

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
до виконання лабораторних робіт
із навчальної дисципліни

«ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА
ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ»

(для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної форми навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія)

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2023

Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт із навчальної дисципліни «Поверхневі явища та дисперсні системи» (для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної форми навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. : О. І. Пилипенко, Т. Д. Панайотова, І. С. Зайцева. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. – 42 с.

Укладачі: канд. техн. наук, доц. О. І. Пилипенко,
канд. хім. наук, доц. Т. Д. Панайотова,
канд. хім. наук, доц. І. С. Зайцева

Рецензент

Г. К. Воронов, кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

*Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій,
протокол № 5 від 21.10.2021*

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Лабораторна робота 1 Одержання та властивості гідрофобних колоїдних систем	5
1.1 Загальні положення.....	5
1.1.1 Методи одержання колоїдних систем.....	5
1.1.2 Міцели у колоїдних розчинах	6
1.2 Експериментальна частина.....	8
1.2.1 Одержання дисперсних систем методом хімічної конденсації	8
1.2.2 Одержання дисперсних систем методом заміни розчинника	9
1.2.3 Визначення знаку заряду колоїдних частинок.....	9
1.2.4 Приготування емульсії та її обернення. Визначення типу емульсії.....	9
1.3 Запитання для самоконтролю	10
Лабораторна робота 2 Седиментаційний аналіз	10
2.1 Загальні положення.....	10
2.2 Експериментальна частина.....	14
2.3 Запитання для самоконтролю	18
Лабораторна робота 3 Молекулярна адсорбція з розчинів. Адсорбція оцтової кислоти активованим вугіллям	18
3.1 Загальні положення.....	19
3.2 Експериментальна частина.....	22
3.3 Запитання для самоконтролю	23
Лабораторна робота 4 Адсорбція барвників.....	23
4.1 Загальні положення.....	24
4.2 Експериментальна частина.....	25
Лабораторна робота 5 Іонообмінна адсорбція	25
5.1 Загальні положення.....	25
5.2 Експериментальна частина.....	27
5.3 Запитання для самоконтролю	33
Лабораторна робота 6 Коагуляція золів.....	34
6.1 Загальні положення.....	34
6.2 Експериментальна частина.....	36
6.3 Запитання для самоконтролю	40
Список рекомендованих джерел.....	41

ВСТУП

Методичні рекомендації для виконання лабораторних робіт із навчальної дисципліни «Поверхневі явища та дисперсні системи» призначені для здобувачів 2 курсу другого (бакалаврського) рівня вищої освіти, які навчаються за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Поверхневі явища та дисперсні системи (також колоїдна хімія або фізична хімія дисперсних систем і поверхневих явищ) відіграє важливу роль у більшості фізичних та хімічних процесів, які відбуваються у навколишньому середовищі. Це, очистка забруднених вод, сорбція, життєдіяльність живих істот, приготування їжі, прання, флотація та безліч інших процесів. У всіх них широко використовуються такі процеси як седиментація, адсорбція, мікрофлоатація, коагуляція, іонний обмін, капілярний тиск та ін.

Саме тому при написанні методичних вказівок найбільша увага приділялась розгляду таких питань, як поверхневі явища у дисперсних системах, адсорбція на межі розподілу фаз, використання іонітів у процесі очищення природних і стічних вод, коагуляція, седиментація.

Матеріал, викладений у рекомендаціях, розбитий на шість тем:

- «Одержання та властивості колоїдних систем»;
- «Седиментаційний аналіз»;
- «Молекулярна адсорбція»;
- «Іонообмінна адсорбція»;
- «Коагуляція золів».

Кожна лабораторна робота містить викладення теоретичного матеріалу та опис методики виконання роботи. Для закріплення вивченого матеріалу запропонований перелік питань для самоконтролю.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1 ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОФОБНИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Мета роботи: ознайомлення з методами одержання дисперсних колоїдних систем на прикладі золів та емульсій, розгляд процесів міцелоутворення в розчинах золів і будови міцел, визначення заряду колоїдних частинок у золях та обернення емульсій.

1.1 Загальні положення

1.1.1 Методи одержання колоїдних систем

З класифікації колоїдних систем за розміром частинок випливає, що колоїдні розчини займають проміжне становище між молекулярними та грубодисперсними системами. Цим і визначаються два можливі методи одержання колоїдних розчинів: *метод конденсації* та *метод диспергування*.

Метод конденсації полягає в укрупненні частинок у процесі агрегації молекул або іонів. Конденсація може відбуватися як фізичний процес або як хімічний процес. У обох випадках в гомогенному середовищі утворюється нова фаза з колоїдною дисперсністю. Загальною умовою утворення нової фази є наявність стану пересичення розчину або пари. Виникнення місцевих пересичень при *фізичній конденсації* обумовлює утворення у рідкій або газовій фазі агрегатів з декількох молекул, які і стають зародками нової фази.

При *хімічній конденсації* нова фаза виникає під час хімічної реакції, яка приводить до утворення нерозчинних у даному середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окислення, обміну, гідролізу. При цьому колоїдний розчин може бути отриманий тільки за умови, що швидкість утворення зародків набагато більша швидкості їх росту; у протилежному випадку утворюється грубодисперсний осад і колоїдна система не реалізується.

Для різних типів хімічних реакцій, які використовують при одержанні колоїдних розчинів (золів), оптимальні умови утворення і росту зародків підбирають дослідним шляхом. Як правило, високодисперсні золі отримують внесенням до розведеного розчину одного із реагентів невеликої кількості концентрованого розчину іншого реагенту при інтенсивному перемішуванні. За такою методикою утворюється велика кількість зародків твердої фази, які швидко припиняють ріст через те, що кількість реагентів у розбавленому розчині швидко вичерпується.

До методів одержання золів *фізичною конденсацією* належать заміна розчинника й конденсація парів.

Метод *заміни розчинника* заснований на тому, що істинний розчин речовини (наприклад, розчин хлориду натрію в абсолютному спирті) невеликими порціями додають до рідини (ефіру), яка добре розчиняє розчинник істинного розчину (спирт), але в якій погано розчиняється розчинена речовина (хлорид натрію). Це приводить до виділення її у вигляді високодисперсної фази (утворюється золь хлориду натрію в ефірі).

Диспергуванням називають тонке подрібнення твердих матеріалів або рідин з розподіленням їх частинок у рідкому або газовому середовищі. Внаслідок цього утворюються дисперсні системи: порошки, суспензії, емульсії, аерозолі.

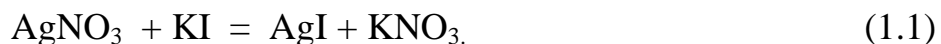
У процесі простого механічного подрібнення або розтирання утворюються порошки з розміром частинок до декількох мікрометрів. Більш тонкого подрібнення не відбувається, що обумовлене злипанням частинок під час механічного впливу. При додаванні до подрібнюваних матеріалів рідин або поверхнево-активних речовин (ПАР) дисперсність продукту значно збільшиться, що при змішуванні з дисперсним середовищем (зокрема, водою) дозволяє утворити доволі стійку суспензію. Така дія третього компоненту пояснюється зниження твердості матеріалу внаслідок адсорбції речовини на місцях дефектів. Окрім того, речовина, яка сприяє диспергуванню, може бути стабілізатором одержаної суспензії.

Пептизація – спосіб отримання колоїдного розчину зі свіжоосадженого осаду, який переводять у золь шляхом його обробки пептизатором: розчином електроліту, поверхнево-активної речовини або розчинником. Фактично пептизація – це не диспергування, а деагрегація конгломератів частинок. Результатом пептизації є розпад конгломератів і їх розподілення їх по всьому об'єму дисперсійного середовища.

1.1.2 Міцели у колоїдних розчинах

Міцела – структурна колоїдна одиниця (частинка дисперсної фази) зі сформованим подвійним електричним шаром (ПЕШ). Міцели розподілені у розчині та відокремлюються одна від одної **інтерміцелярною рідиною** – дисперсійним середовищем у якому розподілені міцели. Цим середовищем можуть бути розчини електролітів, неелектролітів, ПАР, що стабілізують колоїдну систему.

Розглянемо будову міцели аргентум йодиду (рис. 1.1), золь якого утворюється за реакцією

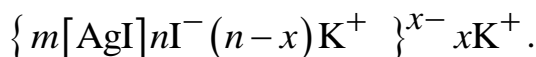


Основою колоїдної частинки є електронейтральний агрегат, що складається з декількох сотень або тисяч атомів і являє собою мікрористали важкорозчинної сполуки (у нашому випадку m пар іонів Ag^+ і I^-).

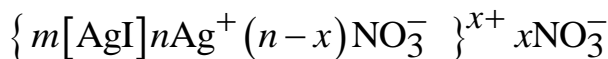
Така система може існувати тільки в присутності стабілізатора, здатного підтримувати початковий ступінь дисперсності. Стабілізатором може бути електроліт, в якому міститься потенціалвизначальний іон, здатний до вибіркової адсорбції на поверхні даної твердої фази. Вибіркова адсорбція відбувається відповідно до **першого правила Панета – Фаянса**: це іони, які входять до складу кристалічної решітки або ізоморфні їм. Отже, для утворення золь аргентум йодиду стабілізатором може бути як AgNO_3 , так і KI (або ізоморфні з ним KCl , KBr).

Якщо реакція відбуватиметься в надлишку KI, то на поверхні агрегату будуть адсорбуватися іони I⁻ у кількості n . Йодид-іони є потенціалвизначальними (ПВІ) і визначають потенціал та заряд поверхні. Агрегат разом з ПВІ називається **ядром** колоїдної частинки. Під дією електростатичних сил до ядра притягується n іонів протилежного знаку – протиіони, які компенсують заряд ядра. У даному випадку цю роль виконують іони K⁺. Частина протиіонів ($n - x$), які найближче розташовані до ядра, перебувають в шарі рідини і створюють адсорбційний шар або шар Штерна. На ці іони діють не тільки електростатичні, а й Ван-дер-Ваальсові сили ядра атома. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів називається **гранулою** (або колоїдною частинкою). Решта x протиіонів, які нейтралізують заряд поверхні та які слабкіше зв'язані з ядром (тільки електростатичними силами), розташовуються під впливом теплового руху в рідкій фазі дифузно з густиною заряду, яка зменшується у напрямку від поверхні гранули у об'єм розчину. Тому цей шар називається **дифузним**. Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ і називається міцелою. Числа m , n та x можуть змінюватися в широких межах, залежно від умов одержання й очистки золів. Зазвичай $m \gg n$. Міцели золів завжди електронейтральні.

Структуру міцели можна зобразити схематично або записати формулою



Якщо золь AgI одержаний в умовах надлишку AgNO₃, то формула міцели запишеться інакше:



←-----→ агрегат

←-----→ ядро

←-----→ частинка (гранула)

←-----→ міцела

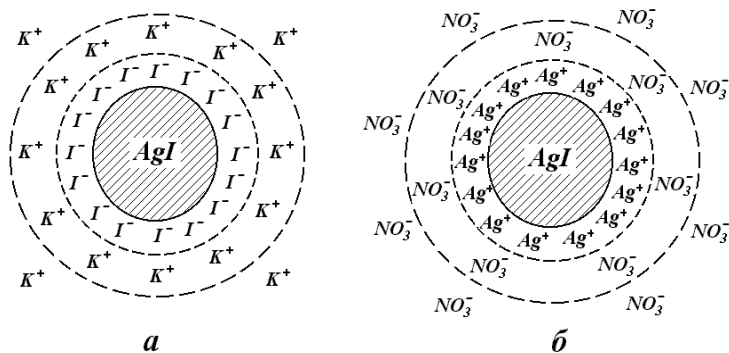


Рисунок 1.1 – Схема будови колоїдної міцели золю йодиду срібла:
 a – при надлишку KI; b – при надлишку AgNO₃

Емульсії – це гетерогенні системи, що характеризуються межею розподілу «рідина-рідина». Обидві рідини, що утворюють емульсію, мають бути нерозчинні або малорозчинні одна в одній і в системі має бути стабілізатор, який в цьому випадку називають **емульгатором** (розчинні ПАР, високомолекулярні сполуки (ВМС) або нерозчинні порошкоподібні речовини, додавання яких до емульсій робить їх стійкими).

Емульсії поділяють на прямі і зворотні (обернені), тобто на емульсії типу «масло у воді» (м/в) і «вода у маслі» (в/м). Іноді їх називають емульсіями «першого роду» і «другого роду». **Оберненням фаз** емульсії називають перехід емульсії прямого типу в емульсію оберненого типу і навпаки: (м/в ↔ в/м). Обернення фаз емульсій можна викликати введенням іншого емульгатора або зміною хімічної природи вже існуючого. Наприклад, пряма емульсія, стабілізована олеатом натрію (C₁₇H₃₃COONa), руйнується, а потім переходить в емульсію оберненого типу при додаванні розчину CaCl₂ за схемою



Типовий емульгатор для емульсії прямого типу (C₁₇H₃₃COONa) перетворюється на емульгатор для емульсій оберненого типу ((C₁₇H₃₃COO)₂Ca).

Для визначення типу емульсії існує ряд спеціальних прийомів. Один з них – підфарбування органічної фази барвником, нерозчинним у воді. До таких барвників відноситься судан III, що має червоний колір. Під мікроскопом крапля прямої емульсії виглядає як шароподібні кульки органічної фази, розподілені на безбарвному водному фоні (пряма емульсія типу м/в); у разі оберненої емульсії (типу в/м) картина буде протилежна. Іноді застосовують барвники, що практично не розчинюються у масляній фазі, але розчинні у воді (наприклад, кристалвіолет, метиленовий синій, метилоранж та ін.).

1.2 Експериментальна частина

1.2.1 Одержання дисперсних систем методом хімічної конденсації

Дослід 1. Одержання золю ферум(III) гідроксиду реакцією гідролізу ферум(III) хлориду. До 100 мл дистильованої води, доведеної до кипіння, обережно додають кілька крапель насиченого розчину FeCl₃. При цьому відбувається гідроліз іонів тривалентного заліза і утворюються молекули ферум(III) гідроксиду, які конденсуються у колоїдні частинки. Утворюється золь Fe(OH)₃ вишнево-червоного кольору. Знак заряду колоїдних частинок визначають методом капілярного аналізу.

Дослід 2. Одержання золю аргентум йодиду реакцією обміну. Розбавляють 3 мл 0,1 М розчину KI дистильованою водою до 10 мл. 5 мл 0,2 М розчину AgNO₃ в іншій колбі розбавляють до 40 мл. Повільно по краплям додають розчин KI до розчину AgNO₃ і спостерігають утворення золю аргентум йодиду.

Дослід 3. Одержання золю купрум(II) гексаціаноферату реакцією обміну. Приблизно 10–12 крапель 20 %-го розчину K₄[Fe(CN)₆] розбавляють до

100 мл дистильованою водою і додають 3–5 крапель розчину CuSO_4 при збовтуванні. Утворюється червоно-бурий золь $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Дослід 4. Одержання золю берлінської лазурі реакцією обміну. 10–12 крапель 20 %-го розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ розбавляють водою до 100 мл. До розбавленого розчину додають при збовтуванні краплю насиченого розчину FeCl_3 . Утворюється синій прозорий золь берлінської лазурі. Знак заряду колоїдних частинок визначають методом капілярного аналізу.

Дослід 5. Одержання золю манган(IV) оксиду окисно-відновною реакцією. До 50 мл 0,15 %-го розчину KMnO_4 по краплям додають 1,5–2 мл 1 %-го розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Спостерігають зміну забарвлення розчину.

1.2.2 Одержання дисперсних систем методом заміни розчинника

Дослід 1. Приготування золю каніфолі або сірки. Спиртовий 5 %-ий розчин каніфолі або сірки повільно по краплями, вливають у воду доки не з'явиться блакитна імла золю (опалесценція). При цьому звертають увагу на забарвлення золю при пропусканні крізь нього променя світла та у відбитому світлі.

1.2.3 Визначення знаку заряду колоїдних частинок

Дослід 1. Визначення знаку заряду колоїдних частинок методом капілярного аналізу. Визначення знаку колоїдних частинок проводять методом капілярного аналізу, в основі якого лежить залежність адсорбції часток золю від знаку заряду поверхні адсорбенту. Як адсорбент, використовують пористі матеріали, зокрема, фільтрувальний папір. При зануренні у воду целюлозні стінки капілярів паперу заряджаються негативно і вода підіймається по капілярам паперу. Якщо у воді знаходяться заряджені частинки, їх переміщення вгору разом з водою можливе, якщо вони не притягуються стінками капілярів, тобто теж заряджені негативно. Якщо частинки заряджені позитивно, вони адсорбуються на стінках капілярів і не переміщуються разом з водою. Таким чином, за характером руху фронту частинок золів порівняно з фронтом руху водою можна визначити знак заряду частинок.

Для виконання досліду піпеткою наносять краплю золю на фільтрувальний папір і спостерігають за його рухом. Якщо забарвлені частинки золю перемішуються разом з водою, колоїдні частинки мають негативний заряд. Якщо забарвлена пляма частинок золю лишається нерухомою і на папері помітне лише переміщення води, колоїдні частинки заряджені позитивно.

1.2.4 Приготування емульсії та її обернення. Визначення типу емульсії

Дослід 1. Одержання емульсії толуолу у воді. У дві пробірки місткістю 10–15 мл наливають $1/3$ об'єму води, додають по 2 мл толуолу, забарвленого барвником судан III. До однієї з пробірок додають 2 мл 2 %-го водного розчину

олеату натрію, а в іншу – таку ж кількість води. Пробірки закривають пробками й енергійно збовтують доки не одержують однорідну емульсію, після цього залишають на деякий час у штативі. Слідкують за швидкістю її розшарування. Встановлюють тип емульсії – масло у воді (м/в) або вода в маслі (в/м). Для цього краплю забарвленої емульсії наносять на предметне скло мікроскопа і визначають, що є забарвленим – крапельки емульсії чи оточуюча рідина.

Дослід 2. Обернення емульсії. До 2–3 мл емульсії з введеним емульгатором (олеатом натрію) додають по краплям 0,01 М розчин CaCl_2 або MgCl_2 , збовтують і знову визначають тип емульсії, для чого розглядають краплю емульсії під мікроскопом.

1.3 Запитання для самоконтролю

1. Назвіть дві основні ознаки колоїдного стану речовини.
2. Що називається дисперсною фазою і дисперсійним середовищем.
3. Які способи класифікації дисперсних систем вам відомі?
4. Як відрізнити колоїдний розчин від істинного (молекулярного або іонного)?
5. Що таке ефект Тіндаля?
6. Які способи одержання дисперсних систем вам відомі?
7. Які основні типи хімічних реакцій застосовують при конденсаційному одержанні золів.
8. Які умови сприяють отриманню гідрозолів способом хімічної конденсації?
9. Зобразіть будову міцели золю купрум(II) гексаціаноферату, який був отриманий реакцією обміну.
10. Як за допомогою капілярного аналізу визначити знак заряду гранули?
11. Що називають емульсією? Які емульсії є прямими, а які зворотними?
12. Як можна визначити тип емульсії?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2 СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ

Мета роботи: ознайомлення з процесами седиментаційної нестійкості золів; дослідження процесу седиментації за допомогою седиментометра Вігнера з визначенням розміру частинок, фракційного складу дисперсної системи та еквівалентного радіусу, який відповідає максимальному числу частинок певного розміру, за швидкістю осідання дисперсної фази.

2.1 Загальні положення

У вільнодисперсних системах частинки дисперсної фази можуть вільно рухатися у всьому об'ємі дисперсного середовища. Осідання частинок дисперсійної фази називається *седиментацією*, а протилежний процес (спливання) – *звотною седиментацією* або *пептизацією*. Седиментаційний

аналіз використовують для визначення розмірів частинок у системах з відносно низьким ступенем дисперсності (суспензії, емульсії, порошки). Цей метод дисперсійного аналізу дає можливість встановити розподіл частинок за розмірами, тобто провести фракційний склад системи.

На кожну частинку в системі діє сила тяжіння:

$$F_g = m\rho g \quad (2.1)$$

і піднімальна сила Архімеда

$$F_A = V\rho_0 g, \quad (2.2)$$

де m – маса частинки;

V – об'єм частинки;

g – прискорення вільного падіння;

ρ, ρ_0 – відповідно густина частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Ці сили діють постійно і в різних напрямках. Рівнодіюча сила, яка спричиняє седиментацію,

$$F_{\text{сед.}} = F_g - F_A = V\rho g - V\rho_0 g = V(\rho - \rho_0)g. \quad (2.3)$$

Якщо $\rho > \rho_0$, то $F_{\text{сед.}} > 0$ частинка осідає; якщо $\rho < \rho_0$, то $F_{\text{сед.}} < 0$, частинка спливає.

Під час руху частинки виникає сила тертя, яка пропорційна швидкості руху U :

$$F_{\text{тер.}} = BU, \quad (2.4)$$

де B – коефіцієнт тертя.

Для сферичних частинок силу тертя визначають за законом Стокса:

$$B = 6\pi\eta r. \quad (2.5)$$

Звідси

$$F_{\text{тер.}} = 6\pi\eta rU, \quad (2.6)$$

де η – в'язкість середовища;

r – радіус частинки;

U – швидкість руху частинки.

Таким чином, сила, яка діє на частинку під час руху

$$F = F_{\text{сед.}} - F_{\text{тер.}} = V(\rho - \rho_0)g - 6\pi\eta rU. \quad (2.7)$$

На початку руху частинки її швидкість дуже мала і частинка рухається під дією сили F прискорено. Зі збільшенням швидкості виникає момент, коли $F_{\text{сед.}} = F_{\text{тер.}}$ і рушійна сила $F = 0$. При цьому швидкість руху частинки залишається сталою:

$$V(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta rU; \quad (2.8)$$

$$U = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{6\pi\eta r}. \quad (2.9)$$

Для сферичної частинки $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ і швидкість її руху

$$U = \frac{4\pi r^3(\rho - \rho_0)g}{3 \cdot 6\pi\eta r} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (2.10)$$

Знаючи швидкість руху частинки, можна розрахувати її радіус

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (2.11)$$

У формулі (2.11) можна об'єднати сталі величини у загальне K , постійне для даної дисперсної системи, і отримати

$$r = K\sqrt{U}, \quad (2.12)$$

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

Розрахунок радіусу частинки за рівнянням (2.12), заснований на законі Стокса, передбачає виконання певних умов:

1) дисперсна система повинна бути розведеною, щоб частинки дисперсної фази осаджувалися незалежно одна від одної;

2) оскільки у реальних системах частинки дисперсної фази несферичні, вводиться поняття **еквівалентного радіусу** – радіусу уявної сферичної частинки, яка осідає з такою ж швидкістю, що і реальна частинка суспензії.

Крім того, система повинна бути грубодисперсною. Для проведення седиментаційного аналізу використовують прилади, які називаються **седиментометри**, наприклад седиментометр Вігнера (рис. 2.1).

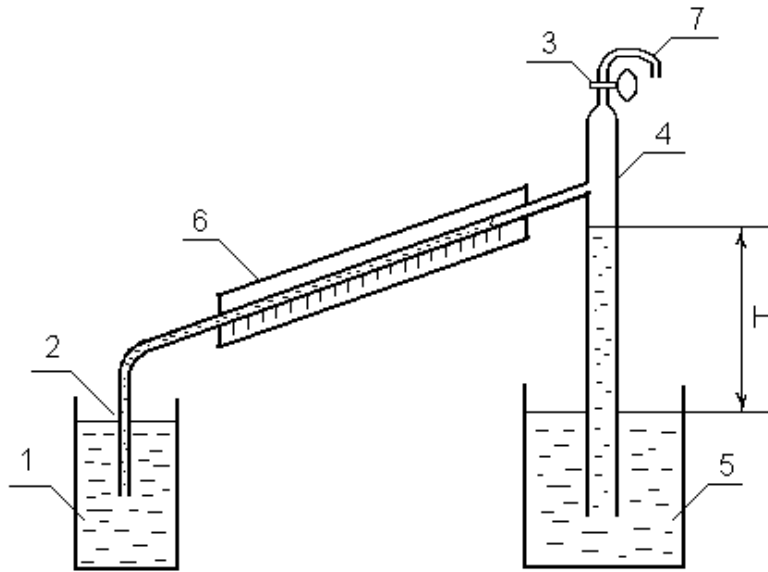


Рисунок 2.1 – Схема седиментометра Вігнера

Седиментометр Вігнера дає змогу визначити швидкість осідання дисперсної фази за зміною гідростатичного тиску стовпа суспензії. Прилад складається із з'єднаних скляних трубок: вузької (2) і широкої (4). Трубка (4) і склянка (5) заповнюються досліджуваною суспензією. Трубка (2) і склянка (1) – манометричною рідиною.

Тиск над рідиною у обох трубках однаковий. Оскільки гідростатичний тиск визначається як добуток висоти стовпа рідини на її густину і пришвидження сили тяжіння, можна записати:

$$H\rho g = h\rho_0 g \text{ або } \frac{H}{h} = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (2.13)$$

де H – висота стовпа суспензії в широкій трубці (4);

h – рівень манометричної рідини у вузькій трубці (2);

ρ_0 – густина манометричної рідини (дисперсійного середовища);

ρ – густина суспензії; g – прискорення сили тяжіння.

Рівняння (2.13) можна привести до такого:

$$1 - \frac{H}{h} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho}; \quad (2.14)$$

$$\frac{h - H}{h} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \text{ або } h - H = \frac{h}{\rho}(\rho - \rho_0). \quad (2.15)$$

Оскільки діаметр широкої трубки значно більший за діаметр вузької трубки, рівень суспензії в ній практично не змінюється, тобто величину H можна вважати сталою.

Різницю густин можна вважати пропорційною кількості завислої речовини, яка міститься в суспензії,

$$\rho - \rho_0 = Cm \text{ або } h - H = C'm, \quad (2.16)$$

де m – маса завислої речовини;

C і C' – сталі.

Внаслідок осідання частинок густина суспензії зменшується та одночасно знижується рівень манометричної рідини h . Якщо вимірювати зміну рівня рідини у вузькій трубці, можна знайти масу осаджених часток.

2.2 Експериментальна частина

Готують суспензію. Для цього у склянку (5) наливають 500 мл води і висипають 30 г речовини (крейда, глина, каолін). Склянку (1) заповнюють манометричною рідиною. Відкривають кран (3) і за допомогою гумової трубки (7) зтягують суспензію при безперервному її перемішуванні в широку трубку (4), таким чином, щоб у вузькій трубці (2) манометрична рідина піднялася до середини шкали (6). Перекривають кран (3) і в момент, коли рідина у вузькій трубці зупиняється, вмикають секундомір та відмічають початковий рівень рідини h_0 в трубці (2). На початку експерименту зміну рівня рідини h фіксують через кожні півхвилини, потім через 1–2 хвилини. Записують висоту стовпа суспензії в широкій трубці H в початковий момент часу. Результати заносять у таблицю 2.1. $\Delta h = h_0 - h_\tau$, де h_0 – рівень манометричної рідини на початку відліку ($\tau = 0$); h_τ – рівень рідини на момент часу τ (у табл. 2.1 наведений приклад розрахунку).

Таблиця 2.1 – Експериментальні дані спостережень за седиментацією суспензії

τ , с	h , см	Δh , см	H , см
0	26,7	0	
30	26,5	0,2	
60	26,3	0,4	

За одержаними даними будують криву осадження $\Delta h = f(\tau)$, яка є графічною залежністю кількості осаду чи величини, яка є пропорційною до неї (у нашому випадку це Δh) від величини часу осадження.

У монодисперсній системі (частинки одного розміру) швидкість осідання всіх частинок однакова, тому залежність $\Delta h = f(\tau)$ виражається прямою лінією.

У бідисперсній системі (частинки двох розмірів) кожену з двох фракцій можна розглядати як окрему монодисперсну систему, осадження якої описується власною прямою (рис. 2.2).

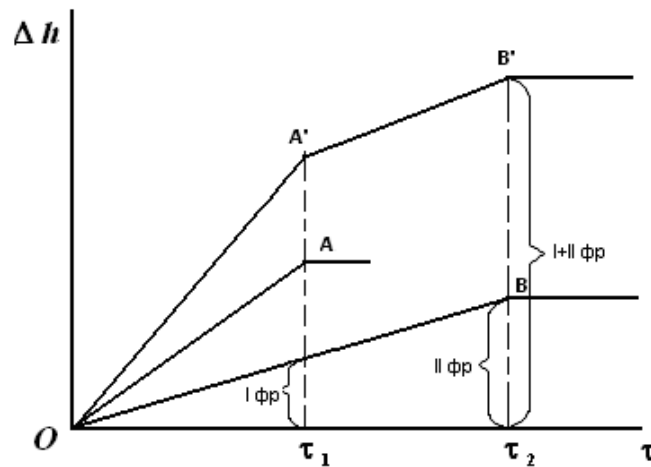


Рисунок 2.2 – Крива осадження бідисперсної суспензії

Прямі OA і OB описують осадження фракцій I і II відповідно. Чим менший розмір частинок, тим меншим буде кут нахилу прямої. Точці A відповідає час τ_1 , за який відбувається повне осадження менш дисперсної I фракції. Після точки A пряма буде йти паралельно осі абсцис (осадження більше немає, а маса осаду залишається незмінною). Точка B відповідає моменту повного осадження більш дисперсної II фракції. Оскільки у бідисперсній суспензії обидві фракції будуть осаджуватися одночасно, на графіку утвориться одна ломана лінія OA'B', яку одержують при доданні прямої OA до прямої OB. Кут нахилу прямої OA' дорівнює сумі кутів нахилу прямих OA і OB. Точка A' відповідає моменту часу τ_1 , за який відбувається повне осадження більш крупних частинок I фракції. Відрізок A'B' (паралельний OB) відповідає осадженню менш крупних частинок II фракції. На момент часу τ_2 , що відповідає точці B, відбувається повне осадження II фракції, після чого пряма буде йти паралельно осі абсцис.

Седиментаційний аналіз полідисперсних систем заснований на уявленні, що ці системи складаються з декількох фракцій, які можна вважати за окремі монодисперсні системи. Чим більше буде фракцій, тим більше буде перегинів на кривій осадження. У реальних полідисперсних системах графік має вигляд плавної кривої (рис. 2.3).

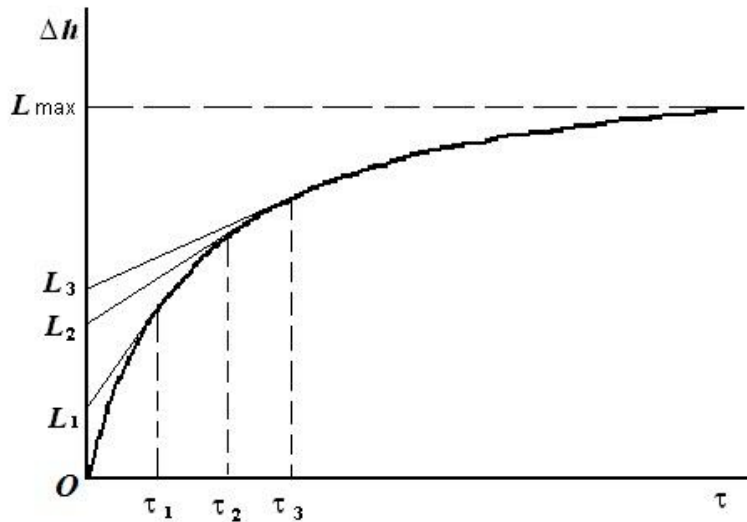


Рисунок 2.3 – Крива осадження полідисперсної суспензії

За кривою осадження можна розрахувати вміст кожної окремої фракції у процентах. Для цього на кривій (рис. 2.3) вибирають 7–10 точок (у місцях, де кривизна змінюється найбільш різко) і проводять дотичні до них (графічний метод за допомогою дзеркала). Дотичні продовжують до перетину з віссю ординат і отримують точки $L_1, L_2, L_3, \dots, L_{\max}$. Точка L_{\max} відповідає повному осадженню самої дрібної фракції, тобто повному осадженню суспензії. Величина відрізка OL_1 є пропорційною масі фракції частинок, які осіли за час τ_1 ; величина відрізка OL_2 є пропорційною масі фракції частинок, які осіли за час τ_2 і т. д.

Процентний вміст окремої фракції ($Q_n, \%$) розраховують за рівнянням

$$Q_n = \frac{OL_{n+1} - OL_n}{OL_{\max}} \cdot 100\% \quad \text{або} \quad Q_n = \frac{L_{n+1} - L_n}{L_{\max}} \cdot 100\%, \quad (2.17)$$

де Q_n – вміст фракції з радіусами $r \geq r_n$ у відсотках.

Розмір частинок кожної фракції розраховують за рівняннями (2.11–2.12).

Необхідні для розрахунків дані:

$\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ (в'язкість води при $20 \text{ }^\circ\text{C}$);

$\rho_0 = 1000 \text{ кг/м}^3$ (густина води при $20 \text{ }^\circ\text{C}$);

$\rho_{\text{крейди}} = 2500 \text{ кг/м}^3$;

$\rho_{\text{глини}} = 2800 \text{ кг/м}^3$;

$\rho_{\text{каооліну}} = 2400 \text{ кг/м}^3$;

$g = 9,8 \text{ м/с}^2$.

Швидкість осідання U розраховують за рівнянням

$$U = \frac{H}{\tau} \quad (2.18)$$

де H – висота стовпа суспензії (рис. 2.1).

Відповідно для кожної фракції частинок суспензії одержуємо:

$$U_1 = \frac{H}{\tau_1}; \eta = K\sqrt{U_1};$$

$$U_2 = \frac{H}{\tau_2}; \eta_2 = K\sqrt{U_2};$$

$$U_2 = \frac{H}{\tau_2}; \eta_2 = K\sqrt{U_2}.$$

Оскільки кожна фракція містить частинки різних розмірів, знаходять значення середнього радіуса частинок кожної фракції:

$$r_{\text{сер.}} = \frac{r_{n+1} + r_n}{2}, \quad (2.19)$$

де r_{n+1} , r_n – радіуси, які відповідають двом сусіднім точкам на кривій осадження.

За результатами аналізу будують криві розподілу частинок за розмірами, які дозволяють визначити вміст кожної фракції у суспензії (рис. 2.4).

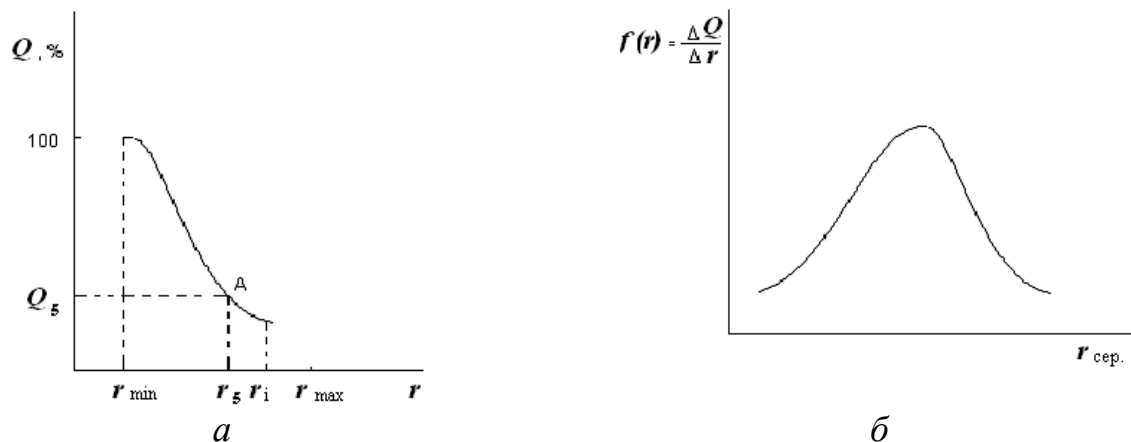


Рисунок 2.4 – Інтегральна (а) і диференційна (б) криві розподілу частинок полідисперсної системи за радіусами

Інтегральна крива розподілу показує вміст фракції у процентах від будь-якого даного розміру до максимального розміру частинок у системі. Так, точка А (рис. 2.4, а) вказує, що в системі вміст фракції з розміром частинок від r_5 до r_{max} становить Q_5 , %.

Більш наочне уявлення про розподіл частинок за розмірами дає диференційна крива розподілу (рис. 2.4, б). Вона уявляє собою залежність маси частинок (у процентах від усієї маси речовини), радіус яких лежить в інтервалі $r_{n+1} - r_n$, від радіуса частинки:

$$\frac{\Delta Q}{r_{n+1} - r_n} = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$$

Для заданої фракції $\frac{\Delta Q}{\Delta r} = f(r)$ – функція розподілу, яку відкладають на вісі ординат; $r_{\text{сер.}}$ – середній радіус частинок фракції. Розташування максимуму на кривій вказує радіус частинок, які в даній суспензії містяться у максимальній кількості. Чим менше відрізняється r_{min} від r_{max} і чим вищий максимум на диференційній кривій розподілу, тим ближче суспензія до монодисперсної.

Результати експерименту і розрахунків заносять у таблиці 2.2 та 2.3.

Таблиця 2.2 – Експериментальні та розрахункові дані седиментаційного аналізу суспензії

Час осадження τ , с	Рівень манометричної рідини h , см	$\Delta h = h_0 - h$	Висота стовпа суспензії у широкій трубці H , см

Таблиця 2.3 – Експериментальні та розрахункові дані седиментаційного аналізу суспензії

τ , с	L	r , м	$r_{\text{сер.}} = \frac{r_{n+1} + r_n}{2}$	$Q_n = \frac{L_{n+1} - L_n}{L_{\text{max}}}$	$\Delta r = r_{n+1} - r_n$	$f(r) = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$

2.3 Запитання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте види стійкості дисперсних систем.
2. На основі яких даних будують криву осадження? Який вона має вигляд для моно- і полідисперсних систем?
3. Чим визначається швидкість осадження частинок? Вивести рівняння.
4. Умови виконання закону Стокса.
5. Інтегральна і диференційна криві розподілу частинок за розмірами.
6. Чому відповідає максимум на диференційній кривій?
7. Що вкладають в поняття „еквівалентний радіус”?
8. Вплив в'язкості розчину на швидкість осадження частинок.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 3 МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ З РОЗЧИНІВ. АДСОРБЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ АКТИВОВАНИМ ВУГІЛЛЯМ

Мета роботи: дослідження процесу адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям у розчинах різної концентрації. Одержання ізотерми адсорбції та графічне визначення сталих рівнянь Фрейндліха і Ленгмюра.

3.1 Загальні положення

Адсорбція на межі розподілу «тверде тіло – рідина» дуже поширена в різних галузях виробництва. Майже всі процеси очищення питних і стічних вод, зворотне водопостачання, хімічна промисловість, виготовлення харчових продуктів пов'язані безпосередньо з процесами адсорбції розчинних речовин поверхнею твердого тіла.

Адсорбція – це самочинний процес перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром і об'ємною фазою. Цей процес приводить до концентрування або накопичення розчиненої речовини чи речовини у газоподібному стані на межі її контакту з іншою речовиною або в загальному випадку на межі розподілу фаз системи. Газ або розчинена речовина називається **адсорбтивом** або **адсорбатом**, а рідина чи тверде тіло, що їх адсорбує, – **адсорбентом**. Кількісно адсорбція визначається такими показниками:

1) **адсорбція a** – це кількість адсорбату в обсязі адсорбційного шару, віднесена до одиниці маси адсорбенту, (моль/г);

2) **адсорбція α** – це кількість адсорбованої речовини на одиниці поверхні адсорбенту, (моль/м²);

3) **адсорбція Гіббса Γ** – це надлишок кількості молів адсорбату в об'ємі поверхневого шару площею 1 м² порівняно з кількістю його молів у тому самому об'ємі за умов, що біля міжфазної межі не відбувалося зміни концентрації (моль/м²).

Оскільки поверхня твердого адсорбенту пориста і величина площі поверхні, як правило, не відома, адсорбцію на твердих адсорбентах зазвичай відносять не до одиниці площі, а до одиниці маси адсорбенту (моль/г).

Причиною адсорбції є надлишок вільної енергії на будь-якій поверхні розділу. Відповідно до другого закону термодинаміки компонент буде адсорбуватися на межі фаз, якщо результатом адсорбції буде зменшення вільної поверхневої енергії Гіббса ($G_s = \sigma \cdot s$), тобто, якщо буде зменшуватися міжфазний поверхневий натяг.

Кількісна залежність між величиною адсорбції Γ , концентрацією розчину c і зменшенням поверхневого натягу σ виражається рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (3.1)$$

Величину $\frac{d\sigma}{dc}$ називають **поверхневою активністю** речовини, що адсорбується; вона характеризує здатність цієї речовини до адсорбції. Рівняння (3.1) використовують при вивченні адсорбції на межі «рідина-газ» і «рідина-рідина», тому що у цих випадках поверхневий натяг можна визначити експериментально.

Графічну залежність величини адсорбції від рівноважної концентрації при сталій температурі називають *ізотермою адсорбції* (рис. 3.1).

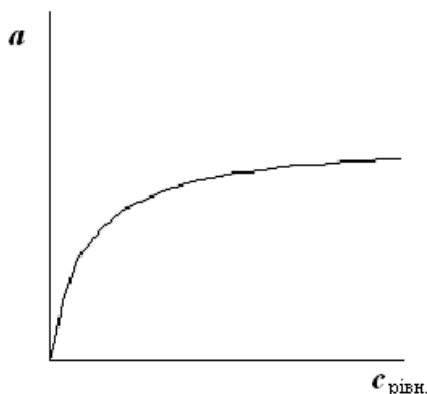


Рисунок 3.1 – Ізотерма моношарової адсорбції

Адсорбційна рівновагу в системі «твердий адсорбент-розчин» можна охарактеризувати за допомогою емпіричного рівняння Фрейндліха:

$$a = \frac{x}{m} = kc^{1/n}, \quad (3.2)$$

де a – величина адсорбції, моль/г;

x – кількість адсорбованої речовини, моль;

m – маса адсорбенту, г;

c – рівноважна концентрація речовини в розчині, моль/л;

k і n – сталі величини.

Для знаходження констант k і n рівняння Фрейндліха його приводять до вигляду прямої шляхом логарифмування:

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg c. \quad (3.3)$$

Графік, побудований у координатах $\lg a = f(\lg c)$, є прямою лінією, яка відтинає на осі ординат відрізок $\lg k$, а тангенс кута нахилу прямої дає величину $\frac{1}{n}$ (рис. 3.2).

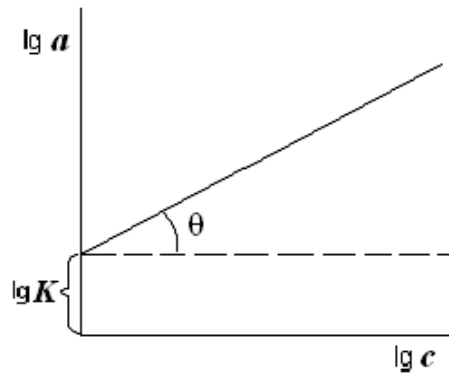


Рисунок 3.2 – Ізотерма адсорбції Фрейндліха у лінійних координатах

Залежність адсорбції від концентрації (у тому числі і для твердої поверхні розділу) в широкій області концентрацій можна виразити за допомогою рівняння Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (3.4)$$

де a_{∞} – гранична адсорбція (величина адсорбції при повному насиченні моношару);

K – константа адсорбційної рівноваги.

Для графічного визначення сталих a_{∞} і K рівняння (3.4) приводять до вигляду прямої:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_{\infty}K} + \frac{1}{a_{\infty}}c, \quad (3.5)$$

і будують графік у координатах $\frac{c}{a} = f(c)$ (рис. 1.3).

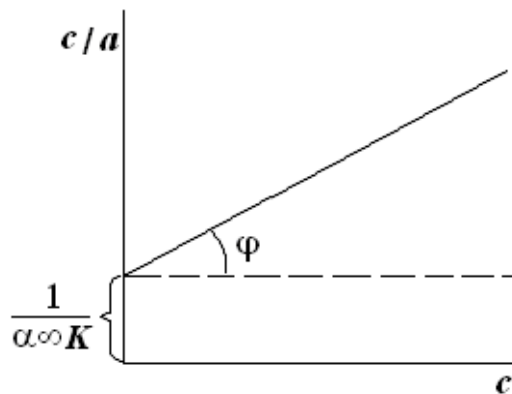


Рисунок 3.3 – Ізотерма адсорбції Ленгмюра у лінійних координатах

Відрізок, який пряма відтинає на осі ординат, дорівнює $\frac{1}{a_{\infty}K}$, а тангенс кута нахилу – $\text{tg}\varphi = \frac{1}{a_{\infty}}$.

Якщо таким чином розрахувати з експериментальних даних величину a_{∞} , то можна визначити питому поверхню адсорбенту згідно з рівнянням:

$$S_n = a_{\infty}N_A S_0, \quad (3.6)$$

де S_n – питома поверхня адсорбенту, м²/г;

a_{∞} – гранична адсорбція, моль/г;

N_A – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹);

S_0 – площа поперечного перетину молекули адсорбтиву, м².

Для більшості карбонових кислот $S_0 = 25 \cdot 10^{-20}$ м².

3.2 Експериментальна частина

На технічних вагах зважують 5 наважок адсорбенту (активованого вугілля) масою 2 г. З вихідного розчину оцтової кислоти з концентрацією 0,5 моль/л методом розведення у 2, 4, 8, 16 разів готують 4 розчини в мірних колбах на 100 мл. Усього робочих розчинів п'ять: 1 – 0,50 моль/л; 2 – 0,25 моль/л; 3 – 0,125 моль/л; 4 – 0,0625 моль/л; 5 – 0,03125 моль/л.

За допомогою піпетки відбирають по 50 мл кожного розчину і вносять відібрані проби у пронумеровані сухі конічні колби. У кожену колбу додають по 2 г активованого вугілля. Колби закривають корками і збовтують протягом 30 хвилин.

Другу частину вихідного розчину (50 мл) використовують для титрування з метою визначення точної концентрації кислоти. Для цього відбирають аліквоту розчину кислоти об'ємом 10 мл, яку титрують розчином луку з концентрацією 0,1 і 0,01 моль/л у присутності фенолфталеїну.

Через 30 хвилин розчини, які збовтували з вугіллям, фільтрують крізь паперовий фільтр (перші порції фільтрату відкидають) та визначають концентрацію кислоти у розчині після адсорбції за допомогою титрування лугом по наведеній вище методиці.

Титрування кожного розчину як до, так і після адсорбції проводять 3 рази і беруть середнє значення об'єму луку. Одержані дані заносять у таблицю 3.1.

Кількість адсорбованої кислоти розраховують за формулою

$$a = \frac{c_0 - c}{m} \cdot V, \quad (3.7)$$

де a – величина адсорбції, ммоль/г;

c_0 – вихідна концентрація розчину кислоти (до адсорбції), моль/л;

c – рівноважна концентрація розчину кислоти (після адсорбції), моль/л;

V – об'єм розчину кислоти, мл;
 m – маса адсорбенту, г.

Таблиця 3.1 – Експериментальні дані з адсорбції оцтової кислоти вугіллям

Номер колби	Об'єм розчину NaOH, який використали на титрування 10 мл кислоти		Концентрація кислоти, моль/л		Адсорбція кислоти a , ммоль/г	$\lg c$	$\lg a$	c/a
	до адсорбції	після адсорбції	c_0 до адсорбції	c після адсорбції				

За одержаними даними будують графіки залежностей $a = f(c)$ та $\lg a = f(\lg c)$ і визначають сталі рівняння Фрейндліха. Величину граничної адсорбції a_∞ визначають за допомогою графіка залежності $c/a = f(c)$ і розраховують значення питомої поверхні адсорбенту $S_{\text{пит}} = a_\infty N_A S_0$.

Оскільки розмірність одержаного значення граничної адсорбції a_∞ становить ммоль/г, то для розрахунків використовуємо множник 10^3 або $N_A = 6,02 \cdot 10^{26}$ ммоль⁻¹.

3.3 Запитання для самоконтролю

1. Що називають поверхневою енергією? Які значення приймає ця величина у дисперсних системах?
2. Що таке поверхнева активність?
3. Який процес називають адсорбцією і чому він відбувається самочинно?
4. Які фактори впливають на величину адсорбції?
5. За допомогою яких рівнянь можна описати адсорбційну рівновагу?

Проаналізуйте ці рівняння.

6. Як визначають сталі величини у рівняннях Фрейндліха і Ленгмюра?
7. Яку величину називають граничною адсорбцією?
8. Які параметри можна розрахувати, якщо відома a_∞ ?
9. Які вимоги пред'являють до адсорбентів?
10. Чому дуже важливим є значення питомої площі поверхні адсорбенту?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4 АДСОРБЦІЯ БАРВНИКІВ

Мета роботи: дослідження процесу адсорбції барвників активованим вугіллям у розчинах різної концентрації.

4.1 Загальні положення

Адсорбція барвників, зокрема, метиленового синього, використовується для визначення питомої поверхні різних речовин, що пояснюється простою методикою визначення, а також тим, що у деяких випадках, наприклад, на виробництвах, необхідна порівняльна оцінка поверхні одного й того самого або подібних матеріалів. Для абсолютних визначень питомої поверхні цей метод не є точним.

Залежно від походження барвника його адсорбція може протікати по-різному. Деякі адсорбенти адсорбують тільки кислі барвники, інші – переважно основні. Найбільш тонкі пори адсорбенту можуть бути недосяжними для молекул барвника, тому їх поверхню врахувати при відповідних вимірюваннях не можна.

Кількість адсорбованого барвника може бути визначена за допомогою фотоколориметра. Відомо, що інтенсивність світла зменшується при проходженні його через матеріальне середовище. Згідно закону Ламберта – Бера, це зменшення залежить від товщини шару середовища і концентрації поглинаючої речовини у ньому. Математичне вираження закону таке:

$$I = I_0 e^{-Kcd}, \quad (4.1)$$

де I – інтенсивність світла, яке пройшло через середовище;

I_0 – інтенсивність падаючого світла;

c і d – відповідно концентрація і товщина шару речовини;

K – константа, яка залежить від властивостей речовини і світла.

З рівняння (4.1) очевидно, що якщо товщина шару постійна, то зміна інтенсивності світла, яке пройшло через нього, буде залежати лише від концентрації поглинаючої речовини.

Застосування закону Ламберта – Бера до розчинів барвників, а також колоїдних розчинів засноване на положенні, що розчинник у випадку розчинів та дисперсійне середовище у випадку колоїдних розчинів практично не поглинають світла.

Таким чином, якщо між джерелом світла і фотоелементом поставити кювету з розчином барвника, то залежно від концентрації досліджуваного розчину відбудеться певне зменшення інтенсивності падаючого на фотоелемент світла. За допомогою фотоколориметра можна визначити **світлопропускання**,

або **оптичну густину розчину** $D = \lg \frac{I_0}{I}$. Якщо провести такі вимірювання до

адсорбції, то, знаючи концентрацію розчинів c і показання приладу, можна одержати градувальну залежність типу $D = f(c)$. Після проведення фотоколориметричних вимірювань після адсорбції по градувальній кривій знаходять значення рівноважних концентрацій розчинів. За змінюванням концентрації розчину до і після адсорбції знаходять кількість адсорбованої речовини.

4.2 Експериментальна частина

На початку роботи готують 6–8 розчинів барвника різної концентрації після чого визначають їх оптичну густину фотоколориметром; одержані дані заносять до таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Результати визначення оптичної густини вихідних розчинів

Фільтр	Концентрація розчинів		Оптична густина		$D_1 - D_2$
	c_1	c_2	D_1	D_2	
Зелений					
Синій					
Червоний					

Після цього відбирають по 50 см³ кожного розчину, до аліквоти додають наважку активованого вугілля (масу сорбенту обирають за вказівкою викладача), струшують протягом 30 хв після чого центрифугують. Після центрифугування обережно відбирають піпеткою розчин з верхньої частини пробірок, переносять до кювети і визначають оптичну густину, використовуючи ту ж саму методику. За градуовальною кривою знаходять концентрацію розчинів після адсорбції і розраховують кількість адсорбованої речовини. Одержані дані записують у таблицю 4.2.

Таблиця 4.2 – Результати визначення оптичної густини вихідних розчинів

Приготування розчинів		Оптична густина розчинів		Кількість барвника, г		$c_0 - c$	% адсорбції
розчин барвника, см ³	вода, см ³	до адсорбції	після адсорбції	до адсорбції c_0	до адсорбції c		

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 5 ІОНООБМІННА АДСОРБЦІЯ

Мета роботи: визначення статичної обмінної ємності катіоніту та константи обміну іоніту. Розділення іонів Co^{2+} і Cu^{2+} . Дослідження ефективності використання іонітів для процесів знесолення і пом'якшення водопровідної води.

5.1 Загальні положення

Іонообмінна адсорбція або *іонний обмін* – окремий тип адсорбційних явищ, який полягає у обміні іонів між двома різними фазами. Найбільш поширеним випадком є обмін іонами між рідкою та твердою фазами, які знаходяться у контакті. Іонний обмін дуже поширений у природі, а також у різних галузях промисловості. У природі цей процес визначає таку важливу

характеристику ґрунтів, як родючість. Стосовно промисловості, то це, наприклад, очищення питної води або технічних вод промислового призначення, попередня обробка та пом'якшення води, очистка харчових продуктів від радіонуклідів, іонів важких металів, шкідливих домішок, вилучення іонів з рідин-неелектролітів та розчинників, накопичення та концентрування металів у гідроелектрометалургії.

Механізм іонного обміну наступний. Якщо на поверхні твердого тіла присутні адсорбовані іони або іони, що утворилися внаслідок часткової дисоціації іоногенних поверхневих груп самої речовини, то при її контакті з електролітом завжди спостерігається обмінна адсорбція. Відбувається обмін іонів між подвійним електричним шаром (ПЕШ), утвореним на межі розділу «тверде тіло – розчин електроліту», і дисперсійним середовищем. Внаслідок цього проходить заміщення деякої кількості катіонів або аніонів адсорбенту на еквівалентну кількість катіонів або аніонів розчину, наприклад H^+ на Na^+ або OH^- на SO_4^{2-} . Варто зазначити, що обмінюються тільки певні іони, для яких характерна вибірковість адсорбції.

Речовини, які виявляють здібність до іонного обміну і використовуються для адсорбції іонів, одержали назву **іонообмінників** або **іонітів**. Їх структура має вигляд каркаса, окремі ділянки якого з'єднані ковалентними зв'язками. Каркас чи матриця має позитивний або негативний заряд, який скомпенсований протиіонами, що знаходяться в адсорбційному і дифузному шарах ПЕШ.

За знаком заряду іонів, якими обмінюються іоніти і розчини електролітів, їх розділяють на катіоніти, аніоніти і амфоліти. Катіоніти здатні до обміну катіонами, аніоніти – аніонами, а амфоліти, залежно від умов, можуть обмінюватися як катіонами, так і аніонами.

Широке розповсюдження одержали синтетичні іоніти (іонообмінні смоли). **Іонообмінні смоли** – це тверді нерозчинні зшиті полімери, які обмежено набухають у розчинах електролітів і здатні до електролітичної дисоціації. Каркас іонообмінних смол є тривимірною сіткою вуглеводневих ланцюгів, на які закріплені іоногенні групи ($-SO_3H$, $-COOH$, NR_3^+ , $-NH_2$). Заряд, який несуть іоногенні групи, урівноважується зарядом рухомих іонів протилежного знаку (протиіонів). Системи з фіксованими іонами і рухомими протиіонами називають **обмінним комплексом**.

Основними властивостями іонітів, які визначають їх якість як сорбентів, є: ємність, кислотно-основні властивості, селективність, набухання, хімічна стійкість, механічна міцність.

Під **ємністю** розуміють здатністю іоніту до обміну протиіонами. Ємність визначається числом іоногенних груп в іоніті і тому теоретично є сталою величиною. На практиці ємність іоніту залежить від умов проведення обміну, властивостей і розмірів адсорбованих іонів. Розрізняють статичну обмінну ємність (**СОЄ**) або повну обмінну ємність (**ПОЄ**) і динамічну обмінну ємність (**ДОЄ**) або робочу обмінну ємність (**РОЄ**).

Статична обмінна ємність (СОЄ) – повна ємність, яка характеризується загальним числом йоногенних груп у міліеквівалентах на одиницю маси сухого іоніту або на одиницю об'єму набухлого іоніту.

Динамічна обмінна ємність (ДОЄ) або робоча обмінна ємність, стосується тільки тієї частини йоногенних груп, яка використовується у технологічних умовах, наприклад, в іонообмінній колонці під час руху розчину. Вона залежить від швидкості руху, розмірів колонки та інших факторів і завжди менша статичної обмінної ємності.

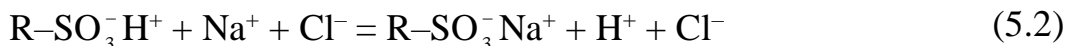
Всі методи визначення СОЄ зводяться до насичення іоніту яким-небудь іоном, потім витіснення його іншим іоном і аналізом першого в розчині. Наприклад, катіоніт зручно перевести в H^+ -форму (такий катіоніт здатний до обміну рухомих іонів H^+ , які знаходяться у матриці, на катіони розчину), а потім промити його розчином хлориду натрію. При цьому відбудеться обмін:



Отриманий кислий розчин титрують розчином лугу. Ємність у цьому випадку дорівнює відношенню кількості кислоти у розчині до маси іоніту.

5.2 Експериментальна частина

Дослід 1. Визначення статичної обмінної ємності іоніту КУ-2. У процесі контакту сульфокатіоніту в H^+ -формі з розчином NaCl перебігає реакція обміну іонів гідрогену на йони натрію:



де R – каркас іоніту;

$-SO_3^- H^+$ – йоногенна група;

H^+ – рухливий йон, здатний до йонного обміну.

Якщо витіснені йони гідрогену залишаються у розчині, встановлюється рухлива рівновага. При їх зв'язуванні, наприклад шляхом додавання лугу, рівновага буде зміщена і можна буде досягнути повного витіснення іонів гідрогену з іоніту, тобто визначити СОЄ, яку виражають у мілімоль еквівалентів на 1 г сухого іоніту (ммоль/г).

Для проведення дослідів на аналітичних вагах зважують дві наважки висушеного до постійної маси катіоніту по 0,4–0,6 г. Наважки переносять в сухі колби і додають по 20 мл 10 % розчину NaCl. Розчини збовтують і титрують іони H^+ , які перейшли у розчин і утворили сильну хлороводневу кислоту HCl, розчином NaOH з концентрацією 0,1 моль/л у присутності метилоранжу до переходу рожевого забарвлення розчину в жовтогаряче. Після цього розчин витримують 5–10 хвилин і, якщо він знову став рожевим внаслідок виділення нових іонів H^+ , його ще раз титрують лугом. Статичну або повну обмінну ємність (ммоль/г) розраховують за формулою

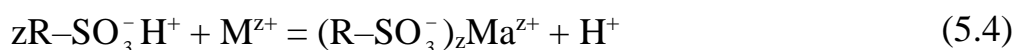
$$COE = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{m}, \quad (5.3)$$

де c_{NaOH} – концентрація розчину лугу, моль/л;

V_{NaOH} – об'єм розчину лугу, мл;

m – маса іоніту, г.

Дослід 2. Визначення константи іонного обміну. Константу іонного обміну можна визначити з даних щодо рівноважного розподілу іонів у статичних умовах (рівноважний стан при іонному обміні описується законом діючих мас), а також динамічним методом за швидкістю переміщення зони речовини по краю смоли (*елюентна хроматографія*). Якщо через колонку з катіонітом, у верхній частині якої знаходиться сорбований йон M^{z+} , пропустити розчин кислоти, то у смолі відбувається багаторазовий процес обміну:



В умовах рівноваги при розподіленні іонів між розчином, який пропускають через колонку, і шарами іоніту (рівноважна хроматографія) співвідношення між концентраціями іона M^{z+} у смолі $c_{\text{см.}}$ та розчині $c_{\text{р-н}}$ (за малих значень концентрації) дорівнює:

$$\frac{c_{\text{см.}}}{c_{\text{р-н.}}} = K_{1,2} \frac{[H_{\text{см.}}^+]^z}{[H_{\text{р-н}}^+]^z}, \quad (5.5)$$

де $K_{1,2}$ – концентраційна константа рівноваги.

Швидкість переміщення хроматографічної зони з постійною концентрацією іона по висоті колонки

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{v}{S \cdot \left(\frac{dc_{\text{см.}}}{dc_{\text{р-н}}}\right)}, \quad (5.6)$$

де v – об'ємна швидкість пропускання розчину кислоти;

S – площа перерізу колонки.

У реальних умовах рівновага не встигає повністю встановитися внаслідок уповільненої дифузії іонів у зернах смоли, що приводить до розмиття хроматографічної зони. Рівняння (5.6) добре описує швидкість руху зони з максимально можливою концентрацією іона. Його можна представити так:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{h_{\text{макс.}}}{\tau}; V_{\text{макс.}} = v\tau_{\text{макс.}}; \frac{dx}{d\tau} = \frac{hv}{V_{\text{макс.}}}, \quad (5.7)$$

де $V_{\text{макс.}}$ і $\tau_{\text{макс.}}$ – об'єм розчину, який пропустили через колонку, і час, який відповідає максимуму вихідної кривої;

h – довжина колонки.

При малих концентраціях іона M^{z+} і постійній концентрації кислоти похідну $\frac{dc_{\text{см.}}}{dc_{\text{р-н}}}$ можна замінити на відношення кінцевих величин $\frac{c_{\text{см.}}}{c_{\text{р-н}}}$ і

вважати концентрацію іонів гідрогену у смолі $H_{\text{см.}}^+$ однаковою з COE . Тоді

$$\frac{dc_{\text{см.}}}{dc_{\text{р-н}}} \square \frac{c_{\text{см.}}}{c_{\text{р-н}}} = K_{1,2} \frac{[COE]^z}{[H^+]^z}. \quad (5.8)$$

З рівнянь (5.6)–(5.8) випливає:

$$\frac{dc_{\text{см.}}}{dc_{\text{р-н}}} \square \frac{c_{\text{см.}}}{c_{\text{р-н}}} = K_{1,2} = \frac{V_{\text{макс.}} [H^+]^z}{[COE]^z hS}. \quad (5.9)$$

Для двовалентного катіона M^{2+} , наприклад, кобальту або міді, концентраційна константа рівноваги:

$$K_{1,2} = \frac{[M_{\text{см.}}^{2+}] \cdot [H_{\text{р-н}}^+]^2}{[M_{\text{р-н}}^{2+}] \cdot [H_{\text{см.}}^+]^2},$$

розраховується за рівнянням (4.9) при $z = 2$. Значення $V_{\text{макс.}}$ знаходять з урахуванням поправки на вільний об'єм колонки V_0 :

$$V_{\text{макс.}} = V'_{\text{макс.}} - V_0. \quad (5.10)$$

де $V'_{\text{макс.}}$ – об'єм елюату, який вийшов з колонки елюювання M^{2+} кислотою до появи максимальної концентрації M^{2+} у елюаті (максимум на вихідній кривій).

Попередньо катіоніт переводять у H^+ -форму, пропускаючи через нього 40 мл 3 М розчину HCl . Потім смолу промивають водою до тих пір, поки рН розчину, який витікає з колонки, не буде дорівнювати ≈ 3 . У колонку зі смолою вводять 1 мл 0,6 М розчину HCl і дають йому просочитися у верхній шар

смоли, після чого колонку промивають водою, збирають елюат у пробірки порціями приблизно по 1,5 мл і вимірюють значення рН розчину кожної проби. За одержаними даними будують графік залежності рН від об'єму одержаного елюату і по мінімальному значенню рН визначають вільний об'єм колонки V_0 . Через колонку пропускають 4 мл розчину солі міді або 2,5 мл розчину солі кобальту. Потім через колонку пропускають 3 М розчин НСІ зі швидкістю одна крапля за 2 с для витіснення адсорбованих у верхньому шарі смоли іонів M^{2+} . Порції елюату по 4 мл збирають і за допомогою фотоколориметру визначають їх оптичну густину, використовуючи для розчинів міді світлофільтр з максимумом світлопропускання при 620 нм, а для розчинів кобальту – 480 нм. Розчином порівняння служить чиста вода. Одержані результати заносять до таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Експериментальні дані з визначення константи іонного обміну

Номер проби	Оптична густина проби D	Сумарний об'єм проб елюату, мл

Після вимірювання оптичної густини будують графік залежності $D = f(V)$ (рис. 5.1) і по максимальному значенню оптичної густини знаходять об'єм елюату $V'_{\text{макс.}}$, який вийшов з колонки від початку елюювання до появи максимуму на кривій, а по рівнянню (5.10) розраховують значення $V_{\text{макс.}}$. Константу іонного обміну розраховують за рівнянням (5.9). При цьому за концентрацію $[H^+]$ приймають концентрацію НСІ у елюаті; значення ПОЄ визначають у завданні 4.1.1.

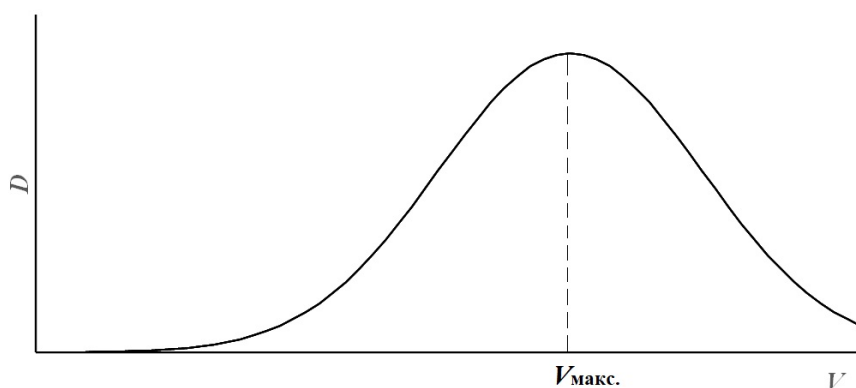


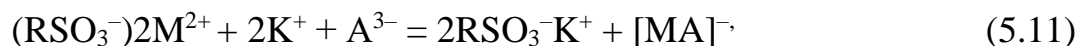
Рисунок 5.1 – Залежність оптичної густини від об'єму елюенту

Дослід 3. Розділення суміші іонів Cu^{2+} і Co^{2+} . При хроматографічному розділенні іонів широко використовується їх різна схильність до утворення комплексних сполук. Наприклад, кобальт і мідь можуть бути розділені у колонці з катіонітом за допомогою десорбенту – розчину цитрату калію.

Якщо пропустити через катіоніт у K^+ -формі розчин який містить невелику кількість розділюваних іонів за відсутності ліганду, то іони міді та кобальту поглинаються верхнім шаром смоли.

Розділити кобальт і мідь динамічним способом, промиваючи колонку розчином, який містить іони K^+ , важко, оскільки константи обміну іонів Co^{2+} та Cu^{2+} на іон K^+ не дуже відрізняються одна від одної.

Якщо через колонку пропустити розчин калію цитрату (десорбент), то при його контакті зі смолою відбувається часткова десорбція міді і кобальту внаслідок комплексоутворення:



де A^{3-} – йон-ліганд цитратної кислоти.

З цитратною кислотою іони кобальту і міді утворюють декілька комплексних сполук $[MA]^-$, $[MA_2]^{4-}$ та ін., які не адсорбуються катіонітом.

Загальна концентрація іонів міді або кобальту у розчині дорівнює:

$$c_{\text{заг.}} = [M^{2+}] + \sum_1^i [MA_i] = [M^{2+}] \cdot \left(1 + \sum_1^i \beta_i [A]^i \right), \quad (5.12)$$

де β_i – константи стійкості комплексних іонів;

i – число комплексоутворюючих іонів у комплексній сполуці.

Рівняння (5.6) для швидкості переміщення речовини по колонці з врахуванням (5.8) і (5.12) у присутності комплексоутворювача має вигляд:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{v}{S \cdot \frac{dc_{\text{см.}}}{dc_{\text{заг.}}}} = \frac{v[K^+]^2 \cdot \left(1 + \sum_1^i \beta_i [A]^i \right)}{SK_{K^+, M^{2+}} [COE]^2}. \quad (5.13)$$

За рівняннями (5.12) і (5.13) можна зробити висновок, що за наявності ліганду у розчині зменшується концентрація катіонів, здатних до адсорбції на катіоніті, зростає концентрація неадсорбованих комплексних сполук (при постійному $c_{\text{заг.}}$) і в результаті підвищується швидкість переміщення іонів даної речовини по колонці. При протіканні промивального розчину (елюенту) крізь колонку відбувається багатократна десорбція і сорбція іонів, причому іони міді, які утворюють більш міцні комплексні сполуки, переміщуються вздовж шару смоли з більшою швидкістю, ніж іони кобальту. В результаті в колонці формуються зони з різним забарвленням – для міді блакитна, для кобальту оранжева; першим з колонки виходить розчин, який містить комплексні сполуки міді, потім – кобальту (рис. 5.2).

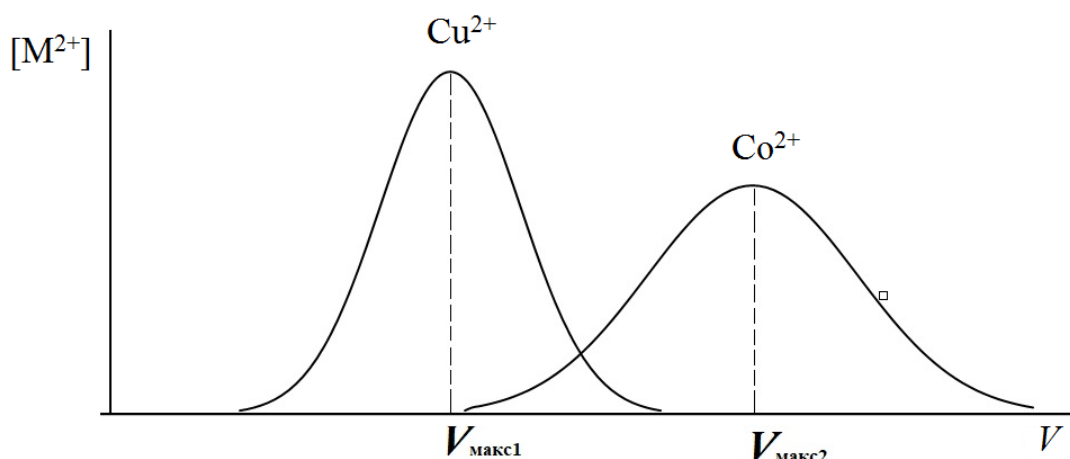


Рисунок 5.2 Криві хроматографічного розділення іонів міді та кобальту

Швидкість переміщення речовини по колонці зворотно пропорційна $V_{\text{макс}}$. Відносну швидкість переміщення по колонці іонів, які підлягають розділенню, можна розрахувати:

$$\frac{\left(\frac{dc}{d\tau}\right)_{\text{Cu}^{2+}}}{\left(\frac{dc}{d\tau}\right)_{\text{Co}^{2+}}} = \frac{V'_{\text{макс. (Co)}} - V_0}{V_{\text{макс. (Cu)}} - V_0} = \frac{\left(1 + \sum \beta_i [A]^i\right)_{\text{Cu}^{2+}}}{\left(1 + \sum \beta_i [A]^i\right)_{\text{Co}^{2+}}}. \quad (5.14)$$

Оскільки константи іонного обміну K^+ на Co^{2+} і Cu^{2+} приблизно однакові, то відносна швидкість чисельно дорівнює параметру, який характеризує відносну ступінь комплексоутворення іонів, які розділяють.

Катіоніт попередньо переводять у K^+ -форму. Для цього через колонку зі швидкістю 2 краплі за секунду послідовно пропускають розчини: 20 мл 3 М HCl , 40 мл 1,5 М KCl , 20 мл H_2O . Потім приблизно 4 мл розчину суміші іонів міді і кобальту пропускають через смолу і колонку промивають невеликою кількістю (10–15 мл) води. Під час цього йони Cu^{2+} і Co^{2+} поглинаються верхнім шаром катіоніту (цей шар стає бурим). Після цього у ємність над колонкою наливають розчин калій цитрату, відкривають кран колонки і збирають елюат у пробірки по 4–4,5 мл. Швидкість елюювання повинна відповідати одній краплі за секунду. У ємність над колонкою періодично додають розчин десорбенту і проводять витіснення до повного виходу кобальту з колонки про що свідчить зникнення оранжевого забарвлення елюату. За допомогою фотоколориметра вимірюють оптичну густину кожної порції елюату (методика визначення наведена у завд. 2) та за калібрувальним графіком, побудованим із використанням стандартних розчинів солей міді і кобальту, знаходять концентрації Cu^{2+} і Co^{2+} в кожній пробі. Одержані результати записують у таблицю 5.2 і будують криву хроматографічного розділення іонів міді та кобальту (рис. 5.2).

Таблиця 5.2 – Експериментальні дані щодо розділення Cu^{2+} і Co^{2+}

Номер проби	Об'єм проби, мл	D при 620 нм	$[\text{Cu}^{2+}]$, г/л	D при 480 нм	$[\text{Co}^{2+}]$, г/л	Об'єм елюату V , мл

За рівнянням (5.11) розраховують параметр відносного ступеня комплексоутворення іонів міді та кобальту; V_0 знаходять за даними визначення константи іонного обміну (завд. 2).

Дослід 4. Знесолення води. 100 мл досліджуваної води пропускають послідовно через дві колонки, заповнені іонітами. Спочатку воду пропускають через колонку, заповнену катіонітом у H^+ -формі, а потім – через колонку, заповнену аніонітом в OH^- -формі. Одержаний фільтрат збирають в ретельно вимиті сухі колби та вимірюють питому електропровідність вихідної і знесоленої води. Результати заносять у таблицю 5.3.

Таблиця 5.3 – Експериментальні дані зі знесолення води

Зразок	Питома електропровідність
вихідна вода	
знесолена вода	
дистильована вода	

Дослід 5. Пом'якшення води. 100 мл досліджуваної води пропускають через колонку з катіонітом у Na^+ -формі. Фільтрат збирають і визначають жорсткість вихідної та пом'якшеної води комплексометричним методом. Порівнюють одержані результати.

Для визначення жорсткості до проби води об'ємом 50 мл додають 5 мл аміачного буферного розчину (розчин, що надходить на аналіз, повинен мати $\text{pH} = 10$), індикатор еріохром чорний Т і титрують розчином трилону Б (0,1 моль/л – для вихідної води і 0,01 моль/л – для пом'якшеної) до переходу винно-червоного кольору води у синій. Титрування повторюють три рази. Загальну жорсткість $T_{\text{заг.}}$ (ммоль/л) розраховують за формулою

$$T_{\text{заг.}} = \frac{c_{\text{T}} \cdot V_{\text{T}}}{V} \cdot 1000, \quad (5.15)$$

де c_{T} – концентрація розчину трилону Б, моль/л;

V_{T} – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування, мл;

V – об'єм води, мл.

5.3 Запитання для самоконтролю

1. Який процес називають іонообмінною адсорбцією?
2. Що називають іонітами?
3. Як їх класифікують?

4. Як одержують іоніти?
5. Які властивості використовують для характеристики іонітів у якості сорбентів?
6. Що називають обмінною ємністю іоніту? Від чого вона залежить?
7. Як визначають COE ?
8. Схематично напишіть реакції, які відбуваються в процесі знесолення і пом'якшення води із використанням іонітів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 6 КОАГУЛЯЦІЯ ЗОЛІВ

Мета роботи: вивчення термодинамічних основ агрегативної та кінетичної нестійкості колоїдних систем; визначення залежності порога коагуляції золю від заряду іона-коагулятора доданого електроліту; дослідження захисної дії високомолекулярних сполук та взаємної коагуляції золів.

6.1 Загальні положення

Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем за характером взаємодії фаз поділяють на ліофільні і ліофобні. Ліофільні дисперсні системи утворюються самовільно. Для них зміна енергії Гіббса утворення негативна ($\Delta G < 0$) і вони є термодинамічно стійкими. Ліофобні дисперсні системи самовільно не утворюються, для них $\Delta G > 0$ і вони є термодинамічно нестійкими.

Усі високодисперсні системи мають велику питому площу поверхні розділу фаз і, таким чином, значну надлишкову поверхневу енергію ($G_s = \sigma \cdot S$). Однак, у ліофільних колоїдних системах велике значення питомої поверхні компенсується взаємодією з розчинником, який добре сольватує поверхню частинок дисперсної фази, що пояснює їх назву, яка складається з двох грецьких слів – ліо- (λύω) – середовище, розчинник і філео- (φιλέω) – любити. Міжфазний натяг на межі дисперсної фази і дисперсійного середовища в таких системах дуже низький – до $0,1 \text{ мДж/м}^2$ і навіть нижче. У випадку ліофобних колоїдних систем (фобос (φοβος) – боятися, ненавидіти) сольватація поверхні частинок розчинником слабка і не може компенсувати надлишкову поверхневу енергію. Тому частинки дисперсної фази можуть злипатися одна з одною в більш великі агрегати. Цей процес називають **коагуляцією**. При цьому питома площа поверхні, а разом з нею і надмірна вільна поверхнева енергія знижуються.

До гідрофобних дисперсних систем відносять піни, емульсії типу «масло у воді», латекс, суспензії, гідрозолі. Останні вважаються істинно-колоїдними об'єктами, оскільки їх частинки мають дуже малі розміри (приблизно $1\text{--}100 \text{ нм}$ або $10^{-9}\text{--}10^{-7} \text{ м}$), які не можна побачити у оптичному мікроскопі та які проходять крізь звичайні фільтри. Типовими прикладами гідрофобних колоїдів є золі металів, сульфідів, галогенідів, а також золі неметалів: Au, Ag, ZnS, As₂S₃, SiO₂, TiO₂, Al(OH)₃, Fe(OH)₃, S, Se та ін.

Сам факт термодинамічної нестійкості не дозволяє зробити висновок щодо швидкості руйнування дисперсної системи. Практика показує, що гідрозолі можуть бути стійкими продовж великого часу.

Розрізняють два основних типи стійкості колоїдних систем: *кінетичну (седиментаційну)* – стійкість до осідання або сплиття; *агрегативну* – стійкість до злипання частинок колоїдної системи у більш великі агрегати.

Втрата агрегативної стійкості золів відбувається головним чином за рахунок коагуляції, яку можуть викликати нагрів, охолодження, електромагнітне опромінення, перемішування, ультразвук, електричний струм, концентрування або розбавлення розчинів. Особливо сильний вплив виявляють електроліти.

Коагуляцію золю викликають всі сильні електроліти, але лише при досягненні певної мінімальної концентрації коагулянту (коагулятора), яка називається *порогом коагуляції*. До досягнення цієї концентрації коагуляція не спостерігається зовсім, а після досягнення порога є обвальною, здебільшого призводячи до швидкого й повного руйнування колоїдної системи.

Поріг коагуляції γ прийнято виражати в мілімолях електроліту на 1 л скоагульованого золю (ммоль/л). Величину, що за своїм значенням зворотна до порогу коагуляції ($1/\gamma$) називають *коагулюючою дією*.

Ознаками коагуляції є помутніння розчину, випадіння осаду, зміна забарвлення (наприклад, коагуляція з перетворенням червоного гідрозолу золота в синій золь).

Існують правила коагуляції колоїдних золів:

1) коагуляцію спричиняють будь-які електроліти, але пришвидшується вона лише під час досягнення певної його концентрації; мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається *порогом коагуляції* (γ); його виражають в ммоль/л або в моль/л;

2) коагулююча дія властива тому іону електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки (гранули), причому його коагулююча дія тим сильніша, чим вищий його заряд; ця закономірність *називається правилом Шульце – Гарді* (правило значності);

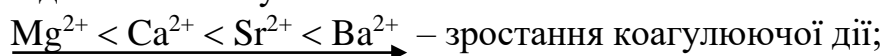
3) в ряду органічних іонів коагулююча дія ($1/\gamma$) зростає з підвищенням адсорбційної здатності;

4) в ряду неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія тим більша, чим більший радіус іона (іони з більшими радіусами слабкіше гідратовані):

– для катіонів лужних металів:



– для катіонів лужноземельних металів:



– для аніонів:



Стійкість колоїдних систем до додавання електролітів забезпечується за допомогою стабілізаторів: добавок ПАР різних типів, у тому числі ВМС, і

особливо білків. Адсорбуючись на поверхні частинок твердої фази, стабілізатор утворює оболонку, що захищає частинки золю. Додавання захисної ВМС (наприклад, желатину) до коагулюючого золю може спричинити зупинку процесу коагуляції.

6.2 Експериментальна частина

Дослід 1. Дослідження зон коагуляції (неправильні ряди). Для проведення досліду у мірний циліндр відбирають 10 см³ 1 М розчину AlCl₃. У 22 чисто вимиті пробірки наливають по 5 см³ золя каніфолі. З циліндру з AlCl₃ відбирають піпеткою 5 см³ розчину і додають до пробірки з золем. Отриману суміш добре струшують. Циліндр з AlCl₃ доливають водою до 10 см³ в результаті чого розчин розводиться вдвічі. Половину цього розчину додають до наступної пробірки з золем. Виконанням послідовних дій отримують 22 пробірки з золем каніфолі і доданим розчином AlCl₃. Пробірки встановлюють у штативі і залишають у спокої на добу. Через добу спостерігають зміни у пробірках і записують результати, починаючи з пробірки з самою малою концентрацією алюміній хлориду (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Результати дослідження коагуляції золю каніфолі

Номер пробірки	Концентрація AlCl ₃	Результати спостережень через 24 год

Золь каніфолі готують наступним чином: 1 гр каніфолі розчиняють у 25 см³ етилового спирту. Отриманий спиртовий розчин каніфолі невеликими порціями вливають у колбу з 600 см³ дистильованої води. Каніфоль розчиняється у спирті і не розчиняється в воді; внаслідок цього утворюється молочно-білий золь каніфолі. При отриманні грубо дисперсних часток золь відфільтровують через фільтр.

Дослід 2. Дослідження зон коагуляції фотоколориметром. Коагульований золь має більше світлорозсіювання (більшу мутність) ніж некоагульований золь. Це можна використовувати для визначення зон коагуляції оптичним методом за допомогою фотоколориметра. У цьому випадку робота по визначенню зон коагуляції має більш кількісний характер (порівняно з дослідом 1) і проводиться за більш короткий час (4–5 год).

Залежність мутності золя M_{10} (мутності, виміряної через 10 хв після зливання розчинів) від концентрації електроліту-коагулятора показана на рис. 6.1 (залежність відповідає коагуляції золя AgJ, отриманого при зливанні однакових об'ємів 10⁻⁴ М розчинів AgNO₃ і KJ, розчином Al(NO₃)₃). В зоні I золь стійкий і величина мутності має невелике значення. Підвищення концентрації іону-коагулятора приводить до коагуляції золю (зона II), однак подальше підвищення концентрації електроліту-коагулятора приводить до перезарядження часток золю і появи нової зони стійкості золя (III зона). Нарешті, при ще більших концентраціях іону-коагулятора спостерігається

друга зона коагуляції (*IV* зона), поява якої пов'язана зі стисканням подвійного електричного шару, який існує навколо колоїдних часток.

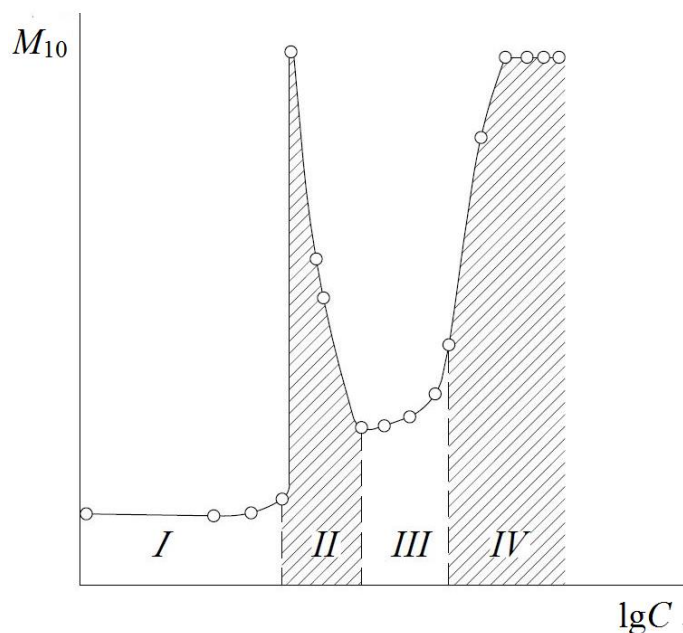


Рисунок 6.1 – Залежність мутності золю від логарифму концентрації іону-коагулятора

Визначення M проводять за допомогою фотоколориметра. Таким чином можна досліджувати неправильні ряди, які одержують при коагуляції негативно заряджених золь AgI, AgBr, AgCl іонами Al^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , позитивно заряджених золь галогені дів срібла цитрат-іонами і т. д. Експериментальна частина робота полягає у дослідженні неправильних рядів на прикладі коагуляції золю AgJ розчином $Al(NO_3)_3$. Методика роботи така. Готують розчини: $4 \cdot 10^{-4}$ М розчин KJ; $1 \cdot 10^{-4}$ М розчин $AgNO_3$; $2,1 \cdot 10^{-4}$, $2,1 \cdot 10^{-3}$, $2,1 \cdot 10^{-2}$ М розчини $Al(NO_3)_3$. Досліджують коагуляцію золю AgJ розчином $Al(NO_3)_3$ у області концентрацій $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М. Золь отримують безпосередньо в кюветі у якій проводять вимірювання оптичної густини D . У кювету наливають необхідну кількість води, розчину $Al(NO_3)_3$, 10 см^3 $AgNO_3$ і потім 10 см^3 KJ (об'єм отриманого золю в кюветі становить 21 см^3). Вмикають секундомір і інтенсивно перемішують розчин впродовж 30 с шляхом продування повітря через піпетку. Кювету розміщують у приладі і проводять вимірювання D через 3, 5, 8 і 10 хв після змішування розчинів. Після проведення вимірювань золь виливають, кювету споліскують дистильованою водою і такі ж дослідження проводять з більшими кількостями електроліту-коагулятора. Отримані величини D наносять на графік (рис. 5.2) у вигляді залежності $D = f(\tau)$, де τ – час, відрахований від моменту зливання всіх розчинів. З найдених величин D_{10} (величина D при $\tau = 10$ хв) розраховують значення M_{10} за формулою

$$M_{10} = \frac{2,3D_{10}}{l}, \quad (5.1)$$

де l – товщина шару середовища у см, через який проходить промінь у кюветі.

На основі одержаних результатів будують фінальну залежність τ_{10} від логарифму концентрації іону-коагулятора (рис. 6.2).

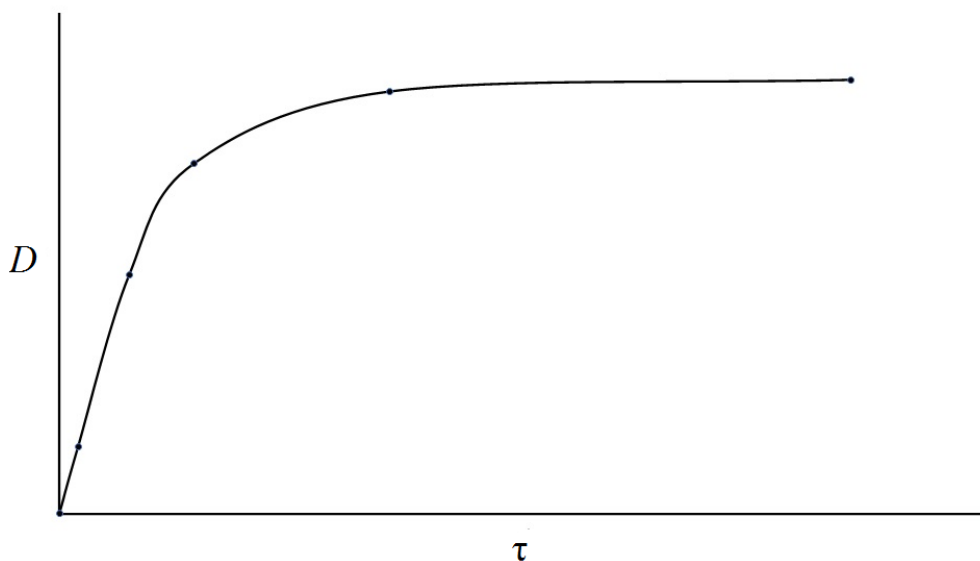


Рисунок 6.2 – Зміна оптичної густини коагулюючого золю у часі

Отримані результати також оформлюють у вигляді таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Експериментальні дані

№ з/п	Об'єм і концентрація вихідного розчину $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		Об'єм H_2O , cm^3	Концентрація $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в золі, М	D				τ_{10}
	V, cm^3	c, М			3 хв	5 хв	8 хв	10 хв	
1	0,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	1,0	0					
2	0,1	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,9	$1 \cdot 10^{-6}$					
3	0,2	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,8	$2 \cdot 10^{-6}$					
4	0,3	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,7	$3 \cdot 10^{-6}$					
5	0,5	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,5	$5 \cdot 10^{-6}$					
6	0,8	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,2	$8 \cdot 10^{-6}$					
7	1,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,0	$1 \cdot 10^{-5}$					
8	0,2	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,8	$2 \cdot 10^{-5}$					
9	0,3	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,7	$3 \cdot 10^{-5}$					
10	0,5	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,5	$5 \cdot 10^{-5}$					
11	0,8	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,2	$8 \cdot 10^{-5}$					
12	1,0	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,0	$1 \cdot 10^{-4}$					
13	0,2	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,8	$2 \cdot 10^{-4}$					
14	0,3	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,7	$3 \cdot 10^{-4}$					
15	0,5	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,5	$5 \cdot 10^{-4}$					
16	0,8	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,2	$8 \cdot 10^{-4}$					
17	1,0	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,0	$1 \cdot 10^{-3}$					

Дослід 3. Визначення порога коагуляції золю ферум(III) гідроксиду. Поріг коагуляції визначають при додаванні до золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ розчинів

$K_3[Fe(CN)_6]$, Na_2SO_4 , $NaCl$ концентрацією 0,001; 0,01; 4 моль/л. У пробірки наливають по 5 мл золю. Одну з них залишають як контрольну. До інших пробірок з бюреток додають краплями відповідні розчини солей, доки не з'явиться легке помутніння золю. Після додавання кожних двох крапель пробірку збовтують. Відмічають кількість електроліту, яка спричинила помутніння розчину.

Поріг коагуляції (ммоль/л) розраховують за пороговим об'ємом електроліту (об'єм, витрачений на коагуляцію):

$$c_k = \frac{c_{ел.} \cdot V_{ел.}}{V_z + V_{ел.}}, \quad (6.2)$$

де $c_{ел.}$ – концентрація введеного електроліту, моль/л;

$V_{ел.}$ – мінімальний об'єм електроліту, який спричинив коагуляцію, мл;

V_z – об'єм золю, мл.

Також розраховують відношення порогів коагуляції при додаванні заданих електролітів. Вказати, які іони використаних електролітів є коагулюючими, і що є причиною різних величин порогів коагуляції.

Дослід 4. Взаємна коагуляція золів $Fe(OH)_3$ і $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Змішують приготовлені золі берлінської лазури і ферум (III) гідроксиду у співвідношеннях, вказаних у таблицю 6.3.

Таблиця 6.3 – Співвідношення золів $Fe(OH)_3$ і $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ для взаємної коагуляції

Золі	Пробірки							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$Fe(OH)_3$, мл	4,5	4	3,5	3	2,5	1,5	1	0,5
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	0,5	1	1,5	2	2,5	3,5	4	4,5
Ефект (+), (±), (-)								

Суміші золей залишають в штативі протягом 30–40 хв. Після спливання цього часу відмічають, які зміни відбулися в кожній пробірці: повна коагуляція, (+), часткова коагуляція (±), коагуляції немає (-). Там, де залишилися некоагульовані частинки, визначають знак їхнього заряду. Для чого краплю золю наносять на фільтрувальний папір. При змочуванні водою волокна целюлози набувають негативного заряду. Якщо частинки золю заряджені позитивно, вони затримуються біля стінок капілярів, тому в центрі краплі утворюється забарвлене коло, а вода розтікається по периферії плями. Якщо частинки золю заряджені негативно, вони рухаються разом з водою і утворюють забарвлену пляму.

Дослід 5. Визначення захисної дії високомолекулярних сполук (желатини) при коагуляції золю. У дві пробірки наливають по 5 мл свіжоприготованого золю і 4 мл води. Потім у одну з пробірок додають 0,5 мл

0,25 % розчину желатину, а в іншу – 0,5 мл води. Після перемішування в кожному пробірці додають з бюретки краплями 10 % розчин NaCl, доки не з'явиться слабе помутніння. Визначають та порівнюють пороги коагуляції золю без желатину і з желатином.

6.3 Запитання для самоконтролю

1. Які дисперсні системи називають ліофільними, а які – ліофобними?
2. Назвіть основні види стійкості дисперсних систем і дайте їх характеристику.
3. Який процес називають коагуляцією?
4. Що викликає коагуляцію і які її ознаки?
5. Що таке поріг коагуляції?
6. Сформулюйте правила коагуляції.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Колоїдна хімія : підручник / М. О. Мchedлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, О. В. Лебідь ; за ред. проф. М. О. Мchedлова-Петросяна. – 2-ге вид., випр. і доп. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 500 с.
2. Яцков М. В. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. / М. В. Яцков, Н. М. Буденкова, О. І. Мисіна. – Рівне : НУВГП, 2016. – 164 с.
3. Короткова І. В. Фізична і колоїдна хімія : Лабораторний практикум / І. В. Короткова, М. М. Маренич. – Полтава, 2018. – 224 с.

Електронне навчальне видання

Методичні рекомендації
до виконання лабораторних робіт
із навчальної дисципліни

**«ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА
ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ»**

*(для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної форми
навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія)*

Укладачі: **ПИЛИПЕНКО** Олексій Іванович,
ПАНАЙОТОВА Тетяна Дмитрівна,
ЗАЙЦЕВА Інна Сергіївна

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*
За авторською редакцією
Комп'ютерне верстання *О. І. Пилипенко*

План 2022, поз. 60М

Підп. до друку 04.07.2023. Формат 60 × 84/16.

Ум. друк. арк. 2,4.

Видавець і виготовлювач:
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: office@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 5328 від 11.04.2017.