сіткою водневих зв'язків. Отже, надмірна поверхнева енергія такого шару з гідрофобних радикалів буде значно нижча, ніж у разі поверхневого водного шару. Це означає, що такі йони концентруватимуться в поверхневому шарі.

Другий клас ПАР за будовою полімерного ланцюга

До другого класу ПАР належать високомолекулярні речовини, в яких чергуються гідрофільні і гідрофобні групи, рівномірно розподілені по всій довжині полімерного ланцюга. Молекули речовин другого класу побудовані симетрично. Внаслідок цього їх поведінка на межі розділу не залежить від орієнтації молекул відносно поверхні рідини, в якій вони розчинені. По відношенню до поверхні води вони інактивні, не змочують поверхню води і не розчиняються в ній. Від них слід відрізняти високомолекулярні ПАР, які побудовані з двох або трьох відрізків, кожний з яких складається з гідрофільних і гідрофобних блоків мономерів. За механізмом адсорбції і емульгуючими властивостями такі речовини слід відносити до поверхнево-

активних речовин першого класу.

Класифікація за механізмом дії

За механізмом дії на поверхневі властивості розчинів ПАР поділять на чотири групи.

Перша група ПАР за механізмом дії

До першої групи належать речовини, поверхнево-активні на межі рідина – газ і перш за все на межі вода – повітря, але які не створюють колоїдних частинок ні в об'ємі, ні в поверхневому шарі. Це низькомолекулярні ПАР, істинно розчинні у воді речовини, наприклад, нижчі члени гомологічних рядів спиртів, кислот тощо. Знижуючи поверхневий натяг води до $50\text{--}30 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$, вони полегшують її розтікання по слабо змочуваних гідрофобних поверхнях у тонку плівку. Ці речовини слабкі піноутворювачі, що підвищують стійкість вільних двосторонніх рідких плівок у піні. Тому ПАР першої групи знайшли застосування в процесах флотації, в яких піна повинна бути нестійкою, такою, що легко руйнується. Найбільше застосування ПАР цієї групи мають як піногасники, що різко знижують стійкість піни. Піногасники відіграють суттєву роль у всіх процесах, де виникнення стійких пін утруднює або порушує хід процесу, наприклад, у промивальних розчинах свердловин, що застосовуються в глибокому бурінні та ін.

Друга група ПАР за механізмом дії

До другої групи належать речовини, які проявляють поверхневу активність на межі двох рідин, що не змішуються, але колоїдних структур не утворюють. Такі речовини, адсорбуючись на поверхнях розділу, знижують вільну поверхневу енергію рідини або твердого тіла і тим полегшують процес утворення нової поверхні, зокрема в процесі диспергування. Тому ПАР другої групи називають диспергаторами. Вони застосовуються при розпилюванні рідин, емульгуванні, диспергуванні твердих тіл тощо. Диспергаторами можуть бути будь-які ПАР, що адсорбуються на поверхні частинок дисперсійного середовища і стабілізують високодисперсну суспензію. Тому у водних середовищах диспергаторами служать гідрофілізуючі ПАР, частіше поверхнево-активні полімери.

Третя група ПАР за механізмом дії

Це ПАР, що створюють гелеподібну структуру в адсорбційному шарі і в розчині. Такі речовини запобігають коагуляції частинок, стабілізують дисперсну фазу в дисперсійному середовищі, тому їх називають стабілізаторами.

Механізм дії стабілізаторів полягає в тому, що, окрім виникнення структурно-механічного бар'єру для зближення частинок, зовнішня поверхня утвореної ПАР оболонки є гідрофільною, і агрегація не може відбутися унаслідок зіткнення зовнішніх поверхонь. Прикладами ПАР-стабілізаторів є глікозиди (сапонін), полісахариди, високомолекулярні речовини типу білків. Стабілізатори не тільки перешкоджають агрегації частинок, але й запобігають

розвитку коагуляційних структур, блокуючи шляхом адсорбції місця зчеплення частинок і перешкоджаючи тим самим їх зближенню. Тому стабілізатори суспензій також є адсорбційними пластифікаторами. Останні знайшли широке застосування в гідротехнічному будівництві, керамічному виробництві, при спорудженні асфальтових доріг, в інженерній геології, сільському господарстві з метою поліпшення структури ґрунту.

Четверта група ПАР за механізмом дії

Цю групу ПАР складають мийні речовини, або детергенти, що займають перше місце за масштабами практичного застосування. Їх призначення – видаляти різного роду забруднення з поверхні шляхом переведення забруднюючих речовин у стан стабілізованої емульсії або суспензії.

Ці поверхнево-активні речовини повинні володіти всім комплексом властивостей, характерних для трьох попередніх груп, тобто здатністю сильно знижувати поверхневий натяг, проявляти змочувальну, гідрофілізуючу дію і бути не тільки диспергаторами, але і сильними стабілізаторами емульсій і суспензій.

Класифікація за колоїдно-структурною ознакою

Окрім розглянутих класифікацій, усі поверхнево-активні речовини можуть бути розділені за колоїдно-структурною на речовини, що знаходяться в істинному розчині, а тому не володіють мийною дією, і на мийні речовини, які створюють міцелярні або навіть гелеподібні структури.

Мийними речовинами, або детергентами, можуть бути речовини будь-якого з трьох хімічних класів, тобто аніоноактивні, катіоноактивні і нейоногенні. При цьому обов'язковою умовою повинна бути висока полярність (гідрофільність) полярної групи і одночасно достатня довжина вуглеводного ланцюга. Саме тому вищі гомологи спиртів і карбонових кислот не є мийними речовинами.

При переході ж від кислот до їх солей лужних металів полярність і, отже, гідрофільність груп підвищується, що обумовлює милоподібні властивості цих речовин. Введення ще більш гідрофільної сульфогрупи підсилює колоїдну розчинність у воді не тільки лужних алкілсульфонатів, але і самих кислот, на чому в значній мірі заснована дія сучасних синтетичних мийних засобів.

Виробництво ПАР

Для виробництва синтетичних матеріалів необхідні ароматичні вуглеводні — бензол, толуол, ксилол, нафталін та ін. Бензол застосовується головним чином для виробництва стиролу і фенолу.

При взаємодії з низькомолекулярними олефінами (етилен, пропілен, бутилен) з фенолу отримують проміжні продукти, необхідні для виробництва мийних засобів, смол і присадок до масел.

Толуол в основному використовується як високооктанова добавка до моторних палив і як розчинник, ксилол застосовується при виробництві синтетичних волокон («лавсан»). Тривалий час єдиним промисловим методом

отримання ароматичних вуглеводнів з нафти був піроліз. В даний час їх отримують також при каталітичному риформінгу вузьких бензинових фракцій.

Застосування ПАР

У гірничій справі ПАР застосовуються як змочувачі, піноутворювачі та емульгатори (при гідрообезпиленні); флотаційні реагенти, пептизатори, знижувачі твердості.

Поверхнево-активні речовини знайшли широке застосування в області механічного оброблення металів:

- операції метало оброблення;
- очищення металу після механічного оброблення;
- підготовка поверхні металів під лакофарбове покриття;
- очищення поверхні після розконсервації;
- оброблення поверхонь готових виробів;
- забарвлення поверхні;
- нанесення гальванічних покриттів.