

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. МИХАЙЛА КОЦЮБИНСЬКОГО

ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

Навчально-методичний посібник

Вінниця
ВДПУ
2026

УДК 544.7(075.8)

DOI: [https://doi.org/544.7\(075.8\) -1-128](https://doi.org/544.7(075.8) -1-128)

Хімія поверхневих явищ: навчально-методичний посібник / Т. М. Василінич. – Вінниця : ВДПУ ім. Михайла Коцюбинського, 2026. – 128 с.

Рецензенти:

А.П. Ранський, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ, доктор хімічних наук, професор

Н.О. Діденко, доцент кафедри фармацевтичної хімії ВНМУ імені М.І. Пирогова, кандидат хімічних наук, доцент

А.В. Блажко, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії, кандидат педагогічних наук, доцент

У навчальному посібнику представлено основні теоретичні положення з фізико-хімії поверхневих явищ; наведено порядок проведення лабораторних робіт, перелічено необхідні прилади, обладнання та матеріали. Викладено рекомендації щодо обробки результатів експериментальних досліджень. Наведено запитання для самоконтролю, задачі для самостійної роботи, а також тестові завдання, що сприяє ефективному засвоєнню знань і підготовці студентів до науково-дослідної роботи.

Навчальне видання призначене для здобувачів ступеня бакалавра, які навчаються за спеціальністю 102 «Хімія», при вивченні дисципліни «Хімія поверхневих явищ», а також для опрацювання окремих тем із курсу «Колоїдна хімія» студентами спеціальностей 014.06 «Середня освіта (Хімія)» та 014.05 «Середня освіта (Біологія та здоров'я людини)».

Рекомендовано до друку на засіданні кафедри хімії та методики навчання хімії (протокол №13 від «01» квітня 2026 р.).

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького державного педагогічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 11 від 25.06. 2026 р.)

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ТА ОСНОВНІ ПРАВИЛА РОБОТИ В ЛАБОРАТОРІЇ	6
1.1 Загальні положення з техніки безпеки	6
1.2 Порядок роботи в хімічній лабораторії	6
1.3 Порядок виконання лабораторних робіт	9
2. ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ	11
2.1 Термодинаміка поверхневих явищ	11
2.2 Явища змочування та розтікання рідини	16
2.3 Адсорбція та її залежність від параметрів системи. Адсорбція рівноваги	20
2.4 Застосування адсорбції для очищення поверхневих і стічних вод	35
2.5 Лабораторна робота №1	39
2.6 Лабораторна робота №2	42
2.7 Лабораторна робота №3	43
2.8 Лабораторна робота №4	45
2.9 Питання для підготовки до модульного контролю та самоконтролю	46
3. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН	48
3.1 Основні поняття та класифікації ПАР	48
3.2 Хімічна будова ПАР	54
3.3 Практичне застосування ПАР	59
3.4 Мила і миючі засоби	62
3.5 Лабораторна робота №5	68
3.6 Лабораторна робота №6	70
3.7 Лабораторна робота №7	73
3.8 Питання для підготовки до модульного контролю та самоконтролю	75
4. ПРОБЛЕМИ НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ ПАР І СМЗ НА ГІДРОСФЕРУ	77
4.1 Біологічне значення ПАР, як фактор забруднення довкілля	77
4.2 Вплив СПАР на якість стічних вод	77
4.3 Негативні наслідки вмісту фосфатів у стічних водах	85

4.4	Лабораторна робота №8	92
4.5	Лабораторна робота №9	93
4.6	Лабораторна робота №10.....	96
4.7	Питання для підготовки до модульного контролю та самоконтролю	98
	Задачі для самостійної роботи.....	100
	Тестові завдання.....	110
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	123
	Додаток А. Значення поверхневого натягу для рідин	125
	Додаток Б. Класифікація адсорбентів	126
	Додаток В. Середньодобова кількість забруднень в комунальних стоках на одного мешканця	127
	Додаток Г. Значення ТСК для різних органічних сполук	128

ВСТУП

У посібнику наведено теоретичні засади найважливіших закономірностей поведінки колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР) і синтетичних мийних засобів, подано опис їхньої природи та фізико-хімічних властивостей. Видання містить методичні вказівки до лабораторних робіт, що структуровані відповідно до розділів посібника.

Відмінною рисою видання є спрямованість на розвиток у здобувачів вищої освіти навичок самостійного наукового пошуку, закріплення теоретичних знань та опанування практичних методик під час експериментальної роботи. Окрему увагу приділено висвітленню питань негативного впливу синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР) на довкілля.

Мета вивчення навчальної дисципліни «Хімія поверхневих явищ» — надати здобувачам спеціальності 102 «Хімія» (освітня програма «Хімія. Прикладна хімія») ґрунтовні знання про будову та властивості ПАР, ознайомити з фундаментальними питаннями їхньої фізико-хімії, окреслити напрями використання цих сполук у різних галузях промисловості, а також сформувати стійкі навички дослідження поверхневих явищ.

Основними завданнями вивчення дисципліни є:

- сприяти розвитку хімічного мислення та реалізації міждисциплінарних зв'язків;
- ознайомити здобувачів із сучасними теоретичними уявленнями та методами дослідження розчинів ПАР, що дозволяють характеризувати їхній дисперсний та фазовий стан;
- висвітлити актуальні напрями вивчення поверхневих явищ, що інтенсивно розвиваються;
- навчити застосовувати досягнення сучасної хімії ПАР у технологічних процесах;
- сформувати навички самостійної лабораторної роботи, об'єктивної оцінки та узагальнення результатів експерименту.

Матеріал посібника викладено у чотирьох інтегрованих розділах. Перший розділ присвячено організації експериментальної діяльності: він ознайомлює з правилами безпеки в хімічній лабораторії, порядком виконання, оформлення та захисту лабораторних робіт. Четвертий розділ розглядає ключові екологічні проблеми, пов'язані із забрудненням стічних вод, та містить методики визначення основних полутантів — компонентів мийних засобів у гідросфері.

1 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ОСНОВНІ ПРАВИЛА РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

1.1 Загальні положення з техніки безпеки

Робота в хімічній лабораторії завжди пов'язана з певними небезпеками, оскільки продуктами реакцій можуть бути в деякій мірі отруйні, вогнебезпечні й вибухові речовини. Необережна робота з ними може призвести до різних нещасних випадків.

Перед початком виконанням лабораторних робіт студенти мають обов'язково пройти загальний інструктаж з техніки безпеки, ознайомитися з установкою для виконання експериментальних досліджень під наглядом викладача. Порухення або невиконання студентом вимог техніки безпеки при проведенні лабораторних робіт кваліфікується як грубе порушення правил внутрішнього розпорядку ВНТУ з відповідними наслідками.

При виконанні робіт слід дотримуватись таких загальних правил техніки безпеки:

- а) виконуйте досліди тільки згідно завдання;
- б) речовини для дослідів беріть у кількостях, які рекомендовано;
- в) при нагріванні рідин у пробірці тримайте пробірку отвором від себе, не направляйте його на сусідів і не заглядайте в пробірку зверху;
- г) кислоти й луги розводьте, обережно додаючи їх у воду, а не навпаки;
- д) визначаючи запах речовини, тримайте пробірку на відстані і легким помахом руки над пробіркою направляйте газ до носа;
- ж) тверді речовини набирайте шпателем і висипайте в пробірку над аркушем паперу;

Категорично забороняється:

- а) брати руками сухі реактиви;
- б) їсти в лабораторії;
- в) пробувати реактиви на смак.
- г) використовувати реактиви, які не вказані в завданнях, без дозволу викладача, або лаборанта.

1.2 Порядок роботи в хімічній лабораторії

Організація робочого місця перед проведенням дослідів передбачає послідовність виконання наступних дій:

- перед початком лабораторного практикуму необхідно вивчити правила техніки безпеки, а також засоби надання першої медичної допомоги при хімічних опіках і отруєннях токсичними речовинами;
- підготовку до лабораторної роботи варто починати з детального вивчення

методики експерименту і, у разі потреби, з вивчення правил техніки безпеки, що визначаються особливостями даної роботи;

- робоче місце необхідно утримувати в чистоті та порядку, не захаращувати робочий стіл не потрібними в даний момент предметами: приладами, книгами тощо; після закінчення роботи упорядкувати і здати лаборанту або викладачу робоче місце, прилади і устаткування.

При виконанні дослідів, передбачених протоколом лабораторної роботи, необхідно суворо дотримуватись перерахованих нижче основних *процедур і правил техніки безпеки при роботі з хімічними речовинами*:

- забороняється працювати одному в лабораторії. Приступати до роботи можна тільки в присутності викладача або лаборанта;
- під час роботи в лабораторії слід дотримуватись тиші, чистоти і порядку на своєму робочому місці та в лабораторії. Не можна відволікатися від роботи і відволікати своїх товаришів;
- забороняється працювати в лабораторії без спецодягу. Забороняється тримати на лабораторному столі сумку та інші сторонні предмети. Для них повинно бути відведене спеціальне місце;
- обов'язково використовувати рукавички окуляри при проведенні робіт, що передбачають подібні засоби захисту;
- забороняється працювати в лабораторії при несправній вентиляції;
- сипкі реактиви потрібно відбирати тільки сухим шпателем або спеціальною ложкою;
- перед виконанням роботи необхідно ознайомитись із властивостями речовин, які використовуються – з їх вогнебезпечністю, токсичністю тощо;
- перш ніж взяти необхідну кількість речовини, потрібно уважно прочитати надпис на етикетці лабораторного посуду, у якому вона зберігається;
- забороняється залишати без нагляду установки, нагрівальні прилади тощо;
- не можна наглухо закривати установки для проведення реакцій, нагрівання розчинів і перегонки рідин, тому що це може призвести до вибуху;
- не можна тримати при нагріванні пробірку або колбу отвором до себе або у напрямку людини, що стоїть поряд;
- забороняється нагрівати леткі та легкозаймисті рідини і речовини (етери, петролейний етер, бензин, спирт, ацетон, сірковуглець і ін.) на відкритому полум'ї.
- не можна нахилитися над установкою, в якій протікає реакція, нагрівання або перемішування хімічних речовин;

- забороняється виливати в раковини залишки кислот і лугів, вогне-небезпечних і отруйних речовин, що погано змиваються водою, або мають сильний запах. Залишки цих речовин необхідно виливати у спеціальні ємності, які добре закриваються;
- не дозволяється кидати в раковину папір, вату, залишки скла від ро- збитого хімічного посуду;
- забороняється пробувати хімічні речовини на смак, всмоктувати ро- том будь-які рідкі речовини в піпетки. При визначенні запаху рідини її пари слід обережно направляти до себе легким рухом руки;
- концентровані кислоти, луги, отруйні речовини, або речовини, які мають сильний запах, потрібно обов'язково зберігати в добре вентиляваній витяжній шафі;
- концентровані хлоридну та нітратну кислоти потрібно переливати тільки у витяжній шафі. При розведенні кислоти необхідно обережно, невеликими порціями, при постійному перемішуванні додавати кислоту до води, а не навпаки! Очі при цьому повинні бути захищені окулярами;
- при попаданні кислоти на шкіру потрібно швидко промити пошкоджене місце струменем холодної води, а потім – 2 – 3%-ним розчином соди. При опіку їдкими лугами треба також добре промити пошкоджене місце водою, а потім – 2 – 3%-ним розчином оцтової кислоти. При попаданні кислоти або лугу в очі слід негайно промити їх великою кількістю води, а потім обробити тампоном, який змочений у розчині соди або борної кислоти, і знову промити водою;
- всі роботи із бромом слід проводити тільки в добре вентиляваній витяжній шафі, у гумових рукавичках і захисних окулярах. При попаданні броду на шкіру необхідно негайно протерти пошкоджене місце спиртом, а потім змастити гліцерином;
- у випадку загорання одягу необхідно негайно накинути на постраж- далого халат, ковдру, піджак тощо. У жодному разі не давати йому бігти, оскільки це підсилює полум'я. При виникненні пожежі потрібно відразу відключити вентиляцію та електроенергію і вжити заходів для ліквідації загорання. При необхідності викликати пожежну команду.
- при заpalенні етеру, бензолу, бензину не можна застосовувати для гасіння воду; у цих випадках полум'я гасять піском або азбестовою ковдрою;
- необхідно дбайливо і акуратно поводитись з посудом, приладами та устаткуванням, намагатися розумно заощаджувати реактиви, воду, газ і електроенергію;

1.3 Порядок виконання лабораторних робіт

При виконанні лабораторної роботи в хімічній лабораторії, студенти дотримуються такого порядку і послідовності дій:

- Опрацювати перед виконанням лабораторної роботи рекомендовану літературу і скласти «робочі записи» у журналі (або ж ознайомитись з друкованою заготовкою).
- Отримати перед виконанням роботи «допуск» у викладача, що передбачає знання практичної частини роботи (знання методики виконання аналізу, роботи апаратури, основні правила техніки безпеки до кожного досліду, хімізму процесів та ін.).
- Приготували згідно з методиками апаратуру, необхідні прилади, матеріали, реактиви, посуд.
- Отримати у викладача дозвіл для проведення дослідів. Провести досліди і необхідні виміри.
- По закінченню роботи вимкнути прилади, привести в порядок робоче місце і здати його лаборанту

В процесі виконання дослідів та вимірів, студент повинен спостерігати за ходом експерименту, слідкувати за показами приладів, відмічати його особливості. Результати спостережень записують в робочий журнал, дотримуючись певної послідовності:

- 1) дата виконання (час, за потребою);
- 2) особливості проведення експерименту
- 3) спостереження окремих дослідів;
- 4) результати експерименту;

Звіт кожної лабораторної роботи оформлюють студенти в зошиті, або ж окремо у вигляді друкованої заготовки (за бажанням). Звіт має містити наступні елементи:

1. Назва роботи, дата виконання.
2. Мета роботи.
3. Назви дослідів, хід роботи, або короткий опис (за бажанням).
4. Спостереження по кожному досліді, з вказанням особливостями проведення.
5. Розрахункова частина (формули, графіки, таблиці).
6. Висновки.
7. Відмітки та підписи викладача.

З метою оптимізації оформлення лабораторних робіт, загальні положення кожної лабораторної роботи (мета, схеми дослідних установок, загальний порядок проведення роботи і обробки даних експериментів, таблиці для оформлення результатів експериментів та ін.) наведені в даному посібнику. За бажанням, здобувачі можуть використати дані матеріали для друку звіту лабораторної роботи.

2 ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

Поверхневими явищами називають сукупність фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі поділу двох або більше фаз.

Такі явища зумовлені специфічним станом речовини в приповерхневому шарі, властивості якого істотно відрізняються від властивостей відповідних об'ємних фаз.

Поверхневі явища можуть протікати як на межі розділу фаз, так і на будь-яких інших протяжних міжфазних границях.

2.1 Термодинаміка поверхневих явищ

Поверхневий міжфазний шар являє собою область простору, в якій відбувається поступова зміна фізичних, хімічних і структурних характеристик при переході від однієї фази до іншої. У межах цього шару не існує різкого переходу між фазами: структура та властивості речовини змінюються безперервно — від параметрів однієї фази до параметрів суміжної фази. Формування поверхневого шару є наслідком взаємодії фаз, що контактують між собою.

Поверхневі явища зумовлені тим, що молекули (атоми, іони), розташовані в поверхневих шарах конденсованих (рідких або твердих) тіл, мають надлишкову енергію порівняно з молекулами в об'ємі фази. Рушійною силою всіх поверхневих явищ є прагнення системи мінімізувати свою енергію.

Зміна структури та властивостей поверхневого шару зумовлена наявністю поверхневої енергії, яка виникає внаслідок незрівноваженості міжмолекулярних сил у приповерхневій області. За сталих температури та тиску поверхнева енергія Гіббса визначається як добуток поверхневого натягу σ , що є фактором інтенсивності, на площу поверхні s , яка є фактором ємності:

$$G_s = \sigma \cdot s \quad (2.1)$$

Поверхневі явища проявляються, зокрема, у відмінності енергетичного стану молекул, розташованих у поверхневому шарі, від стану молекул, що знаходяться в об'ємі тіла. У внутрішньому об'ємі фази кожна молекула рівномірно оточена іншими молекулами того ж типу, унаслідок чого сили міжмолекулярної взаємодії повністю компенсуються, а результуюча сила дорівнює нулю.

На відміну від цього, молекули поверхневого шару перебувають у полі взаємодії як з молекулами власної фази, так і з молекулами суміжної фази. Через

асиметрію оточення рівнодіюча молекулярних сил у поверхневому шарі не дорівнює нулю і, як правило, спрямована всередину тієї фази, з якою взаємодія є сильнішою. Саме ця невірноваженість сил призводить до виникнення поверхневого натягу σ — сили, що прагне зменшити площу поверхні розділу фаз.

Силowe визначення поверхневого натягу було вперше запропоноване Юнгом. Він розглядав межу поділу між рідиною та газом як пружну, рівномірно натягнуту плівку нульової товщини. Згідно з таким підходом поверхневий натяг визначають як силу, що діє вздовж поверхні тангенціально (паралельно до неї) і припадає на одиницю довжини периметра, який обмежує дану поверхню.

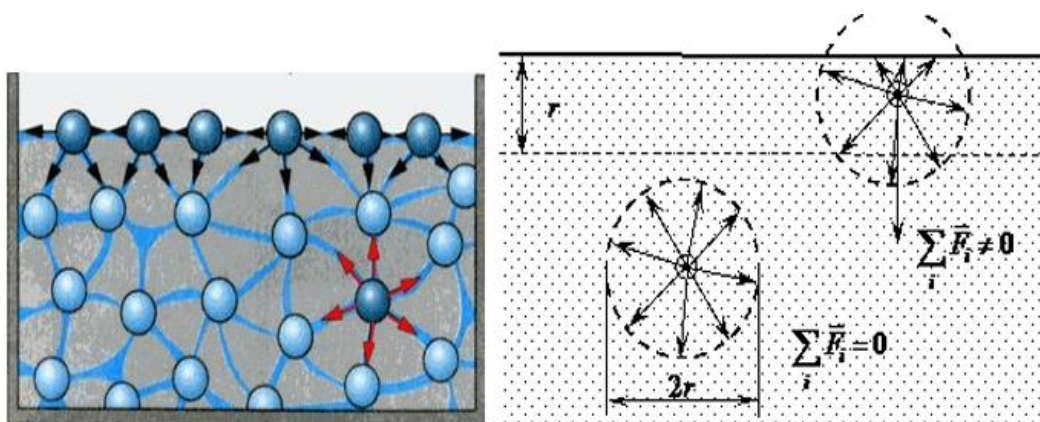


Рисунок 2.1 – Молекулярні сили у поверхневому шарі

Поверхневий натяг також можна трактувати з енергетичної точки зору — як енергію, необхідну для перенесення молекул із об'єму фази на поверхню, або як роботу, що виконується при утворенні одиниці нової поверхні. В термодинамічному формулюванні поверхневий натяг визначається як часткова похідна енергії Гіббса за площею міжфазної поверхні при сталих тиску і температурі та за умови сталої кількості молів компонентів:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{p, T, n_j} \quad (2.2)$$

Із цього співвідношення випливає, що для індивідуальної речовини поверхневий натяг чисельно дорівнює поверхневій енергії Гіббса, віднесеній до одиниці площі поверхні.

У зв'язку з повною еквівалентністю силового та термодинамічного визначень поверхневого натягу, його можна вимірювати як у силових одиницях — ньютонax на метр (σ , Н/м), так і в енергетичних одиницях — джоулях на квадратний метр (σ , Дж/м²).

Для опису термодинамічних аспектів поверхневих явищ застосовують два основні підходи: метод шару кінцевої товщини та метод надлишкових величин Гіббса. У межах першого підходу поверхневий шар розглядають як область певної товщини по обидва боки від межі поділу фаз, за межами якої властивості системи збігаються з властивостями відповідних об'ємних фаз. Практично вся поверхнева енергія локалізована в дуже тонкому шарі товщиною лише в декілька молекул, тому всі співвідношення, що описують поверхневі явища, можна відносити саме до цього шару.

Разом із тим точне встановлення меж поверхневого шару з боку об'ємної фази є складним завданням. З метою уникнення цієї труднощі Дж. Гіббс запропонував інший підхід — метод надлишкових величин. Згідно з цим методом, усі відхилення термодинамічних параметрів у поверхневому шарі від їхніх об'ємних значень умовно відносять до геометричної поверхні, що розділяє фази і не має власного об'єму або товщини. У такому розгляді поверхня характеризується надлишковими значеннями термодинамічних величин, які безпосередньо відображають прояви поверхневої енергії. Об'ємні фази при цьому вважаються однорідними аж до самої поверхні поділу.

Відповідно до методу надлишкових величин, повна енергія Гіббса системи дорівнює сумі енергій Гіббса об'ємних фаз I та II і надлишкової поверхневої енергії Гіббса, що дорівнює добутку поверхневого натягу на площу поверхні:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \sigma \cdot s \quad (2.3)$$

Зміна внутрішньої енергії поверхні в конденсованих системах може бути описана за допомогою фундаментального термодинамічного рівняння, яке враховує внесок теплоти, механічної роботи та хімічних перетворень. Для поверхневого шару це рівняння має вигляд:

$$\Delta U_s = \Delta G_s + T\Delta S \quad (2.4)$$

де всі величини віднесені до одиниці площі поверхні, а індекс s вказує на поверхневу природу відповідних термодинамічних функцій. У цьому співвідношенні враховується той факт, що поверхневий шар є відкритою термодинамічною системою, у якій можливі як теплообмін із навколишнім середовищем, так і зміна складу внаслідок адсорбційних процесів.

Відповідно до другого закону термодинаміки, зміна ентропії поверхневого шару визначається співвідношенням:

$$\Delta S_s = \frac{q_s}{T} \quad (2.5)$$

де g_s – кількість теплоти, необхідна для утворення одиниці нової поверхні. Дане рівняння відображає ентропійний внесок у процеси, що супроводжують зміну площі поверхні поділу фаз.

Під теплою утворення поверхні розуміють кількість теплоти, яку необхідно підвести до системи для ізотермічного збільшення площі поверхні на одиницю. Ця величина характеризує енергетичні витрати, пов'язані з порушенням міжмолекулярних взаємодій у приповерхневому шарі та переходом частини молекул з об'ємного стану в поверхневий.

Беручи до уваги, що поверхнева енергія Гіббса визначається співвідношенням (2.3), а також поєднуючи рівняння (2.4) і (2.5), отримуємо залежність, яка пов'язує внутрішню енергію поверхні з поверхневою енергією Гіббса та теплою утворення поверхні:

$$\Delta U_s = \sigma + q_s \quad (2.6)$$

Отже, внутрішня енергія поверхневого шару є сумою поверхневої енергії Гіббса та ентропійної складової, представлені теплою утворення поверхні. Для індивідуальних речовин теплота утворення поверхні завжди має додатне значення, оскільки процес створення нової поверхні супроводжується поглинанням енергії, необхідної для часткового розриву міжмолекулярних зв'язків.

З цієї причини повна поверхнева енергія системи завжди перевищує поверхневу енергію Гіббса на величину теплоти утворення поверхні. Це свідчить про важливу роль ентропійних факторів у формуванні властивостей міжфазних поверхонь.

За умови сталості всіх параметрів системи, за винятком температури, диференціальне співвідношення для поверхневої енергії Гіббса можна записати у вигляді:

$$dG_s = -S_s dT \quad \text{або} \quad \left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right)_P = -S_s = -\frac{q_s}{T} \quad (2.7)$$

Підставляючи цей вираз в рівняння (2.4), одержимо:

$$\Delta U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P \quad (2.8)$$

Рівняння (2.8) називають рівнянням Гіббса-Гельмгольца. Із цього рівняння випливає, що для розрахунку повної поверхневої енергії необхідно знати

залежність поверхневого натягу від температури. Конкретну залежність можна одержати тільки експериментально.

Проте якісні висновки можна зробити з рівняння (2.7). Для індивідуальних рідин теплота q_s завжди позитивна, а це означає, що температурний коефіцієнт поверхневого натягу негативний:

$$(2.9)$$

Для більшості неполярних рідин ця залежність лінійна та в першому наближенні може бути апроксимована простим співвідношенням:

$$\sigma_t = \sigma_0 - a\Delta T, \quad a = -\frac{\partial \sigma}{\partial T} \quad (2.10)$$

де σ_t - поверхневий натяг при даній температурі;

σ_0 - поверхневий натяг при стандартній температурі;

$$\left(\frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P < 0$$

ΔT - різниця між даною та стандартною температурами;

a - постійна, що дорівнює температурному коефіцієнту поверхневого натягу з протилежним знаком.

Це рівняння дає змогу встановити зв'язок між температурною залежністю поверхневого натягу та внутрішньою енергією міжфазної поверхні. Таким чином, знаючи температурний коефіцієнт поверхневого натягу, можна кількісно визначити внутрішню енергію поверхні поділу фаз.

Наприклад, для поверхні поділу вода–повітря за температури 298К відповідні розрахунки показують, що внутрішня енергія поверхні істотно перевищує значення поверхневого натягу, що зумовлено значним внеском ентропійної складової:

$$\Delta U_s = 72 \cdot 10^{-3} - 298 \cdot (-0,154) \cdot 10^{-3} \approx 0,118 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

Слід зазначити, що у формуванні повної поверхневої енергії істотну роль відіграє ентропійний внесок, тобто теплота утворення поверхні. Для більшості органічних речовин ця складова становить близько половини загальної поверхневої енергії. Така закономірність пояснюється тим, що при переході молекул із об'єму фази на поверхню частина міжмолекулярних взаємодій руйнується, внаслідок чого поверхневий шар за своїм термодинамічним станом

наближається до газоподібного. Це супроводжується зростанням ступеня неупорядкованості системи та, відповідно, збільшенням ентропії.

Для межі поділу двох практично нерозчинних рідин міжфазний натяг визначається адитивною дією силових полів, що діють у кожній із фаз. У таких системах міжфазний натяг можна оцінити за допомогою правила Антонова, сформульованого у 1907 році, згідно з яким міжфазний натяг дорівнює різниці поверхневих натягів кожної з рідин на межі з газовою фазою:

$$\sigma_{p/p} = \sigma_{p/g}^1 - \sigma_{p/g}^2 \quad (2.11)$$

де $\sigma_{p/g}^1$ та $\sigma_{p/g}^2$ - поверхневий натяг рідин 1 та 2 на межі з повітрям в умовах взаємного насичення; $\sigma_{p/p}$ - поверхневий натяг на межі поділу двох рідин.

П. О. Ребіндер показав, що поверхневий натяг в системах рідина - газ і рідина - рідина визначається головним чином різницею полярностей фаз. Існує *правило Ребіндера*: чим більша різниця полярностей фаз, тим більший поверхневий натяг на межі їх поділу.

2.2 Явища змочування та розтікання рідин

Міжфазні взаємодії у трифазних системах, що складаються з двох конденсованих фаз (наприклад, рідина – тверде тіло або дві взаємно нерозчинні рідини) та газу, призводять до явища змочування поверхні рідиною. Це може бути поверхня твердого тіла або інша рідина.

Змочування за своєю природою близьке до процесів адсорбції, адже воно також зумовлене міжмолекулярними силами взаємодії різних речовин. По суті, змочування є різновидом адгезії, що відноситься до системи «рідина – тверде тіло». Воно може проявлятися у двох формах:

- контактне змочування – коли одночасно взаємодіють три фази;
- імерсійне змочування – коли тверде тіло повністю занурене у рідину.

У випадку краплі рідини на твердій поверхні, залежно від співвідношення сил когезії та адгезії, можливі два граничні варіанти:

1. Поверхня поділу «тверде тіло – газ» замінюється двома поверхнями: «тверде тіло – рідина» та «рідина – газ». Це відповідає змочуванню.
2. Рідина утворює краплю, яка за відсутності сили тяжіння мала б майже сферичну форму. Такий випадок називають незмочуванням або повним незмочуванням.

Між цими крайніми випадками існують проміжні стани – неповне змочування.

Кількісною характеристикою змочування є крайовий кут (θ) – кут між дотичною до поверхні краплі та поверхнею, що змочується (рис. 2.2). Вершина кута розташована на лінії контакту фаз. Відлік кута θ завжди ведеться з боку рідини, а при виборчому змочуванні – з боку більш полярної рідини.

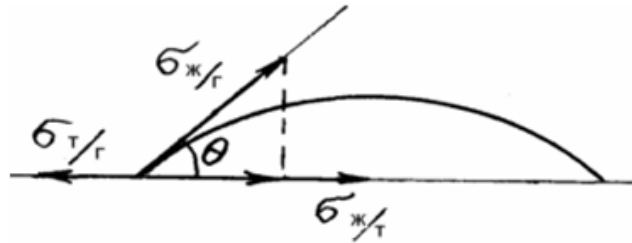


Рисунок 2.2 – Рівновага сил поверхневого натягу на межі змочування

Рідина при контакті з твердим тілом набуває такої форми, при якій по контуру краплі встановлюється рівновага сил поверхневого натягу. На будь-яку точку контуру діють три сили поверхневого натягу, кожна з яких спрямована тангенціально до відповідної поверхні і прагне мінімізувати її площу. Сила $\sigma_{т/г}$ прагне «розтягнути» краплю по поверхні, зменшуючи взаємодію тверде тіло – газ, тоді як дві інші сили намагаються «стиснути» краплю.

Умова рівноважного змочування виражається рівнянням Юнга (з урахуванням проекції сили $\sigma_{р/г}$ на площину):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{т/г} - \sigma_{т/р}}{\sigma_{р/г}} \quad (2.12)$$

Зв'язок між роботою адгезії, роботою когезії та крайовим кутом змочування описується наступним співвідношенням:

$$W_a = \frac{W_c}{2} (1 + \cos \theta), \quad (2.13)$$

де W_a – робота адгезії;

W_c – робота когезії.

На величину крайового кута впливають такі чинники:

- наявність домішок та забруднень на поверхні поділу;
- утворення оксидних плівок на металах;
- ступінь шорсткості поверхні;

- гістерезис змочування — здатність системи набувати різних значень крайового кута (кути натікання та відтікання), відмінних від теоретичного рівноважного значення.

Величина $\cos \theta$ є кількісною характеристикою змочування і позначається B . З рівняння (2.13) випливає, що змочування визначається співвідношенням роботи адгезії та когезії. Принципова відмінність між адгезією та змочуванням полягає в тому, що адгезія описує взаємодію між двома фазами, тоді як змочування можливе лише за наявності трьох суміжних фаз.

Можливі такі граничні випадки змочування:

1. Якщо $\theta = 0^\circ$, $B = \cos \theta = 1$ і $W_a = W_c$: спостерігається повне змочування поверхні, його ще називають розтіканням рідини на твердій поверхні.
2. Якщо $\theta = 90^\circ$, $B = \cos \theta = 0$ і $W_a = 0,5W_c$ (робота адгезії вдвічі менші за роботу когезії): поверхня змочується частково, випадок називають ще нейтральним змочуванням.
3. При $\theta = 180^\circ$, $B = \cos \theta = -1$ і $W_a = 0$ – це повне незмочування. Це практично нездійснений варіант, оскільки між двома фазами завжди існують взаємодії, хоча б дуже слабкі.

З рівняння (2.13) випливає, що регулювати змочування можна двома шляхами:

1. Модифікація поверхні – зміна роботи адгезії шляхом нанесення гідрофільних або гідрофобних речовин, просочування поверхні.
2. Зміна роботи когезії рідини – зменшення поверхневого натягу додаванням ПАР або підвищенням температури.

З рівняння Юнга випливають наступні важливі наслідки:

Вплив природи рідини: Чим нижчий поверхневий натяг рідини, тим краще вона змочує тверду поверхню (кут θ зменшується).

Вплив природи твердого тіла: Чим вища вільна поверхнева енергія твердого тіла, тим інтенсивнішим є змочування. Здатність до змочування зазвичай зростає в ряду: молекулярна кристалічна решітка < кристали з полярними зв'язками < іонна кристалічна решітка.

Процес змочування супроводжується зниженням вільної поверхневої енергії системи, що зумовлює екзотермічний характер явища. Кількість енергії, яка виділяється при цьому, називають теплотою змочування.

У випадках, коли пряме експериментальне визначення крайового кута є неможливим (наприклад, для високодисперсних порошків), саме величина теплоти змочування є надійною характеристикою спорідненості рідини до твердої поверхні.

Явище змочування спостерігається також у системах, де тверде тіло контактує з двома рідинами, що не змішуються (наприклад, вода та неполярний вуглеводень). У такій системі виникає конкуренція між фазами за взаємодію з поверхнею. Здатність однієї з рідин переважно змочувати поверхню називають вибіркоким (селективним) змочуванням.

Фундаментальні дослідження цього явища були проведені академіком П. О. Ребіндером. Класифікація поверхонь у таких системах здійснюється за значенням крайового кута, виміряного з боку полярної фази (води):

1. Гідрофільні поверхні: $\theta < 90^\circ$ ($B > 0$). Поверхня виявляє вищу спорідненість до води. *Приклади:* кварц, силікати, скло, карбонати, гідроксиди металів, а також целюлоза.
2. Гідрофобні (олеофільні) поверхні: $\theta > 90^\circ$ ($B < 0$). Поверхня краще змочується неполярною фазою. *Приклади:* графіт, сірка, тальк, сульфідні важких металів, парафіни та органічні сполуки з довгими вуглеводневими радикалами.

Можливе явище *інверсії змочування*, яке полягає у якісній зміні властивостей твердої поверхні внаслідок адсорбції ПАР. Додавання ПАР може зробити гідрофобну поверхню гідрофільною або навпаки.

Для кількісної характеристики здатності рідини до самовільного розтікання по поверхні іншої фази вводять поняття коефіцієнта розтікання Гаркінса (f) або роботи (W_p):

$$W_p(f) = W_a - W_c \quad (2.14)$$

Коефіцієнт розтікання визначається як різниця між роботою адгезії рідини до субстрату та роботою когезії самої рідини. З термодинамічного погляду розтікання можливе лише за умови, що енергія взаємодії між фазами (адгезія) перевищує енергію внутрішнього зчеплення молекул рідини (когезія).

Знак коефіцієнта розтікання визначає, чи буде відбуватися процес:

- якщо ($f \geq 0$), розтікання відбувається;
- якщо ($f < 0$), розтікання не відбувається.

Підвищення температури зменшує роботу когезії (знижується поверхневий натяг) і збільшує роботу адгезії, що сприяє розтіканню.

Явище розтікання рідини з меншим поверхневим натягом на поверхні рідини з більшим поверхневим натягом називається *ефектом Марангоні*. Це течія у поверхневих шарах, зумовлена градієнтом поверхневого натягу, який виникає через різницю концентрацій або температур. Потік спрямований від областей з меншим натягом до областей з більшим, що відповідає зменшенню

поверхневої енергії Гіббса. Ефект Марангоні має велике значення у процесах масопереносу (екстракція, адсорбція) у системах малої товщини.

Явища когезії і адгезії грають важливу роль в багатьох технологічних процесах, зокрема в технології виготовлення ліків. Когезія і адгезія впливають на взаємодію компонентів в складних лікарських формах, на розкладання таблеток, міцність покриття їх оболонками, на процеси розчинення, на ефективність терапевтичної дії. На явищах адгезії заснована дія клеїв і в'язучих речовин.

2.3 Адсорбція: основні поняття та термодинаміка адсорбційної рівноваги

Адсорбція – це процес самочинного перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром та об'ємною фазою.

Іншими словами, речовини прагнуть змінити свою концентрацію на межі поділу фаз, що призводить до зменшення поверхневої енергії системи.

У багатокомпонентних системах у поверхневий шар переходить той компонент, який найбільше знижує міжфазний натяг. В однокомпонентних системах відбувається зміна структури поверхневого шару – його ущільнення або згущення. Такий процес називають *автоадсорбцією*.

Речовину, на поверхні якої відбувається адсорбція, називають адсорбентом, а речовину, яка перерозподіляється, – адсорбтивом або адсорбатом.

Таким чином, адсорбтив закріплюється на поверхні адсорбенту.

Розрізняють два основні типи адсорбції:

- Фізична адсорбція (молекулярна, Ван-дер-Ваальсова) – завжди оборотна, відбувається самочинно.
- Хімічна адсорбція (хемосорбція) – зазвичай необоротна, по суті є двовимірною хімічною реакцією, що обмежена поверхневим шаром.

Іонний обмін є окремим різновидом адсорбції.

Зворотний процес, коли речовина переходить із поверхневого шару назад у об'ємну фазу, називають десорбцією.

Залежно від агрегатного стану фаз розрізняють:

- адсорбцію газів на твердих адсорбентах;
- адсорбцію розчинених речовин на межі тверде тіло – рідина та рідина – рідина;
- адсорбцію на межі рідкий розчин – газ.

Для кількісного опису адсорбції використовують дві величини:

1. Адсорбція (A) – кількість речовини (у молях або грамах), що припадає на одиницю площі поверхні чи маси адсорбенту.
2. Гіббсівська адсорбція (Г) – надлишок речовини в поверхневому шарі порівняно з її кількістю в такому ж об'ємі усередині фази, віднесений до одиниці площі або маси адсорбенту.

Залежність адсорбції A від параметрів системи може бути трьох типів:

- Ізобара – залежність A від температури при постійному парціальному тиску;

$$A = f_C(T) = f'_P(T) \quad (2.15)$$

- Ізостера – залежність концентрації (або тиску) речовини в об'ємі від температури при постійній величині A;

$$C = f_A(T) \text{ або } P = f_A(T) \quad (2.16)$$

- Ізотерма – залежність A від концентрації (чи парціального тиску) речовини при постійній температурі.

$$A = f_T(C) = f'_T(P) \quad (2.17)$$

Найбільш поширеною є саме ізотерма адсорбції, яку отримують експериментально.

Термодинамічна теорія адсорбції Гіббса. У теорії Гіббса адсорбція визначається як самочинна зміна концентрації компонентів у поверхневому шарі порівняно з об'ємною фазою, що призводить до зміни їх хімічних потенціалів. Це дозволяє розглядати адсорбцію як перетворення поверхневої енергії в хімічну.

Згідно з термодинамічною теорією Гіббса, питома адсорбція *i*-го компонента (Γ_i) визначається як:

$$\Gamma_i = \frac{N_i^s}{s} \quad (2.18)$$

де N_i^s – надлишкова кількість *i*-го компонента в поверхневому шарі (моль);

s – площа поверхні поділу фаз (m² або cm²).

Таким чином, питома адсорбція – це надлишок i -го компонента в поверхневому шарі, віднесений до одиниці площі.

Величини адсорбції (Γ_i) та поверхневий натяг пов'язані фундаментальним рівнянням Гіббса:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (2.19)$$

Де (μ_i) – хімічний потенціал i -го компонента.

Для малих концентрацій (C) адсорбату в бінарному розчині співвідношення (2.19) переходить у рівняння:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (2.20)$$

В залежності від знаку похідної $d\sigma/dC$ розчинені речовини поділяють на *поверхнево-активні* ($d\sigma/dC < 0$) та *поверхнево-інактивні* ($d\sigma/dC > 0$).

Поверхнево-активні речовини (ПАР) характеризуються поверхневою активністю, яка є мірою здатності речовини знижувати поверхневий натяг на межі поділу фаз. (За П.О. Ребіндером).

Поверхнева активність (g) чисельно дорівнює похідній $d\sigma/dC$, що взята з оберненим знаком при наближенні концентрації ПАР до нуля:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0} \quad (2.21)$$

Поверхнева активність – ключова адсорбційна характеристика речовин, яка визначає їх практичне застосування. В системі СІ її вимірюють у Дж/(м²·моль), Н·м²/моль або в гіббсах (єрг·см/моль).

З рівняння (2.21) випливає: чим сильніше зменшується поверхневий натяг із ростом концентрації ПАР, тим вища поверхнева активність речовини. Фізичний зміст поверхневої активності полягає у силі, що утримує речовину на поверхні, розрахованій на одиницю гіббсівської адсорбції.

Поверхнева активність ПАР залежить від довжини вуглеводневого радикалу. Збільшення радикалу на одну групу $-\text{CH}_2$ – підвищує поверхневу активність приблизно у 3,2 рази (правило Траубе – Дюкло).

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} \approx 3,2 \quad (2.22)$$

Більшість органічних речовин має поверхневий натяг менший, ніж у води, тому вони є поверхнево-активними щодо води.

Термін «поверхнево-активні речовини» застосовують до специфічних сполук, які мають дуже високу поверхневу активність завдяки особливій будові молекул. Вони складаються з неполярної (вуглеводневої) частини та полярної,

представленої функціональними групами $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2$ OH тощо. Вуглеводневі радикали витісняються з води на поверхню, їх адсорбція $\Gamma > 0$.

Рівняння (2.20) дозволяє за залежністю поверхневого натягу розчину від концентрації розчиненої речовини розрахувати ізотерму адсорбції $\sigma = f(C)$. Схема графічного розрахунку показана на рис. 2.3. В декількох точках кривої проводять дотичні та визначають тангенси кута нахилу по відношенню до вісі абсцис, які відповідають значенням похідних $d\sigma/dC$ в даних точках. Знаючи ці похідні, за рівнянням (2.20) можна розрахувати величини Γ , що дозволяє побудувати ізотерму адсорбції $\Gamma = f(C)$.

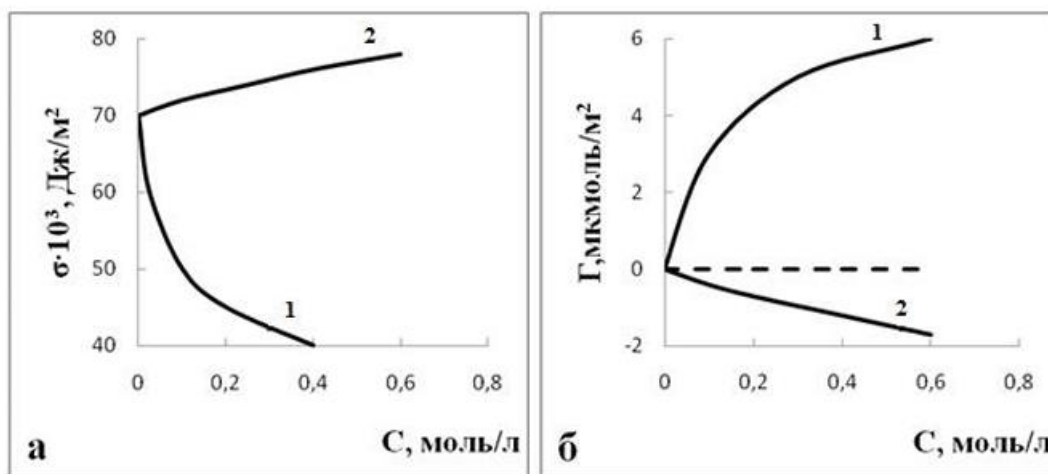


Рисунок 2.3 – Залежність поверхневого натягу (а) і Гіббсівської адсорбції (б) від концентрації водного розчину: 1- масляної кислоти, 2- сульфатної кислоти

Рівняння (2.20) показує, що одиниці вимірювання Гіббсівської адсорбції залежать від одиниць газової сталої R .

Оскільки газова стала (R) віднесена до моля речовини, а поверхневий натяг (σ) – до одиниці площі, то Гіббсівська адсорбція завжди виражається в молях на одиницю площі. Якщо (σ) подано в $\text{Дж}/\text{м}^2$, то для узгодження всіх одиниць необхідно прийняти $R = 8,314 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$.

Таким чином, рівняння (2.20) показує універсальність підходу Гіббса: воно не залежить від конкретних одиниць вимірювання концентрації в об'ємній фазі, а лише від вибору системи одиниць для сталої (R). Ізотерма адсорбції Гіббса з точки зору термодинаміки є універсальною і може застосовуватися до межі поділу будь-яких фаз – тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина, рідина – газ, рідина – рідина. Проте практичне використання цього рівняння обмежене лише

тими системами, де можна експериментально виміряти поверхневий натяг, тобто системами рідина – газ та рідина – рідина.

З рівняння Гіббса випливає, що рушійною силою процесу адсорбції є зниження поверхневого натягу, тобто зменшення поверхневої енергії системи. Саме тому адсорбція завжди спрямована на стабілізацію системи, зменшення її вільної енергії та досягнення більш рівноважного стану.

У технологічному та практичному аспектах адсорбція має величезне значення:

- ✓ у процесах очищення газів та рідин;
- ✓ у каталітичних реакціях, де активні центри каталізатора діють як адсорбенти;
- ✓ у фармацевтичній технології, де адсорбція впливає на біодоступність лікарських речовин;
- ✓ у харчовій промисловості, де адсорбція використовується для вилучення домішок та стабілізації продуктів;
- ✓ у нанотехнологіях, де контроль адсорбції дозволяє створювати поверхні з заданими властивостями.

Таким чином, адсорбція є не лише фундаментальним фізико-хімічним явищем, але й ключовим інструментом у сучасних технологіях. Її кількісні характеристики – адсорбція, Гіббсівська адсорбція, поверхнева активність та ізотерми – дозволяють описати і прогнозувати поведінку систем у найрізноманітніших умовах.

Адсорбція на поверхні твердих тіл має надзвичайно велике практичне значення, оскільки більшість адсорбентів і каталізаторів, що застосовуються у хімічній та фармацевтичній промисловості, є саме твердими матеріалами. Тому процеси адсорбції на твердих поверхнях стали предметом численних досліджень, спрямованих на розкриття закономірностей цього явища.

Експериментальне дослідження адсорбції із розчинів твердими сорбентами проводять таким чином: у рівні об'єми розчинів адсорбованої речовини з різними концентраціями вносять певні наважки адсорбенту і витримують систему при постійних умовах до моменту встановлення адсорбційної рівноваги. Рівновага визначається співвідношенням між кількістю (А) моль речовини, що перейшла на поверхню адсорбенту, та рівноважною концентрацією у розчині (С). Величину адсорбції (А) знаходять шляхом порівняння концентрацій до і після процесу за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} = \frac{x}{m} \quad (2.23)$$

Де C_0 - початкова концентрація розчину;
 C_p - рівноважна концентрація розчину;
 V - об'єм розчину,
 m - маса адсорбенту;
 x - кількість адсорбованої речовини.

У випадку, коли відома питома поверхня адсорбенту, значення адсорбції нормують на 1 м^2 поверхні. За експериментально отриманими даними (x) та (C_p) будують графік ізотерми адсорбції. Важливо враховувати, що у розчинах встановлення рівноваги може відбуватися дуже повільно, оскільки швидкість процесу обмежується найповільнішою стадією – дифузійним перенесенням молекул до поверхні адсорбенту.

Рівняння Генрі та Фрейндліха. Якщо поверхня адсорбенту є однорідною і адсорбція відбувається у вигляді мономолекулярного шару, то для нескінченно розбавлених розчинів справедлива ізотерма Генрі (рис. 2.4):

$$A = K_G \cdot C; \quad A = K_G' \cdot p; \quad K_G \neq K_G', \quad (2.24)$$

Де K_G - константа розподілу, яка не залежить від концентрації, має назву константи Генрі;

A - величина адсорбції;
 C - концентрація адсорбтиву в об'ємі.

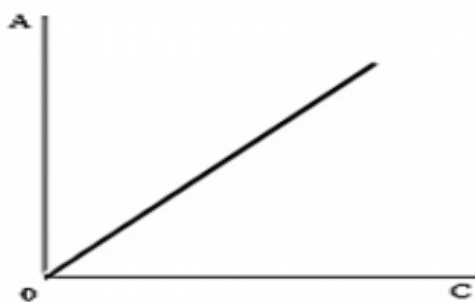


Рисунок 2.4 – Ізотерма адсорбції Генрі

Величина адсорбції при малих концентраціях речовини у розчині (або при малому тиску газу) прямо пропорційна концентрації (тиску газу).

У випадку, коли поверхня адсорбенту неоднорідна, а теплота адсорбції є логарифмічною функцією ступеня заповнення поверхні (Θ), у діапазоні середніх заповнень виконується емпіричне рівняння Бедкера – Фрейндліха (1888 р.), відоме як рівняння Фрейндліха:

$$A = \beta \cdot p^{1/n} \quad (2.25)$$

де β і n — експериментальні константи, причому (A) зазвичай виражають у ммоль/г.

Для розчинів замість тиску (p) використовується концентрація (C). Типова ізотерма Фрейндліха за формою нагадує параболічну криву. Вид ізотерми адсорбції та її лінеаризована форма представлена на рис. 2.5.

$$\ln A = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln p \quad (2.26)$$

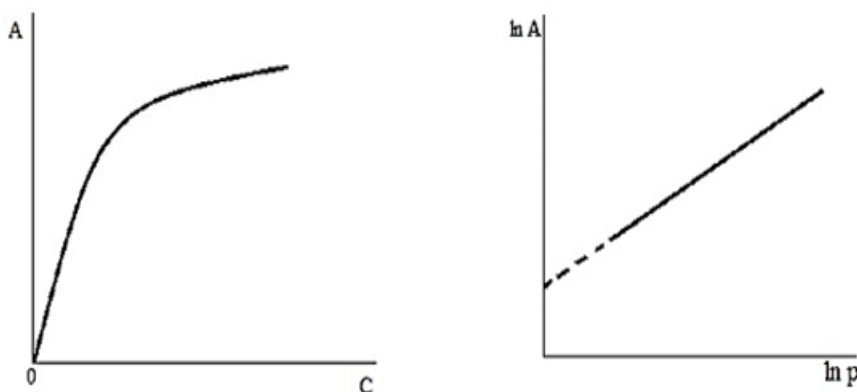


Рисунок 2.5 – Ізотерма Фрейндліха та її лінеаризована форма

Для адсорбції з рідких середовищ показник ($1/n$) зазвичай має значення в межах від 0,1 до 0,5. Величина (n) є досить чутливою до змін температури і відображає силу взаємодії між адсорбентом та адсорбованою речовиною. Так, при ($n = 1$) рівняння Фрейндліха переходить у рівняння Генрі, а при ($n = 8$) можна говорити про перебіг хемосорбції. Константа (β) визначається головним чином природою адсорбенту та адсорбтиву. Рівняння (3.25) має вигляд параболи і здатне адекватно описувати ізотерму адсорбції у широкому діапазоні концентрацій або тиску. Пряма ділянка ізотерми, що відповідає області низьких концентрацій (або тиску), може бути охарактеризована рівнянням Фрейндліха за умови, що ($1/n = 1$). Горизонтальна ділянка кривої при високих концентраціях може бути отримана лише тоді, коли ($1/n = 0$). Отже, для повного опису ізотерми адсорбції показник ступеня ($1/n$) має розглядатися як функція концентрації (C) або тиску (p). Оскільки на практиці ($1/n$) приймають сталим, рівняння

Фрейндліха застосовують переважно для середніх значень концентрацій чи тиску. Незважаючи на певні обмеження, це емпіричне рівняння широко використовується у практиці, зокрема у фармацевтичній галузі, для орієнтовних розрахунків адсорбції на твердих сорбентах.

Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Основою для виведення рівняння ізотерми Ленгмюра стала концепція “квасіхімічної” реакції, згідно з якою фізична адсорбція розглядається як своєрідна “хімічна реакція” між молекулою адсорбтиву та вільним активним центром на поверхні адсорбенту. Приклад вигляду ізотерми Ленгмюра наведено на рис. 2.6 і 2.7.

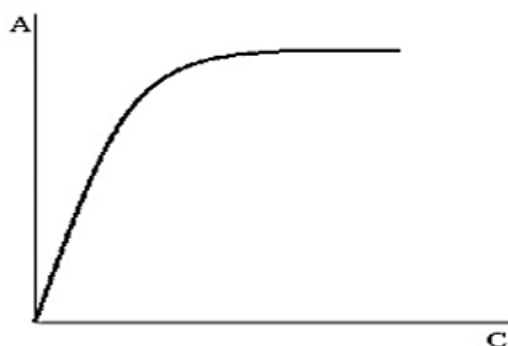


Рисунок 2.6 – Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Ленгмюр узагальнив накопичені експериментальні дані та сформулював основні положення своєї теорії:

1. Адсорбція відбувається локалізовано на певних адсорбційних центрах, кожен з яких може взаємодіяти лише з однією молекулою адсорбованої речовини, утворюючи мономолекулярний шар.
2. Усі адсорбційні центри є енергетично рівноцінними.
3. Молекули, що вже адсорбовані, не взаємодіють між собою.
4. Процес адсорбції є оборотним.

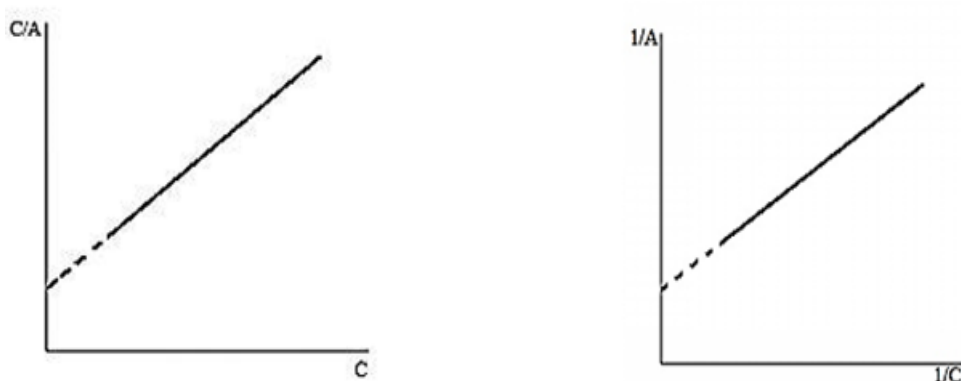


Рисунок 2.7 – Лінеаризовані форми ізотерми адсорбції Ленгмюра

На думку Ленгмюра, адсорбція здійснюється за рахунок сил, що мають характер ван-дер-ваальсових. Виходячи з цих положень, він вивів загальне рівняння ізотерми локалізованої адсорбції, яке може бути застосоване не лише для опису адсорбції газів, але й для розчинених речовин на різних межах поділу фаз. Це рівняння є більш універсальним і водночас теоретично обґрунтованим:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (2.27)$$

Де (K) - константа адсорбційної рівноваги;

(A_{∞}) - граничне значення адсорбції;

(C) - концентрація адсорбованої речовини;

(A) - величина адсорбції.

Константи рівняння Ленгмюра мають чіткий фізичний зміст. Величина A_{∞} визначає кількість адсорбованої речовини, яка припадає на одиницю маси або одиницю площі адсорбенту при повному заповненні всіх активних центрів. Іншими словами, A_{∞} відповідає ємності адсорбційного моношару, оскільки дорівнює числу адсорбційних центрів, що знаходяться на одиниці поверхні чи маси адсорбенту згідно з моделлю Ленгмюра.

Для знаходження постійних параметрів A_{∞} і K рівняння ізотерми Ленгмюра приводять до лінійного вигляду:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{C}{A_{\infty}}; \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{C}$$

(2.28)

При значній адсорбції (наприклад, для ПАР) можна прирівняти A Гіббсівської адсорбції (Γ) і записати:

$$\Gamma = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \quad (2.29)$$

У теорії Ленгмюра приймається припущення, що на поверхні поділу фаз може утворюватися лише один шар молекул адсорбованої речовини. Тому граничне значення питомої адсорбції A_{∞} відповідає формуванню на поверхні твердого тіла насиченого мономолекулярного шару. Це положення теорії Ленгмюра часто поширюють і на межу поділу фаз «розчин – повітря», де при

достатньо високих концентраціях розчину на поверхні формується моношар молекул поверхнево-активних речовин (ПАР), якому відповідає $\Gamma_{\infty}=A_{\infty}$.

За величиною $\Gamma=A$ можна розрахувати розміри молекул ПАР: площу поперечного перерізу полярної групи:

$$\omega = \frac{l}{(A_{\infty} N_A)} \quad (2.30)$$

І довжину молекули:

$$\delta = \frac{A_{\infty} M}{\rho} \quad (2.31)$$

Для опису адсорбції ПАР застосовують емпіричне рівняння Шишковського, яке встановлює залежність між поверхневим натягом розчину та його об'ємною концентрацією:

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + KC) \quad (2.32)$$

Де A_{∞} – гранична адсорбція;

σ_0 – поверхневий натяг розчинника;

σ – поверхневий натяг розчину;

C – концентрація ПАР;

K – константа адсорбційної рівноваги.

Спочатку це рівняння було отримане шляхом узагальнення експериментальних даних, однак пізніше Ленгмюр показав, що його можна вивести теоретично, поєднавши рівняння Гіббса та Ленгмюра. Таким чином, рівняння Шишковського виявилось справедливим у широкому діапазоні концентрацій при адсорбції поверхнево-активних речовин.

Полімолекулярна адсорбція та теорія БЕТ. У багатьох випадках мономолекулярний адсорбційний шар не здатний повністю компенсувати надлишкову поверхневу енергію, і тоді утворюється полімолекулярний адсорбційний шар. Типова ізотерма полімолекулярної адсорбції наведена на рис. 2.8. Теорію полімолекулярної адсорбції розробили Брунауер, Еммет і Теллер, створивши відому теорію БЕТ. Вони запропонували рівняння ізотерми полімолекулярної адсорбції (2.33), яке дозволяє описати процес утворення багатошарових структур на поверхні адсорбенту:

$$A = \frac{A_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]} \quad (2.33)$$

Де A_{∞} - гранична адсорбція;

C - константа (K_1/K_2 – відношення константи Ленгмюра, до константи капілярної конденсації);

$\frac{p}{p_s}$ - відношення тиску насиченої пари адсорбтиву до тиску адсорбтиву в рідкій фазі.

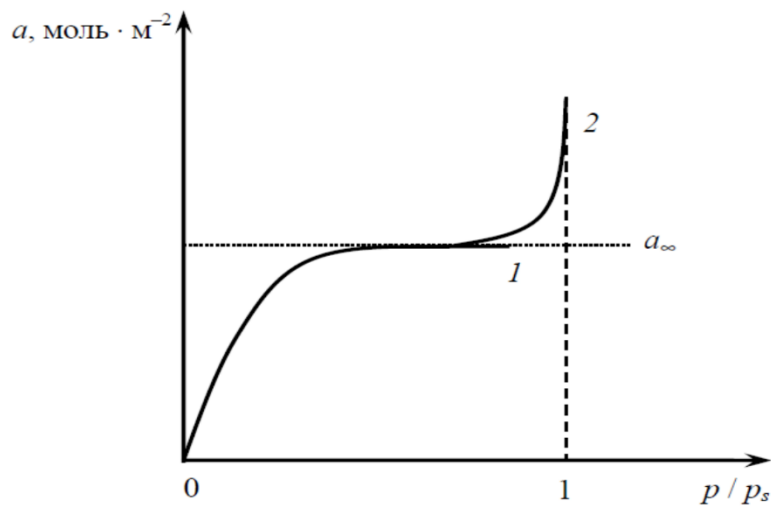


Рисунок 2.8 – Ізотерма моно (1) полімолекулярної адсорбції БЕТ(2)

Такий вигляд ізотерми свідчить про те, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару адсорбція продовжується.

При обробці експериментальних результатів рівняння БЕТ звичайно використовують в лінійній формі (2.34; рис. 2.9):

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} C} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (2.34)$$

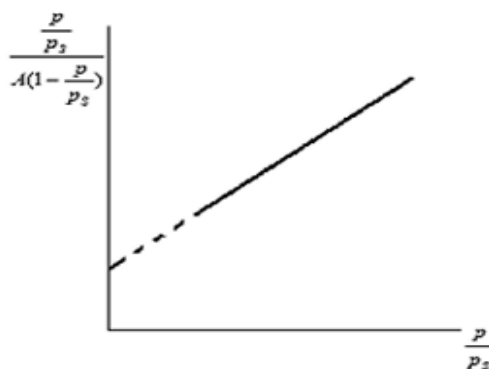


Рисунок 2.9 – Лінеаризована форма ізотерми полімолекулярної адсорбції БЕТ

Рівняння БЕТ дозволяє пояснити різні типи ізотерм адсорбції, які спостерігаються на практиці. Фактично рівняння БЕТ, це - рівняння узагальненої теорії Ленгмюра. Рівняння БЕТ використовується для визначення питомої поверхні адсорбентів:

$$S_{\text{пит}} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot w, \quad (2.35)$$

де $S_{\text{пит}}$ - питома поверхня;

A_{∞} - гранична адсорбція;

N_A – число Авогадро;

w - площа, яку займає молекула на поверхні.

На відміну від моделі БЕТ, теорія Полянї розглядає адсорбцію як заповнення об'ємного адсорбційного поля над поверхнею адсорбенту. Її основне положення полягає в тому, що на поверхні твердих адсорбентів діють адсорбційні сили, які поширюються на відстань, що перевищує розмір молекули адсорбованої речовини. При віддаленні від поверхні інтенсивність цих сил поступово зменшується і на певній відстані зникає. При наближенні до поверхні адсорбенту сили зростають, але лише до певної межі, після чого знову зменшуються, переходячи у сили відштовхування; таким чином формується об'ємне адсорбційне поле, рівномірно розподілене над усією поверхнею адсорбенту. Кожна точка цього поля характеризується певним значенням адсорбційного потенціалу, що відображає силу притягання. За своєю природою ці сили є Ван-дер-Ваальсовими. Молекули газу, потрапляючи в адсорбційне поле, утримуються поверхнею і формують багатомолекулярний шар, густина якого зменшується зі збільшенням відстані від поверхні. Хоча теорія Полянї не дає єдиного аналітичного рівняння ізотерми, вона стала фундаментом для теорії об'ємного заповнення пор (ТОЗП) Дубініна–Радущкевича.

Адсорбція електролітів та іонний обмін. Закономірності адсорбції сильних електролітів мають специфічні особливості. Адсорбція електролітів є вибірковою: катіони або аніони, закріплені на твердій поверхні, надають їй певного електричного заряду. У більшості випадків адсорбція іонів відбувається під дією хімічних сил, що робить процес складнішим порівняно з молекулярною адсорбцією. Іонна адсорбція може здійснюватися двома шляхами: як еквівалентна (іонообмінна) або як вибіркова адсорбція іонів на кристалічних поверхнях. В обох випадках процес зумовлений електростатичним притяганням, при якому іони протилежного знаку утворюють другий електричний шар на межі поділу твердої та рідкої фаз.

Ефективність адсорбції іонів залежить від їх заряду, розмірів та здатності до сольватації (гідратації). Чим вища валентність іона, тим сильніше він адсорбується. Для іонів однакової валентності адсорбція зростає зі збільшенням їх радіуса, що пов'язано з більшою поляризацією та меншою гідратацією. Так утворюються ліотропні ряди (ряди Гофмейстера):

- ✓ для одновалентних катіонів: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$;
- ✓ для двовалентних катіонів: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$;
- ✓ для одновалентних аніонів: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{NCS}^-$.

У випадку адсорбції іонів на кристалах, що містять ті самі іони, процес розглядають як добудову кристалічної ґратки адсорбованим іоном — це правило Панета-Фаянса-Гана. Якщо ж адсорбент із вже закріпленими іонами контактує з іншим електролітом, відбувається обмін іонами між поверхнею та розчином, тобто іонообмінна адсорбція.

Обмін частинок між фазами є термодинамічно зумовленим процесом, рушійною силою якого є різниця хімічних потенціалів іонів у твердій (іоніт) та рідкій (розчин) фазах.

Іонний обмін розглядають як вторинну адсорбцію, оскільки він можливий лише за умови існування сформованого ПЕШ на поверхні адсорбенту. У процесі беруть участь не всі іони, а лише рухомі протиіони, що знаходяться у зовнішній (дифузній) частині подвійного шару.

Обмін іонів між дифузним шаром ПЕШ та об'ємом розчину відбувається безперервно під впливом теплового руху. Цей процес має такі особливості:

Еквівалентність: обмін завжди відбувається в еквівалентних кількостях згідно із зарядами іонів.

Оборотність: процес є оборотним і триває до встановлення динамічної рівноваги.

Типи обміну: можливий як ізотопний обмін так і обмін між різними іонами однакового знака заряду.

Для здійснення процесів іонного обміну використовують спеціальні речовини — іоніти (іонообмінники). Це нерозчинні високомолекулярні сполуки, які мають специфічну мікрогетерогенну структуру.

Типовий іоніт складається з двох основних частин:

1. Матриця (каркас): тривимірна високомолекулярна сітка, що несе нерухомий електричний заряд завдяки фіксованим іоногенним групам.
2. Протиіони: рухомі іони протилежного знака, що містяться в порах матриці та здатні до еквівалентного обміну з іонами навколишнього середовища.

Процес іонного обміну в таких системах зосереджений у дифузній частині подвійного електричного шару (ПЕШ), що формується всередині пор адсорбенту.

За походженням та хімічною природою іоніти поділяють на:

Природні: мінерали (цеоліти, глини) та органічні речовини (гумінові кислоти, торф).

Синтетичні: іонообмінні смоли (найбільш поширені у промисловості), силікагелі.

За типом іонів, що підлягають обміну, їх класифікують на:

Катіоніти: містять кислотні групи (наприклад, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$) і обмінюють катіони.

Аніоніти: містять основні групи (наприклад, четвертинні амонієві сполуки) і обмінюють аніони.

Амфоліти: здатні до обміну як катіонів, так і аніонів залежно від рН середовища.

Практичне значення:

Фармація та медицина: Отримання демінералізованої води для фармацевтичних потреб; використання іонітів як ентеросорбентів для виведення токсинів, важких металів та нормалізації іонного балансу.

Промисловість: Пом'якшення (видалення іонів Ca^{2+} , Mg^{2+}) та опріснення води; очищення стічних вод.

Агрохімія: Іонообмінна ємність ґрунту визначає його родючість, оскільки саме через іонний обмін ґрунтовий поглинальний комплекс (ГПК) утримує та передає рослинам поживні катіони (K^+ , Ca^{2+}). Ця здатність залежить від вмісту гумінових кислот, глинистих мінералів та рН ґрунту.

Орієнтація молекул у поверхневому шарі. Поверхневий шар водного розчину поверхнево-активних речовин (ПАР) прийнято називати адсорбційним

шаром або адсорбційною плівкою. Дослідження показали, що такі плівки мають мономолекулярну будову, тобто складаються з одного ряду молекул, орієнтованих у певному напрямку.

Моношар – це поверхнева плівка, утворена одним шаром молекул ПАР на межі поділу фаз: водний розчин ПАР – повітря, органічна рідина або тверда поверхня.

Згідно з уявленнями Ленгмюра та Гаркінса, полярні гідрофільні групи молекул ПАР орієнтовані до поверхні води, тоді як неполярні вуглеводневі радикали спрямовані у бік газової фази. У ненасиченому шарі, де концентрація ПАР невелика, молекули можуть лежати або бути нахиленими до поверхні. Вертикальна орієнтація досягається тоді, коли всі місця на поверхні зайняті гідрофільними групами, і формується насичений мономолекулярний шар (рис. 2.10).



Рисунок 2.10 - Адсорбційний шар: а-ненасичений; б-насичений

Двовимірний тиск, створюваний моношаром ПАР чисельно дорівнює різниці між поверхневим натягом чистої бо води і поверхневим натягом води, покритої плівкою ПАР. Мономолекулярні шари, які формуються на межі поділу фаз, мають різну природу залежно від розчинності речовини. Якщо речовина є нерозчинною у рідкій фазі, то утворюється так званий шар Ленгмюра. У випадку ж, коли речовина розчинна і здатна адсорбуватися з розчину на поверхню, формується шар Гіббса. Ці два типи поверхневих структур є фундаментальними моделями для вивчення поведінки молекул на межі поділу фаз.

При дослідженні таких систем особливу увагу приділяють кривим стиснення моношарів, які відображають залежність між площею, що займає молекула, та прикладеним тиском. Виявлено, що форма цих кривих значною мірою визначається будовою молекули, зокрема кількістю атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі. Цікаво, що граничне значення площі на одну молекулу (S_0) можна трактувати як своєрідний «власний перетин» молекули поверхнево-активної речовини (ПАР). Для різних класів ПАР ця величина залишається приблизно однаковою і практично не залежить від довжини

вуглеводневого ланцюга. Це підтверджує гіпотезу про те, що в щільному адсорбційному шарі молекули орієнтуються переважно вертикально.

2.4 Застосування адсорбції для очищення поверхневих і стічних вод

Адсорбція широко використовується для глибокого очищення стічних вод від розчинених органічних (фенолів, вуглеводнів, ін.) та неорганічних речовин (іонів важких металів, амоній- катіонів, фосфат-аніонів, ін.). Адсорбція використовується як стадія доочищення після біохімічного очищення стічних комунальних стоків, а також в локальних установках, якщо концентрація поллютантів у воді незначна і вони біологічно не розкладаються або є сильно токсичними. Залежно від характеру сорбційної взаємодії адсорбенту і поллютанту, використовують:

- ✓ фізичну адсорбцію;
- ✓ активовану адсорбцію;
- ✓ хемосорбцію.

Вибірковість адсорбції що до забруднюючих речовин у водних розчинах визначає принципову доцільність застосування адсорбційної технології для очищення стічних вод. Технічна та економічна доцільність залежить від величини питомої адсорбційної ємності.

Питома адсорбційна ємність – максимальна кількість речовин, які можуть бути адсорбовані одиницею маси чи одиницею об'єму адсорбенту.

Межі застосування адсорбційних методів для очищення води від органічних речовин визначаються:

- ✓ питомими витратами на дозу сорбенту, що забезпечує практично повне вилучення речовини з води;
- ✓ співвідношенням об'ємів очищеної (V_v) і відпрацьованого сорбенту $V_{адс}$. Економічно доцільним вважається співвідношення:

$$V_v : V_{адс} \geq 50 \quad (2.36)$$

Основні переваги адсорбційного методу для очищення стічних вод:

- висока ефективність вилучення забруднюючих речовин (ефективність адсорбції досягає 80 - 95 %);
- можливість очищення від декількох поллютантів одночасно;
- можливість рекуперації (переважно обумовлено економічною доцільністю).

Ефективність адсорбційного методу очищення залежить від:

- ✓ хімічної природи адсорбенту;
- ✓ величини адсорбційної поверхні, її доступності;
- ✓ хімічної будови речовин-забрудників та їх стану у воді.

Як адсорбенти в промисловості поширено використання активованого вугілля, синтетичних і мінеральних сорбентів (глини, силікагелі, алюмогелі, гідроксиди металів) та деякі відходи виробництва (попіл, шлами тощо).

Адсорбенти мають відповідати певним вимогам:

- володіти високою адсорбційною ємністю і малим втримуванням при регенерації;
- мати високу селективність до вловлюваної речовини;
- володіти малою каталітичною активністю до реакції окиснення, конденсації, ін;
- бути дешевими, або ж забезпечувати значну кількість циклів роботи і не зменшувати адсорбційну ємність після регенерації.

З огляду на останню вимогу, адсорбційне очищення може бути:

- ✓ регенеративним – тобто з вилученням вловлених адсорбентом речовин і подальшим використанням адсорбенту декілька циклів;
- ✓ деструктивним – вилучені із стічних вод забруднювачі знищують, як такі, що не мають технічної цінності, або утилізують разом з адсорбентом.

Використовують такі типи апаратів для адсорбційного очищення, які принципово різняться умовами контакту стічної води і адсорбенту:

- ✓ апарати першого типу: з щільним, або псевдорідким шаром адсорбенту ;
- ✓ апарати другого типу: з примусовим перемішуванням.

Принцип роботи апаратів першого типу полягає у фільтруванні води через нерухомий шар просакування у фільтрат речовин, які вилучаються з води. Потім адсорбент вивантажують і регенерують (рис. 2.11).

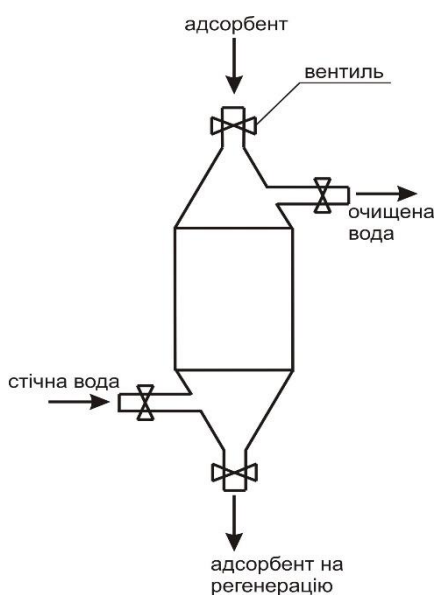


Рисунок 2.11 – Схема установки для очищення води з щільним шаром адсорбенту

Масу сорбенту M (кг), що потрібна для очищення стічних вод, обчислюють за формулою:

$$M = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{\Gamma} \quad (2.37)$$

Де C_0 - концентрація забруднюючої речовини в вихідній стічній воді, г/л;

C - концентрація забруднюючої речовини у воді після адсорбції протягом певного часу, г/л;

V - об'єм стічних вод, л;

Γ - ємність сорбенту, г/кг.

Ємність сорбенту, що характеризує масу забруднюючої речовини (m), поглинутої сорбентом певної маси (m_1), обчислюють відповідно за формулою:

$$\Gamma = \frac{m}{m_1} \quad (2.38)$$

Де Γ - ємність сорбенту, г/кг;

m - маса забруднюючої речовини, г;

m_1 - маса сорбенту, кг.

Істотно зменшити об'єм необхідної кількості активованого вугілля дають змогу апарати безперервної дії з щільним шаром адсорбенту, що рухається. Безперервний процес адсорбції може бути здійснений при використанні декількох колон, причому частина колон підключена послідовно, а частина відключена на регенерацію.

Установки з псевдорідким шаром адсорбенту (періодичної, і безперервної дії) використовують для адсорбційного вилучення поліютантів з води на очисних спорудах великої потужності (рис. 2.12).

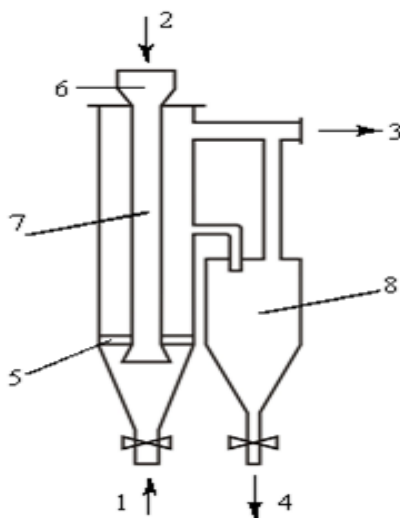


Рисунок 2.12 – Одноярусна установка з псевдорідким шаром адсорбенту

У одноярусному адсорбері адсорбент (2) через лійку (6) по трубі (7) потрапляє під розподільну решітку (5). Стічна вода (1) захоплює зерна адсорбенту і над решіткою утворюється псевдорідкий (або ж «киплячий») шар, в якому проходить очищення води. Висота псевдорідкого шару в адсорбенті підтримується сталою; це досягається завдяки відведенню відпрацьованої адсорбційної речовини через спеціальний патрубок у збірник (8).

У апаратах з примусовим перемішуванням використовують головним чином порошкоподібне активоване вугілля, глинисті сорбенти, суміш активованого вугілля з іншими вуглецевими, або глинистими сорбентами. Застосовують механічне, гідравлічне чи пневматичне перемішування адсорбенту з рідиною. Як приклад, розглянемо принцип дії апарату другого типу, що наведений на рис. 2.13.

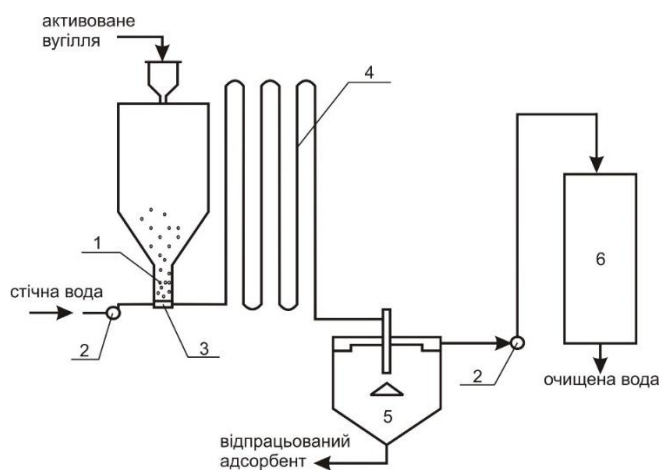


Рисунок 2.13 – Схема вертикально-трубчастого адсорбера

Свіжий адсорбент через дозатор (на схемі активоване вугілля) безперервно надходить у гідроелеватор (1), де як робочу рідину використовують стічну воду, що подається насосом (2). Процес поглинання забруднень з води відбувається при сумісному русі води і адсорбенту по трубопроводу. Трубопровід представляє собою ряд послідовно з'єднаних вертикальних труб (4). Швидкість руху адсорбційної суміші у вертикально-трубчастому адсорбері повинна перевищувати швидкість осадження найбільших часточок адсорбенту з метою запобігання закупорювання ними нижніх колін. Для інтенсифікації перемішування та прискорення поглинання розчинених речовин адсорбентом у трубопроводах часто встановлюють пристрої, що викликають допоміжний розвиток турбулентності в потоці при зміні швидкості води за величиною і напрямком. Стічну воду, яка зазнала очищення, подають далі на часткове

прояснення у відстійники або гідроциклони (6). Відпрацьований сорбент надходить по пульпопроводу на регенерацію (5). В адсорбційних апаратах з пневматичним перемішуванням примусовий рух води та адсорбенту зумовлений підведенням енергії з потоком повітря, яке вводять в апарат через розподільний пристрій.

Лабораторна робота №1

ТЕМА: Визначення поверхневого натягу сталагмометричним методом

МЕТА РОБОТИ: Здійснити виміри поверхневого натягу досліджуваних рідин; визначити залежність поверхневого натягу рідин від температури.

РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ: прилад для визначення поверхневого натягу (прилад Ребіндера), піпетки (1 мл, 10 мл), хромова суміш ($K_2Cr_2O_7$ + конц. H_2SO_4), термостат, термометр, стакан (50–100 мл), пробірки (3-5), штатив для пробірок, досліджувана і стандартна (дистильована вода) рідини. Запропоновано визначити поверхневий натяг для наступних органічних рідин: етанол, бутанол, аміловий спирт, оцтова кислота, амінокапронова кислота.

Прилад для вимірювання поверхневого натягу сталагмометричним методом (рис. 2.14) являє собою скляну трубку з розширенням (2) у середній частині, що закінчується товстостінним капіляром, шліф якого має бути строго горизонтальним. Позначки (1, 3) обмежують певний об'єм рідини (V). До верхнього кінця приєднують гумовий шланг із грушею (5) та затискачем (4). Сталагмометр закріплюють на штативі так, щоб нижня частина капіляра розміщувалась чітко вертикально.

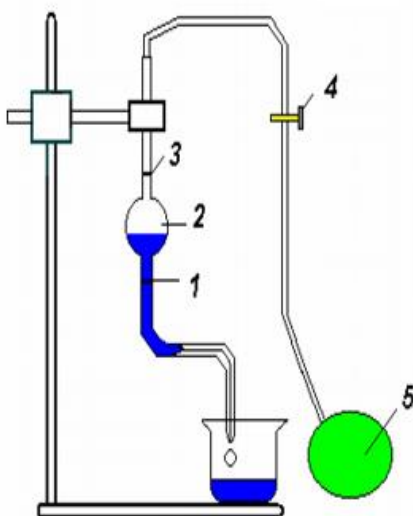


Рисунок 2.14 – Прилад для вимірювання поверхневого натягу сталагмометричним методом

ЗМІСТ РОБОТИ

Досліджувану рідину заливають у стакан, який піднімають так, щоб кінець капіляра занурився в рідину.

За допомогою груші набирають рідину вище мітки 3, уникаючи утворення бульбашок повітря. Закривають затискач 4. Обережно відкривають затискач, налаштувавши швидкість витікання так, щоб рідина капала повільно (приблизно 1 крапля за 2–5 секунд).

Коли рівень рідини збіжиться з верхньою позначкою 3, розпочинають відлік краплин. Відлік краплин припиняють при збіганні рівня рідини з нижньою позначкою 1.

Вимірюють відлік краплин води ($n_{ст}$) та досліджуваної рідини (n_x) за різних значень температури в інтервалі 20–60 °С. Перед кожним вимірюванням рідини витримують у термостаті протягом 10–15 хвилин.

Після завершення роботи для видалення забруднень у трубку з капіляром кілька раз заливають хромову суміш, а потім ретельно промивають дистильованою водою.

Обробка експериментальних результатів. В основі розрахунків лежить припущення, що відрив краплини проходить у той момент, коли її вага P_1 (рівна силі земного тяжіння) стає рівна силам поверхневого натягу P_2 , що діють вертикально по колу капілярної трубки, тобто в момент відриву:

$$P_1 = V \rho g / n = P_2 = 2 \pi r \sigma, \quad (2.39)$$

Де r - радіус трубки;

V - об'єм рідини в сталагмометрі;

g - прискорення вільного падіння (9,81 м/с²);

ρ - густина рідини;

σ - поверхневий натяг рідини;

n – число краплин рідини.

Для води

$$V \rho_{ст} g / n_{ст} = 2 \pi r \sigma_{ст},$$

а для досліджуваної рідини

$$V \rho_x g / n_x = 2 \pi r \sigma_x.$$

Тому:

$$\sigma_x = \sigma_{ст} \frac{n_{ст} \rho_x}{n_x \rho_{ст}}, \quad (2.40)$$

Коли $\rho_x = \rho_{ст}$ формула 2.40 набуває вигляду:

$$\sigma_x \cong \sigma_{ст} \frac{n_{ст}}{n_x} \quad (2.41)$$

Формула 2.41 є основою для обробки експериментальних результатів і подальших розрахунків. Додаткові значення для розрахунків та інформаційні значення для окремих рідин наведено у додатку А.

За результатами вимірювань розраховують значення поверхневого натягу рідини за різних температур (формула 2.41). Результати вимірів і обчислень зручно занести у таблицю:

Таблиця 2.1 – Експериментальні й розрахункові результати для визначення поверхневого натягу рідини та температурного коефіцієнту

Досліджувана рідина _____

t, °C	T, K	$n_{ст}$	n_x	σ_x , Дж/м ²	$d\sigma / dT$, Дж/(К·м ²)

Потім будують графік залежності $\sigma = f(T)$ і за тангенсом кута нахилу отриманої прямої знаходять значення температурного коефіцієнта $d\sigma / dT$.

У висновку за значенням σ_x визначають і обґрунтовують, чи задана речовина (органічна рідина) є поверхнево-активною. Вказують значення розрахованого температурного коефіцієнта $d\sigma / dT$ і роблять відповідний висновок.

Лабораторна робота № 2

ТЕМА: Адсорбція. Поверхневі явища.

МЕТА РОБОТИ: вивчити процеси адсорбції на різних адсорбентах, дослідити умови прояву адсорбції та термодинамічні закономірності поверхневих явищ.

РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ: розчини: FeCl_3 (0,02%), метиленовий синій, конго червоний, фуксин (водний та спиртовий), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, стеаринова або олеїнова кислоти (0,3% у бензені); активоване вугілля, етиловий спирт, рідке мило, парафін, тальк (або подрібнене деревне вугілля), дистильована вода.

Обладнання: порцелянові чашки, електроплитки, ступки з товчачиками, штативи з пробірками, лійки, фільтрувальний папір, піпетка (1 см³), скляний бюкс із притертою кришкою, лабораторна ванночка (~40×40 см).

ЗМІСТ РОБОТИ

Дослід 1. Адсорбція забарвлених речовин із розчинів на активованому вугіллі
У 5 пробірок налейте по 5–10 см³ 0,02% розчинів: FeCl_3 , метиленового синього, конго червоного, фуксину та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. До кожної пробірки додайте по 0,1–0,2 г розтертого активованого вугілля. Інтенсивно збовтуйте зміст протягом 2–3 хвилин, після чого профільтруйте.

- Порівняйте інтенсивність забарвлення до і після фільтрації.
- Промийте вугілля на фільтрі водою. Чи спостерігається десорбція (вимивання) барвників? Збережіть фільтри для наступного досліду.

Дослід 2. Вплив розчинника на вибірковість адсорбції

А. Вугілля з попереднього досліду (на фільтрі) промийте невеликою кількістю спирту або розчину рідкого мила. Фіксуйте появу забарвлення у фільтраті. Поясніть явище десорбції, враховуючи поверхневу активність розчинника.

Б. Порівняйте адсорбцію фуксину з 5 см³ водного та 5 см³ спиртового розчинів (додавши по 0,1 г вугілля). Поясніть, у якому розчиннику адсорбція відбувається інтенсивніше згідно з правилом Ребіндера (вирівнювання полярностей).

Дослід 3. Орієнтація ПАР на межі поділу фаз
У порцеляновій чашці розплавте стеаринову кислоту на водяній бані (шар ~1 см). Після застигання зніміть шар стеарину. Перевірте змочуваність водою обох сторін: верхньої (контакт із повітрям) та нижньої (контакт із водою).

Пояснення: Молекули ПАР орієнтуються гідрофільними групами (–COOH) до води, а гідрофобними радикалами — до повітря. Повторіть дослід із парафіном (неполярна речовина) для порівняння.

Дослід 4. Визначення розмірів молекул у мономолекулярному шарі

1. Зважте порожній бюкс, відміряйте 50 крапель 0,3% розчину стеаринової кислоти в бензені та зважте знову. Розрахуйте масу однієї краплі (b, г).

2. На поверхню води у ванночці, припорошену тальком, нанесіть одну краплю розчину. Бензен випарується, залишивши пляму ПАР.

3. Виміряйте діаметр плями (D, см) у двох напрямках та знайдіть середнє значення.

Розрахункова формула: Довжина молекули (l, см), що відповідає товщині моношару, розраховується за співвідношенням:

$$l = \frac{4 \cdot b \cdot w}{\pi \cdot \rho \cdot D^2} \quad (2.42)$$

Лабораторна робота № 3

ТЕМА: Визначення питомої поверхні твердого адсорбенту

МЕТА РОБОТИ: Експериментально встановити залежність адсорбції ПАР від концентрації, розрахувати граничну адсорбцію ПАР і питому поверхню адсорбенту.

РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ: активоване вугілля, конічні колби на 250 мл, гумова груша, аналітична вага; піпетки; бюретка, дистильована вода; фільтрувальний папір.

ЗМІСТ РОБОТИ

З вихідного розчину ПАР у мірних колбах місткістю 50 мл методом послідовного розведення готують серію водних розчинів (згідно з вказівкою викладача). Кожен розчин ділять на дві рівні частини по 25 мл.

Вимірюють поверхневий натяг кожного з приготовлених розчинів першої серії, починаючи з найбільш розведеного (методика наведена у лабораторній роботі №1). Отримані дані використовують для побудови ізотерми поверхневого натягу $\sigma = f(c_0)$.

Потім до другої частини (25мл) кожного з приготовлених розчинів додають по 2 г активного вугілля і залишають на 1–1,5 години, періодично їх струшуючи, для встановлення адсорбційної рівноваги в системі. Далі розчини

відокремлюють від адсорбенту шляхом фільтрування через складчасті фільтри, відкидаючи перші порції фільтрату (3–5 мл), і вимірюють поверхневий натяг.

Обробка експериментальних результатів. За ізотермою поверхневого натягу $\sigma = f(c_0)$ визначають концентрацію розчину ПАР після адсорбції і розраховують значення Γ за рівнянням:

$$\Gamma \approx \frac{x}{m} = \frac{c_0 - c}{m} \cdot V \quad (2.43)$$

Питому поверхню адсорбенту $S_{\text{пит}}$, м²/г, обчислюють за рівнянням.

$$S_{\text{пит}} = \Gamma \cdot N_A \cdot S_0, \quad (2.44)$$

Де N_A – число Авогадро;

S_0 – площа, яку займає одна молекула ПАР.

Величину S_0 можна визначити експериментально або ж використати табличне значення. Експериментальне визначення площі, яку займає одна молекула ПАР, найчастіше базується на вивченні адсорбції з розчинів або дослідженні мономолекулярних шарів на поверхні води. В лабораторній практиці використовуються два основні методи: метод адсорбції з розчинів (за Ленгмюром) та метод плівок Ленгмюра (для нерозчинних ПАР). Значення для S_0 більшості аліфатичних ПАР становить близько 0,20-0,25 нм².

Отримані дані заносять у таблицю:

Таблиця 2.3 – Результати експерименту та розрахунки для визначення питомої поверхні адсорбенту

Температура розчинів _____ °С

Розчин речовини	До адсорбції		Після адсорбції		Γ , моль/л	1/ Γ	$S_{\text{пит}}$ м ² /г
	c_0 , моль/л	σ_0 , Дж/м ²	c , моль/л	σ , Дж/м ²			

Формулюють і записують спостереження результати роботи у загальному висновку.

Лабораторна робота № 4

ТЕМА: Вивчення адсорбції органічної кислоти на межі поділу фаз тверде тіло-рідина

МЕТА РОБОТИ: Вивчити адсорбцію CH_3COOH з водних розчинів на активованому вугіллі, побудувати ізотерму адсорбції, обчислити константи рівняння Ленгмюра.

РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ: активоване вугілля, розчин оцтової кислоти; 0,02 та 0,1 М розчин NaOH конічні колби на 250 мл, гумова груша, аналітична вага; піпетки; бюретка, дистильована вода; фільтрувальний папір, розчин фенолфталеїну.

ЗМІСТ РОБОТИ

Із вихідного розчину оцтової кислоти готують розчини різної концентрації шляхом розбавлення вдвічі. Для цього в 5 сухих колб на 250 мл наливають піпеткою по 50 мл дистильованої води. Потім 50 мл вихідного розчину наливають у першу колбу, добре перемішують, ополіскують піпетку приготованим розчином (кілька разів набирають і випускають) відбирають 50 мл і переносять у наступну колбу, добре перемішують, ополіскують піпетку розчином. Потім беруть 50 мл для приготування наступного розчину і так далі, доки не отримають 6 розчинів, включаючи вихідний. У колби насипати попередньо зважене на терезах активоване вугілля (1 – 2г), щільно закрити та струшувати через 5 – 6 хвилин протягом 45 – 60 хвилин для встановлення рівноваги між адсорбційним шаром та об'ємом розчину.

Початкову концентрацію розчину кислоти встановити триразовим титруванням 10 мл розчину кислоти 0,1 М розчином NaOH у присутності фенолфталеїну. Після встановлення адсорбційної рівноваги в колбах, вугілля відокремити від розчину фільтруванням, а концентрацію розчинів кислоти після адсорбції визначити вказаним вище способом. Для розчинів з більш низькою концентрацією (починаючи з третьої колби) беруть розчин лугу з меншою концентрацією (0,02 М).

Результати титрування занести до таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 - Результати експерименту

Експериментальні дані титрування

№ р-ну кислоти	Об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування 10 мл розчину оцтової кислоти після адсорбції, cm^3			
	V_1	V_2	V_3	$V_{\text{сеп.}}$
1				
...				

За даними таблиці визначити початкову концентрацію (C_0) розчинів оцтової кислоти та концентрацію їх після встановлення адсорбційної рівноваги (C) за рівнянням

$$C_{к-ти} V_{к-ти} = C_{лгу} V_{лгу} .$$

Визначити адсорбцію кислоти для всіх її концентрацій за рівнянням

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

де Γ – адсорбція кислоти, моль/г; V – об’єм розчину кислоти, з якого відбувається адсорбція (50 см³); m – наважка активованого вугілля, г.

Обчислити величини $1/\Gamma$ і $1/C$. Одержані дані занести в таблицю 2.5.

Таблиця 2.5 - Результати експерименту та розрахунки

Розрахункові дані

№ розчину кислоти	C_0 , моль/л	C , моль/л	$C_0 - C$, моль/л	Γ , моль/г	$1/\Gamma$, г/моль	$1/C$, л/моль
1						
...						
8						

Побудувати графік ізотерми адсорбції в координатах Γ - $f(C)$ та графік у координатах $1/\Gamma$ - $f(1/C)$.

З останнього графіка визначають граничне значення адсорбції (Γ_∞) та сталу адсорбційної рівноваги (K) в рівнянні Ленгмюра. Відрізок, що відтинається прямою на осі ординат дорівнює $1/\Gamma_\infty$, за тангенсом нахилу прямої знаходять величину K : $\text{tg}\alpha = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K}$.

2.9 Питання для підготовки до модульного контролю та самоконтролю

1. Що таке поверхневий натяг і як він пов’язаний з термодинамікою поверхневих явищ?
2. Які основні фактори впливають на величину поверхневого натягу рідини?
3. У чому полягає фізичний зміст роботи поверхневого натягу?
4. Поясніть різницю між змочуванням та розтіканням рідини на твердій поверхні.
5. Які умови визначають характер змочування: повне, часткове чи відсутність змочування?

6. Як кут змочування використовується для характеристики взаємодії рідини з поверхнею?
7. Що таке адсорбція і які основні параметри системи впливають на її перебіг?
8. Чим відрізняється фізична адсорбція від хемосорбції?
9. Як експериментально визначають величину адсорбції твердим адсорбентом із розчину?
10. У чому полягає зміст ізотерми Генрі та для яких умов вона застосовується?
11. Поясніть фізичний сенс рівняння Фрейндліха та його обмеження.
12. Які основні положення теорії Ленгмюра і як виглядає його рівняння адсорбції?
13. У чому полягає відмінність між ізотермами Ленгмюра та Шишковського?
14. Які особливості має полімолекулярна адсорбція згідно з теорією БЕТ?
15. Як проявляється вибірковість адсорбції електролітів і що таке ліотропні ряди (ряди Гофмейстера)?
16. Який зв'язок між поверхневою активністю та адсорбцією?
17. Яке значення має адсорбція для очищення стічних вод?
18. Опишіть методи адсорбції, що використовують для очищення стічних вод та комунальних стоків.
19. Опишіть технологічні схеми та установки для очищення стічних вод та комунальних стоків.

3 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

3.1 Основні поняття та класифікації ПАР

Поверхнево-активними (ПАР) називаються такі речовини, які здатні адсорбуватися на поверхні поділу фаз, знижуючи надлишок міжфазної поверхневої енергії. В принципі будь-яка речовина, що знижує поверхневий натяг, є поверхнево-активною, але терміном ПАР називають речовини з певними властивостями, будовою і адсорбційною здатністю. В більш вузькому і спеціальному значенні термін ПАР загально прийнято застосовувати до речовин органічного походження з діфільною будовою молекул, тобто до речовин, що складаються з двох частин, які дуже відрізняються за молекулярною природою і властивостями: полярної (гідрофільної) групи і неполярного (гідрофобного) радикала і мають великі значення поверхневої активності. Гідрофільні атомні групи, що забезпечують розчинність ПАР у воді, найчастіше представлені карбоксильною - COO-, сульфатною -OSO₃⁻, сульфонатною -SO₃²⁻, аміною - NH₃⁺ групами. Гідрофобні атомні групи, забезпечують спорідненість ПАР до аполярної (повітряної чи «масляної») фази, зазвичай представлені прямим чи розгалуженим парафіновим радикалом, бензольним чи нафтенним кільцем з алкільним радикалом. На межі поділу фаз (в адсорбційному шарі) молекули ПАР енергетично орієнтуються найбільш вигідним чином, а саме так, щоб їх гідрофільні групи були направлені в сторону водної, а гідрофобні – в сторону аполярної фази.

До основних властивостей ПАР, які обумовлюють їх цінні властивості та широке застосування, відносяться висока поверхнева активність, здатність до самочинного міцелотворення, утворення ліофільних колоїдних розчинів при концентрації ПАР вище деякого певного значення, що називається критичною концентрацією міцелотворення (ККМ), здатність до солюбілізації, висока здатність стабілізувати дисперсні системи.

За будовою полімерного ланцюга ПАР поділяються на перший та другий клас. До першого класу належать низькомолекулярні речовини діфільного характеру з несиметричними молекулами, тобто сполуки, що мають гідрофільну «голову» (одну або декілька полярних груп – це -ОН, -COOH, -SO₃H, -OSO₃H, -COOMe, -NH₂) 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 назвні – об'ємистими аліфатичними

замісниками, які утворюють гідрофобний поверхневий шар. Взаємодії у цьому шарі мають суто Ван дер Вальсову 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 іони концентруватимуться в поверхневому шарі.

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 відрізнити 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.

За механізмом дії на поверхневі властивості розчинів ПАР поділять на чотири групи. 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 $50\text{-}30 \cdot 10^{-3}$ Н/м, вони полегшують її розтікання по слабкозмочуваних гідрофобних поверхнях в тонку плівку. Такі речовини є слабкими піноутворювачами, що підвищують стійкість вільних двосторонніх рідких плівок у піні. ПАР першої групи знайшли застосування в процесах флотації, в яких піна повинна бути нестійкою, такою, що легко руйнується. Найбільше застосування ПАР цієї групи отримали 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.

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 процесах диспергування. Тому ПАР другої

групи називають *диспергаторами*. Вони застосовуються при розпилюванні рідин, емульгуванні, диспергуванні твердих тіл. Диспергаторами можуть бути будь-які ПАР, що адсорбуються на поверхні частинок дисперсійного середовища і стабілізують високодисперсну суспензію. Тому у водних середовищах диспергаторами служать гідрофільючі ПАР, частіше поверхнево-активні полімери.

Третю групу складають 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 коагуляції, 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.

Четверту 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, гідрофільючу дію і бути не тільки диспергаторами, але і сильними стабілізаторами емульсій і суспензій.

Наявність гідрофільної і олеофільної частин у молекул ПАР є характерною особливістю їх будови. *За здатністю до дисоціації у водних розчинах поверхнево-активні речовини поділять на йоногенні і нейоногенні.*

У свою чергу йоногенні ПАР поділяють на *аніонні, катіонні та амфолітні (амфотерні).*

Аніонні ПАР дисоціюють у воді з утворенням негативно зарядженого поверхнево-активного аніону.



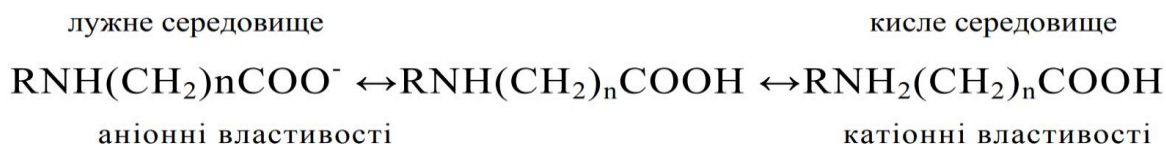
Це найбільш поширена у промисловості, побуті та найбільш вивчена група ПАР. ПАР цього типу найбільш складова частина світового виробництва ПАР. Солі промислових сумішей синтетичних жирних кислот різного фракційного складу називають парафінатами. Відмінною особливістю алкілкарбонових кислот та їх солей є достатня простота отримання, низька вартість і, що дуже важливо, легке і повне біорозкладання;

Катіонні ПАР дисоціюють у воді з утворенням позитивно зарядженого поверхнево-активного катіона, наприклад:



Катіонні ПАР - найбільш токсичні і найменш біологічно розкладаються з усіх ПАР; їх часто використовують як бактерицидні, фунгіцидні, дезінфікуючі речовини, інгібітори корозії. Катіонні ПАР з огляду на йонний характер дуже гідрофільні. Мають властивості сильних консервантів. В катіонних сполуках висока адсорбційна здатність обумовлена електричним притяганням між негативними зарядами поверхні шкіри та катіоном емульгатора. Внаслідок цього гідрофобний залишок молекули буде зовні.

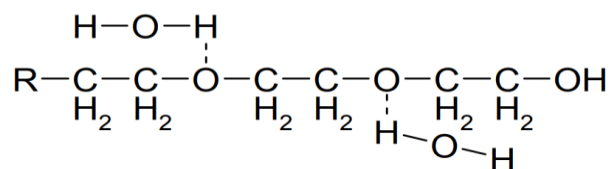
Особливість амфолітних (амфотерних) ПАР полягає в тому, що вони містять дві функціональні групи різні за основністю, одна з яких має кислий, інша – основний характер, наприклад, карбоксильну і аміно- групи, і залежно від рН середовища проявляють аніоноактивні чи катіоноактивні властивості:



До природних амфотерних ПАР (або амфолітів) відносяться деякі фосфоліпіди, зокрема лецитин. Фосфоліпіди, як природні поверхнево-активні сполуки, здатні стабілізувати емульсії різного типу та можуть бути диспергаторами в суспензіях.

Промислове значення мають амфоліти карбоксибетаїнового ряду. Наприклад, *карбоксибетаїн* $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$.

Неіоногенні ПАР не дисоціюють в розчинах на йони. Розчинність неіоногенних ПАР у воді обумовлена наявністю у них функціональних ефірних чи гідроксильних груп, що мають значну спорідненість до води. Механізм розчинення пов'язаний з утворенням водневого зв'язку між молекулами води і атомами Оксигену, що входять в поліетиленгліколевий залишок:



Неіоногенні речовини найчастіше класифікують за типом зв'язку між гідрофобною частиною молекули і оксиетильною групою (гідрофільною частиною). Поведінка таких ПАР в розчинах істотно залежить від природи розчинника (середовища). Залежно від середовища одна і та ж речовина може вести себе по-різному. Наприклад, йодид тетрапентиламонію ($[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4]\text{I}$) в воді і ацетоні дисоціює на іони, в хлороформі асоціює, а в тетрахлорвуглеці утворює колоїдний розчин.

Найпростішими представниками неіоногенних ПАР є вищі жирні спирти, стероли, стерини (зокрема холестерин, що є ненасиченим циклопарафіновим спиртом та входить до складу вовняного воску разом зі складними ефірами) та неповні естери жирних кислот і багатоатомних спиртів, наприклад, моно- та диацилгліцероли.

До неіонних поверхнево-активних речовин відносяться також оксиетильовані сполуки або етоксилати. Розчинність їх у воді зумовлена наявністю в молекулі неіонних груп – ефірних або гідроксильних (частіше за все поліетиленгліколевий залишок). Для одержання водорозчинних неіонних емульгаторів збільшують гідрофільність за рахунок введення полярних груп. Загальним для цих речовин є те, що частка їх гідрофільних груп (один або декілька гідроксилів) в молекулі дуже незначна. Тому мова йде тільки про ліпофільні, жиророзчинні речовини. Оксиетильовані жирні спирти легко біологічно розкладаються. На відміну від них оксиетильовані алкілфеноли мають погану здатність до біологічного розкладу навіть у випадках використання сполук з прямолінійним алкільним радикалом.

Зазвичай, властивості ПАР характеризують за відношенням до води, і тому вони залежать, в основному, від природи і будови ПАР. Адсорбційна активність, структура і властивості адсорбційних шарів та їх вплив на умови взаємодії спряжених фаз бувають різними для ПАР різної природи і будови. Ці властивості складають групу поверхневих властивостей розчинів ПАР. З ними тісно зв'язані об'ємні властивості, у відношенні яких всі ПАР, згідно П.О. Ребіндеру, поділяються на дві великі нерівноцінні за практичним значенням групи: 1) *істинно розчинні у воді*; 2) *колоїдні (милоподібні)*.

До *істинних розчинів* належить великий клас розчинних у воді дифільних органічних сполук з невеликим вуглеводневим радикалом; наприклад, нижчі

спирти, феноли, кислоти та їх солі, аміни. Речовини цього типу в розчині знаходяться в молекулярно-дисперсному стані аж до концентрацій, що відповідають їхнім насиченим розчинам і поділу системи на дві суцільні фази. Ці речовини застосовуються в якості змочувачів, піноутворювачів, гідрофобізаторів при флотації, диспергаторів, що полегшують процеси утворення нових поверхонь, і т. д.

Значний інтерес представляють *колоїдні поверхнево-активні речовини*. Саме їх в першу чергу розуміють під терміном «Поверхнево – активні речовини». Головною відмінною рисою цих речовин є здатність утворювати термодинамічно стійкі (ліофільні) гетерогенні дисперсні системи (можуть бути асоціативні, міцелярні, колоїдні). Молекули колоїдних ПАР мають розвинуті R – радикали і дуже гідрофільні полярні групи – своєрідне «роздвоєння особистості» (за виразом Гартлі – одного з перших дослідників міцелоутворення). Гідрофільні і ліпофільні властивості цих ПАР збалансовані. Поряд з високою поверхневою активністю ПАР цієї групи мають специфічну властивість утворювати у водних розчинах колоїдні агрегати – міцели, а в окремих випадках і міцелоподібні сітчасті структури в адсорбційних шарах. Утворення міцелярних структур в об'ємі фіксують за різкою зміною об'ємних властивостей поверхнево-активних розчинів при критичній концентрації міцелоутворення (ККМ).

Здатність до міцелоутворення у поєднанні з високою поверхневою активністю обумовлює цілий комплекс типових властивостей колоїдних ПАР: солюбілізуючу здатність, високу ефективність стабілізуючої, емульгувальної, змочувальної, мийної дії таких речовин. У зв'язку з цим колоїдні ПАР широко застосовують у промисловості і у побуті в якості мийних та чистильних засобів, емульгаторів, стабілізаторів дисперсних систем, змочувальних речовин, диспергаторів, флотореагентів і т. д.

Крім звичайних мил – лужних солей середніх і вищих жирних кислот, до колоїдних ПАР відноситься велика кількість речовин (синтетичних і природних), що є близькими до мил за будовою молекул і проявляють аналогічні фізико-хімічні і технологічні властивості.

Відповідно *класифікації ПАР за походженням* виділяють *синтетичні та природні*.

Природні ПАР – це полярні ліпіди: гліколіпіди, фосфоліпіди та ін. Вони виконують багато функцій в колоїдно-хімічних процесах в біологічних системах. ПАР природного походження одержують з тваринної та рослинної сировини за допомогою ферментативних реакцій та деякими іншими засобами.

Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) одержують на основі нафтохімічного синтезу. Асортимент сучасних синтетичних ПАР великий – близько 10 тисяч речовин. Основною групою синтетичних ПАР є мийні засоби. Синтетичні ПАР мають велику групу сполук, різних за своєю структурою, що відносяться до різних класів. Ці речовини здатні адсорбуватися на поверхні розділу фаз і знижувати внаслідок цього поверхневий натяг. Залежно від властивостей, що проявляють СПАР при розчиненні у воді, їх ділять на аніоноактивні речовини (активною частиною є аніон), катіоноактивні (активною частиною молекул є катіон), амфолітні і неіоногенні: такі СПАР зовсім не іонізуються. За будовою молекули прийнято поділяти синтетичні поверхнево-активні речовини на такі класи:

1. Іоногенні ПАР:

- аніонні;
- катіонні;
- амфотерні (амфолітні).

2. Неіоногенні ПАР:

- алкілполіглюкозиди;
- алкілполіетоксилати.

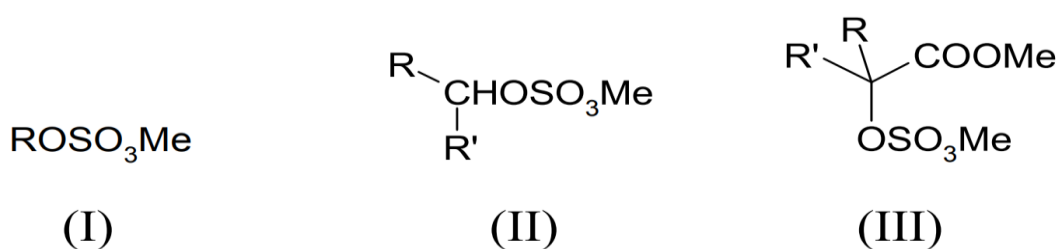
3.2 Хімічна будова ПАР

До аніонних ПАР, що становить більшу частину світового виробництва всіх поверхнево-активних речовин, відносяться:

а) карбонові кислоти та їх солі (мила) загальної формули $(RCOO)_nMe$, де Me – метал, (найчастіше лужний – Na, K),

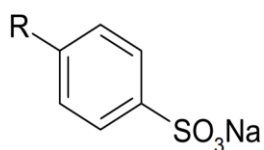
n – заряд йона металу, наприклад: пальмітат калію $C_{15}H_{31}COOK$, олеат натрію $C_{17}H_{33}COONa$.

б) алкілсульфати: солі неповних естерів сірчаної кислоти: первинні (I) і вторинні (II) алкілсульфати, а також сульфати жирних кислот (III)

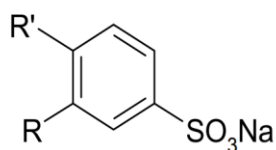


в) алкіл-, арил-, алкілнафталенсульфонати – солі відповідних сульфокислот RSO_2OMe , що містять алкільний, арильний чи нафтеневий

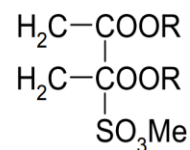
радикал. Найчастіше в цій групі зустрічаються моно-(I) и ди-(II) алкілбензенсульфонати, а також сульфонати естерів полікарбонових кислот (III)



(I)



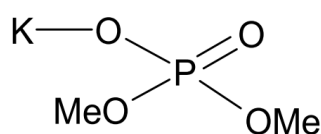
(II)



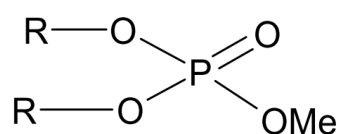
(III)

г) речовини, що містять інші типи поверхнево-активних аніонів, наприклад фосфати, тіосульфати.

Фосфати – солі неповних естерів фосфатної кислоти: моно-(I) і ди-(II) алкілфосфати

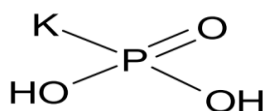


(I)

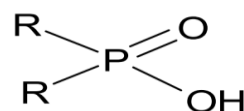


(II)

алкілфосфонові (I) і алкілфосфінові (II) кислоти

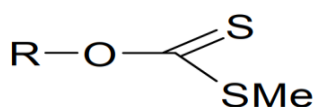


(I)

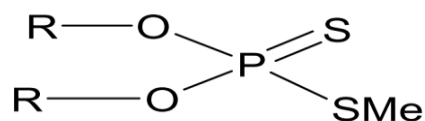


(II)

тіосульфати – солі тіосульфокислот: ксантогенати – органічні похідні дитіовугільної кислоти (I) і дитіофосфати – органічні похідні дитіофосфорної кислоти (II)



(I)

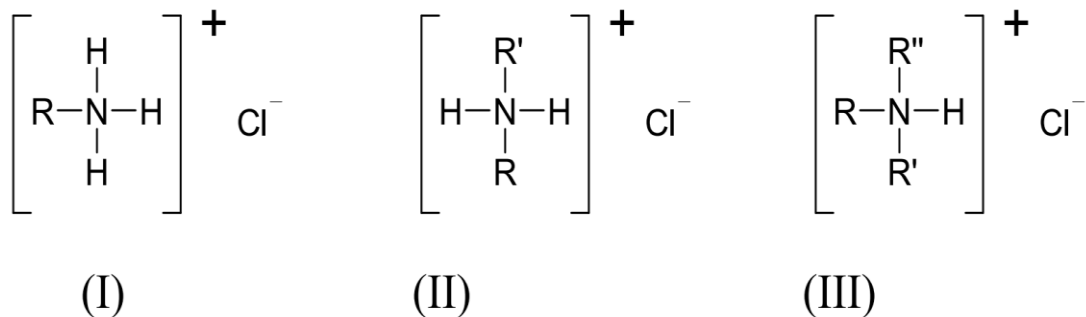


(II)

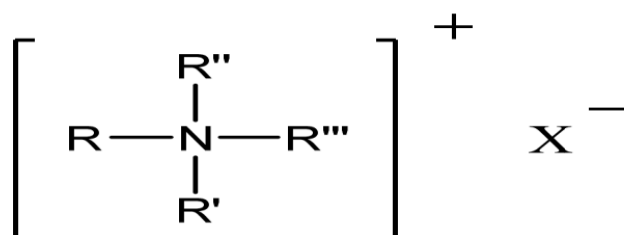
Д

о катіонних ПАР відносяться:

а) солі первинних (I), вторинних (II) і третинних (III) аліфатичних ароматичних амінів:



б) солі алкілзаміщених амонієвих основ $[\text{RN}(\text{R})_3]^+\text{X}^-$;
де R – вуглеводневий радикал C₁₂- C₁₈, R' -CH₃, -C₂H₅,



в) солі алкілзаміщеного піридину



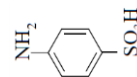
г) сульфонієві сполуки $[\text{R}-\text{S}(\text{R}'\text{R}'')]^+ \text{X}^-$;

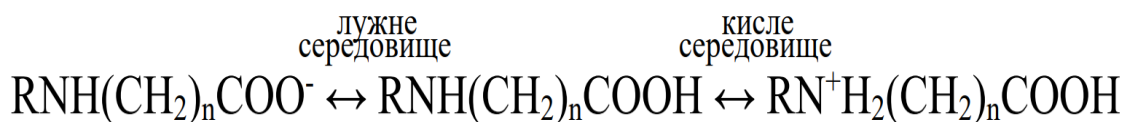
д) фосфонієві сполуки $[\text{R}-\text{P}(\text{R}'\text{R}''\text{R}''')]^+ \text{X}^-$.

Найбільш вивченими представниками катіонних ПАР є аміни. Аміни – це органічні похідні аміаку, в яких один чи всі атоми Гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами, аліфатичної, циклічної або ароматичної будови. Тому залежності від природи радикалу розрізняють аліфатичні (ациклічні), циклічні (ароматичні і аліциклічні) і гетероциклічні аміни. За кількістю радикалів у молекулі аміну розрізняють первинні, вторинні, третинні аміни.

Амфолітні ПАР містять дві функціональні групи, одна з яких має

кислотний, а інша основний характер, наприклад, сульфо- і аміногрупи (сульфанілова кислота). Залежно від рН середовища *амфолітні ПАР* виявляють аніоноактивні або катіоноактивні властивості:

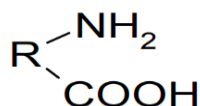




До амфолітних ПАР відносяться:

- сполуки, що містять одночасно карбоксильну і амінну групи $^+\text{RNH}_2\text{RCOO}^-$;
- сполуки, що містять одночасно сульфоефірну і амінну групи $^+\text{RNHR}'\text{OSO}_3^-$;
- сполуки, що містять одночасно сульфонатну і амінну групи $^+\text{RNHR}'\text{SO}_3^-$.

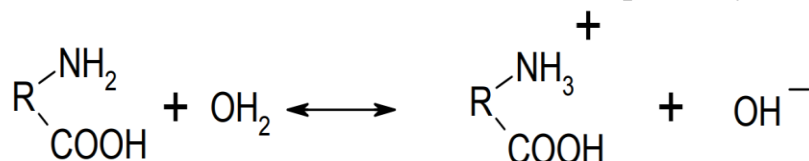
Найбільш вивченими представниками амфолітних ПАР є амінокислоти: сполуки, що містять одночасно карбокси- і аміногрупи. Типовим прикладом таких сполук, можуть бути білки, склад макромолекул яких спрощено описується формулою:



Наявність в складі білків двох протилежних полярних груп (основної $-\text{NH}_2$ і кислотної $-\text{COOH}$) надає їм амфотерні властивості. Білки та амінокислоти є типові електроліти-амфоліти. Це означає, що у водних розчинах їх макромолекули здатні дисоціювати у двох напрямках: і як кислоти, тобто з відщепленням вільних іонів Гідрогену



і як основи, тобто з відщепленням вільних іонів гідроксилу



Такий прояв протилежних властивостей в молекулі сполук дозволяє їм заряджатися як негативно, так і позитивно; при цьому результуючий знак заряду і його величина для макромолекул (якими є білки) не є сталим, а залежать від орієнтації іонів H^+ і OH^- у водному середовищі (тобто від рН), що подібно для амфотерних гідроксидів ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та ін.).

Цвітер-іонні ПАР займають проміжне положення між іонними та неіоногенними ПАР; молекули таких сполук містять позитивно заряджену і від'ємно заряджену групи. Типові цвітер-іонні ПАР – це алкілпохідні амінокислот (гліцину, бетаїну, аміномасляної кислоти та ін.). Також

представниками цих ПАР є імідазоліни. Основна перевага цвітер-іонних ПАР полягає в тому, що вони не спричиняють подразнення шкіри та очей, тому їх використовують у мийних дитячих засобах (шампунях), лікарських кремах і т.д.

Найбільш поширені *неіоногенні ПАР* за хімічною будовою поділяють на наступні підгрупи:

- а) оксиетильовані первинні (I) і вторинні (II) вищі спирти (простий етерний зв'язок);



- б) поліетиленгліколієві естери жирних кислот;



- в) оксиетильовані алкілфеноли;

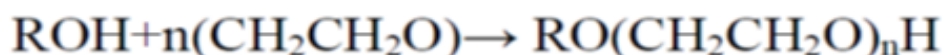


Роль гідрофільної частини молекули неіоногенної ПАР відіграє поліоксиетильний (ПОЕ) ланцюг, а гетероатом Оксигену координує біля себе 2-3 молекули води. Чим довший ПОЕ-ланцюг, тим сильніше виражені гідрофільні властивості речовини.

До числа неіоногенних ПАР відносять також природні гліцериди, глюкозиди, сахариди, а також синтетичні плуроники: блоксополімери оксиду етилену і оксиду пропілену з молекулярною масою 1000-5000, розчинність і поверхнева активність яких визначаються співвідношенням довжини поліоксипропіленового (відповідає за гідрофобні властивості молекули) і поліоксиетиленового (відповідає за гідрофільні властивості молекули) ланцюгів.

Малорозчинними неіоногенними ПАР є моно- і диетери жирних кислот. Сульфоетерифікацією і наступною нейтралізацією цих сполук отримують водорозчинні ПАР. Багато з цієї групи ПАР, (наприклад естери сахарози), нетоксичні, не мають запаху і смаку, завдяки чому успішно використовуються в харчовій, медичній і парфумерній промисловості.

Методи отримання *неіоногенних ПАР* засновані на реакції приєднання етиленоксиду до спиртів, карбонових кислот, фенолів, амінів, біфункціональних сполук. Як приклад, оксиетильовані алкілспирти марки ОС синтезують згідно реакції:



Етоксилати одержують, в основному, шляхом приєднання етиленоксиду до сполук з рухливим атомом Гідрогену, такі реакції відбуваються в присутності каталізатора. Найчастіше, до одного моля вихідної сполуки приєднується декілька моль етиленоксиду. Відношення числа молей етиленоксиду до числа моль вихідної сполуки характеризує ступінь оксиетилювання. При цьому утворюється поліетиленгліколеві естери – гомологи зі статистичним розподілом довжини ланцюга. Шляхом цільового контролю ступеня оксиетилювання можливо одержувати речовини з заданими властивостями. Коерулювання ступеня оксиетилювання і властивостей характерно і для продуктів реакції жирних кислот з поліетиленгліколями (ПЕГ) різної довжини ланцюга.

Коли вихідна гідрофобна сполука має декілька гідроксильних груп то може відбуватись багатократна етери-, естерифікація. Етерифікацією етиленоксидом всіх гідроксильних груп естеру сорбітану та жирної кислоти (ліпофільного за своєю природою) одержують гідрофільні поверхнево-активні речовини. Такі естери поліоксиетиленсорбітану і жирної кислоти називають «полісорбатами».

3.3 Практичне застосування ПАР

Поверхнево-активні речовини у більшості країн світу і до сьогодні є одними із найважливіших інгредієнтів, що використовуються для виробництва *миючих засобів*. ПАР, або ж композиції на їх основі у складі миючих засобів повинні демонструвати високу здатність до змочування і емульгування. Також для них характерні високі спінюючі властивості.

Важливими споживачами миючих засобів є *текстильна, фармацевтична і косметична промисловості*, де основна кількість виробництва спрямована безпосередньо на споживача (мило, шампуні, гелі, мазі, миючі засоби, засоби для прання). Широко застосовуються СПАР в харчовій, шкіряно–хутровій та паперовій промисловостях в якості компонентів мийних засобів, для знежирення і знезараження. Мила також служать емульгаторами 1 і 2 роду, солюбілізаторами, стабілізаторами мазей і намазних сумішей.

Проте окрім мила і синтетичних МЗ, в складі яких ПАР є основною складовою, існує багато інших сфер застосування поверхнево-активних речовин. У процесах застосування поверхнево-активні речовини виступають як стабілізатори дисперсій, диспергатори і плівкоутворювачі. Стабілізаторами є колоїдні ПАР, за рахунок гідрофільно-ліпофільні властивостей вони в розчині здатні утворювати міцели, причому у фазі, яка стає безперервною. Диспергатори та плівкоутворювачі можуть бути не лише колоїдні ПАР.

Високі концентрації ПАР здатні гомогенізувати практично нерозчинні одна в одній речовини. При цьому утворюються гомогенні драгледоподібні системи, які називають гідротропами; а таке явище має назву *гідротропія*. Гідротропія набула застосування в основному в косметологічній і фармацевтичній промисловостях для отримання кремів у вигляді так званих прозорих емульсій. Змочувальна здатність і гідротропія зумовлюють застосування ПАР для приготування водних екстрактів, емульсій, двофазових продуктів, ін.

Загалом, використання ПАР в *медицині, косметології і фармації* останніми роками стало найперспективнішим напрямком досліджень та промислового виробництва. У цьому випадку ПАР мають відповідати ряду вимог:

- повинні бути біологічно нешкідливими, нетоксичними;
- бути хімічно індиферентними по відношенню до речовин, які входять до складу препарату, матеріалам технологічного обладнання, пакувальних матеріалів, до чинників навколишнього середовища в процесі виготовлення препарату, при його зберіганні і використанні;
- не повинні викликати алергічних реакцій;
- повинні надавати лікарській (або косметичній) формі необхідні властивості;
- повинні проявляти необхідні функціональні властивості;
- мають забезпечувати необхідний фармакологічний ефект;
- не повинні піддаватися мікробної контамінації;
- повинні витримувати стерилізацію;
- не повинні чинити негативного впливу на органолептичні властивості препарату;
- мають бути економічно виправданими.

На сьогодні перспективними напрямками дослідження ПАР як лікарських та косметичних форм є їх здатність утворювати гелі з рідкокристалічною структурою, які є максимально близькі за властивостями зі шкірою, і здатність утворювати ліпосоми – завдяки цьому можна домогтися точної доставки лікарського засобу в організм людини.

У зв'язку з широким поширенням синтетичних матеріалів виникла проблема боротьби зі статичною електрикою. Одним з ефективних *антистатичних препаратів* є ПАР, які створюють електропровідну плівку на поверхні діелектриків, і таким чином запобігають накопиченню статичної електрики та не змінюють при цьому механічних і теплових властивостей матеріалів, тому що такі плівки надзвичайно тонкі. Структура плівок і механізм

дії ПАР наступний: плівка повинна містити в собі три компоненти: воду, ПАР та іони. Поверхня діелектрика вкрита безперервною водною плівкою, що містить іони. Іони можуть бути з молекул іоногенних ПАР, або ж і з мінеральних солей. Поверхнево-активна речовина забезпечує рівномірне розтікання плівки по поверхні, товщина таких плівок становить одиниці нанометрів. Антистатичні препарати в більшості випадків є композиціями ПАР.

СПАР як *інгібітори корозії* застосовують у тих випадках, коли інші методи захисту ускладнені, наприклад, у двигунах внутрішнього згорання. Перевага ПАР у цьому процесі полягає в тому, що вони утворюють на поверхні практично мономолекулярну плівку, яка досить ефективно захищає метал від корозії. Створені моношари перешкоджають підходу до поверхні металу води і кисню, та хімічно взаємодіють з поверхнею, пасивують її, утворюючи нові сполуки. Найчастіше застосовують аміни, фосфоровмісні ПАР.

Наслідком однією з гострих екологічних проблем є збирання нафти з поверхні морів і океанів; під час аварій танкерів та нафтових свердловин на поверхні потрапляють величезні кількості нафти, які розтікаються на значні відстані у вигляді тонкого шару. ПАР здатні збирати такі плівки, що розтікаються на поверхні води на багато кілометрів, локалізують такі розтікання, що сприяє легкому видаленню нафтопродуктів з поверхні. Основною умовою застосування ПАР як *збирачів нафти* є перевищення тиску розтікання ПАР над тиском розтікання нафти, яка становить близько 20 мН/м. ПАР має тиск розтікання 30-40 мН/м.

Одним з основних компонентів мастильних матеріалів є антифрикційні та антизношувальні присадки, що представляють собою ПАР, здатних адсорбуватися на твердих поверхнях. Вимогою до ПАР як *антифрикційних присадок* є максимальна адгезія полярної групи до твердих поверхонь і мінімальна когезія неполярних радикалів один до одного. Тоді деталі, що труться, рухатимуться одна відносно одної з мінімальним коефіцієнтом тертя, а висока адгезія ПАР забезпечуватиме захист поверхні деталей від зношування.

У *сільському господарстві* СПАР застосовують в якості стимуляторів росту тварин і рослин, інсектицидів, гербіцидів і фунгіцидів, а також для поліпшення фізичних властивостей мінеральних добрив.

Харчова промисловість використовує ПАР для миття сировини, матеріалів, тари, а також для уповільнення черствіння хлібобулочних виробів, для поліпшення фізичних властивостей кондитерських виробів і молочних продуктів.

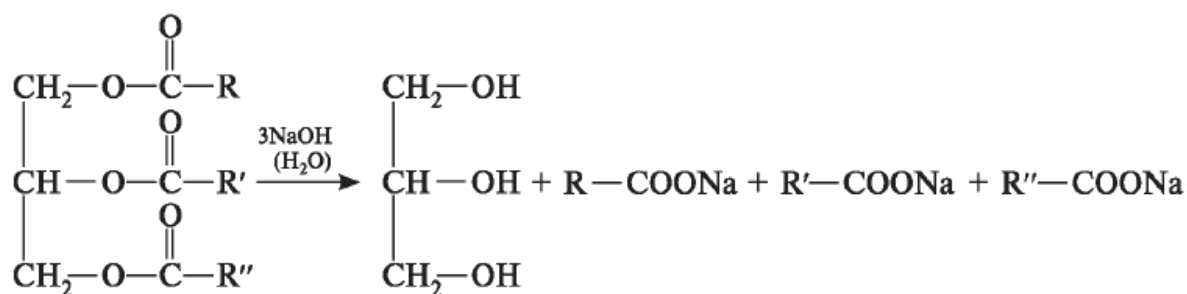
У нафтовій промисловості СПАР використовують при бурінні свердловин, деемульгуванні сирової нафти та при операціях по її очищенню й транспортуванню.

Флотація, як технологічний процес набула значного поширення у різних технологіях виробництва, а в також в технологіях очищення об'єктів навколишнього середовища. Флотація – це спосіб розділення сумішей твердих дрібних частинок різних речовин, або виділення крапель дисперсної фази з емульсій; метод заснований на їх різній змочуваності і здатності накопичуватися на поверхні розділу фаз. Процес збагачення методом флотації базується на тому, що бульбашки газу вибірково прилипають до поверхні мінералу і до частинок порожньої породи. Бульбашки, що спливають, несуть із собою частинки мінералу, залишаючи під шаром води порожню породу. ПАР у процесі флотації може виконувати функцію агента, що вибірково адсорбується на мінералі, який необхідно перевести в пінний продукт, і що додають частинкам гідрофобні властивості. Друга функція ПАР у флотаційному процесі - отримання піни, що «живе» певний проміжок часу. Якщо піна буде занадто стійка, то виділення концентрату буде пов'язане з великими труднощами. Основні сфери застосування флотації:

- збагачення корисних копалин (руд кольорових металів, рідкісних і розсіяних елементів, вугілля, самородної сірки);
- розділення мінералів комплексних руд;
- розділення солей;
- очищення стічних вод і комунальних стоків;
- виділення масел і нафтопродуктів.

3.4 Мила та миючі засоби

Мила - це солі високомолекулярних жирних кислот, головним чином натрієві (тверді мила) та калієві (рідкі мила). Основні об'єми виробництва - це туалетні мила на основі суміші жирних кислот з числом атомів Карбону 12-18. Мила отримують внаслідок взаємодії жирів з водними розчинами гідроксидів лужних металів – при цьому утворюється суміш гліцерину і натрієвих (калієвих, амонієвий, ін.) солей вищих жирних кислот за схемою:



З точки зору хімії милами вважають лише водорозчинні або колоїдно-дисперговані натрієві, калієві, амонієві або амінні солі, в той час як водонерозчинні кальцієві, магнієві, цинкові і алюмінієві солі називають металевими милами. Водні розчини таких мил мають високу мийну здатність. Лужні солі жирних кислот, вуглеводневий радикал яких містить менше ніж 10 атомів Карбону, не мають мийної здатності, а якщо в радикалі більше 20 атомів Карбону, практично не розчиняються навіть у гарячій воді.

Головними недоліками мил є нестійкість у жорсткій воді і висока лужність. У прісній воді в розчиненому стані завжди містяться різні солі, в основному, кальцію і магнію. Мила утворюють з цими солями нерозчинні сполуки, що не мають мийної дії, що призводить до збільшення витрат мила і погіршення мийної здатності.

Як ПАР широке практичне застосування знаходять солі вищих жирних кислот фракцій C₁₀-C₂₀ (Таблиця 3.1). У кислих середовищах солі карбонових кислот переходять в слабо дисоційовані і малорозчинні кислоти, а в присутності деяких катіонів (кальцію, магнію) утворюють нерозчинні солі, що різко знижує ефективність їх поверхнево-активної дії, особливо погіршує мийну дію. Велику перевагу в цьому відношенні мають алкілсульфати і алкілсульфонати, які є солями сильних кислот і тому можуть використовуватись в кислих і сольових розчинах.

Таблиця 3.1 – ВЖК фракцій C₁₀-C₂₀

Формула	Назва	
	тривіальна	систематична
Насичені ВЖК		
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	капринова	деканова
CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	ундецилова	ундеканова
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	лаурилова	додеканова
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	міристинов а	тетрадеканова

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	пальмітинов а	гексадеканова
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$	маргаринов а	гептадеканова
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	стеаринова	октадеканова
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	арахінова	ейкозанова
Таблиця 3.1 – продовження		
Ненасичені ВЖК		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (цис-форма)	олеїнова**	цис-9- октадецена
<i>Продовження таблиці 2.1</i>		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (транс-форма)	елаїдінова	транс-9- октадецена
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ (цис-форма)	лінолева**	цис-9-цис-12- октадекадіє- нова
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ (цис-форма)	ліноленова**	цис-9-цис-12- цис-15-окта- декатриєнова
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ (цис-форма)	арахідонова**	цис-5-цис-8- цис-11-цис-14- ейкоза- тетраєнова

Примітка – ** Незамінні ВЖК.

Сировина миловареного виробництва. Для виготовлення мила використовують природні жири тваринного та рослинного походження, синтетичні жирні кислоти, луги, допоміжні матеріали, барвники, віддушки, антиоксиданти, дезінфекційні та лікувально-профілактичні домішки. Якість мила значною мірою залежить від якості жирів та олій. Особливо високі вимоги до кольору, запаху та вмісту домішок пред'являють при виробництві туалетного мила.

- Тваринні жири. Для виробництва туалетного мила найчастіше використовують яловичий, баранячий та кістковий топлени жири. У них міститься 40-60% насичених високомолекулярних жирних кислот, головним чином пальмітинової та стеаринової та 36- 55 % ненасиченої олеїнової кислоти. Найкращим із них для виробництва є яловичий жир.

- Жири морських тварин та риб спочатку гідрогенізують (насичують воднем подвійні зв'язки), при цьому їх рідка консистенція переходить у тверду; такий жир називають саломасом. Китовий саломас, крім високомолекулярних жирних кислот, містить міристинову кислоту ($C_{13}H_{27}COOH$). Кашалотовий саломас містить у собі воски, лауринову та міристинову кислоти, тому також використовується для виробництва рідкого туалетного мила, а ще спеціального мила для миття в морській та жорсткій воді.
- Рослинні олії. Рідкі за кімнатної температури олії - це кокосова, пальмоядрова та пальмова олії. Кокосова та пальмоядрова олії містять до 52 % лауринової (C_{12}) та до 19 % міристинової (C_{14}) кислоти. Введення мил на основі цих олій у рецептуру туалетного мила забезпечує йому необхідну пластичність під час обробки, високу розчинність і піну в холодній воді. Тверді олії: соняшникову, соєву та бавовникову використовують при виробництві мазеподібних (кремоподібних) та рідких мил, а також вони входять до жирової основи твердих туалетних мил.
- Жирозамінники. Синтетичні жирні кислоти можуть використовуватись у рецептурі туалетних мил. Останніми роками у миловарінні їх використання знижується.
- Природні жирні кислоти. Для виготовлення всіх видів мила на більшості великих підприємств використовують жирні кислоти, які отримують при розщепленні рослинних і тваринних жирів і саломасу в автоклавах під високим тиском безреактивним методом. Спосіб забезпечує світлу основу жирних кислот, та підвищення виходу гліцерину .

Синтетичні миючі засоби (*СМС*), або *детергенти* мають очищувальний і миючий ефект завдяки синтетичним ПАР, що входять до їх складу (частково, або 100%), тому вони діють м'якше і не ушкоджують гідроліпідний шар на шкірі. Цю групу мийних засобів можна розділити на дві підгрупи:

- засоби, які потрібно змивати водою (синтетичні кускові мийні засоби (СКМС), гель для душу, рідке мило, капсули для прання та ін.);
- засоби, що не потребують змивання (молочко, вершки, олія).

Усі вони мають приблизно однаковий склад, відмінність полягає в якості ПАР та кількості добавок. Вони також відрізняються зовнішнім виглядом, запахом, консистенцією та ін.

Починаючи з 1970 року в світі СМЗ виробляється більше, ніж звичайного натурального мила. На відміну від натурального мила синтетичні миючі засоби мають безсумнівні переваги:

- ✓ більшу миючу здатність;
- ✓ гігієнічність;
- ✓ економічність.

Головним компонентом всіх синтетичних миючих засобів є СПАР. Вони більш ефективні при низьких температурах, що важливо для сприятливих режимів прання наприклад, для штучних волокон, які не витримують високих температур. До того ж прання в більш холодній воді економить енергоресурси, знижує фізичне забруднення води. Більшість сучасних неіоногенних ПАР, що використовуються у миючих засобах є рідкі або пастоподібні. У порошкоподібні синтетичні миючі засоби (СМЗ) неіоногенні ПАР вводяться в вигляді добавок вмістом 2-6%. Важлива перевага синтетичних ПАР полягає в тому, що вони не утворюють малорозчинних у воді солей жорсткості, а тому однаково добре перуть як в м'якій, так і в жорсткій вод. Концентрація СМР навіть у м'якій воді може бути набагато нижче, ніж мила, отриманого з натуральних жирів.

Сучасні СМЗ є не індивідуальними, а композиційними, до їх складу можуть входити відбілювачі, ароматизатори, регулятори піни, біологічно активні речовини, ін.

У виробництві багатьох СМС побутового призначення (пральних порошків), а також косметично-гігієнічних мийних засобів (шампуней, зубних паст, кондиціонерів для волосся) використовують лаурилсульфат натрію – СЛС. Лаурилсульфат натрію $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ або додецилсульфат натрію - натрієва сіль лаурилсульфатної кислоти, аніонна поверхнево-активна речовина. Це амфифільна речовина. Може бути сильним алергеном для людини. Хоча при використанні лаурилсульфату натрію або амонію (навіть у великій концентрації) не було виявлено ні канцерогенної, ні ембріотоксичної дії і визнають їх безпечними в гігієнічних засобах, які змиваються водою (шампуні, гелі, піни) на сьогодні його використання у складі СМЗ побутового призначення має тенденцію до зниження.

Алкілсульфати - солі натрієвих сульфоетерів (ROSO_3Na) - можна одержати в результаті етерифікації вищих жирних спиртів сульфатною кислотою, а потім нейтралізації лугом. СЛС одержують шляхом сульфування лаурилового спирту. Алкілсульфати – ефективні емульгатори. В поєднанні з жирними спиртами алкілсульфати можуть застосовуватись для дуже стабільних систем. Алкілсульфати малотоксичні, їх біорозкладення складає 90-95%. Окрім алкілсульфатів в СМЗ для прання використовують аніонні ПАР.

Промислове значення мають також амфоліти карбоксибетаїнового ряду. Наприклад, карбоксибетаїн ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$) використовують як

диспергатор, пінетратор. Поліоксиетиленові ефіри алкілфенолів також мають гарні мийні властивості.

Представники неіоногенних ПАР – жирні спирти та неповні гліцериди використовуються як стабілізатори та структуроутворювачі. Найбільш відомі промислові емульгатори: неповні гліцериди, що представляють суміші моно- та диацилгліцеролів. До неіонних ПАР належить також диетаноламід жирних кислот кокосової олії (кокамід ДЕА), що входить до складу шампунів.

Найбільший недолік виробництва та споживання СМЗ – це відносно низька ступінь їх біологічного розкладу та побічний несприятливий вплив на організм людини (помірна токсичність). Окрім негативного впливу СПАР на водні екосистеми та живі організми вони позитивно впливають на мікроорганізми. Багато синтетичних поверхнево-активні речовини мають антимікробні властивості. Крім природної стійкості деяких мікроорганізмів до біоцидних препаратів, мікроорганізми швидко адаптуються до несприятливих факторів, в тому числі і до впливу антимікробних засобів. Більш детально проблеми негативного впливу СПАР на довкілля розглянуто в розділі 4.

В зв'язку з тенденцією ринку щодо використання натуральної сировини значне місце займають ПАР на основі сахаридів. Етери та естери сахарози, глюкози нетоксичні, можуть біологічно розкладатись, і навіть при високих концентраціях мають належну сумісність зі шкірою та слизовою оболонкою. Естери сахарози і жирної кислоти відносяться до неіонних емульгаторів, що одержують естерифікацією однієї або декількох гідроксильних груп молекули сахарози жирними кислотами. Крім емульсійної дії вони т мають антимікробні властивості.

Загалом основною проблемою застосування ПАР природного походження є їх складний багатокомпонентний і непостійний хімічний склад, через який досить складно визначити багато фізико-хімічних показників, необхідних для створення і виробництва миючих засобів. Виділення окремих компонентів ПАР з природного комплексу значно підвищує вартість готових продуктів, також часто постає проблема усунути псування сировини та збільшити термін придатності готових продуктів.

Фізико-хімічні показники якості мил і миючих засобів. До фізико-хімічних показників синтетичних мийних засобів відносять: якісне число, вміст хлориду натрію, соди, титр мила, початковий об'єм піни, змочувальна здатність.

Якісне число (ЯЧ) мила — це масова частка жирних кислот (в г) у перерахунку на номінальну масу шматка в 100 г. У туалетних милах не допускається значний залишок вільного лугу (він має бути більше ніж 0,05 %) і

неомиленого жиру (не більше ніж 0,2%) для твердого мила, та не більше ніж 1,5 % для рідких мил.

Неомилені, особливо ненасичені жирні кислоти при зберіганні мила швидко окислюються та прогоркають, утворюючи плями на милі та появу прогірклого запаху.

Титр мила (титр жирних кислот, ТЖК) — це температура застигання жирних кислот, виділених із мила. Він характеризує правильність підбору складу жирової суміші мила.

Якість мила, його твердість, розчинність, стиранність, піноутворення, збереження початкових властивостей при довготривалому зберіганні значною мірою визначаються складом жирової суміші, підбраної для мила. ТЖК суміші туалетних мил повинен бути в межах 36 - 41 °С. Мило з нижчим титром має недостатню твердість, підвищене стирання кускового мила і, як наслідок, великі витрати. При вищому титрі знижується розчинність та мийна здатність мила.

Якість мила тим вища, чим більше воно може утворити піни і чим більша її стійкість.

Показник піноутворювальної здатності характеризується об'ємом піни (см³), що утворюється при збовтуванні 0,5 % мильного розчину (в переліку на жирні кислоти).

Лабораторна робота №5

ТЕМА: Якісні реакції на ПАР різних класів

МЕТА РОБОТИ: провести ідентифікаційні тести для різних типів ПАР; вивчити якісні реакції на різні типи ПАР.

РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ: розчин метиленового блакитного; хлороформ; 0,05% водний розчин відомої аніонактивної речовини; 0,1-1,0% водні розчини досліджуваних речовин (3-4 розчини ПАР однакових концентрацій); розчин бромфенолового синього (рН 3,6-3,9); 0,1% водний розчин катіонного ПАР; 1,0% водний розчин аніонного ПАР; катіонна ПАР (тверда речовина), водний розчин HCl (1:4), конго червоний (індикаторний папір), 0,25 % водний розчин KMnO₄; 10% водний розчин хлориду натрію; 1,0% водний розчин нейногенного ПАР; термометр, прилад для вимірювання рН.

ЗМІСТ РОБОТИ

Дослід 1. Визначення класу ПАР.

Дослід проводять з кожною з досліджуваних речовин. 8 мл розчину метиленового блакитного наливають у пробірку (25 мл), доливають 5 мл

хлороформу і краплями 0,05 % водний розчин відомої аніоноактивної речовини, інтенсивно струшуючи після додавання кожної порції. Пробірку залишають стояти до поділу розчину на два шари і спостерігають, як блакитне забарвлення верхнього водного шару у міру додавання розчину відомої аніоноактивної ПАР поступово переходить в нижній шар, що обумовлено утворенням розчинного у хлороформі комплексу метиленового блакитного з відомою аніоноактивною речовиною. Розчин останньої додають доти, доки забарвлення водного та хлороформного шарів зрівняється і стане блакитним. Потім додають 2 мл водного розчину досліджуваної ПАР і енергійно струшують.

Якщо після відстоювання водний шар знебарвиться, а хлороформний стане темно-синім, то досліджувана речовина відноситься до аніоноактивних ПАР. Якщо спостерігається зворотна картина (водний шар інтенсивно забарвлюється, а хлороформний знебарвлюється), то ПАР є катіоноактивною. Якщо забарвлення шарів не змінюється, то речовина відноситься до нейоногенних ПАР. Спостереження і вимірювання рН заносять у таблицю і записують особливості проведення реакцій (якщо такі відбувались).

Таблиця 3.2 – Результати дослідів по визначенню класу ПАР та рН

Номер розчину	рН	Спостереження	Клас ПАР
1			
2			
3			
4			

Дослід 2. Якісна реакція катіонного ПАР з розчином бромфенолового синього.

10 мл розчину бромфенолового синього (рН 3,6-3,9) наливають в пробірку (25 мл) і додають 2 мл 0,1 % водного розчину катіонної ПАР, рН якого попередньо доводять до 7 (за універсальним індикаторним папером). Якщо ПАР є катіоноактивною, то з'являється яскраве світло-блакитне забарвлення.

Дослід 3. Якісна реакція катіонного ПАР з розчином перманганату калію.

Готують 10 % кислий розчин досліджуваної речовини: розчиняють 0,2г катіонної ПАР в 1 мл води, додають краплями водний розчин HCl (1:4) доти, доки розчин не стане кислим (за Конго червоним), потім додають воду до загального об'єму розчину 2 мл. Поміщають 5 мл 0,25 % водного розчину KMnO₄ і 2 мл хлороформу в пробірку, додають краплю кислого 10 % розчину досліджуваної речовини, струшують суміш протягом 5 с і спостерігають за забарвленням хлороформного шару. Рожеве або коричнево-червоне забарвлення шару, стійке протягом 30 с, вказує на катіонну ПАР .

Дослід 4. Якісна реакція на аніонний ПАР.

10 мл розчину метиленового блакитного наливають у пробірку (25 мл), доливають 5 мл хлороформу і 5 мл 1,0% водного розчину аніонної ПАР. Пробірку енергійно струшують і дають шарам розділитися. Якщо ПАР аніоноактивна, то відбувається забарвлення хлороформного шару.

Зауваження: Солі вищих кислот дають негативну реакцію. Нейоногенні ПАР не заважають визначенню. Катіонактивні ПАР знебарвлюють хлороформний шар.

Дослід 5. Якісні реакції на нейоногенні ПАР.

У термостійку пробірку (10 мл) поміщають 5 мл 1,0% водного розчину нейоногенної ПАР, нагрівають до появи помутніння, що зникає при охолодженні. Якщо помутніння не спостерігалось при нагріванні до 90-95 °С, то вміст пробірки охолоджують, додають 2,5 мл 10% водного розчину хлориду натрію і знову нагрівають до помутніння. Наявність помутніння, зникаючого при охолодженні, свідчить про те, що досліджувана речовина нейоногенна ПАР. Записують результати спостережень в лабораторний журнал і заносять в таблицю запропонованої форми (3.3).

Таблиця 3.3 –Результати дослідів 2-5

Номер дослідів	Спостереження	Характеристика ПАР	Примітки
2			
3			
4			
5			

Формулюють і записують висновки до всіх дослідів роботи.

Лабораторна робота №6

ТЕМА: Одержання рідкого мила прямим способом

МЕТА РОБОТИ: Освоєння методу отримання рідкого мила прямим способом.

РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ: очищений жир (свинячий, курячий, ін), очищена природна олія (соняшникова, касторова, коріандрова, кокосова, ін.); 8 %-ий водно-спиртовий розчин КОН; 3%-вий водно-спиртовий розчин КОН; карбонат калію, або хлорид натрію; HCl концентрація 0,5 моль/л, 0,1-ий спиртовий розчин фенолфталеїну, ваги технічні, мірні циліндри, мішалка з

нагрівом, ділительна воронка колба ємністю 100 (200) мл з градуванням, колби ємністю 100мл, хімічні стакани, ексикатор, термометр до 100°C.

ЗМІСТ РОБОТИ

Дослід 1. Омилення олій.

В чисту термостійку колбу, розташовану на водяній бані і обладнану мішалкою і термометром, завантажують суміш (10-11 г) жиру і олії у співвідношенні 0,1:0,5 моль (тобто, наприклад 6г курячого жиру та 4 г кокосової олії) та приблизно 10г (1/3 частини від необхідної кількості 30 г) за масою 8% - го водно-спиртового розчину КОН. Складають прилад для омилення (Рис.3.1), закріплюють його штативами і встановлюють на нагрівальну частину мішалки.

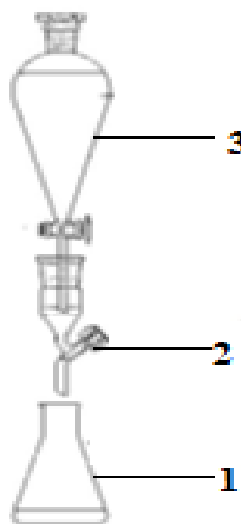


Рисунок 3.1—Прилад для омилення:

1-термостійка колба; 2- відвідна трубка для аналізу фільтрату;
3- градуйована ділительна воронка.

Вмикають нагрів мішалки (близько 60°C), прогрівають колбу при низьких обертах мішалки 1-2 хвилини.

Після повної витрати першої порції водно-спиртового розчину КОН (Впродовж перших 10-15 хвилин; контролюється органолептичним методом або за допомогою спиртового розчину фенолфталеїну) температуру реакційної суміші піднімають до 80°C і оберти мішалки збільшують, одночасно додають невеликими частинами останні порції (2/3) розчину КОН з ділительної воронки. Порції розчину КОН приливають приблизно кожні 5хвилин, а вся операція займає приблизно 50 хвилин.

Щоб встановити, чи закінчилось омилення жиру, кілька крапель гідролізату добавляють до 2-3 мл гарячої дистильованої води. Якщо гідролізат розчиняється повністю без виділення крапель жиру, омилення можна вважати закінченим, фіксують час омилення та об'єм прилитого спиртового розчину лугу. Варто зазначити, що витрати водно-спиртового розчину можуть бути менші, тому аналіз гідролізати варто провести перший раз, коли у воронці залишилось близько 15% розчину від початкового об'єму.

Для зниження в'язкості клейового розчину в суміш додають приблизно 0,2 г K_2CO_3 або $NaCl$. При цьому солі вищих карбонових кислот висолюються і спливають, утворюючи на поверхні реакційної суміші шар. Відділяють верхній шар і охолоджують його. Після охолодження реакційну суміш аналізують органолептично. Якщо утворюється плівка, то утворюється тверде мило, таку суміш додатково фільтрують. На попередньо зваженому фільтрі залишається тверде мило, його висушують у ексікаторі і зважують. В іншому випадку суміш охолоджують, розливають у градуйований флакон, визначають об'єм і густину рідкого мила.

Результати і спостереження досліду заносять у таблицю 3.4.

Таблиця 3.4– Результати омилення суміші жиру і олії

Склад суміші	Маса водно-спиртового розчину, г	Час омилення	Характеристика омиленої суміші	Маса мила, г

Практично число омилення жирової суміші визначають за формулою:

$$ЧО_{пр} = \frac{m_{KOH}}{m_{жс}}, \quad (3.1)$$

Де m_{KOH} - маса КОН у водно-спиртовому розчині, що пішла на омилення;

$m_{жс}$ - початкова маса суміші жиру і олії.

Дослід 2. Визначення числа омилення жирової суміші.

В першу колбу (досліджувана проба) поміщають 2г жирно-олійної суміші, в іншу (контрольна проба) - 0,5 мл води. В обидві колби додають по 30 мл 3-ого водно-спиртового розчину КОН і кип'ятять постійно перемішуючи протягом 60 хвилин до повного омилення гліцеридів та нейтралізації вільних жирних кислот, періодично перемішують вміст колб. Після цього в обидві колби додають по 10 крапель розчину фенолфталеїну і титрують ще теплі колби, розчином НС1 до зникнення рожевого забарвлення (нейтральна реакція).

Примітка – свіжий жир набуває світло-жовтого, старий жир – червоно-бурого забарвлення.

Розраховують аналітичне число омилення ($ЧО_A$) мг/г, при нейтралізації вільних жирних кислот в 1 г жиру, за формулою:

$$ЧО_A = (B-A) \cdot f \cdot 28,05/m, \quad (3.2)$$

де $(B-A)$ – різниця результатів титрування контрольного і дослідного зразків розчином соляної кислоти, мл;

f – коефіцієнт поправки на титр розчину НС1(0,5 моль/л);

28,05 – кількість КОН в міліграмах, еквівалентна 1 мл розчину КОН

m – маса жирно-олійної суміші, г

Порівняти розрахунки за дослідами 1 і 2 і зробити загальні висновки до роботи.

Лабораторна робота №7

ТЕМА: Показники якості мийних засобів

МЕТА РОБОТИ: Визначити змочувальну та піноутворювальну здатності розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР).

РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ: прилад для визначення часу змочування; секундомір; електроплитка; термометр; розчини ПАР (натрій олеату, рідке мило або рідкий засіб для прання); бавовняна пряжа; мірний циліндр на 50–100 мл із притертою пробкою; склянка на 50 см³; кільце з мідного дроту діаметром 15–20 мм.

Прилад для визначення змочування складається з:

1. Скляної склянки місткістю 300–400 мл, заввишки 125–150 мм, внутрішнім діаметром 50–65 мм.
2. Скляного занурювача (паличка з хрестовиною на одному кінці для упору та вигнутим іншим кінцем).

3. Бавовняної пряжі №40/3 (довжина нитки 200 см, діаметр кільця — 15–20 мм). Пряжу змотують у вигляді кільця. Для цього на закритий кінець пробірки намотують нитку; готове кільце знімають і витримують під товстим склом протягом 2–3 годин, після чого переносять до ексикатора (зберігати над насиченим розчином амоній нітрату при вологості 65%).
4. Гачка з ніхромового дроту завдовжки 22–22,5 мм, діаметром 0,38 мм, масою 0,019–0,020 г.
5. Капронової нитки №90 завдовжки не більше 25 мм.

ЗМІСТ РОБОТИ

Дослід 1. Визначення змочувальної здатності розчинів ПАР методом «Час занурення»

Готують водні розчини мийної речовини з концентраціями: 1,0; 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625 % мас. Дослідження проводять при температурах 25, 50 та 75 °С. У склянку наливають 320–350 мл розчину, опускають занурювач із закріпленим гачком і кільцем пряжі. Одночасно вмикають секундомір і фіксують час від моменту занурення до повного змочування (опускання кільця на дно). Визначення повторюють п'ять разів для кожного зразка, розраховуючи середнє значення. Результати заносять до таблиці 3.5 та будують графік залежності часу змочування від концентрації: $\tau = f(c)$.

Таблиця 3.5– Залежність часу змочування від концентрації розчин ПАР

С, %	0,0625	0,125	0,25	0,5	1,0
τ , с					

За графіком визначають концентрацію, при якій час змочування становить 20 с (цей показник використовують для оцінки ефективності ПАР).

Дослід 2. Визначення кратності та стійкості піни

У мірний циліндр місткістю 50–100 мл наливають 10 мл розчину піноутворювача та інтенсивно струшують протягом 15–30 с. Після припинення струшування фіксують максимальний об'єм утвореної піни та його зміну кожні 20 с. Аналогічні досліди проводять із розчинами, розведеними у 2, 4 та 8 разів (до моменту, коли піна стає нестійкою і миттєво руйнується).

За цією кривою визначають концентрацію, за якою час змочування становить 20 с (цією величиною, а також відношенням до стандартної речовини часто оцінюють ефективність досліджуваного розчину).

Ефективність також можна оцінити за відношенням часу змочування до стандартної речовини.

Дослід 2. Визначення кратності та стійкості піни за часом руйнування стовпа певної висоти.

У мірний циліндр із притертою пробкою місткістю 50—100 мл наливають 10 мл водного розчину піноутворювача (1% розчину натрій олеату чи 1 мл рідкого мила, або ж прального рідкого засобу) і струшують протягом 15-30 с. Після припинення струшування відмічають максимальний об'єм утвореної піни та його зміну з часом. Для цього відмічають об'єм піни кожні 20 с. Аналогічні досліди проводять із розчином піноутворювача, розведеним у 2, 4, 8 раз (або до тих концентрацій, коли піноутворювач не зможе давати стійку піну, оскільки піна миттєво руйнується). Результати дослідів заносять у таблицю 3.6.

Таблиця 3.6 – Результати дослідів 2

Температура розчину піноутворювача _____ °С

Концентрація піноутворювача							
C ₁		C ₂ =C ₁ /2		C ₃ =C ₁ /4		C ₄ =C ₁ /8	
τ, с	Об'єм піни V, см ³	τ, с	Об'єм піни V, см ³	τ, с	Об'єм піни V, см ³	τ, с	Об'єм піни V, см ³
20		20		20		20	
40		40		40		40	
60		60		60		60	
80		80		80		80	
100		100		100		100	
120		120		120		120	

Обчислюють кратність піни:

$$N = \frac{V_{\text{макс}}}{V_{\text{поч}}}, \quad (3.3)$$

де $V_{\text{макс}}$ – максимальний об'єм розчину ПАР з піною;

$V_{\text{поч}}$ – початковий об'єм розчину ПАР.

За отриманими даними будують графічні залежності:

а) отриманого максимального об'єму піни $V_{\text{мп}}$ від концентрації піноутворювача C ;

б) кінетичні криві, що характеризують руйнування піни (зменшення об'єму піни з часом);

Формулюють і записують висновки до роботи.

3.8 Питання для підготовки до модульного контролю та самоконтролю

1. Дайте розгорнуте визначення ПАР. Чим відрізняється «вузьке» спеціальне значення цього терміна від загального?
2. Опишіть дифильну будову молекули ПАР. Які групи атомів забезпечують гідрофільність, а які — гідрофобність?
3. Поясніть механізм орієнтації молекул ПАР в адсорбційному шарі на межі вода–повітря.
4. Порівняйте ПАР першого та другого класу за будовою полімерного ланцюга та їхньою поведінкою на межі поділу фаз.
5. Що таке критична концентрація міцелоутворення (ККМ)? Які властивості розчинів ПАР залежать від цього показника?
6. Охарактеризуйте першу групу ПАР (піногасники). Де вони знаходять практичне застосування?
7. Чому ПАР другої групи називають «диспергаторами»? На якій межі поділу фаз вони проявляють найбільшу активність?
8. Поясніть механізм дії ПАР-стабілізаторів (третя група). Що таке «структурно-механічний бар'єр»?
9. Яким комплексом властивостей повинні володіти детергенти (четверта група)?
10. Які речовини відносять до аніонних ПАР, катіонних ПАР, амфотерних ПАР, нейоногенних ПАР?
11. Які речовини відносяться до мил? Дайте їм характеристику.
12. Що являють собою оксиетильовані сполуки? Охарактеризуйте їх.
13. Що таке змочувальність?
14. Які основні методи визначення змочувальної здатності розчинів ПАР?
15. Як залежить змочувальна здатність від будови молекул ПАР?
16. Технологічне використання сумішей ПАР.
17. Що називають милом? Класифікація мил.
18. Перелічіть основну сировину для виробництва мила.
19. В чому полягає технологічний процес отримання рідкого мила?
20. В чому полягає технологічний процес отримання твердого мила?
21. Які основні вимоги до фізико-хімічних показників мил?

4 ПРОБЛЕМИ НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ ПАР І СМЗ НА ГІДРОСФЕРУ

4.1. Біологічне значення ПАР, як фактора забруднення довкілля

Одним з факторів, що визначають інтенсивний технологічний вплив на навколишнє середовище, є скидання стічних вод, що утворюються після технологічних процесів, які містять, здебільшого, контамінанти, які слабо піддаються біодеструкції. Серед таких елементів, які були відсутні в природному середовищі до початку антропогенного впливу, можна виокремити поверхнево-активні речовини (ПАР), переважно синтетичного походження.

Переважає більшість СПАР (понад 95%) належить до 3 і 4-го класів небезпеки (помірно - і малотоксичні).

Комунальні стоки містять в середньому від 2 до 5 мг/л СПАР (в 4-5 разів вище ГДК). У промислових стоках зміст ПАР може сягати від 10 до 100 мг/л.

У разі якщо рівні забруднень ПАР у воді перевищують ГДК в 10-20 разів, це призводить до погіршення, в першу чергу, органолептичних якостей води, не підвищуючи істотно гігієнічної небезпеки за її токсичності для людини, тварин і птахів. Однак при цьому можлива поява на поверхні води піни, в якій концентруються і активно розмножуються корисні і патогенні мікроорганізми.

Велику небезпеку становлять ПАР, які важко піддаються біодеструкції. Перш за все мова йде про катіонні та неіоногенні ПАР. Катіонні ПАР найбільш токсичні і найменш біологічно розкладаються з усіх ПАР. Неіоногенні ПАР повільно розкладаються через наявність в їх складі ароматичного радикалу і, як наслідок, накопичуються в об'єктах навколишнього середовища. Однак неіоногенні ПАР з аліфатичними радикалами здатні біологічно розкладатися досить повно і швидко. Такі сполуки поширюються течією і вітром на значні відстані, і тим самим стабільні молекули СПАР створюють загрозу здоров'ю населення.

Присутність СПАР підвищує також ступінь небезпеки інших шкідливих речовин, що знаходяться у воді та ґрунті при наступних їх переміщеннях по харчових ланцюжках .

З огляду на рівень виробництва, поширеність в об'єктах навколишнього середовища, широкомасштабне застосування в різних галузях промисловості та побуті, можна стверджувати, що найбільш значимими є аніонні ПАР. При значному забрудненні ґрунту важкими металами, нітратами та присутності детергентів останні підвищують рухливість токсикантів по вертикальному профілю ґрунту і потім їх переходу до рослин. При цьому самі СПАР в присутності в ґрунті токсикантів, зокрема іонів важких металів, також мігрують

в ґрунті воді і транслюкуються в сільгоспкультури у більших кількостях, ніж у разі присутності поверхнево-активних речовин в ізольованому вигляді. При значному надходженні СПАР у воду (більше 15 мг/кг) створюються найкращі умови для розмноження і тривалого виживання мікрофлори, в тому числі і патогенної, що може представляти, особливо в літній період, епідемічну небезпеку і загрозу здоров'ю населення.

Токсичність детергентів за гігієнічними критеріями порівняно невисока, однак наявність цілого ряду специфічних властивостей (піноутворення, емульгування, солубілізація, вплив на поведінку інших полютантів у навколишньому середовищі) у даних забруднювачів дозволяє віднести їх до розряду шкідливих речовин, які здатні спровокувати екологічну небезпеку хіміко-біологічного походження і мати несприятливий вплив на здоров'я людини.

Ще однією екологічною небезпекою при використанні окремих груп СПАР є їх позитивний вплив на мікроорганізми. Багато синтетичних поверхнево-активні речовин мають антимікробні властивості, і власне, саме з цією метою їх використовують. Антимікробна дія ПАР залежить, перш за все, від типу з'єднання. Найбільш високу бактерицидну дію виявляють катіонні речовини, неіоногенні – слабку, аніоноактивні займають проміжне положення. Аніонні ПАР впливають головним чином на грампозитивні бактерії. Активність аніонних сполук посилюється при зниженні рН середовища. Антимікробний ефект СПАР також залежить від хімічної будови радикалу. Чим більше атомів вуглецю, тим сильніша антимікробна дія сполуки.

Крім природної стійкості деяких мікроорганізмів до біоцидних препаратів, мікроорганізми швидко адаптуються до несприятливих факторів, в тому числі і до впливу антимікробних засобів. Цей феномен пояснюється, в першу чергу, виживанням в умовах контакту з біоцидом найбільш стійких (резистентних) штамів бактеріальної популяції. У підсумку, внаслідок мутації, виживають клітини, що мають змінений ген. Описано випадки розмноження потенційно патогенних мікроорганізмів у розчинах, призначених для дезінфекції, адаптації до терапевтичних доз антибіотиків і полірезистентності до десятків антимікробних засобів.

Неіоногенні ПАР характеризуються більш слабкою антимікробною дією, а деякі з них зовсім не мають активності. Більшість з них не тільки не пригноблюють мікроорганізми, але навіть стимулюють їх ріст. У присутності неіоногенних ПАР в значних концентраціях не спостерігається спороношення у міцеліальних грибів, хоча і відбувається їх ріст.

Катіонні ПАР активні по відношенню до грампозитивних і грамнегативних мікроорганізмів. По відношенню до грибів катіонні речовини найбільш активні. У присутності полісахаридів (агар-агару, крохмалю, целюлози) і білкових речовин (казеїну, сироватки крові, пептона, желатини, альбуміну) знижується антимікробна активність ряду катіонних і амфотерних ПАР. Причому бактеріостатичну дію на грамнегативні бактерії знижується в більшій мірі, ніж на грампозитивні, в той час як бактерицидну дію зменшується однаково.

У природних умовах мікробні клітини мають загальний негативний заряд, тому найбільш широке практичне застосування знайшли катіонні ПАР, які згубно діють на грампозитивні і грамнегативні бактерії, дріжджові і нитчасті гриби. Але в клітині також є молекули, що несуть позитивні заряди, тому й аніонні ПАР згубно діють на мікроорганізми, але при більш високих концентраціях. Також визначено, що сильну дестабілізуючу дію на мембрани клітин надають низькомолекулярні катіонні ПАР (цитилпіридинію хлорид, хлоргексидин, алкілдиметилбензиламоній хлорид).

Багато досліджень присвячено вивченню механізму антимікробної дії СПАР. Відомо, що хімічні речовини можуть впливати на мікроорганізми специфічно і неспецифічно. Специфічну дію СПАР спостерігають при дуже низьких концентраціях, тоді вони можуть реагувати з певними компонентами клітини, порушуючи їх нормальне функціонування. Неспецифічна дія на клітину зазвичай проявляється при досить високих концентраціях речовини. Вона може бути пов'язано з несприятливою для мікроорганізму зміною поверхневого натягу, рН, з встановленням високого осмотичного тиску. Більшість дослідників припускають, що ПАР діють на мікроорганізми специфічно. Цю думку підтверджує той факт, що неіоногенні ПАР, які знижують поверхневий натяг, майже не мають антимікробну активність.

Всі роботи, присвячені вивченню механізму антимікробної дії ПАР, проводилися в таких основних напрямках: вивчення адсорбції ПАР та утворення комплексів на поверхні мікробної клітини, вивчення електрохімічних властивостей поверхні клітини в присутності ПАР, спостереження зміни проникності мікробних клітин під впливом цих сполук і визначення їх дії на фізіологічні процеси та ферментативну активність мікроорганізмів.

Існує група поверхнево-активні речовини біологічного походження, які утворюються в живих об'єктах і приймають участь у різноманітних функціях клітини і всього організму. Це *ендогенні біологічні ПАР (ЕБПАР)*. До них слід віднести легеневі сурфактанти, ліпіди, фосфоліпіди, жирні кислоти та їх солі, інші біологічно активні речовини (стероїдні гормони, церебросіди, кардіоліпін).

Ендогенні поверхнево-активні речовини – це речовини в більшості неіоногенного походження, які знаходяться в шкірі, слизових оболонках, жовчі та її компонентах, на поверхні легенів. Ендогенні поверхнево-активні речовини містяться в різних тканинах та біологічних рідинах, виявляють при цьому видові відмінності, а також суттєво змінюються при різноманітних станах організму.

Для фізіологічних та медико-біологічних досліджень найбільший інтерес представляють поверхнево-активні речовини на межі розділу фаз вода - ліпіди, так як в організмі існує межа ліпідного біошару клітинних мембран, що відіграє роль бар'єра для водорозчинних молекул, води, плазми крові, тканинної рідини або протоплазми.

Досліди виявили схожість між ендогенними поверхнево-активними речовинами різних біосубстратів, екстрактів органів та тканин. Визначено високий вміст ПАР в екстрактах головного мозку та печінки. ПАР крові утворюють моношари. ПАР шлункового соку утворюють також моношари, для яких характерна закономірна залежність тиску від площі. Визначено також моношари ПАР і в сечі. У здорових людей ПАР сечі утворюють моношари, для яких характерні підвищення тиску під час стиснення.

Особливо різко підвищується рівень тиску моношарів сечі хворих нефритами. При дослідженні хворих безкам'яними та особливо калькульозними холециститами виявляються менші показники тиску моношарів, особливо значні зміни фіксуються у хворих цирозами печінки.

ЕБПАР синтезуються в клітинах та виконують низку життєво- важливих функцій організму. Дослідження з виключенням ендогенних ПАР з організму торкаються, головним чином, жовчних кислот, а найбільше холанових кислот не тільки в діяльності шлунково-кишкового тракту, а також для функціонування серцево-судинної, видільної, ендокринної, нервово-м'язової систем. Холанові кислоти відіграють значну роль в регуляції обмінних процесів, активації низки ферментів, обумовлюють стан нервової системи. Все це дозволяє розглядати їх як фізіологічно активні речовини організму. Значні ефекти спостерігаються при додатковому введенні в організм ендогенних ПАР – жовчних кислот. В дослідженнях на ізольованих органах та «in vitro» встановлено виразний вплив ендогенних ПАР на фізіологічні процеси. Під впливом невеликих концентрацій жовчних кислот підсилюється транспорт води через багаточарові епітеліальні мембрани. Відмічено схожість в дії холанових кислот та синтетичних ПАР, а тому при надходженні таких СПАР до людського організму варто очікувати порушення ліпідного балансу та підвищення тиску.

Дані літератури свідчать про можливе пероральне надходження СПАР та проникнення їх в організм людини через непошкоджену шкіру. Швидкість надходження детергентів в організм залежить від фізико-хімічних властивостей, концентрації та тривалості контакту з ними. Слід зазначити, що в побутових умовах при використанні синтетичних засобів, засобів особистої гігієни, парфумерно-косметичних речовин організм людини може зазнавати комплексної та комбінованої, синергетичної дії детергентів.

Феномен зниження поверхневого натягу на межі фаз повітря-рідина в легенях в основному забезпечують фосфоліпіди. Початок шляху кисню з атмосферного повітря до кінцевого споживача - внутрішньоклітинних органел у всіх наземних тварин та людини обов'язково проходить через розділ фаз повітря-рідина. Лише пройшовши через вистеляючий комплекс ЕБПАР (сурфактантів) молекула кисню наближається до цитоплазматичної мембрани альвеолярного епітелію, перетинає малу альвеолярну клітину та клітину епітелію, надходить в плазму крові та еритроцит. Отже, сурфактанти є першим елементом аерогематичного бар'єру, що здійснює адсорбцію всієї кількості кисню, необхідного організму.

Синтетичні ПАР здатні чинити подразнюючу дію на шкіру та слизову оболонку органів дихання та очей. Остання властивість особливо характерна для порошковидних (сипучих) СМЗ, основними компонентами яких є детергенти.

Вчені прийшли до висновку, що аерозолі детергентів, діючи на слизову оболонку дихальних шляхів, викликають дистрофічні та вазомоторні захворювання. Аерозолі синтетичних ПАР діють на сурфактанти слизової оболонки верхніх дихальних шляхів і викликають у працюючих з такими речовинами до 1 року переважно катаральні прояви, які зі збільшенням стажу роботи переходять в суб - та атрофічні зміни і призводять до розвитку вазомоторних порушень. При цьому утворюються умови для проникнення пилових часток в бронхіальне дерево та розвиток подальшої патології дихальної системи. На прикладі сурфактантної системи легенів можна розглянути вплив детергентів на виникнення легеневої патології. Незначні (слідові) концентрації детергентів у повітрі знижують в'язкість слизового покриву трахеї та бронхів. Подразнюючі концентрації викликають гіперсекрецію бронхіальних залоз, пригнічують синтез сурфактантів. При цьому може спостерігатись порушення функції зовнішнього дихання. Збільшення вмісту аерозолей синтетичних ПАР у повітрі може стати причиною появи локальних некрозів, погіршення еластичності легенів, порушення транспорту кисню через аерогематичний

бар'єр. Це може призвести до гемодинамічних зрушень та появи перших ознак гіпоксії.

4.2 Вплив СПАР на якість стічних вод

Поверхнево-активні речовини у більшості країн світу і до сьогодні є одними із найважливіших інгредієнтів, що використовуються для виробництва СМЗ, незважаючи на велику кількість досліджень, метою яких є розроблення альтернативних рецептур. Водночас ПАР є одними з найпоширеніших забруднювачів поверхневих і підземних джерел водопостачання.

Охорона водних ресурсів від забруднення, зокрема від СПАР, є однією з найважливіших господарських проблем у всіх розвинених країнах. Це зумовлено тим, що збільшення забруднення водою поєднується зі зростаючою потребою в чистій воді для постачання населення, промисловості та сільського господарства. Адже щорічно синтезуються не тільки окремі нові ПАР, а й цілі групи та класи сполук, які широко застосовують у багатьох галузях національного господарства, але є недостатньо вивченими у біохімічному плані.

Хіміко-біологічне значення ПАР при забрудненні гідросфери, значною мірою визначається їх фізичними властивостями: спроможністю знижувати поверхневий натяг, високою здатністю до піноутворення, емульгування та стабілізації у воді інших забруднювальних речовин. ПАР не тільки негативно впливають на якість води, але й підсилюють дію багатьох інших речовин, зокрема інгредієнтів стічних вод, у певних концентраціях сприяють інтенсивному розвитку мікрофлори.

Щодо негативного впливу ПАР на навколишнє середовище, спричиненого їх функціональними властивостями, слід зауважити, що зменшення поверхневого натягу у разі потрапляння ПАР у водойми призводить до зниження вмісту вуглекислого газу (CO_2) та кисню (O_2) у воді. ПАР разом із жирами, нафтопродуктами та маслами утворюють на поверхні води плівку, яка перешкоджає газообміну між водою та атмосферою, що додатково знижує ступінь насиченості води киснем. ПАР також адсорбуються на поверхні частинок піску, глини чи ґрунту, внаслідок чого їх біологічний розклад значно сповільнюється. Побічною дією такої адсорбції є одночасна десорбція іонів важких металів, адсорбованих цими частинками, у водне середовище. Це явище є найбільшою проблемою для міських очисних споруд, адже всі вони використовують біохімічні методи очищення комунальних стоків. СПАР гальмують біохімічні очисні процеси, викликають утворення рясної піни в аеротенках, що є одним із найбільш неприємних явищ біотехнології очищення

стоків. Найчастіше процес активного піноутворення припадає на квітень та жовтень під час різкої зміни температури стічних вод, і він має значний негативний вплив на активний мул.

Всі ПАР, в тому числі і біологічно м'які, в тій чи іншій мірі отруйні для водних організмів. Токсичність детергентів значно зростає з падінням вмісту в розчинах кисню. Так, в розчинах, насичених киснем, риби гинули при вмісті детергентів 9,4 мг / л, а при зниженні вмісту кисню на 20% - вже при 2,0 мг / л. При отруєнні риба спливає до поверхні води, знаходиться в збудженому стані, у неї частішає дихання, порушується рівновага. Хімічним аналізом у хворих риб було виявлено наявність детергентів в зябрах, стравоході, в органах розмноження. Тому вимоги до скидання їх в рибогосподарські водойми повинні бути дуже жорсткими.

Деякі СПАР (первинні алкілсульфати, сульфовані спирти та ін.) здатні погіршувати органолептичні властивості води, надаючи їй неприємні запахи і присмаки, що може призводити також до погіршення товарних і смакових якостей риби.

Більшість СПАР стабільні і розпадаються дуже повільно. Так, алкілсульфонати в невеликих концентраціях залежно від концентрації розпадається за період від кількох днів до 50 діб, а при високих концентраціях ще повільніше. Високі концентрації ПАР призводять до зниження у воді вмісту кисню і підвищення показників ХПК і БПК води. У проточних водоймах СПАР руйнуються швидше, в нетекучим - повільніше. Швидкість цього процесу залежить від природи і будови молекул СПАР, а також від властивостей води водойми і складу ґрунтів та донних відкладень.

Недостатньо очищені побутові стічні води є носіями значної кількості СПАР, концентрація яких у неочищених стічних водах оцінюється в 1-10 г/м³. Значно більша кількість ПАР присутня у стічних водах, що утворюються під час виробництва миючих і косметичних засобів, і може сягати 300 г/м³. Джерелами СПАР є, насамперед, стоки від їх виробництва, а також від миття обладнання, що використовується на різних виробництвах, та ємностей, в яких ці препарати зберігаються. Завдяки своїй хорошій розчинності СПАР можуть мігрувати в підземні води та накопичуватись в них і в ґрунтах, що спостерігалось в різних регіонах світу.

Для оцінки ступеня забруднення води ПАР використовують *сумарні показники*, що характеризують загальний стан води за певними ознаками (мінералізація, концентрація розвиненого у воді кисню, ХСК та БСК, тощо), та індивідуальні – значення концентрації ПАР у воді.

З метою оцінювання здатності до повного аеробного біологічного розкладання органічних сполук у водному середовищі аналізують біохімічне споживання кисню (БСК) впродовж певної кількості діб, та хімічне споживання кисню (ХСК).

Біохімічне споживання кисню (*biochemical oxygen demand – BOD*) – це масова концентрація розчиненого кисню, витраченого за певних умов на біологічне окиснення органічної сполуки у воді, виражене у міліграмах спожитого кисню на міліграм (або грам) досліджуваної сполуки.

Ступінь (або рівень) біологічного розкладу у відсотках обчислюють як відношення БСК до теоретичного споживання кисню (ТСК). Теоретичне споживання кисню (*theoretical oxygen demand – ThOD*) – це сумарна кількість кисню, необхідного на окиснення хімічної сполуки цілком, розраховане за молекулярною формулою і виражене у міліграмах кисню на міліграм (або грам) сполуки.

Якщо ТСК неможливо визначити, використовують вимірюване значення хімічного споживання кисню (ХСК). Хімічне споживання кисню (*chemical oxygen demand – COD*) – кількість кисню, витраченого на окиснення сполуки

Для інтерпретації результатів аналізу вод, що містять як поллютанти ПАР, заведено використовувати відношення БПК₅/ХПК (БПК₅/ТСК), яке дає змогу виразити здатність водних розчинів ПАР до біодеградації. Це відношення варіює від 0 до 1 і може приймати всі проміжні значення, тобто

- якщо $\text{БПК}_5/\text{ХПК} \leq 0,3$, то сполуки (або стоки) дуже важко піддаються біодеградації, і в цьому разі слід вдаватися до допоміжних засобів;
- якщо $\text{БПК}_5/\text{ХПК}$ становить $0,3 \div 0,6$, то сполуки (або стоки) потенційно біодеградабельні протягом більш-менш тривалого відрізка часу;
- якщо $\text{БПК}_5/\text{ХПК} > 0,6$ - теоретично немає перешкод для біодеградації сполук (або стоків).

Правила, розроблені у країнах Євросоюзу з метою досягнення вільного руху СМЗ та ПАР для мийних засобів на внутрішньому ринку, які б водночас забезпечували високий ступінь захисту навколишнього середовища та здоров'я людини, регламентовані регламентом ЄС «Про мийні заходи», згідно з яким на всі ПАР поширена вимога щодо їх здатності до первинного біологічного розкладу, тобто до такої біологічної трансформації (структурної зміни) під дією мікроорганізмів, що призводить до втрати їх поверхнево-активних властивостей. Для мийних засобів, що містять ПАР, у яких рівень аеробної здатності до повного біологічного розкладу є нижчим, ніж зумовлений регламентом, виробники промислових або побутових мийних засобів, що містять ПАР, та/або

ПАР для промислових або побутових мийних засобів застосовують процедуру часткового скасування, яка дає змогу обмежувати або забороняти продаж на ринку та використання ПАР як інгредієнтів у мийних засобах, залежно від результатів додаткового оцінювання ризиків. Рівень повного біологічного розкладу ПАР, що входять до складу мийного засобу, повинен становити за 28 днів не менш як 60 % (за CO₂) або 70 % (за загальним органічним Карбоном).

Встановлення таких обмежень мало б забезпечити збільшення ступеня екологічної безпеки гідросфери від забруднення сполуками ПАР, але прогноз їх ефективності повинен бути зроблений на основі аналізу даних досліджень що до споживання ПАР і їх надходження в гідросферу, а також їх накопичення і трансформації у водах протягом останніх 50 років.

Для видалення СПАР на продуктів їх напіврозкладу у стічних і поверхневих водах можна використовувати декатионізацію або деаніонізацію, залежно від типу сполуки, яку потрібно видалити. Мембранні процеси, особливо з «щільними» мембранами, що використовуються у зворотному осмосі, також забезпечують ефективне зменшення як первинних, так і вторинних органічних мікрозабруднювачів. З економічних причин ці методи в основному використовуються там, де немає інших дешевших варіантів отримання прісної води та підготовки надчистої води. В основі біологічного методу видалення сполук фосфору із стічних вод лежить життєдіяльність мікроорганізмів активного мулу. Як відомо, фосфор в певних кількостях необхідний як для утворення структури клітин живих організмів, так і як засіб для переносу енергії, яка витрачається на накопичення в клітині запасних речовин. Метод глибокого видалення біогенних елементів із стічних вод базується на традиційному біологічному очищенні з поєднанням анаеробних і аеробних процесів.

4.3 Негативні наслідки вмісту фосфатів у стічних водах

Згідно європейським дослідженням, фосфати шкідливі самі по собі, а особливо в поєднанні із синтетичними поверхнево-активними речовинами (ПАР).

Високий рівень вмісту фосфатів в господарсько-побутових стічних водах є проблемою не тільки сьогодення, а й останнього десятиліття, протягом якого зростання вмісту фосфатів спостерігається з 6-8 мг/дм³ до 20-25 мг/дм³, і саме такий високий показник був досягнутий в даний час. Основним джерелом потрапляння фосфатів у стоки, згідно з даними статистики, є побутовий сектор і різні галузі промисловості, в яких широко застосовується безліч видів синтетичних миючих засобів.

Фосфоровмісні іони містять аніонні ПАР, наприклад фосфати, тіосульфати, і катіонні ПАР: фосфонієві сполуки. Крім того, до складу багатьох СМЗ крім СПАР входять різноманітні добавки; до числа найбільш шкідливих добавок відносяться стабілізатори, піногасники, антимікробні препарати, з фосфат-іонами у своєму складі. Поліфосфати використовують у складі пральних порошків як пом'якшувачі.

Засмічення та забруднення вод фосфатами з повільною течією призводять до грубих порушень екосистем водойм, погіршення кисневого обміну в гідросфері і створюють труднощі у забезпеченні населення питною водою.

Не визначено також прогноз і потенційну небезпеку фосфоровмісних ПАР для людини та довкілля, відсутні дані про гігієнічну регламентацію цих сполук у водних об'єктах. Все це утруднює прогнозування можливого несприятливого впливу фосфатів на гідросферу та здоров'я населення, а низька ефективність очищення води від ПАР на сучасних водопровідних очисних спорудах є причиною появи фосфатів у питній воді.

Основним наслідком збільшення концентрації фосфатів у поверхневих водах є евтрофікація водойм – неконтрольований розвиток синьо-зелених водоростей, що спричиняє «цвітіння» води.

Евтрофікація водойм – це збільшення їх первинної продуктивності за підвищення концентрації у воді біогенних елементів, переважно сполук фосфору і нітрогену. «Цвітіння» води зумовлюють синьо-зелені водорості (ціанобактерії) та планктонні водорості: мікроцистіс, анабена, евглена зелена, хламідомонада, тощо, які є індикаторами евтрофікації. Доведено, що розчинний фосфор є основним лімітуючим елементом, що більшою мірою впливає на процес евтрофікації. Відомо, що евтрофікація водойм не спостерігається при концентраціях фосфору в перерахунку на елемент Р менше за 0,2 мг/л. Тому вважається, що для попередження евтрофікації водойм простіше й економічно доцільніше видаляти сполуки фосфору, ніж азоту.

Загибель водоростей і подальше гниття викликає зниження рівня кисню у воді та загибель гідробіонтів (рослин, що живуть у воді). Масове розмноження водоростей змінюють не лише хімічний склад води та біологічне різноманіття видів, а й зумовлюють зменшення прозорості і температурний режим водойми. Крім того, наявність сполук фосфору й азоту викликає біологічне обростання трубопроводів, колекторів і іншого каналізаційного устаткування, а одночасна присутність амонійного азоту, нітритів і нітратів призводить до розвитку корозійних процесів.

При високих концентраціях у водоймах, існує небезпека фосфатів для організму людини, що обумовлена їх токсичною дією. Фосфати хімічного походження можуть викликати дерматологічні захворювання, а потрапляючи у кров призводять до зміни процентного вмісту гемоглобіну та білка.

Кількість фосфатів, що потрапляють у міські стічні води в результаті діяльності людини, постійно зростає. Згідно окремих досліджень, в Україні вона становить близько 7 г·чол/добу. Згідно зі СНП 2.04.03-85 кількість фосфатів становить 3,3 г·чол/добу, у тому числі від миючих речовин – 1,6 г·чол/добу, поверхнево-активних речовини – 2,5 г·чол/добу.

Стратегію мінімізації вмісту фосфатів в у мийних засобах або створення безфосфатних СМЗ реалізують всі передові країни світу. На сьогодні в таких країнах як Швейцарія, Норвегія, Нідерланди, Німеччина, Австрія, домогосподарки користуються мийними засобами без вмісту фосфатів. У деяких країнах безфосфатні мийні засоби займають більшу частину ринку, зокрема у Бельгії – 80 %; Данії – 54 %; Фінляндії – 52 %; Швеції – 50%. У США в третині усіх штатів діють закони про заборону використання мийних засобів, які містять фосфати, а в Японії 15 років тому припинили використання мийних засобів. Аналогічна ситуація і в таких Азійських країнах, як Республіка Корея, Таїланд, Гонконг, Тайвань. Така стратегія зменшує навантаження на муніципальні очисні споруди, зокрема на блок очищення побутових стоків від фосфатів (який, на жаль, відсутній на очисних спорудах, що експлуатуються в Україні), забезпечуючи максимальне очищення. На деякі мийні засоби поширюються обмеження щодо вмісту в них фосфатів та інших фосфорних сполук, зокрема загальний вміст фосфору не повинен становити чи перевищувати 0,5 г у рекомендованій кількості та/або дозуванні прального порошку для використання в основному циклі процесу прання у жорсткій воді для стандартного завантаження пральної машини та 0,3 г у стандартній дозі мийного засобу для використання в основному циклі миття для завантаження посудомийної машини. В багатьох країнах законодавчо заборонили використання фосфатовмісних СМЗ для побутових цілей.

Варто також зазначити, що мийні засоби є значним, але не єдиним джерелом забруднення побутових стоків фосфатами. Зокрема істотний вклад у забруднення стічних і поверхневих вод фосфатами вносять фекальні стоки та змив мінеральних добрив із сільськогосподарських угідь. А усунути ці види забруднень гідросфери фосфатами складно. Якщо відносно сільськогосподарських змивів і є деякі технологічні рішення (крапельне живлення рослин добривами, використання капсульованих добрив і добрив

продовженої дії), то відносно фекальних стоків таких рішень не існує і навряд чи вони з'являться. Тому лімітуючою умовою зменшення концентрації фосфатів у поверхневих водах України є не відмова від фосфатовмісних мийних заходів (хоча це завдання і важливе, але воно не вирішує проблему), а звільнення від сполук фосфору на всіх станціях очищення муніципальних стоків (що не запроваджено на жодній з муніципальних очисних споруд України), як це прийнято у цивілізованому світі.

В Україні законодавчо встановлені ГДК фосфат-іонів у водоймах та у очищених стічних водах, що скидають у водні об'єкти (Таблиця 4.1), а також для питних вод, які наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.1 – ГДК фосфатів для скидання у водойми різного призначення

Біогенний елемент	ГДК, мг/дм ³	
	Для водойм культурно-побутового водокористування	Для водойми рибогосподарського водокористування
Фосфати (за P)	1,2	0,2

Таблиця 4.2 – Санітарно-хімічні показники безпечності та якості питної води

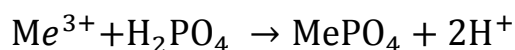
Найменування показника	Одиниця виміру	Нормативи для води			
		водопрові дної	питної	проточної водойми	у водоймах без стоку
Фосфати (за PO ₄) ³⁻	мг/дм ³	≤ 0,4	≤ 3,5	0,1	0,05

На сьогодні розроблені і використовуються досить ефективні методи очищення стічних вод від фосфат-іонів самостійно, або в присутності іншого біогенного елемента – нітрогену. В основі *біологічного методу* видалення сполук фосфору лежить здатність деяких видів бактерій запасати в більшій кількості розчинні ортофосфати в клітинах у формі нерозчинного поліфосфату. В аеробній зоні в клітинах відбувається окиснення раніше запасених органічних речовин, і виділена енергія використовується бактеріями для поглинання ортофосфату з водного середовища, перетворення його в поліфосфат для повторення циклу і зростання клітини. Проте наявність нерозчинних форм сполук фосфору може призвести до зниження рівня очистки, так як нерозчинні сполуки, що

знаходяться у вигляді твердої фази, не можуть засвоюватися мікроорганізмами, а тому необхідна попередня фільтрація або відстоювання стоків перед біологічним очищенням.

За високого вмісту сполук фосфору не завжди вдається його видаляти біологічними методами. У цьому випадку використовують *реагентні методи*. Реагентний метод передбачає використання реагентів на різних стадіях очистки. Як реагенти застосовують традиційні мінеральні коагулянти: солі алюмінію і заліза – $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, вапно CaO . Можливе вживання високоефективних поліелектролітів при обробці стічної рідини.

Механізм хімічного осадження фосфатів полягає в утворенні нерозчинних сполук фосфору (металфосфатів), таких як фосфат заліза або фосфат алюмінію. У процесі осадження іонами металів розчинні фосфати, перш за все ортофосфати, перетворюються на малорозчинні речовини (фосфор переводиться в нерозчинну форму і виводиться разом з осадом). Основна реакція, що при цьому відбувається:



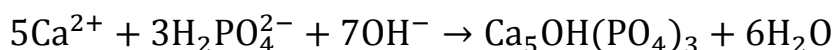
При введенні в стічну воду солей алюмінію і заліза в результаті реакції гідролізу утворюються малорозчинні у воді гідроксиди заліза й алюмінію, на розвиненій пластівчастій поверхні яких сорбують зважені, дрібнодисперсні і колоїдні речовини. Паралельно з *коагуляцією* спостерігається утворення нерозчинних фосфатів алюмінію і заліза, які також сорбують на поверхні гідроксидів і осідають.

До недоліків реагентного метода відносять не лише підвищені витрати реагенту, але і значне підкислення середовища, а також вторинне забруднення очищених стоків металами, залежно від вживаних реагентів (іонами алюмінію, заліза, при використанні реагенту $Fe_2(SO_4)_3$), збільшення кількості осаду, що утворюється, і зниження його теплотворної здатності. Для нейтралізації кислоти, що утворюється при подачі реагенту, необхідно додавати луги (додаткові витрати).

Цей спосіб належить до неекологічних, оскільки, видаляючи зі стічної рідини сполуки фосфору, відбувається забруднення стоків іонами металу.

Разом з коагуляцією солями металів широко поширена обробка стічної води вапном. Дані різних авторів сильно розходяться щодо дози вапна, ефективності осадження і описанні механізму процесу. Це пояснюється складністю процесів і безліччю чинників, що впливають на ефективність видалення фосфатів. У спрощеному вигляді рівняння реакцій можна записати наступним чином:

Основна реакція осадження (утворення гідроксиапатиту $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$)



Хімічні методи можна подавати перед першим відстійником в анаеробну зону або після аеробного очищення перед другим відстійником. Вибір реагенту залежить від його доступності і вартості у регіоні, де очищають стоки. Місце його введення для кожного конкретного випадку встановлюється індивідуально на основі попередніх лабораторних досліджень з подальшою перевіркою отриманих результатів у промислових умовах. Осадження відбувається при рН 9,5-11,5, що потребує наступної нейтралізації. Застосовують також осадження фосфатів змішаними осаджувачами, наприклад, сумішами солей заліза, алюмінію і вапна.

За високого вмісту фосфатів у стічних водах біологічний метод очищення потрібно комбінувати з хімічним. Поєднання біологічного очищення стічних вод від фосфору з хімічною обробкою економічно і ефективно використовувати в тому випадку, якщо хімічне осадження використовується для видалення залишкової кількості фосфатів. Вдосконалений процес біологічного очищення стічних вод від фосфору з одночасним осадженням дозволяє істотно збільшити вміст фосфату в сухому залишку. Найефективніше використовувати комбіновані методи очистки, де поєднують біологічні і хімічні (реагентні) методи. Наприклад, використовують комбінований метод видалення фосфору зі стічних вод, що передбачає комбінацію процесів біологічної очистки і хімічного осадження з введенням реагентів (наприклад CaO).

Сутність методу *магнітної сепарації* – прискорення злипання часток у воді під дією магнітного поля. Процес виділення фосфору здійснюють при добавках у стічні води осаджуваного агента (вапна) і коагулянтів – солей заліза (III) або солей алюмінію. Як магнітний матеріал використовують феромагнітний порошок (частки магнетиту). При видаленні сполук фосфору в магнітному полі фосфати зв'язують реагентом у нерозчинні сполуки, після чого вводять магнітний матеріал і впливають магнітним полем, унаслідок чого виділяється фосфатовміщуючий осад.

Флокуляцію фосфатів здійснюють при подачі високомолекулярних аніон-активних сполук. У результаті утворюються нерозчинні флокули, які пропускають через електромагнітну систему, де агломерати, що утворилися, затримуються. Метод магнітної сепарації дозволяє отримати залишковий вміст

фосфору меншим за 0,5 мг/дм³. Недоліком даного методу служить те, що при високій напруженості поля порошок магнетиту й фосфати реагують між собою.

Видалення розчинених забруднюючих речовин. Сорбція – процес, який полягає в тому, що забруднення із стічної рідини або поглинаються твердим тілом (абсорбція), осідають на його активно розвиненій поверхні (адсорбція), або вступають у хімічну взаємодію з ним (хемосорбція). Для очищення виробничих стічних вод найчастіше використовують адсорбцію при постійному перемішуванні. Для цього до стічної рідини, що очищається, додають сорбент (тверде тіло) в роздрібненому вигляді і перемішують зі стічною водою. Потім сорбент, насичений забрудненнями, відокремлюють від води відстоюванням або фільтруванням. Частіше стічну воду, що очищається, пропускають безперервно через фільтр, завантажений сорбентом (адсорбція з нерухомим шаром сорбенту). Як сорбенти застосовують: активоване вугілля, цеоліт, торф, тирсу, золу та ін. Для відновлення сорбційної ємкості активоване вугілля піддають регенерації їдким натром, парою або термообробці. При адсорбційному методі очищення фосфор може поглинатися поверхнею сорбенту, який може бути приготований з гранульованого окислу алюмінію, активованим окислом алюмінію і сульфату алюмінію.

Для одночасного видалення нітратів та сполук фосфору зазвичай використовують іонний обмін, нанофільтрацію, зворотній осмос, реагентне осадження та біологічну деструкцію. Проте деякі з цих методів мають суттєві недоліки. Так, реагентний метод передбачає значні витрати на реагенти, й непостійність складу стічних вод тільки ускладнює процес дозування реагентів. *Баромембранні методи* потребують попередньої очистки води для запобігання відкладення осаду на мембрані. *Електрохімічна переробка* є досить енергетично затратною, а при відновленні відбувається розклад речовин з утворенням токсичних сполук. Головним недоліком даних методів є те, що зазначені процеси очистки води в більшості супроводжуються утворенням концентрованих відходів, переробка яких є складною проблемою. Біологічний розклад концентрованих відходів потребує більше часу, цілком залежить від умов навколишнього середовища, не є достатньо ефективним та спричинює додаткове бактеріальне забруднення. Тому, важливим є створення ефективних маловідходних технологій очищення води від фосфатів.

Із всіх методів, найбільш простим та надійним методом є *іонний обмін*, суттєвою перевагою якого є можливість утилізації регенераційних розчинів з отриманням рідких добрив та корисних продуктів. Метод використовують для

видалення фосфатів окремо, а також для видалення групи біогенних елементів, враховуючи Фосфор.

Лабораторна робота №8

ТЕМА: Фотометричне визначення неіоногенної ПАР у воді

МЕТА РОБОТИ: провести кількісне визначення неіоногенної ПАР у воді фотометричним методом.

РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ: фотоелектроколориметр, кювети товщиною 10 мм, піпетки місткістю: на 5 мл – 1 шт., на 10 мл – 1 шт., мірні колби місткістю 25 мл – 7 шт., мірні колби місткістю 100 мл – 2 шт., 1 л–1шт., конічні колби місткістю 250 мл –2 шт., вода з вмістом неіоногенного ПАР, I_2 , KI, HCl концентрована, $BaCl_2$, стандартний водний розчин неіоногенного ПАР концентрацією 0,01г/л; термометр.

Методика передбачає попереднє приготування свіжих розчинів:

1. I розчин реагентів готують шляхом розчинення 12,7 г I_2 і 25 г KI у дистильованій воді в мірній колбі на 1 л, доводять водою до мітки.

2. II розчин реагентів - готують шляхом змішування 100 мл розчину HCl (концентрована кислота розведена водою у співвідношенні 1:4) із 100 мл 10%-ного розчину $BaCl_2$ у співвідношенні 1:1.

3. Приготування *робочого розчину реагентів*: I і II розчини реагентів зливають у співвідношенні 1:3.

ЗМІСТ РОБОТИ

Побудова градуувального графіку. До 6 мірних колб на 25 мл послідовно вносять 1, 3, 5, 7, 10, 12 мл стандартного розчину неіоногенного ПАР (0,01 г/л), додають до кожного розчину по 1,5 мл робочого розчину реагентів (п.3) і доводять об'єм до 25 мл. При цьому утворюються розчини з концентрацією ПАР 0,0004; 0,0012; 0,002; 0,0028; 0,004 і 0,0048 г/л. Кожний розчин витримують 20 хв. і вимірюють його оптичну густину (D), для цього використовують світлофільтр № 5 (490 нм). Вимірювання проводять відносно кювети порівняння, в якій міститься холоста проба. Згідно з отриманими даними, внесеними у таблицю 4.3 будують градуувальний графік у координатах D – C (г/л).

Таблиця 4.3 – Значення оптичної густини залежно від концентрації неіоногенного ПАР у робочих розчинах

C, (г/л)	0	0,0004	0,0012	0,002	0,0028	0,004	0,0048
D							

Визначення неіоногенного ПАР у стічній воді. До мірної колби на 25 мл піпеткою послідовно вносять 1,5 мл робочого розчину реагентів (п. 3) і 1-23 мл (залежно від вмісту НПАР у воді) проби досліджуваної води і доводять до позначки дистильованою водою, збовтують і витримують 20 хв. Далі визначають оптичну густину аналогічно і при тих же умовах, що і при побудові калібрувального графіка. За градувальним графіком визначають вміст неіоногенного ПАР (г/л).

Концентрацію неіоногенного ПАР у стічній воді розраховують за формулою:

$$C_x = \frac{10a}{V} \text{ (мг/л)}, \quad (4.1)$$

де a - кількість НПАР, що визначили згідно з графіком, г/л;

V - об'єм проби, що взяли для аналізу, мл.

При формулюванні висновків до роботи враховують, що гранично допустима концентрація неіоногенного ПАР у воді водойм 0,1 мг/л.

Лабораторна робота №9

ТЕМА: Фотометричне визначення концентрації розчинених фосфатів у воді

МЕТА РОБОТИ: провести кількісне визначення фосфат-іонів у воді фотометричним методом.

РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ: фотоелектроколориметр, кювети товщиною 20 мм, піпетки місткістю: на 5 мл – 1 шт., на 10 мл – 1 шт., мікропіпетка, мірні колби місткістю 25 мл – 2 шт., 50 мл – 10 шт., 100 мл – 2 шт., 1 л – 1 шт., конічні колби місткістю 250 мл – 2 шт., 500мл – 2 шт., вода з вмістом фосфат-іонів, I_2 , KI , H_2SO_4 концентрована, $SnCl_2$, KH_2PO_4 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ або $(NH_4)_6Mo_7O_2 \cdot 4H_2O$, термометр.

Методика передбачає попереднє приготування наступних розчинів:

1. Молібденовокислий амоній – розчиняють 25 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ або 26,5469 г $(NH_4)_6Mo_7O_2 \cdot 4H_2O$ в 600мл дистильованої води, охолоджуючи додають 337мл концентрованої H_2SO_4 доводячи до мітки 1л; залишають на 48 годин відстоюватись.
2. Основний розчин $SnCl_2$ – в колбу на 50 мл вносимо 1,95 г $SnCl_2$ доводимо до мітки HCl (попередньо концентрована хлоридна кислота розведена водою 1:3), перемішуємо.
3. Робочий розчин $SnCl_2$ (п.2) – 6,25 мл основного розчину $SnCl_2$ доводимо до 25 см³, перемішуємо.

4. Розведений розчин хлоридної кислоти – 19,43мл концентрованої хлоридної кислоти HCl додають до води об'ємом 25 мл а далі доводять в мірній колбі на 50мл до мітки дистильованою водою.

ЗМІСТ РОБОТИ

Спектрофотометричний метод визначення вмісту фосфатів заснований на їх взаємодії з молібдатом амонію в кислому середовищі згідно загальної схеми:



При цьому утворюється комплекс жовтого кольору, який надалі під дією відновника SnCl₂ перетворюється в інтенсивний синій барвник складного складу «молібденову синь».

Побудова градуувального графіку. Основний I розчин готуємо наступним чином: розчиняємо 0,7165г KН₂РO₄, попередньо висушеного протягом 2 годин при температурі 105 °С, у дистильованій воді. Додаємо 2 мл хлороформу. Об'єм доводимо дистильованою водою до 1л. Концентрація по PO₄³⁻ 500 мг/дм³, або 1 мл розчину містить 0,50 мг PO₄³⁻.

II розчин (Основний робочий розчин з концентрацією по PO₄³⁻ 5мг/дм³) – отримують шляхом розведення 5 мл основного I розчину дистильованою водою до 0,5л. 1 мл такого розчину містить 0,005 мг PO₄³⁻.

III розчин (Робочий розчин з концентрацією PO₄³⁻ 1 мг/дм³) – одержують шляхом розведення 50мл основного робочого розчину II дистильованою водою до 250мл. 1 мл такого розчину містить 0,001 мг PO₄³⁻.

Для побудови калібрувального графіку у колби на 50 см³ вносять робочий розчин калій фосфату, що відповідає вмісту 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,60; 0,80; 1,00 мг/дм³ PO₄³⁻: більш наглядно розведення розчинів показано у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Концентрації робочих розчинів для побудови калібрувального графіку.

C(PO ₄) ³⁻ , мг/дм ³	0,01	0,02	0,04	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Vрозчину III, мл	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	–	–	–	–
Vрозчину II, мл	–	–	–	–	–	4,0	6,0	8,0	10,0

Доводять об'єм кожного робочого розчину до 50 мл дистильованою водою, перемішуємо та додаємо послідовно 1 мл молібденовокислого амонію і

перемішуємо. Через 5 хвилин додаємо 0,1мл робочого розчину SnCl₂, перемішуємо і через 10 хвилин вимірюємо оптичну густину. Вимірюємо оптичну густину, при застосуванні колориметра фотоелектричного концентраційного на червоному світлофільтрі (при довжині хвилі 670 нм) в кюветах товщиною шару 2 см; вводимо виправлення на «холостий» дослід з дистильованою водою. На основі результатів, записаних у формі таблиці 4.5, будуємо графік залежності оптичної густини від іонів фосфатної кислоти.

Таблиця 4.5 – Значення оптичної густини залежно від концентрації фосфат-іонів у робочих розчинах

C(PO ₄) ³⁻ , мг/дм ³	0,0	0,01	0,02	0,04	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
D										

Визначення концентрації фосфат-іонів у стічній воді. У мірну колбу об'ємом 50мл (у випадку яскравої реакції якісного визначення фосфат-іонів (порядок проведення реакції описано у Лабораторній роботі №9) об'єм стічної води 10-25мл попередньо профільтрованої через паперовий фільтр «Синя стрічка», доводять до мітки у 50мл дистильованою водою, додають 1мл кислого розчину молібденовокислого амонію, перемішуємо через 5 хвилин мікропіпеткою вносять 0,1 мл робочого розчину SnCl₂, та знову перемішують. Через 10-15 хвилин вимірюють оптичну густину аналогічно і при тих же умовах, що і при побудові калібрувального графіка. За калібрувальним графіком визначаємо концентрацію фосфатів у стічній воді.

Вміст розчинених фосфатів (PO₄³⁻) в мг/дм³ знаходимо за формулою:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \quad (4.2)$$

Де C - концентрація фосфатів, визначена за калібрувальним графіком, мг/дм³;

V - об'єм проби, яку беремо для визначення, мл.

При формулюванні висновків до роботи проводять порівняння результату визначення із значеннями ГДК, які представлені у таблицях 4.1 та 4.2.

Лабораторна робота №10

ТЕМА: Визначення рівня і природи евтрофування водойм

МЕТА РОБОТИ: провести визначення прозорості води та розрахунок вогкої біомаси планктону.

РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ: диск Секкі (Рис. 4.1), або аркуш паперу з шрифтом №1 за Снілленом, AgNO_3 , 1%-ий водний розчин, реактив Грісса (0,6% розчин сульфанілової кислоти в розчині ацетатної кислоти з концентрацією 4,4 моль/л; 0,6% розчин α -нафтиламіну в розчині ацетатної кислоти з концентрацією 4,4 моль/л).

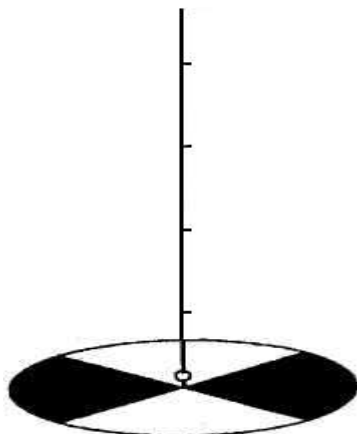


Рисунок 4.1. Зображення диску Секкі

ЗМІСТ РОБОТИ

Дослід 1. Вимірювання прозорості води.

Вимірювання проводять у затінку чи в похмуру погоду. Диск Секкі опускають у водойму, доки він стане невидимим. Записують глибину занурення диску. Потім диск повільно підіймають, коли його стане видно, записують цю глибину. Середнє значення з цих вимірів і буде прозорістю води за диском Секкі, в метрах. Одночасно ця глибина приблизно означає глибину літоралі, тобто прибережної смуги, де можуть рости прикріплені до дна рослини.

Для вимірювання прозорості за Снілленом досліджувану воду повільно наливають в циліндр об'ємом 500 або 1000 мл, який ставлять на аркуш паперу з нанесеним на нього шрифтом №1 (будь-який текст, надрукований літерами висотою 3,5 мм і товщиною ліній 0,35 мм), при цьому відстань між дном циліндра і аркушем повинна становити 2 – 4 см). Висота стовпа рідини в циліндрі

(в см), через яку ще розбірливо видно написи на аркуші відповідатиме прозорості досліджуваної води.

Показник прозорості води пов'язана з біомасою фітопланктону такою залежністю:

$$H = \frac{2}{0,04 + 0,158 \cdot \sqrt[3]{C_{\text{фіт}}^2}}, \quad (4.3)$$

Звідки

$$C_{\text{фіт}} = \sqrt[3]{\left(\frac{2}{H} - 0,04\right)^3}, \quad (4.4)$$

де $C_{\text{фіт}}$ – вогка біомаса планктону, мг/л;

H – прозорість води, м.

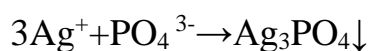
Якщо величина $C_{\text{фіт}}$ перевищує 500-600 мг/л, то це вказує на антропогенне евтрофування водойми.

Підставляючи значення прозорості у наступне рівняння, визначають масу сестону $C_{\text{сест}}$ (такі мікрозабруднення природного походження, що зависають у воді – організми планктону, їхні залишки, або детрит; органічні частки алохтонного походження, тобто ті, що потрапили у водойму ззовні, завдяки виносу з ґрунтів та скидання стічних вод):

$$C_{\text{сест}} = 6,03 \cdot H - 0,932, \quad (4.5)$$

Дослід 2. Якісне визначення фосфатів у воді.

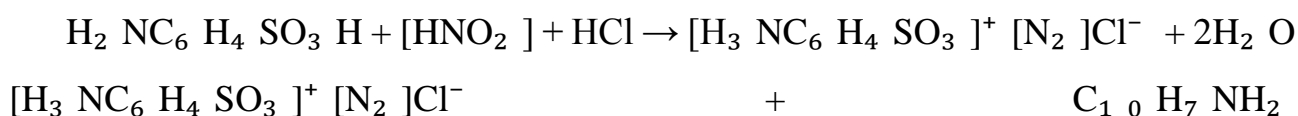
У пробірку наливають 2 мл розчину з дослідним зразком води і додають 1 мл розчину аргентум нітрату. Якісною реакцією на наявність фосфатів є дія реактиву AgNO_3 при цьому утворюється жовтий осад:

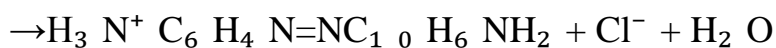


Осад спостерігається при концентрації фосфатів $\geq 1 \text{ мг/дм}^3$, відповідно за інтенсивністю кольору розчину і осаду можна опосередковано визначитись з концентрацією фосфат-іонів у воді.

Дослід 3. Визначення вмісту нітритів з наближеною кількісною оцінкою.

Для визначення нітрит-йонів у водах запропоновано метод, який ґрунтується на діазотуванні сульфанілової кислоти наявними в пробах води нітритами і взаємодії утвореної солі діазонію з α -нафтиламіном, що призводить до утворення червоно-фіолетового барвника.





Наливають у пробірку 10 мл води, яку аналізують. Додають 0,5 мл реактиву Грісса. Нагрівають суміш на водяній бані за температури 70° С упродовж 5 хв. За даними таблиці 4.6 визначають вміст у воді нітритів.

Таблиця 4.6 – Визначення вмісту нітритів за кольором розчину

Забарвлення при розгляданні		Масова концентрація нітритів, мг/л
збоку	зверху	
Немає	Немає	0,001
Ледь помітне рожеве	Помітне рожеве	0,002
Дуже світле рожеве	Світло-рожеве	0,004
Блідо-рожеве	Світло-рожеве	0,02
Світло-рожеве	Рожеве	0,03
Рожеве	Світло-червоне	0,04
Яскраво-рожеве	> Червоне	0,07
Червоне	Яскраво-червоне	0,4

Порівняння маси сестону і фітопланктону дає змогу відрізнити евтрофування від забруднення водойми алохтонними завислими речовинами. Наявність фосфат – і нітрит-іонів з одночасним вмістом фітопланктону вказує на евтрофікацію водойми, спричинену полютантами – біогенними елементами. Значний вміст нітрит-іонів також посилює евтрофікуючу дію фосфатів і амоній-катионів у воді. Висновки до роботи формулюють на основі порівняння спостережень проведених дослідів.

4.7 Питання для підготовки до модульного контролю та самоконтролю

1. Негативний вплив ПАР на навколишнє середовище і людину.
2. В чому особливості визначення СПАР у водах?
3. На чому ґрунтується визначення неіоногенних ПАР у воді?
4. Яка гранично допустима концентрація неіоногенних ПАР у воді?
5. Захист навколишнього середовища як стимул пошуку нових безпечних ПАР.
6. Чи можна СПАР віднести до токсичних речовин.
7. Синергетична дія СПАР у водних середовищах.
8. Основні джерела надходження фосфору у міські стічні води і поверхневі водоймища.

9. Переваги та недоліки використання безфосфатних мийних засобів.
10. Назвіть основні причини, що зумовлюють необхідність очищення стічних вод від біогенних речовин.
11. Що називають БПК? Стандартні умови для його визначення.
12. Чим відрізняється БПК₅ від БПК_{повн}.
13. Що називають ХПК? Чим відрізняється ХПК від ТСК?
14. Що таке евтрофікація водних об'єктів?
15. У чому полягає сутність біологічного методу видалення фосфору?

Задачі для самостійної роботи

1. Визначте енергію Гіббса поверхні водяного туману масою 5 г, якщо поверхневий натяг води становить $71,96 \text{ мДж/м}^2$, густина води – $0,997 \text{ г/см}^3$, а дисперсність частинок $D = 60 \text{ мкм}^{-1}$.
2. Аерозоль ртуті сконденсувався у вигляді великої краплі об'ємом $3,5 \text{ см}^3$. Визначте, на скільки зменшилася поверхнева енергія ртуті, якщо дисперсність аерозолу становить 10 мкм^{-1} , а поверхневий натяг ртуті – $0,475 \text{ Дж/м}^2$.
3. Визначте поверхневий натяг бензену за температур 293 К, 313 К і 343 К. Вважайте, що повна поверхнева енергія не залежить від температури і для бензену дорівнює $61,9 \text{ мДж/м}^2$. Температурний коефіцієнт $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.
4. Розрахуйте повну поверхневу енергію 5 г емульсії бензену у воді з концентрацією 55% (мас.) і дисперсністю 2 мкм^{-1} за температури 313 К. Густина бензену за цієї температури становить $0,858 \text{ г/см}^3$, поверхневий натяг – $26,13 \text{ мДж/м}^2$, температурний коефіцієнт поверхневого натягу бензену $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.
5. У скільки разів збільшиться вільна поверхнева енергія системи в результаті пептизації гелю $\text{Fe}(\text{OH})_3$, якщо радіус частинок зменшиться від $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ до $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$?
6. У скільки разів зміниться запас вільної поверхневої енергії водяного туману, якщо радіус його краплин збільшиться від $1 \cdot 10^{-6}$ до $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ за температури 288 К?
7. Обчисліть надлишковий внутрішній тиск краплин бензену, рівноважних із його парою, якщо питома поверхня системи становить $6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$, а поверхневий натяг бензену $28,87 \text{ мДж/м}^2$ за 293 К.
8. Обчисліть надлишковий тиск у краплині води (зумовлений кривизною поверхні) з питомою поверхнею $3 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$ за температури 313 К, якщо поверхневий натяг води за 298 К дорівнює $71,96 \text{ мДж/м}^2$, а температурний коефіцієнт поверхневого натягу води $d\sigma / dT = -0,16 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.
9. Обчисліть капілярний тиск у краплині ртуті з дисперсністю 1 мкм^{-1} , якщо поверхневий натяг ртуті становить $0,475 \text{ Дж/м}^2$.
10. Між двома паралельними пластинками міститься шар води завтовшки $0,5 \text{ мкм}$. Обчисліть тиск, що стягує пластини, якщо кут змочування $\theta = 0^\circ$, а

- поверхневий натяг води рівний $71,96 \text{ мДж/м}^2$. Визначте силу, яку необхідно прикласти для відриву однієї пластини від іншої, якщо розміри кожної $10 \times 10 \text{ см}$.
11. Краплина води масою $0,1 \text{ г}$ введена між двома паралельними скляними пластинками; крайовий кут $\theta = 0^\circ$. Визначте силу притягання між пластинками, якщо вони перебувають одна від іншої на відстані 1 мкм . Поверхневий натяг води $71,96 \text{ мДж/м}^2$, густина води $0,997 \text{ г/см}^3$.
12. Визначте, на скільки тиск пари над краплинами води діаметром $0,2 \text{ мкм}$ більше, чим тиск пари над плоскою поверхнею за температури 298 К . Поверхневий натяг води $71,96 \text{ мДж/м}^2$, мольний об'єм води $18,05 \text{ см}^3/\text{моль}$. Як зміниться цей тиск, якщо дисперсність краплин збільшиться в 10 та 100 разів?
13. Визначте, за якого перенасичення тиск пари над краплиною бензену діаметром $2 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}$ за 313 К відповідає рівноважному. Поверхневий натяг бензену $26,13 \text{ мДж/м}^2$ а густина $0,858 \text{ г/см}^3$. Що буде проходити, якщо перенасичення пари стане більшим чи меншим за розраховану величину.
14. Обчисліть рівноважний тиск пари над водою, що міститься в капілярі радіусом 1 мкм за 293 К ; кут змочування $\theta = 0^\circ$. Результат подайте у відсотках від тиску насиченої пари води. За 293 К густина води $0,998 \text{ г/см}^3$, а поверхневий натяг $72,75 \text{ мДж/м}^2$, тиск над мікрофазою 2338 Па .
15. Визначте рівноважний тиск над краплинами води і тетрахлорметану з дисперсністю $0,1 \text{ нм}^{-1}$ за температури 293 К . Тиск насиченої пари над плоскою поверхнею за цієї температури для води і тетрахлорметану становить відповідно $23,38 \cdot 10^2$ і $13 \cdot 10^3 \text{ Па}$; густина відповідно рівна $0,998$ і $1,593 \text{ г/см}^3$, поверхневий натяг – $72,75$ і $25,68 \text{ мДж/м}^2$. Зверніть увагу, як впливає природа рідини на тиск насиченої пари в дисперсній системі.
16. Визначте рівноважний тиск пари над краплинами води і бензену радіусом $0,05 \text{ мкм}$ за температури 313 К . Прийміть, що тиск насиченої пари над плоскою поверхнею за цієї температури для води і бензену рівний, відповідно, $77,6 \cdot 10^2$ і $24,08 \cdot 10^3 \text{ Па}$, мольні об'єми – $18,1$ і $93,4 \text{ см}^3/\text{моль}$, а поверхневий натяг $69,55$ і $26,13 \text{ мДж/м}^2$.
17. Обчисліть тиск пари води над увігнутим меніском у капілярах радіусом $0,001$ і 10 мкм за 293 К . Кут змочування прийміть рівним нулю. Густина води $0,998 \text{ г/см}^3$, а тиск пари над макрофазою 2338 Па , поверхневий натяг води $72,75 \text{ мДж/м}^2$.
18. Визначте розмір частинок SrSO_4 , знаючи, що їх розчинність на 3% (мас.) більша за розчинність макрокристалів. Міжфазний натяг за 298 К прийміть рівним 85 мДж/м^2 , густина SrSO_4 $3,96 \text{ г/см}^3$.

19. Яку частку становить тиск пари води в капілярах радіусом 10^{-1} та 10^{-2} мкм від нормального тиску насиченої пари за 298 К? Кут змочування вважайте рівним нулю, а $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 71,96$ мДж/м².
20. Обчисліть роботу адгезії для води, гліцерину, бензену, що змочують фторопласт. Поверхневий натяг (на межі з повітрям) води, гліцеролу і бензену відповідно рівний 71,96; 63,2; 28,9 мДж/м², а кути змочування становлять 108, 100 і 46°.
21. Обчисліть роботу адгезії в системі вода – графіт, знаючи, що кут змочування рівний 90°, а поверхневий натяг води становить 71,96 мДж/м². Визначте коефіцієнт розтікання води на графіті.
22. Обчисліть роботу адгезії ртуті до скла за 293 К, якщо кут змочування рівний 130°, а поверхневий натяг ртуті 475 мДж/м². Визначте коефіцієнт розтікання ртуті на поверхні скла.
23. Розгляньте можливість розтікання водного розчину валеріанової кислоти на поверхні ртуті відповідно до значень поверхневих та міжфазних натягів: σ (розчин–повітря) = 25 мДж/м², σ (Hg–повітря) = 475 мДж/м², σ (Hg–розчин) = 329 мДж/м². Якщо розчин буде розтікатися на поверхні ртуті, то як орієнтуватимуться полярні групи валеріанової кислоти: до води чи до ртуті? Поясніть, чому.
24. Визначте коефіцієнт гідрофільності поверхні вугілля, якщо теплота змочування водою рівна 24 685 Дж/кг, а теплота змочування бенzenом рівна 66 944 Дж/кг.
25. Визначте коефіцієнт гідрофільності SiO₂, якщо теплота змочування водою рівна 38 074 Дж/кг, а теплота змочування бенzenом – 18 410 Дж/кг.
26. Визначте поверхневу активність ($-\text{d}\sigma/\text{d}C$) наведених нижче кислот, якщо поверхневий натяг їх 0,12 М розчинів має такі значення (мДж/м²): мурашина – 72,6; оцтова – 70,8; пропіонова – 66,2; масляна – 56,0; ізовалеріанова – 44,7. Поверхневий натяг води дорівнює 73 мДж/м².
27. Оцініть поверхневу активність лаурилсульфату на межі розділу його водного розчину з повітрям, якщо відомо: за ККМ, рівній 0,015 ммоль/л, поверхневий натяг становить 30 мДж/м². Поверхневий натяг води прийміть рівним 71,96 мДж/м².
28. Визначте поверхневу активність оцтової кислоти (в Н·м²/моль), якщо її розчини з концентрацією 0,01 і 0,1 ммоль/л за 298 К мають поверхневий натяг відповідно 0,07002 і 0,06688 Н/м.

29. Яка поверхнева активність луку (в $\text{Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$) за 293 К, якщо у процесі зміни концентрації розчину з 1,3 до 2,8 ммоль/л поверхневий натяг змінився із $74,6\cdot 10^{-3}$ до $77,3\cdot 10^{-3}$ Н/м.

30. Визначте поверхневу активність етилацетату, використовуючи наведені нижче значення для поверхневого натягу його водних розчинів за 298 К:

c , ммоль/л	7,8	15,6	31,2	62,5	125	250	500
σ , мДж/м ²	69,6	68,0	65,1	61,5	56,2	49,7	41,5

Побудуйте ізотерму адсорбції Гіббса. Поверхневий натяг води $\sigma = 71,96$ мДж/м².

31. Обчисліть величину адсорбції пропіонової кислоти на поверхні поділу 0,5 моль/дм³ водний розчин–повітря при 293 К, якщо залежність поверхневого натягу від концентрації виражається рівнянням Шишковського $\sigma = 72,75\cdot 10^{-3} - 2,5\cdot 10^{-3}\cdot \ln(1 + 7,73 c)$.

32. Розрахуйте питому адсорбцію оцтової кислоти на вугіллі (в г/г вугілля), якщо 25,00 см³ 0,198 М розчину оцтової кислоти збовтували із 3 г вугілля і після встановлення адсорбційної рівноваги на його титрування пішло 11,00 см³ 0,05 М розчину NaOH.

33. Які рівняння можуть описати залежність адсорбції бензойної кислоти вугіллям від концентрації її у розчинах в бензені при 298 К за такими даними:

C , моль/дм ³	0,006	0,025	0,063	0,111
Γ , ммоль/г	0,44	0,78	1,04	1,44

34. На поверхню води було нанесено 0,0061 г розчину олеїнової кислоти в бензені. Після випаровування бензену олеїнова кислота рівномірно розподілилась на поверхні води. Площа мономолекулярного шару кислоти склала 361 см². Визначити поперечний переріз молекули олеїнової кислоти (см).

35. Оцтову кислоту адсорбували з водного розчину 1 кг тваринного вугілля при 298 К. Після досягнення рівноваги добуто такі дані:

Початкова концентрація CH_3COOH , моль/л	0,485	0,655	0,863	1,236	2,511	3,362
Рівноважна концентрація CH_3COOH , моль/л	0,018	0,031	0,062	0,126	0,471	0,882

Визначити константи a і $1/n$ графічним методом.

36. 0,1 кг олеїнової кислоти $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ наливають на поверхню води. Площа поперечного перерізу молекули кислоти $22\cdot 10^{-20}$ м². Яким буде найбільший діаметр кола (в метрах), що утворила мономолекулярна плівка кислоти на межі поділу вода – повітря?

37. Розчин пальмітинової кислоти $C_{15}H_{31}COOH$ у бензолі містить 4,24 г/л кислоти. Після нанесення розчину на поверхню води бензол випаровується і пальмітинова кислота утворює мономолекулярну плівку. Який об'єм розчину необхідно взяти, щоб покрити таким моношаром поверхню площею 500 см^2 . Площа, яку займає одна молекула пальмітинової кислоти в насиченому моношарі на межі вода – повітря $S = 21 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.
38. Обчисліть площу S_0 , що припадає на молекулу стеаринової кислоти $C_{17}H_{35}COOH$ в насиченому моношарі на поверхні поділу вода – повітря, якщо відомо, що $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$ стеаринової кислоти покриває поверхню води площею $5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$.
39. Обчисліть площу S_0 , що припадає на 1 молекулу в насиченому адсорбційному шарі аніліну на межі його водного розчину з повітрям, якщо гранична адсорбція аніліну становить $6 \cdot 10^6 \text{ моль/м}^2$.
40. Активована площа поверхні 1 г силікагелю становить 465 м^2 . Розрахуйте, скільки молекул Br_2 поглинає 1 см^2 поверхні адсорбенту, якщо 10 г силікагелю адсорбує 5 мг Br_2 .
41. Площа поверхні 1 г активованого вугілля становить 1000 м^2 . Яка кількість аміаку (в м^3) може адсорбуватися на поверхні 45 г активованого вугілля при 298К і $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$? Діаметр молекули аміаку дорівнює $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Приймають, що молекули торкаються одна до одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розміщуються в кутах квадрату.
42. Визначте максимальну кількість метилового спирту, яку може адсорбувати 1г вугілля при 288К, якщо прийняти, що адсорбція мономолекулярна і молекула метилового спирту має форму куба. Питома поверхня активованого вугілля становить $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Густина метилового спирту при 288 К дорівнює $0,7958 \text{ г/см}^3$.
43. Обчисліть скільки фосгену (у грамах) поглине 10 м^2 поверхні вугілля, якщо його питома поверхня досягає $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, а 1г вугілля адсорбує 440 см^3 газу за нормальних умов.
44. Методом ІЧ–спектроскопії були визначені значення граничної адсорбції нітрогліцерину з водно–спиртового розчину на зразках березового активованого вугілля та синтетичного вугілля, які становили відповідно $1,59 \cdot 10^{-4}$ і $3,13 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Вважаючи, що адсорбція описується рівнянням Ленгмюра, розрахуйте відношення питомих поверхонь вказаних зразків активованого вугілля.
45. Визначте константи рівняння Фрейндліха для адсорбції нітрогліцерину на глині з водних розчинів за такими експериментальними даними:

$\omega, \%$	0,12	0,24	0 44	0,65	0,98	1,2
--------------	------	------	------	------	------	-----

$\Gamma \cdot 10^3$ кг/кг	5,00	12,00	21,00	26,00	35,00	38,00
---------------------------	------	-------	-------	-------	-------	-------

46. Побудуйте ізотерму адсорбції ізоамілового спирту на поверхні поділу водний розчин – повітря при 292К в інтервалі концентрацій 0,01–0,1 моль/дм³, якщо відомі константи рівняння Ленгмюра $\Gamma_{\infty} = 8,7 \cdot 10^{-6}$ моль/м², $K=42$.

47. Обчисліть площу, яку займає молекула валеріанової кислоти на межі поділу водний розчин – повітря при 293 К, використовуючи такі експериментальні дані:

c , моль/л	0,00	0,0103	0,0206	0,0683	0,2049
$\sigma \cdot 10^3$ кг/кг	72,75	65,45	59,78	49,31	35,20

48. Визначте максимальну ємність адсорбенту (у моль/кг), використовуючи експериментальні дані вивчення адсорбції оксиду вуглецю (IV) на цеоліті при 293 К:

$P \cdot 10^2$, Н/м ²	1,0	5,0	10,0	30,0	75,0	100,0	200,0
$\Gamma \cdot 10^3$ кг/кг	35,0	86,0	112,0	152,0	174,0	178,0	188,0

49. Побудуйте ізотерму адсорбції і розрахуйте константи рівняння Фрейндліха на підставі даних про адсорбцію оцтової кислоти на деревному вугіллі з водних розчинів об'ємом 200 мл за такими даними:

Маса вугілля m, г	Концентрація CH ₃ COOH, моль/л	
	вихідна, C ₀	рівноважна, C
4,00	0,0157	0,00333
4,04	0,0314	0,0113
4,12	0,0628	0,0347
4,00	0,126	0,0899
3,94	0,252	0,202
3,96	0,503	0,434

50. Побудуйте ізотерму адсорбції оксиду вуглецю (IV) на активованому вугіллі при 293 К і обчисліть константи рівняння Фрейндліха на підставі таких даних:

$P \cdot 10^2$, Па	1,0	4,48	10,0	14,4	25,0	45,2
x/m , моль/кг	0,734	1,516	2,186	2,664	3,295	4,023

51. Використовуючи наведені нижче дані, обчисліть константи рівняння Ленгмюра, котре описує адсорбцію CH₄ на активованому вугіллі при 255 К:

$P \cdot 10^2$, Па	9,3	13,7	20,1	25,3	32,6	41,5	52,4	64,5
------------------------	-----	------	------	------	------	------	------	------

$\Gamma \cdot 10^3$ м ³ /кг	12,5	15,8	19,6	22,9	26,1	29,4	32,4	35,4
---	------	------	------	------	------	------	------	------

52. При вивченні адсорбції аргону коксом при 194,7 К одержано такі дані:

Р, Па	$3,2 \cdot 10^3$	$13,12 \cdot 10^3$	$29,06 \cdot 10^3$
Г, м ³ /кг	2,00	6,15	9,58

Визначте константи рівняння Ленгмюра.

53. При вивченні адсорбції азоту 1 кг активованого вугілля при двох значеннях тиску одержано такі дані:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	0,524	7,495
$m_N \cdot 10^{-3}$, /кг	1,234	12,886

Визначте константи К і Γ_∞ рівняння Ленгмюра, а також ступінь заповнення поверхні вугілля в при $P = 3 \cdot 10^3$ Па.

54. Використовуючи рівняння Ленгмюра, визначте максимальну ємність силікагелю (Γ_∞) за такими даними про адсорбцію пари води макропористим силікагелем при кімнатній температурі:

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

55. При вивченні адсорбції бензойної кислоти із бензолного розчину вугіллям при 298 К одержано такі дані:

С, моль/л	0,006	0,025	0,053	0,111
Г, моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,44

Побудуйте ізотерму адсорбції і визначте константи у рівнянні Ленгмюра.

56. При вивченні адсорбції бензойної кислоти активованим вугіллям з розчинів у бензолі при 298 К одержано такі дані:

С, моль/л	0,006	0,025	0,053	0,111
х/м, моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,44

Побудуйте ізотерму адсорбції і визначте константи у рівнянні Фрейндліха.

59. Обчисліть значення адсорбції масляної кислоти на межі її водного розчину з повітрям при 293 К за такими даними:

С, моль/л	0,00	0,021	0,050	0,104	0,246
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	72,75	68,12	63,53	58,60	50,30

і побудуйте ізотерму адсорбції $\Gamma = f(c)$.

60. Величина адсорбції барвників (ПАР) із розчинів може бути використана для оцінки питомої поверхні порошків. У процесі введення 1 г активованого вугілля в 100 мл водного розчину метиленового блакитного концентрація барвника змінюється від початкової $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л до кінцевої рівноважної $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а під час додавання 2 г вугілля до такого ж вихідного розчину рівноважна

концентрація становить $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вважаючи, що адсорбція описується рівнянням Ленгмюра, визначте питому поверхню вугілля. Площа, яку займає молекула барвника на поверхні, рівна $0,65 \text{ нм}^2$.

61. Розчинена у воді ПАР адсорбується на поверхні ртуть – вода згідно з рівнянням Ленгмюра. За концентрації ПАР $0,3$ моль/л ступінь заповнення поверхні θ становить $0,6$. Обчисліть поверхневий натяг на межі розділу ртуть – розчин за 298 К , якщо концентрація ПАР рівна $0,2$ моль/л. Граничне значення площі, яку молекула ПАР займає на поверхні, прийміть рівним $0,20 \text{ нм}^2$, поверхневий натяг на межі розділу ртуть – вода $0,373 \text{ Дж/м}^2$.

62. Розрахуйте поверхневий натяг водних розчинів масляної кислоти при 273 К для таких концентрацій (моль/л) $0,007$; $0,021$; $0,05$; $0,104$. Побудуйте ізотерму поверхневого натягу $\sigma = f(c)$. Поверхневий натяг води при 273 К становить $75,49 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, константи рівняння Шишковського: $a = 12,6 \cdot 10^{-3}$, $b = 21,5$.

63. Обчисліть за рівнянням Ленгмюра адсорбцію пропіонової кислоти на межі поділу водний розчин – повітря при 293 К і концентрації $0,5$ моль/л, якщо поверхневий натяг цього розчину $55,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а поверхневий натяг води $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, константа рівняння Ленгмюра $K = 7,73$.

64. Константи рівняння Шишковського для водного розчину валеріанової кислоти за 273 К : $a = 14,72 \cdot 10^{-3}$, $b = 10,4$. За якої концентрації поверхневий натяг розчину буде рівний $52,1 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$? Поверхневий натяг води за 273 К дорівнює $75,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів валеріанової кислоти при 353 К описується рівнянням Шишковського $\sigma = 62,6 \cdot 10^{-3} - 17,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,72 \cdot c)$. Розрахуйте значення адсорбції валеріанової кислоти з водного розчину, концентрація якого становить $0,03$ моль/л.

65. Обчисліть адсорбцію на межі поділу водний розчин масляної кислоти з концентрацією $0,1$ моль/л – повітря при 273 К , якщо залежність поверхневого натягу від концентрації виражається рівнянням Шишковського $\sigma = \sigma_0 - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21,5 \cdot c)$; $\sigma_0 = 75,62 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

66. До 200 мл $0,12 \text{ М}$ розчину NaOH додали 5 г повітряно-сухого катіоніту в H^+ -формі. Після встановлення рівноваги відфільтрували 100 мл розчину, для нейтралізації якого витратили 20 мл $0,12 \text{ М}$ розчину HCl . Визначте повну обмінну ємність катіоніту.

67. До 150 мл розчину H_2SO_4 з концентрацією $0,110$ моль/л ввели 3 г аніоніту в OH^- -формі. Після встановлення рівноваги йонного обміну відібрали 50 мл розчину, для нейтралізації якого витратили 22 мл розчину KOH з концентрацією $0,05$ моль/л. Визначте повну обмінну ємність аніоніту.

68. Обчисліть масу сульфокатіоніту в H^+ - формі та аніоніту в OH^- -формі, необхідну для очищення 1000 м^3 природної води, що містить $0,025 \text{ г/л NaCl}$, $0,04 \text{ г/л MgSO}_4$, $0,12 \text{ г/л Ca(HCO}_3)_2$. Повна обмінна ємність катіоніту $4,2 \text{ моль-екв/кг}$, аніоніту – $3,5 \text{ моль-екв/кг}$.
69. Полістирольний сульфокатіоніт у H^+ -формі масою 3 г ввели до $0,2 \text{ л}$ водного розчину цезій хлориду з вихідною концентрацією $8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$. Визначте рівноважні концентрації йонів H^+ та Cs^+ у розчині та йоніті, якщо обмінна ємність йоніту рівна $5,12 \text{ моль-екв/кг}$, а константа йонообмінної рівноваги – $K_{\text{M}^+/\text{H}^+} = 2,7$.
70. До розчину, що містить $0,028 \text{ моль/л RbCl}$, увели 5 г фенолоформальдегідного сульфокатіоніту в Na^+ -формі й витримали суміш до досягнення рівноваги йонного обміну. Визначте, яка частина Rb^+ буде сорбуватись, якщо константа рівноваги $K_{\text{Rb}^+/\text{Na}^+} = 4,3$, повна обмінна ємність $3,5 \text{ моль-екв/кг}$ (Na^+ -форма йоніту), об'єм розчину – $0,21 \text{ л}$.
71. Очищення генераторного газу від сірководню проводиться адсорбцією на активованому вугіллі. Визначте тривалість роботи адсорбера, заповненого 7350 кг вугілля, якщо його адсорбційна активність за сірководнем рівна 800 г/кг , потік газу на очищення становить $6350 \text{ м}^3/\text{год}$, а вміст сірководню в газі до очищення – 3 г/м^3 , після очищення – 10 мг/м^3 .
72. Водень, який поступає на синтез амоніаку (аміаку), очищають від NO адсорбцією на цеоліті CaA за $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ і 2 МПа . Визначте величину адсорбції NO на цеоліті, якщо 1 т його повністю очищає $270\,000 \text{ м}^3$ водню із вмістом NO $0,67 \text{ г/м}^3$.
72. Потужна ТЕЦ викидає в навколишнє середовище до $1,5 \cdot 10^5 \text{ м}^3/\text{год}$ димових газів. Визначте тривалість стадії поглинання адсорберів періодичної дії, що очищають такі гази від SO_2 . Як сорбент застосовують силікагель КОМ, адсорбційна ємність якого по SO_2 становить $16,5 \%$ маси сорбенту. Вміст SO_2 в димових газах після очищення зменшується від $0,5$ до $0,0001 \text{ г/м}^3$. Яку масу SO_2 можна буде використати для виробництва H_2SO_4 ?
73. Визначте, який об'єм газу з початковим вмістом вологи $0,01 \text{ кг/м}^3$ можна осушити $0,5 \text{ м}^3$ цеоліту NaA до залишкового вмісту вологи $2,94 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$, якщо адсорбційна активність цеоліту по воді рівна 170 кг/м^3 .
74. До 200 мл розчину оцтової кислоти певної концентрації за 295 К додали 5 г активованого вугілля. У процесі титрування 25 мл розчину кислоти до і після адсорбції витрачено відповідно $22,45$ і $14,4 \text{ мл}$ $0,1 \text{ н.}$ розчину лугу. Визначте величину адсорбції кислоти (в г) на 1 г адсорбенту.

75. Активна поверхня активованого вугілля становить 1000 м^2 на 1 г . Розрахувати, скільки фосгену (мг) адсорбується на 10 м^2 вугілля, якщо 1 г вугілля адсорбує 440 см^3 газу (н.у.).

76. На поверхню води нанесено розчин $0,0061 \text{ г}$ олеїнової кислоти $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ в бензолі. Після випаровування розчинника олеїнова кислота рівномірно розподілилася по поверхні води. Площа мономолекулярного шару кислоти становить 361 см^2 . Визначити площу поперечного зрізу молекули олеїнової кислоти, якщо густина олеїнової кислоти $0,936 \text{ г/см}^3$.

77. Розрахувати питому адсорбцію желатини на аеросилі (мг/г), якщо початкова концентрація желатини становить 60 мг/мл , а після додавання до 5 мл цього розчину 100 мг аеросилу залишкова концентрація білка становить 45 мг/мл .

78. Розрахувати питому адсорбцію діамантового зеленого на аеросилі, якщо початкова концентрація барвника становить $0,200 \text{ мг/мл}$, а після додавання до 10 мл цього розчину 15 мг аеросилу залишкова концентрація барвника – $0,082 \text{ мг/мл}$.

79. Який об'єм амоніаку за 298 К і $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ може адсорбуватися на поверхні 45 г активованого вугілля, якщо вся поверхня повністю вкрита NH_3 ? Поверхня 1 г активованого деревного вугілля – 1000 м^2 . Діаметр молекули NH_3 дорівнює $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Молекули дотикаються одна одній у площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розташовані в кутах квадрата.

80. Питома поверхня активованого вугілля $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Густина метанолу за 288 К $0,7958 \text{ г/см}^3$. Визначте максимальну кількість метанолу, яку може адсорбувати 1 г вугілля за 288 К , якщо спирт адсорбується з утворенням мономолекулярного шару.

81. Визначте площу поверхні каталізатора, 1 г якого у процесі утворення моношару адсорбує 103 см^3 азоту (за $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і 273 К). Адсорбція вимірюється за 78 К , ефективна площа, зайнята однією молекулою азоту на поверхні, дорівнює $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

82. Розрахуйте питому поверхню каталізатора, якщо адсорбція криптону за $77,5 \text{ К}$ характеризується такими результатами:

p , мм рт. ст.	0,447	0,645	0,159	0,450
Об'єм адсорбованого газу 1 г каталізатора, $\text{см}^3/\text{г}$	0,4185	0,4619	0,5234	0,6313

Маса каталізатора – $13,03 \text{ г}$. Площа, яку займає одна молекула криптону $S_0 = 19,2 \text{ \AA}^2$, тиск насиченої пари криптону $p_s = 2,57 \text{ мм рт. ст.}$; густина криптону $\rho (0 \text{ }^\circ\text{C}) = 3,739 \text{ г/л}$.

Тестові завдання

1. Мірою здатності речовини знижувати вільну поверхневу енергію на межі поділу фаз є поверхнева активність, яка визначається як:

А. зміна величини поверхневого натягу при зміні концентрації розчиненої речовини на одиницю;

В. відношення величини адсорбції (Γ) до граничної адсорбції (Γ_{\max});

С. зміна величини адсорбції при зміні концентрації розчиненої речовини на одиницю;

Д. відношення початкової концентрації розчиненої речовини до її рівноважної концентрації;

Е. відношення довжин вуглеводневих радикалів різних ПАР, розчинених у даному розчиннику.

2. Поверхнева енергія, якою володіють об'єкти колоїдної хімії, являє собою:

А. добуток поверхневого натягу і температури;

В. добуток поверхневого натягу і тиску;

С. добуток поверхневого натягу і площі міжфазної поверхні;

Д. відношення поверхневого натягу до площі між фазної поверхні;

Е. відношення поверхневого натягу до температури.

3. Яка причина виникнення вільної поверхневої енергії?

А. некомпенсованість сил міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз;

В. молекули поверхневого шару сильніше притягаються молекулами газу, ніж рідини;

С. добра розчинність у системі;

Д. погана розчинність у системі;

Е. силове поле міжмолекулярної взаємодії зрівноважується.

4. Поверхневим натягом називається:

А. робота, необхідна для зменшення поверхні на 1 см^2 ;

- В. робота, необхідна для зменшення поверхні на 1 м^2 ;
- С. вільна поверхнева енергія, віднесена до одиниці площі поверхні поділу фаз;
- Д. робота, необхідна для збільшення поверхні поділу фаз на 1 см^2 ;
- Е. робота, необхідна для збільшення поверхні поділу фаз на 1 м^2 .

5. Поверхневими називають явища, які відбуваються:

- А. лише на твердій поверхні;
- В. в усьому об'ємі розчину;
- С. лише на рухомій поверхні;
- Д. на межі поділу фаз;
- Е. в гомогенній системі.

6. Вкажіть розмірність величини поверхневого натягу:

- А. Н/м^2 ;
- В. $\text{Н}\cdot\text{м}^2$;
- С. $\text{Н}\cdot\text{кг/м}^2$;
- Д. Н/м ;
- Е. $\text{Н/кг}\cdot\text{м}$.

7. Вода має аномально великий поверхневий натяг, тому що:

- А. великі сили притягання між диполями води;
- В. постійно випаровування;
- С. малі сили притягання між диполями води;
- Д. малий запас вільної поверхневої енергії;
- Е. не існує сил міжмолекулярної взаємодії.

8. Як зміниться величина поверхневого натягу розчину спирту при розведенні його водою?

- А. зменшиться;
- В. практично не зміниться;
- С. збільшиться;
- Д. стрімко зменшиться;
- Е. не зміниться.

9. Як змінюється поверхневий натяг рідини при підвищенні температури?

- А. зменшується;
- В. збільшується, потім зменшується;

- C. не змінюється;
- D. зменшується, потім збільшується;
- E. збільшується.

10. Як пояснити з молекулярної точки зору зменшення поверхневого натягу з підвищенням температури?

- A. збільшенням сил міжмолекулярної взаємодії;
- B. зменшенням сил міжмолекулярної взаємодії як в об'ємі рідини, так і в поверхневому шарі;
- C. зростанням запасу вільної поверхневої енергії;
- D. зменшенням запасу вільної поверхневої енергії;
- E. утворенням нових структур

11. Для вимірювання поверхневого натягу рідини застосовують методи:

- A. рефрактометричний;
- B. максимального тиску утворення та відриву бульбашок повітря;
- C. кондуктометричний;
- D. потенціометричний;
- E. полярографічний.

12. Яке рівняння використовують для розрахунку поверхневого натягу водного розчину пропіонової кислоти?

- A. Гельмгольца-Смолуховського;
- B. Фрейндліха;
- C. Гіббса;
- D. Шишковського;
- E. Релея.

13. Одиниці вимірювання поверхневої активності:

- A. Н/м;
- B. Н/м²;
- C. Н·м/моль;
- D. Н·м²/моль;
- E. Н·м².

14. Поверхнево активністю називається:

- A. поверхнева енергія, віднесена до одиниці об'єму;

- В. поверхнева енергія, віднесена до одиниці поверхні;
- С. відношення зміни поверхневого натягу до зміни концентрації речовини на одиницю;
- Д. збільшення адсорбції при зменшенні концентрації речовини на одиницю;
- Е. зміна поверхні розчину при зміні концентрації речовини на одиницю;

15. Поверхнево-активними називаються речовини, які:

- А. не змінюють поверхневого натягу води;
- В. добре розчиняються у воді;
- С. погано розчиняються у воді;
- Д. збільшують поверхневий натяг води;
- Е. зменшують поверхневий натяг води;

16. Поверхнево-активна речовина за природою є:

- А. гідрофобна речовина;
- В. гідрофільна речовина;
- С. речовина органічного походження;
- Д. полярна речовина;
- Е. дифільна речовина.

17. Яка з речовин є поверхнево-неактивною по відношенню до межі вода – повітря?

- А. ацетон;
- В. оцтова кислота;
- С. сахароза;
- Д. метиламін;
- Е. етанол .

18. Робота, що витрачається на оборотний розрив міжмолекулярних зв'язків між двома контактуючими фазами різної природи, називається:

- А. робота адгезії;
- В. робота когезії;
- С. робота змочування;
- Д. робота адсорбції;
- Е. робота десорбції.

19. Явище, обумовлене міжмолекулярною взаємодією двох конденсованих фаз

різної природи, називають:

- A. адсорбція;
- B. адгезія;
- C. змочування;
- D. когезія;
- E. десорбція.

20. Поверхню називають ліофільною, якщо крайовий кут:

- A. $\theta < 90^\circ$;
- B. $\theta < 180^\circ$;
- C. $\theta > 90^\circ$;
- D. $\theta = 90^\circ$;
- E. $\theta \geq 90^\circ$.

21. Аніонітами називаються адсорбенти, які здатні:

- A. замінювати власні аніони на аніони середовища;
- B. замінювати власні катіони на катіони середовища;
- C. замінювати власні іони на молекули середовища;
- D. адсорбувати іони з середовища;
- E. адсорбувати молекули з середовища.

22. Який адсорбент краще адсорбує ПАР з водних розчинів

- A. активоване вугілля;
- B. силікагель;
- C. бентоніт;
- D. кварц;
- E. целюлоза.

23. Яка з ознак не є характерною для фізичної адсорбції?

- A. висока швидкість;
- B. оборотність;
- C. неспецифічність;
- D. зменшення кількості адсорбату із зростанням температури;
- E. чутливість до хімічної природи адсорбтиву

24. Як змінюються наведені нижче фізико-хімічні властивості при зменшенні довжини вуглеводневого радикала в молекулах ПАР?

- A. зростає поверхнева активність;
- B. зменшується поверхнева активність;
- C. зростає адсорбція;
- D. посилюються гідрофільні властивості;
- E. зменшується міжфазний поверхневий натяг

25. При зменшенні довжини вуглеводневого радикалу в молекулах ПАР:

- A. збільшується власний поверхневий натяг;
- B. збільшується розчинність у воді;
- C. посилюються гідрофільні властивості;
- D. нічого із переліченого;
- E. зростає поверхнева активність.

26. Чим пояснюється позитивна адсорбція ПАР?

- A. хімічною взаємодією між молекулами ПАР і водою;
- B. малою розчинністю ПАР у воді;
- C. сильнішою взаємодією молекул ПАР з водою, ніж молекул води між собою;
- D. слабшою взаємодією диполів води з молекулами ПАР, ніж молекул ПАР між собою;
- E. повною відсутністю взаємодій.

27. За правилом Дюкло-Траубе, що застосовують при синтезі ПАР, коефіцієнт Траубе дорівнює:

- A. 2-3;
- B. 1-2;
- C. 0-1;
- D. 3-3,5;
- E. 4-4,5.

28. Сформулюйте правило Дюкло -Траубе:

- A. при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу на групу $-CH_2-$ поверхневий натяг зростає у 3 - 3,5 рази;
- B. у гомологічному ряді при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу на групу $-CH_2-$ поверхнева активність зростає у 3 – 3,5 рази;
- C. при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу на групу $-CH_2-$ поверхневий натяг зростає у 2 – 4 рази;
- D. у гомологічному ряді при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу на

групу $-\text{CH}_2-$ поверхнева активність зростає у 2 – 4 рази;

Е. при зменшенні довжини вуглеводневого радикалу поверхневий натяг зменшується.

29. Вкажіть, у якому з рядів кислоти розміщені в порядку зменшення поверхневого натягу їх розчинів однакової концентрації?

А. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{HCOOH} - \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$;

В. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} - \text{C}_4\text{H}_9\text{COOH} - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$;

С. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH} - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} - \text{HCOOH}$;

Д. нічого із переліченого;

Е. усе перелічене.

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

А. не змінюється;

В. збільшується;

С. усе перелічене;

Д. зменшується;

Е. нічого із переліченого.

31. Додавання поверхнево-активних речовин з метою утворення адсорбційних шарів широко використовується в технології виробництва лікарських засобів. Яка характерна особливість будови зумовлює здатність ПАР зосереджуватись на поверхні поділу фаз?

А. дифільність;

В. неполярність;

С. неіоногенність;

Д. полярність;

Е. іоногенність.

32. При зменшенні поверхневого натягу, адсорбція:

А. $\Gamma > 0$;

В. $\Gamma < 1$;

С. $\Gamma = 0$;

Д. $\Gamma = 1$;

Е. $\Gamma < 0$.

33. Який фактор впливає на величину граничної адсорбції ПАР на межі рідина – газ?

- A. площа поверхні поділу;
- B. довжина вуглецевого радикалу;
- C. концентрація розчину ПАР;
- D. площа функціональної групи ПАР;
- E. число активних центрів поверхні поділу.

34. При дослідженні поверхні порошкоподібних речовин калориметричним методом визначають коефіцієнт гідрофільності b . Для гідрофобних поверхонь він відповідає умові:

- A - $b < 0$;
- B - $b < 1$;
- C - $b > 1$;
- D - $b = 0$;
- E - $b > 0$.

35. Адсорбція – це

- A. процес самочинного перерозподілу компонентів всередині окремої фази;
- B. процес самочинного перерозподілу компонентів між двома фазами;
- C. процес взаємодії між поверхнями конденсованих фаз;
- D. процес самочинного перерозподілу компонентів між поверхневим шаром і об'ємною фазою;
- E. процес самочинного перерозподілу компонентів на межі поділу трьох фаз.

36. Що таке адсорбат?

- A. десорбований адсорбтив;
- B. адсорбтив у адсорбованому стані;
- C. адсорбтив без адсорбента;
- D. речовина, яка дифундує в об'єм вбирача;
- E. речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція.

35. Як змінюється процес фізичної адсорбції із зниженням температури?

- A. збільшується;
- B. не змінюється;
- C. нічого із переліченого;
- D. зменшується;

Е. усе перелічене.

37. Процес, під час якого відбувається хімічна взаємодія між молекулами адсорбата і поверхнево-активними молекулами адсорбента, називають:

- А. сублимацією;
- В. хемосорбцією;
- С. десорбцією;
- Д. сольватацією;
- Е. адсорбцією.

38. При підвищенні температури хемосорбція:

- А. зменшується;
- В. збільшується;
- С. зменшується синусоїдально;
- Д. збільшується синусоїдально;
- Е. не змінюється.

39. Під гіббсівською адсорбцією розуміють:

- А. загальну кількість адсорбенту в об'ємі поверхневого шару, віднесено до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбату;
- В. загальну кількість адсорбату в об'ємі фази, віднесено до одиниці площі поверхні адсорбенту;
- С. надлишкову кількість адсорбату в об'ємі поверхневого шару у порівнянні з його кількістю в такому ж об'ємі об'ємної фази, віднесено до одиниці площі або одиниці маси адсорбенту;
- Д. загальну кількість адсорбату в об'ємі поверхневого шару, віднесено до одиниці площі поверхні або одиниці маси адсорбенту;
- Е. загальну кількість адсорбату в об'ємі фази, віднесено до одиниці маси адсорбенту.

40. Зв'язок між якими величинами виражає рівняння Гіббса?

- А. поверхневим натягом і концентрацією розчину;
- В. вільно поверхневою енергією і площею поверхні;
- С. усе перелічене;
- Д. нічого з переліченого;
- Е. адсорбцією, концентрацією розчину та поверхневою активністю.

41. В основі теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра лежать такі положення:

- A. адсорбція відбувається на всій поверхні адсорбента;
- B. адсорбція є нелокалізованою;
- C. адсорбція відбувається лише на активних центрах поверхні адсорбента;
- D. адсорбція відбувається лише в об'ємі адсорбента;
- E. адсорбат розподіляється на адсорбенті полі молекулярним шаром.

42. Рівняння Ленгмюра використовується у випадку:

- A. нелокалізованій адсорбції на енергетично однорідній поверхні;
- B. локалізованій адсорбції на енергетично неоднорідній поверхні;
- C. локалізованій адсорбції на енергетично однорідній поверхні;
- D. нелокалізованій адсорбції на енергетично однорідній поверхні;
- E. капілярній конденсації.

43. Ізотерми мономолекулярної адсорбції будуються в координатах:

- A. $\Gamma - c$;
- B. $\sigma - c$;
- C. $1/\Gamma - c$;
- D. $\ln\Gamma - \ln c$;
- E. $1/\Gamma - 1/c$.

44. Яке правило застосовується для описання адсорбції йонів з розчину на тверде тіло?

- A. правило Вант-Гоффа;
- B. правило Шульце-Гарді;
- C. правило Дюкло-Траубе;
- D. правило Ребіндера;
- E. правило Панета-Фаянса.

45. Правило вирівнювання полярності сформулював:

- A. Фрейдліх;
- B. Ребіндер;
- C. Полянї;
- D. Гіббс;
- E. Ленгмюр.

46. Який чинник впливає на величину граничної адсорбції ПАР на межі рідина – газ?

- А. число активних центрів поверхні розділу;
- В. площа поверхні розділу;
- С. площа функціональної групи ПАР;
- Д. довжина вуглеводневого радикала;
- Е. концентрація розчину ПАР.

47. Чим пояснюється позитивна адсорбція ПАР?

- А. хімічною взаємодією між молекулами ПАР і водою;
- В. малою розчинністю ПАР у воді;
- С. сильнішою взаємодією молекул ПАР з водою, ніж молекул води між собою;
- Д. слабшою взаємодією диполів води з молекулами ПАР, ніж молекул ПАР між собою;
- Е. повною відсутністю взаємодій.

48. Яка теорія адсорбції базується на припущенні про можливість утворення полімолекулярних шарів?

- А. теорія Гіббса;
- В. теорія Ленгмюра;
- С. теорія Фрейндліха;
- Д. теорія БЕТ (Брунауера-Еммета-Теллера);
- Е. теорія Ребіндера.

49. Величина K , що входить у рівняння Ленгмюра, являю собою константу:

- А. швидкості адсорбції;
- В. адсорбційної рівноваги;
- С. конденсації;
- Д. швидкості десорбції;
- Е. адгезії .

50. Теплотою адсорбції називається така кількість теплоти, яка:

- А. виділяється при адсорбції всієї маси адсорбтива;
- В. поглинається при адсорбції 1 моль адсорбтива;
- С. виділяється при десорбції всієї маси адсорбтива;
- Д. поглинає 1 моль адсорбента;
- Е. виділяється при адсорбції 1 моль адсорбтива.

51. Адсорбція газів твердим адсорбентом практично не залежить від:

- A. парціального тиску;
- B. природи газу;
- C. температури;
- D. питомої поверхні адсорбента;
- E. об'єму газу.

52. За якої умови при адсорбції виконується закон Генрі?

- A — у гранично розведених розчинах сорбата або при низьких тисках газів;
- B — при високому тиску пари сорбата;
- C — при середніх концентраціях (тисках) сорбата;
- D — у широкому інтервалі концентрацій (тисків) сорбата;
- E — при наближенні тиску сорбата до тиску його насиченої пари.

53. Адсорбція електролітів здійснюється за правилом Панета-Фаянса, згідно якого кристали добуваються ...

- A. лише тими іонами чи атомами., які входять до їх складу, або ізоморфні з ними;
- B. лише аніонами;
- C. лише катіонами;
- D. будь-якими іонами з розчину;
- E. лише тими іонами чи розчинами, які не входять до їх складу, або не є ізоморфні з ними.

54. Технологія виготовлення лікарських препаратів широко використовує явища адсорбції та іонного обміну. Який з іонів вибірково адсорбуватиметься з водного розчину на кристалі хлориду срібла?

- A. NO_3^- ;
- B. H^+ ;
- C. Ag^+ ;
- D. Cu^{2+} ;
- E. OH^- .

55. При пропусканні крізь колонку з Al_2O_3 розчину солей різних металів відбувається їх розділення. Який тип адсорбції лежить в основі цього процесу?

- A. іонообмінна адсорбція;
- B. вибіркова адсорбція іонів;

- C. хемосорбція;
- D. молекулярна адсорбція;
- E. рідинна адсорбція.

57. Який з перелічених чинників є першочерговим при вибірковій адсорбції йонів?

- A. природа розчинника;
- B. радіус гідратованого іона;
- C. радіус дегідратованого іона;
- D. електронна конфігурація іона;
- E. заряд іона.

58. Одним із методів вилучення іонів важких металів із води є поглинання їх цеолітами (неорганічними іонітами). Цей метод називається:

- A. іонний обмін;
- B. фізична адсорбція;
- C. молекулярно-ситовий ефект цеолітів;
- D. хемосорбція;
- E. капілярна конденсація.

59. В основі теорії капілярної конденсації лежить рівняння:

- A. Генрі;
- B. Ленгмюра;
- C. Фрейндліха;
- D. Кельвіна;
- E. БЕТ .

60. В теорії БЕТ, на відміну від теорії Ленгмюра, припускається, що:

- A. адсорбційні центри енергетично неоднорідні;
- B. на кожному адсорбційному центрі адсорбується лише одна молекула;
- C. кожна адсорбована молекула є новим центром адсорбції;
- D. адсорбовані молекули, що знаходяться в сусідніх шарах, не взаємодіють одна з одною;
- E. на одному адсорбційному центрі адсорбується декілька молекул .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 О.Г. Макаренко, О.В. Подобій, О.М. Мірошников. Хімія поверхнево-активних речовин в харчовій та косметичній промисловості : лабораторний практикум для студентів напряму підготовки 6.051301 «Хімічна технологія» – К.: НУХТ, 2014. – 46 с.
- 2 О. О. Стрельцова, В. В. Менчук. Утворення, властивості розчинів і застосування поверхнево - активних речовин: навчально-методичний посібник – Одеса: ОНУ І. І. Мечникова, 2021. – 132 с.
<https://dspace.onu.edu.ua/server/api/core/bitstreams/f6c0603c-a001-4695-b4eb-e971ada2dd11/content>
- 3 Староста В. І., Янчук О. М. Колоїдна хімія. Практикум : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. – Луцьк : Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2014. – 360 с. SBN 978-966-600-5 (серія), ISBN 978-966-600-643-4
- 4 Пилипенко О. І. Поверхневі явища та дисперсні системи : конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерії. Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024. – 276 с.
https://nmetau.edu.ua/file/poverhnevi_yavischa_textbook_velikonskaya..pdf
- 5 Юрченко О.М., Кормош Ж.О. Хімія поверхнево-активних речовин в харчовій та косметичній промисловості. Методичні рекомендації до лабораторних робіт для студентів хімічного факультету – Луцьк: Вежа, 2017 – 68 с. https://evnuir.vnu.edu.ua/bitstream/123456789/13375/1/poverhn_aktiv.pdf
- 6 Дудник С. В. Євтушенко М. Ю. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування: монографія – Київ: Вид-во Українського фітосоціологічного центру, 2013–297с. URL: <chrome-extension://efaidnbnmnnibpcajpcglclefindmkaj/https://files.znu.edu.ua/files/Bibliobooks/Inshi80/0060052.pdf>
- 7 Мальований М.С., Леськів Г.З. Екологія та збалансоване природокористування: навчальний посібник – Херсон: ОЛДІ- ПЛЮС, 2013 – 314 с.

- 8 Регламент (ЄС) №648/2004 Європейського Парламенту та Ради «Про миючі засоби» від 31 березня 2004 року. [Електронний ресурс]. URL: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/994_961#Text
- 9 Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною»(ДСанПіН 2.2.4-171-10) [Електронний ресурс]. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>
- 10 М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій, І.М. Трус, О.П. Хохотва. Водопостачання та водовідведення в промисловості. Лабораторний практикум [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 101 «Екологія», 161 «Хімічні технології та інженерія» – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. – 63 с. URL: <https://ela.kpi.ua/items/b9e83d33-ac09-4a8e-bcad-99ab8f3b8307>
- 11 Мальований М., Дідик Л., Мараховська Л., Шандрович В., Мараховська А. Гивлюд С. Проблема негативного впливу поверхнево-активних речовин і синтетичних мийних засобів на гідросферу. *Scientific Bulletin of UNFU*, 25(2), (2015). 96–103. URL: <https://nv.nltu.edu.ua/index.php/journal/article/view/> :

Додаток А

Таблиця А.1– Густина, поверхневий натяг та динамічна в'язкість води за різних температур

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\sigma, \text{мН/м}$	$\eta \cdot 10^3, \text{Па}\cdot\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\sigma, \text{мН/м}$	$\eta \cdot 10^3, \text{Па}\cdot\text{с}$
0	999,84	75,62	1,7921	21	997,99	72,60	0,9810
5	999,96	74,90	1,5188	22	997,77	72,44	0,9579
10	999,70	74,20	1,3077	23	997,53	72,28	0,9358
15	999,10	73,48	1,1404	24	997,29	72,12	0,9142
16	998,94	73,34	1,1111	25	997,04	71,96	0,8937
17	998,77	73,19	1,0828	30	995,64	71,15	0,8007
18	998,59	73,05	1,0559	35	994,03	70,35	0,7225
19	998,40	72,89	1,0299	40	992,21	69,55	0,6560
20	998,20	72,75	1,0050	50	988,04	67,90	0,5494

Таблиця А.2 – Поверхневий натяг чистих рідин за температурою 293К

Речовина	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	Речовина	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$
Гексан	18,5	Октан	21,8
Етанол	21,6	Етиленгліколь	46,7
Хлороформ	27,1	Гліцерин	66,0
Анілін	28,9	Вода	72,7

Додаток Б

Таблиця Б.1 –Класифікація адсорбентів

Дисперсні адсорбенти		
Тип	Діаметр часток d , м	Питома поверхня*, $S_{\text{пит.}}$, м ² /Г
Грубодисперсні	$>10^{-5}$	$<0,3$
Мікродисперсні	$10^{-5}-10^{-7}$	0,3–30
Ультрамідисперсні	$10^{-7}-10^{-9}$	30–3 000
Пористі адсорбенти		
Тип	Радіус пор r , нм	Питома поверхня*, $S_{\text{пит.}}$, м ² /Г
Макропористі	$>100-200$	0,5–20
Мезопористі (перехідно-пористі)	1,5–100	10–500
Мікропористі	0,5–1,5	500–1 000
*Розрахована для матеріалу з густиною $\rho \approx 2 \cdot 10^3$ кг/м ³ .		

Додаток В

Таблиця В. 1 –Середньодобова кількість забруднень в комунальних стоках міста на одного мешканця

Показники	Кількість забруднюючих речовин на одного мешканця, г/добу
Завислі речовини	65
БПК _{повн.} неосвітлених вод	75
БПК _{повн.} освітлених стічних вод	40
Азот амонійних солей	8
Фосфати (P ₂ O ₅)	3
У тому числі від миючих речовин	1,6
Хлориди	9
Поверхнево-активні речовини (ПАР)	2,5

Додаток Г

Таблиця Г.1 –Значення ТСК для різних органічних сполук

Сполука	ХПК _{теор} , мгО/л
Щавлева кислота	0,18
Гліколевий альдегід	0,64
Глюкоза	1,07
Оцтова кислота	1,07
Сахароза	1,12
Масляная кислота	1,82
Етанол	2,09
Додецилбензоат натрію	2,34
Фенол	2,38
Бутанол	2,59