

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І.І. МЕЧНИКОВА

ТИМЧУК А.Ф., КОЖЕМЯК М.А.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
для студентів IV курсу хімічного факультету
з дисципліни вільного вибору ВНЗ «**Кінетика поверхневих явищ**»
за напрямом підготовки 6.040101 хімія.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І.І. МЕЧНИКОВА

ТИМЧУК А.Ф., КОЖЕМЯК М.А.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
для студентів IV курсу хімічного факультету
з дисципліни вільного вибору ВНЗ «**Кінетика поверхневих явищ**»
за напрямом підготовки 6.040101 хімія.

Одеса - 2013

«Різограф»

УДК544.1(075.8)

ББК 24.562.1я73

Тимчук А.Ф., Кожемяк М.А. Методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів IV курсу хімічного факультету з дисципліни вільного вибору ВНЗ «Кінетика поверхневих явищ» за напрямом підготовки 6.040101 хімія.- Одеса: «Різограф», 2013. – 33 с.

Методичні вказівки призначені для вивчення дисципліни «Кінетика поверхневих явищ» студентами хімічного факультету. В методичних вказівках наведено програму курсу, основні теоретичні відомості та практичні рекомендації до виконання лабораторних робіт. Методичні вказівки призначені для студентів, які спеціалізуються по кафедрі фізичної та колоїдної хімії.

Рецензенти:

Пуріч О.М., канд. хім. наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова;

Труба А.С., канд. хім. наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології ОНУ імені І.І. Мечникова

УДК544.1(075.8)

ББК 24.562.1я73

Друкується за рішенням
Вченої ради хімічного факультету ОНУ
Протокол № 1 від «20» вересня 2013 р.

© Тимчук А.Ф., Кожемяк М.А. 2013

©Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 2013

З М І С Т

| | Стор. |
|---|-------|
| Вступ | 5 |
| Опис навчальної дисципліни «Кінетика поверхневих явищ» | 6 |
| Мета та завдання навчальної дисципліни | 7 |
| Програма навчальної дисципліни | 8 |
| Структура навчальної дисципліни | 10 |
| Порядок проведення лабораторних занять та правила техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії | 11 |
| Правила оформлення звітів лабораторних робіт | 13 |
| Лабораторна робота №1. Кінетика розподілу катіонних та аніонних ПАР між водною та органічною фазами | 14 |
| Лабораторна робота №2. Кінетика флотоекстракційного вилучення ПАР з водних розчинів | 22 |
| <u>Лабораторна робота №3. Кінетика сорбційного вилучення ПАР</u> | 25 |
| Контрольні питання | 27 |
| Рекомендована література | 29 |
| Додаток..... | 30 |

ВСТУП

Курс кінетики поверхневих явищ передбачає фундаментальне вивчення основних моделей гетерогенного хімічного реагування, знання закономірностей, які визначають швидкість протікання процесів на межі поділу фаз, виявлення основних факторів що впливають на швидкість поверхневих явищ та застосування отриманої інформації для розрахунку кінетичних констант. В процесі вивчення курсу студенти отримують знання, які можуть бути використані при роботі в науково-дослідних лабораторіях, на промислових, конструкторських підприємствах та у вищих наукових закладах. Дисципліна базується на знаннях природничо-наукового та математичного циклу (фізика, загальна та неорганічна хімія, фізична та колоїдна хімія, вища математика).

Метою проведення лабораторних робіт є закріплення і поглиблення знань, що отримані при вивченні теоретичного матеріалу; розвинення прагнення студентів до подальшої науково-дослідної роботи; набуття студентами необхідної для майбутньої професійної діяльності компетентності.

Опис навчальної дисципліни

| Найменування показників | Галузь знань, напрям підготовки, освітньо-кваліфікаційний рівень | Характеристика навчальної дисципліни <i>денна форма навчання</i> |
|--|--|---|
| Кількість кредитів – 3,5 | Галузь знань: <u>0401 Природничі науки</u> (шифр і назва) | <i>за вибором ВНЗ</i> |
| | Напрямок підготовки <u>6.040101 Хімія</u> (шифр і назва) | |
| Модулів – 1 | Спеціальність (професійне спрямування): – | Рік підготовки: 4-й |
| Змістових модулів – 2 | | Семестр 7-й |
| Індивідуальне науково-дослідне завдання: <i>не передбачено планом</i> | | Лекції (л) 30 год |
| Загальна кількість годин – 126 год | | Практичні, семінарські <i>не передбачено планом</i> |
| Тижневих годин для денної форми навчання: аудиторних – самостійної роботи студента – | Освітньо-кваліфікаційний рівень: <i>бакалавр</i> | Лабораторні (лаб) <i>46 год</i> |
| | | Самостійна робота (ср) <i>34 год</i> |
| | | ІНДЗ <i>не передбачено планом</i> Індивідуальна робота (інд) <i>16 год</i> |
| | | Вид контролю: <i>іспит</i> |

Мета та завдання навчальної дисципліни

Мета курсу «Кінетика поверхневих явищ»: поглибити знання студентів про особливості кінетики перебігу фізико-хімічних і хімічних процесів на межі поділу фаз газ-рідина, газ-тверде тіло, рідина-рідина, рідина-тверде тіло.

Завданням курсу «Кінетика поверхневих явищ» є: формування у студентів сучасних уявлень про особливості, стадії та моделі гетерогенних процесів; надання знань, які потрібні для визначення умов протікання та оцінювання швидкості колоїдно-хімічних процесів на поверхні поділу фаз; здійснення обґрунтованого підходу до рішення питань про застосування вивчених розділів кінетики поверхневих явищ до пояснення хімічних та технологічних процесів.

У результаті вивчення даного курсу студент повинен

знати:

- основні поняття, закони гетерогенної кінетики, їх математичний вираз та критерії їх вибору;
- методи кінетичних досліджень для опису поверхневих явищ та засоби обробці отриманих результатів;
- вплив природи межі поділу фаз на швидкість перебігу фізико-хімічних і хімічних процесів в гетерогенних системах;
- критерії відмінностей різних областей гетерогенної кінетики;

вміти:

- розв'язувати пряму і зворотню задачі гетерогенної кінетики в реальних технологічних процесах на основі кінетичних рівнянь формальної кінетики;
- використовувати результати кінетичних досліджень для визначення стадії, що лімітує поверхневі явища, та співвідносити запропонований механізм з відібраною математичною моделлю.

- розраховувати константи швидкості та обчислювати енергію активації процесів в гетерогенних системах;
- користуватися сучасною інформацією (Інтернет ресурси, довідники) та класичними уявленнями фізичної та колоїдної хімії для оцінки швидкості явищ, що відбуваються на поверхні поділу фаз.

Програма навчальної дисципліни

Модуль 1. Кінетика поверхневих явищ.

Змістовий модуль 1. Характеристика, стадії та моделі гетерогенних процесів.

Тема 1. Характеристика поверхневих явищ. Вступ. Предмет хімічної кінетики поверхневих явищ. Явища, що відбуваються на поверхні поділу фаз: класифікація, характеристика. Загальна характеристика адсорбції, міцелоутворення, солюбілізації, коалесценції, коагуляції, адгезії, когезії, змочування, розтікання, миючої дії, флотації.

Тема 2. Особливості гетерогенних процесів. Загальні закономірності кінетики хімічних реакцій, вплив температури на швидкість хімічних процесів. Стадії гетерогенних реакцій. Дифузійний, кінетичний і змішаний режими гетерогенних процесів. Дифузія. Механізми дифузійних процесів. Кнудсенівська дифузія. Основні стадії хімічного процесу, що протікає на зовнішній поверхні твердої частинки і в її порах. Закони Фіка. Коефіцієнт дифузії. Дифузійні завдання в стаціонарному наближенні.

Тема 3. Кінетика гетерогенних хімічних реакцій. Характеристика областей гетерогенного реагування. Дифузійно - кінетична теорія гетерогенного реагування. Вибір моделей гетерогенного реагування (поняття лімітуючих стадій). Области реагування: кінетична, 1-а перехідна, зовні кінетична, 2-а перехідна, зовні дифузійна, всередині дифузійна.

Характеристика областей реагування за величиною значення енергії активації. Моделі процесів хімічного реагування.

Тема 4. Стадії гетерогенного реагування. Системи «газ - тверде», «тверде - рідина» «тверде - тверде». Адсорбційні стадії гетерогенного реагування. Фізична адсорбція. Хемосорбція. Теорія адсорбції Ленгмюра, рівняння Тьомкіна, теорія БЕТ, теплота адсорбції. Методи дослідження кінетики гетерогенних реакцій газ - тверде. Характеристика методів та їх апаратного оформлення. Неізотермічна кінетика. Умови, методи вимірювань, приклади. Розчинність твердих речовин у водних розчинах. Кінетика розчинення. Адсорбція з розчинів. Осадження. Фазові переходи. Кінетика фазових переходів.

Змістовий модуль 2. Гетерогенна кінетика в складних системах

Тема 5. Кінетика флотаційних процесів. Загальні уявлення, математичний опис, кінетичні моделі флотаційних процесів.

Тема 6. Кінетика сорбційних процесів. Загальні уявлення, математичний опис, кінетичні моделі сорбційних процесів.

Тема 7. Кінетика міцелоутворення, солюбілізації та флокуляції.

Тема 8. Кінетика процесів у розчинах, що містять розчинні високомолекулярні сполуки.

Структура навчальної дисципліни

| Назва змістових модулів і тем | Кількість годин | | | | |
|--|-----------------|--------------|------|-------|----|
| | Денна форма | | | | |
| | Усього | У тому числі | | | |
| Лекц. | | Лаб. | Інд. | Сам.р | |
| МОДУЛЬ 1 | | | | | |
| ЗМ1. Характеристика, стадії та моделі гетерогенних процесів. | | | | | |
| Тема 1. Характеристика поверхневих явищ. | 16 | 4 | 6 | 2 | 4 |
| Тема 2. Особливості гетерогенних процесів | 6 | 4 | - | 2 | |
| Тема 3. Кінетика гетерогенних хімічних реакцій. | 20 | 6 | 8 | 2 | 4 |
| Тема 4. Стадії гетерогенного реагування. | 14 | 6 | | 2 | 6 |
| | 56 | 20 | 14 | 8 | 14 |
| ЗМ 2. Гетерогенна кінетика в складних системах | | | | | |
| Тема 5. Кінетика флотаційних процесів. | 19 | 4 | 8 | 2 | 5 |
| Тема 6. Кінетика сорбційних процесів. | 19 | 4 | 8 | 2 | 5 |
| Тема 7. Кінетика міцелоутворення та солюбілізації. | 19 | 4 | 8 | 2 | 5 |
| Тема 8. Кінетика процесів у розчинах, що містять розчинні високомолекулярні сполуки. | 19 | 4 | 8 | 2 | 5 |
| Разом за ЗМ 2 | 76 | 16 | 32 | 8 | 20 |
| Всього | 126 | 36 | 46 | 16 | 34 |

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ ТА ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ЛАБОРАТОРІЇ

1. Перед виконанням лабораторного практикуму студент повинен пройти інструктаж з техніки безпеки роботи в хімічній лабораторії. Проходження інструктажу оформлюється документально з обов'язковим підписом студентів.

2. На початку заняття проводиться перевірка знань теоретичного матеріалу з теми лабораторної роботи з метою допущення студентів до виконання лабораторних дослідів.

3. Після проведення лабораторних дослідів передбачено обговорювання та порівняння результатів дослідження, захист протоколу лабораторної роботи.

Перед початком проведення кожного дослідів слід ознайомитися з його метою, проаналізувати хімічні та фізико-хімічні процеси, що відбуватимуться під час експерименту. У хімічній лабораторії необхідно дотримуватися правил поведінки та безпечної роботи. Недотримання правил техніки безпеки може призвести до травм, нещасних випадків, псування одягу або устаткування.

1. Загальні положення

Робота в лабораторії повинна проводитись тільки в халатах; забороняється працювати у верхньому одязі й головних уборах.

Студенти зобов'язані підтримувати в лабораторії чистоту й порядок; під час роботи варто підтримувати тишу. Прийом їжі в лабораторії забороняється.

У випадку якої б то не було події необхідно негайно доповісти про це викладачеві та лаборантові.

Одержавши від викладача дозвіл на виконання роботи, студент повинен звернутися до чергового лаборанта й одержати від нього інструкцію із правил роботи на установці, що використовується; після цього з дозволу лаборанта студент може приступити до самостійної роботи. *Без дозволу викладача та лаборанта працювати на приладах й установках категорично забороняється.*

Робота із усякого роду летючими речовинами проводиться тільки у витяжній шафі. Особливої обережності необхідно дотримуватися при роботі з легкозаймистими рідинами (діетиловий етер, спирт, ацетон, вуглеводні та ін.). Роботу з останніми треба проводити вдалині від відкритого полум'я та електронагрівальних приладів.

Робота з концентрованими кислотами та лугами дозволяється тільки під тягою; там же в спеціально відведені склянки варто зливати використані органічні реактиви. При розведенні концентрованих розчинів кислот й лугів, а також зважуванні й розтиранні твердих лугів й інших їдких речовин необхідно надягати захисні окуляри й гумові рукавички.

Необхідно обережно поводитись при роботі із усякого роду електроустаткуванням; при виявленні несправності варто припинити роботу, звернутися до викладача або лаборанта та відключити прилад від мережі.

По закінченню роботи студенти зобов'язані виключити електроприлади, вимити використаний посуд, закрити водопровідні крани, прибрати своє робоче місце, здати лаборантові використаний посуд і реактиви й одержати дозвіл викладача покинути лабораторію.

2. Надання першої допомоги

При невеликих термічних опіках варто змазати обпалене місце гліцерином або спиртом; при більш значних опіках обпалене місце варто змазати маззю від опіків та накладити пов'язку.

При потраплянні на шкіру кислоти необхідно негайно змити кислоту великою кількістю води, потім промити місце, що постраждало, 3 %-ним розчином соди, змазати маззю від опіків. При опіках лугом обпалене місце варто промити водою, потім розчином борної кислоти.

При потраплянні кислоти або лугу в око необхідно промити його водою, потім розчином соди або борної кислоти відповідно й внести в око краплю касторового масла.

У більш важких випадках варто викликати швидку допомогу.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ ЗВІТІВ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Звіт лабораторної роботи повинен містити:

- назву та мету лабораторної роботи;
- стисли теоретичні відомості (за необхідності), основні розрахункові формули, рівняння хімічних реакцій;
- характеристику об'єктів дослідження, що були застосовані під час проведення дослідів;
- стислий опис методики виконання експерименту;
- спостереження, експериментальні дані та результати їхньої обробки, розрахунки, пояснення одержаних результатів, порівняння їх з літературними даними;
- висновки до певного досліду або до лабораторної роботи в цілому.

Запис результатів експерименту повинен відображати надійність даних і враховувати похибку вимірювання. Графіки рекомендовано будувати в електронному вигляді з використанням програми MS Excel.

Лабораторна робота 1

КІНЕТИКА РОЗПОДІЛУ КАТІОННИХ ТА АНІОННИХ ПАР МІЖ ВОДНОЮ ТА ОРГАНІЧНОЮ ФАЗАМИ

1. *Кінетика розподілу ПАР між водною та органічною фазами.* Вивчення кінетики розподілу ПАР між водною та органічною фазами дозволяє зробити висновки щодо можливості застосування процесів екстракції та флотоекстракції для вилучення ПАР з водних розчинів.

Мета роботи: встановлення загальних кінетичних закономірностей розподілу ПАР між водною та, що не змішується з нею, органічною фазами.

Об'єкти дослідження: розчини хлоридів алкіламонію (ХАА), алкілкарбоксилатів натрію (АКН), калію (АКК) та рідкісноземельних елементів (АКРЗЕ), алкілсульфатів натрію (АСН), які містять у своєму складі від 10 до 18 атомів вуглецю. Концентрація розчинів ($8.2 \cdot 10^{-5} \div 3.6 \cdot 10^{-4}$) М. Екстрагенти ПАР – алкани нормальної будови: декан, додекан, тетрадекан, гексадекан; керосин; бензол.

Швидкість встановлення рівноважного розподілу речовини між водною та органічною фазами визначається :

- Швидкістю масопереносу речовин усередині водної та органічної фаз і крізь межу поділу фаз;

- Швидкістю хімічних реакцій в кожній фазі або на межі поділу фаз.

Коефіцієнт розподілу характеризує здатність речовини екстрагуватися, але не завжди визначає реальну повноту вилучення, яка залежить від співвідношення об'ємів органічної і водної фаз. При одному і тому ж коефіцієнті розподілу речовина вилучається тим повніше, чим більше об'єм органічної фази (при постійному об'ємі водної фази). У цьому випадку користуються величиною ступеня вилучення.

До числа важливих факторів, що впливають на екстракцію, належить час контакту фаз. Практична важливість питання пов'язана насамперед з

тим, що в багатьох екстракційних системах рівновага досягається не відразу. При цьому для прискорення екстракції необхідно використовувати різні чинники. Якщо найбільш повільним є масоперенос, слід збільшити швидкість перемішування фаз. Якщо – хімічна реакція, то на швидкість хімічних реакцій можна впливати збільшуючи концентрації взаємодіючих компонентів, пригнічуючи фактори, що заважають протіканню реакції.

Вивчення швидкості екстракції різними розчинниками дозволяє вирішити питання, де утворюється сполука, що екстрагується - у водній фазі, в органічній фазі або на межі розподілу фаз. Розчинники потрібно вибирати таким чином, щоб константи розподілу реагенту в них розрізнялися. Умови проведення екстракції повинні бути такими, щоб визначальною в кінетичному відношенні була швидкість хімічної взаємодії. При цьому рН, концентрація реагенту повинні бути однакові. Якщо сполука утворюється на межі розподілу фаз, то, чим краще розчинний реагент в органічному розчиннику, тим більше буде швидкість екстракції.

Лімітуючу стадію процесу екстракції можна визначити, якщо вивчити вплив умов екстракції на величину коефіцієнта розподілу. Якщо основне значення має дифузійний опір у водній або органічній фазі, до збільшення коефіцієнта розподілу призводить більш інтенсивне перемішування у відповідній фазі. Відсутність впливу перемішування і сильна залежність коефіцієнту розподілу від температури свідчить про протікання екстракції в кінетичній області.

Порядок виконання роботи

1. Провести експеримент щодо встановлення часу досягнення рівноваги. Побудувати кінетичні криві (залежності коефіцієнту розподілу від часу контакту фаз). Вивчення залежності ступеня вилучення від часу контакту фаз може не дати правильної інформації про встановлення рівноваги, якщо коефіцієнти розподілу досить високі, тому систему підібрати таким чином, щоб ступінь вилучення не досягала 100 % . У тому випадку, коли

викладачем не визначені конкретні об'єкти дослідження, необхідно самостійно підібрати їх згідно другої частині цієї роботи.

2. Визначити час досягнення рівноваги у системах з різною інтенсивністю перемішування. Для цього провести диспергування (емульгування) екстрагентів у розчинах ПАР двома методами – механічним та ультразвуковим. Для механічного диспергування використовувати здрібнювач тканин РТ-1, для ультразвукового – ультразвуковий диспергатор з робочою частотою стриктура 44 кГц.
3. Визначити середній розмір крапель дисперсної фази емульсії екстрагентів. У випадку його механічного диспергування – мікроскопічно, у випадку ультразвукового – нефелометрично.
4. Провести розділення водної та органічної фаз. Визначити концентрацію ПАР у водному розчині та органічній фазі за відповідними стандартними методиками (см. додаток).
5. Розрахувати константу розподілу ПАР між водною та органічною фазами за рівнянням:

$$K_P = \frac{C_o}{C_e^2}, \quad (1)$$

де C_o та C_e – експериментально визначені концентрації ПАР відповідно у органічній та водній фазах; 2 – показник ступеня, що враховує дисоціацію ПАР на іони в водній фазі, якщо вона є.

Експериментальні дані надати у вигляді таблиці 1:

Таблиця 1

Розподіл пар між водною та органічною фазами

| | | | | | |
|----------------|--|--|--|--|--|
| C_o , моль/л | | | | | |
| C_e , моль/л | | | | | |
| K_P | | | | | |

6. Визначити критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) ПАР у заздалегідь взаємно насичених водній та органічній фазах оптичним методом, наприклад нефелометрично.
7. Розрахувати константу розподілу ПАР між водною та органічною фазами K_p , використовуючи критичну концентрацію міцелоутворення ПАР у взаємно насичених органічній ($ККМ_o$) і водній ($ККМ_e$) фазах за рівнянням:

$$K_p = \frac{ККМ_o}{ККМ_e^2}, \quad (2)$$

що знаходиться в згоді із відомим емпіричним правилом, у відповідності з яким: у тому випадку, коли рідкі фази, що стикаються, погано розчинені одна в одній, а третій компонент (який розподіляється між рідкими фазами), погано розчинений в них, константа розподілу дорівнює або близька до відношення розчинностей третього компонента у рідких фазах. Експериментальні дані надати у вигляді таблиці 2:

Таблиця 2

Розподіл пар між взаємно насиченими водною та органічною фазами

| | | | | | |
|---------------------|--|--|--|--|--|
| $ККМ_o$, моль/л | | | | | |
| $ККМ_e$, моль/л | | | | | |
| K_p | | | | | |

7. На підставі отриманих експериментальних даних зробити висновки щодо лімітуючої стадії процесу, впливу інтенсивності перемішування та розчинностей ПАР на процес розподілу ПАР між органічною та водною фазами.

2. Вибір ПАР, що найбільш ефективно розподіляється між водною та органічною фазами.

Мета роботи: Вибір найбільш оптимальної системи дослідження шляхом розрахунку термодинамічних параметрів процесу розподілу.

Об'єкти дослідження: розчини хлоридів алкіламонію (ХАА), алкілкарбоксилатів натрію (АКН), калію (АКК), рідкісноземельних елементів (АКРЗЕ), алкілсульфатів натрію (АСН), які містять у своєму складі від 10 до 18 атомів вуглецю. Концентрація розчинів ($8,2 \cdot 10^{-5} \div 3,6 \cdot 10^{-4}$) М. Екстрагенти ПАР – алкани нормальної будови: декан, додекан, тетрадекан, гексадекан, октадекан; насичені жирні кислоти: гептилова, октилова, нонілова; керосин; бензол.

В основі розрахунків до цієї роботи полягає математична обробка рівняння (2). Важливою якістю цього рівняння є те, що воно встановлює зв'язок константи розподілу ПАР (K_p) з ККМ ПАР у органічній (ККМ_о) та водній (ККМ_в) фазах, які належать до числа основних табульованих фізико-хімічних констант, що обумовлюють різноманітні фізико-хімічні властивості ПАР та дозволяють оцінювати: зміну термодинамічних функцій ПАР у точці міцелоутворення, залежність поверхневого натягу розчинів ПАР від їх концентрації, рівноважний розподіл ПАР між об'ємом і поверхнею, вплив домішок на поверхневу активність ПАР.

Використовуючи значення ККМ у водній та органічній фазах, знаходять зміну вільної енергії системи у процесі міцелоутворення у відповідній фазі:

$$\Delta G_{міц} = RT \ln KKM, \quad (3)$$

$$\Delta G_{CH_2} = (\Delta G_{міц})_{n+1} - (\Delta G_{міц})_n, \quad (4)$$

$$\Delta G_{(P+I)} = \Delta G_{міц} - n \Delta G_{CH_2}, \quad (5)$$

де $\Delta G_{міц}$ – зміна вільної енергії системи внаслідок міцелоутворення; ΔG_{CH_2} , $\Delta G_{(P+I)}$ – внески у величину $\Delta G_{міц}$, відповідно метиленової ($-CH_2-$) та

полярної (P) груп, а також протийонів (I); n – число метиленових груп у вуглеводневому радикалі.

Числове значення величини K_P є природною характеристикою спорідненості будь-якого конкретного ПАР до органічної (ліпофільної) та водної (гідрофільної) фаз. У зв'язку з цим нею можна користуватися для оцінки гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) або гідрофільно-олеофільного співвідношення (ГОС) окремих ПАР. Величина K_P пов'язана з вільною енергією розподілу ПАР між органічною та водною фазами:

$$\Delta G_{o-e} = RT \ln K_P, \quad (6)$$

$$\Delta G_{o-e} = \Delta G_{миц}^o - \Delta G_{миц}^e, \quad (7)$$

де ΔG_{o-e} – робота переміщення одного моля ПАР з органічної фази в водну; $\Delta G_{миц}^o$ – вільна енергія міцелоутворення ПАР в органічній, а $\Delta G_{миц}^e$ – у водній фазах.

Таким чином, з урахуванням рівнянь (4 – 8) отримаємо:

$$\ln K_P = \frac{\Delta G_{(P+I)}^o - \Delta G_{(P+I)}^e}{RT} + \frac{\Delta G_{CH_2}^o - \Delta G_{CH_2}^e}{RT} \cdot n, \quad (8)$$

або
$$\ln K_P = A + B \cdot n, \quad (9)$$

де
$$A = \frac{\Delta G_{(P+I)}^o - \Delta G_{(P+I)}^e}{RT}, \quad (10)$$

$$B = \frac{\Delta G_{CH_2}^o - \Delta G_{CH_2}^e}{RT}. \quad (11)$$

Гідрофільно-олеофільні властивості гомологічного ряду ПАР можуть бути охарактеризовані величиною

$$\rho = -\frac{A}{B} = \frac{\Delta G_{(P+I)}^6 - \Delta G_{(P+I)}^o}{\Delta G_{CH_2}^6 - \Delta G_{CH_2}^o}, \quad (12)$$

яка називається коефіцієнтом гідрофільності. Числове значення коефіцієнту гідрофільності не залежить від довжини вуглеводневого радикалу ПАР, а визначається природою полярної групи ПАР та органічної фази, а також температурою.

Гідрофільно-олеофільне енергетичне співвідношення (*ГОЕС*) або обернену йому величину олеофільно-гідрофільного енергетичного співвідношення (*ОГЕС*) розраховують за рівняннями:

$$ГОЕС = \frac{\Delta G_P + \Delta G_I}{\Delta G_R}, \quad (13)$$

$$ОГЕС = \frac{\Delta G_R}{\Delta G_P + \Delta G_I}, \quad (14)$$

$$ГОЕС = \frac{1}{ОГЕС}, \quad (15)$$

$$\Delta G_R = \Delta G_{CH_2} \cdot n. \quad (16)$$

Фізичний зміст *ГОЕС* полягає у тому, що ця величина представляє собою відношення енергії, яка втрачається у процесі міцелоутворення на дегідратацію гідрофільних груп і протийонів, що входять до складу ПАР, до енергії, яка виділяється внаслідок переведу до складу міцел вуглеводневих радикалів. Ці величини не залежать від природи олеофільної фази; вони можуть бути знайдені експериментально.

Порядок виконання роботи

1. Визначити критичну концентрацію міцелоутворення, або використати довідкове значення. Критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) алкілкарбоксилатів РЗЕ у водній та органічній фазах визначають

Лабораторна робота 2

КІНЕТИКА ФЛОТОЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ПАР З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Мета роботи: вивчення кінетичних закономірностей процесу флотоекстракційного вилучення ПАР з водних розчинів за допомогою октадекану.

Об'єкти дослідження: Октадекан, розчини хлоридів алкіламонію (ХАА), алкілкарбосилатів натрію (АКН) та калію (АКК), які містять у своєму складі від 10 до 18 атомів вуглецю. Концентрація розчинів ($8.2 \cdot 10^{-5} \div 3.6 \cdot 10^{-4}$) М.

Порядок виконання роботи:

Вибір у якості екстрагента ПАР октадекана зумовлений його достатньо високою (28°C) температурою плавлення. Це дозволяє, здійснивши екстракцію ПАР рідким октадеканом (при температурі 33°C) та охолодивши систему (високодисперсну емульсію октадекана) до кімнатної температури (25°C), шляхом адсорбційного кондуктометричного титрування дисперсії, що утворилася, твердого октадекана 0.01 М розчином HCl або NaOH (метод Марона), визначити концентрацію ПАР у поверхневому шарі (або що так само, у поверхневій фазі) частинок твердого октадекана, а після цього, прийнявши концентрацію ПАР у поверхневому шарі частинок твердого октадекана рівної концентрації ПАР у поверхневому шарі крапель рідкого октадекана, розрахувати коефіцієнт розподілу ПАР між водною фазою та поверхневим шаром крапель октадекана.

1. Провести флотоекстракційну обробку розчинів ПАР на установці, основним елементом якої є скляна термостатована колонка висотою 0,140 та діаметром 0,045м.

2. За допомогою кінетичних дослідів встановити найбільш оптимальний час флотоекстракційної обробки розчинів. Час

флотоекстракційної обробки змінювати від 1 хв. Побудувати графік залежності ступеня флотоекстракційного вилучення ПАР від часу процесу.

3. Розрахувати ефективність флотоекстракційної обробки розчинів ПАР за рівнянням:

$$\alpha = \frac{C_p^0 - C_p}{C_p^0} \cdot 100\% , \quad (17)$$

де C_p^0 та C_p – концентрація ПАР у розчині, відповідно до та після флотоекстракції, вміст ПАР в розчині визначити за стандартною методикою (см. додаток).

3. Розрахувати константу швидкості процесу флотоекстракційного вилучення ПАР графічним методом, враховуючи той факт, що процес можна описати кінетичним рівнянням першого порядку.

4. Розрахувати кількість карбоксильних груп на поверхні часток октадекану шляхом зворотного кондуктометричного титрування за методом Марона. Титрування здійснюють шляхом вимірювання електричної провідності. Суспензії після додавання кожної порції титранта ретельно перемішують на магнітній мішалці до встановлення рівноваги, що характеризується постійним значенням електричної провідності або електричного опору (R). Кількість NaOH, витраченого на реакцію утворення на поверхні часток суспензії алкілкарбоксилатів натрію (RCOONa) визначають по зламу на кривих, що відображують залежність величини $1/R$ від об'єму доданого титранта.

Перед титруванням у суспензії (рН 6) додають надлишок 0,01 М розчину HCl до явно кислої реакції (рН 4), при якій рівновага реакції



зміщується праворуч.

По кількості NaOH, що витрачено на нейтралізацію жирної кислоти визначають зміст (x) ПАР в розчині й на поверхні часток:

$$x = \frac{Mr \cdot M \cdot V}{1000} , \quad (18)$$

де Mr – молекулярна маса кислоти, M – полярність розчину NaOH, V – об'єм розчину NaOH, що витрачений на нейтралізацію жирної кислоти, см^3 .

За різницею знайденої величини x і величини розчинності ПАР у воді розраховують зміст її в поверхневому шарі.

Адсорбційну ємність часток октадекану обчислюють за формулою:

$$P_i = \frac{S_i}{S_a}, \quad (19)$$

де S_i – зміст карбоксильних груп на поверхні часток жирної кислоти в даній суспензії, моль; S_a – зміст карбоксильних груп на поверхні часток жирної кислоти, необхідний для повного насичення поверхневого шару, моль.

Величину S_a розраховують за рівнянням:

$$S_a = \frac{S_{y\delta}}{\omega \cdot N_A \cdot m}, \quad (20)$$

де $S_{y\delta}$ – питома поверхня поділу фаз рідина-тверде тіло, $\text{м}^2/\text{г}$

$$S_{y\delta} = \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{3}{r \cdot \rho}, \quad (21)$$

r – найімовірніший радіус часток кислоти; ω – площа, яку займає карбоксильна група у поверхневому шарі, м^2 ; N_A – число Авогадро; m – маса ПАР в суспензії.

5. Розрахувати коефіцієнт розподілу ПАР між водною та органічною фазами K за рівнянням:

$$K = \frac{C_o}{C_\epsilon}, \quad (22)$$

між водною фазою та поверхневим шаром октадекана γ за рівнянням:

$$\gamma = \frac{C_n}{C_\epsilon}, \quad (23)$$

де C_n – концентрація ПАР у поверхневому шарі крапель емульгованого октадекану, знайдена на основі даних адсорбційного кондуктометричного титрування.

6. Навести графічну залежність: Вплив числа атомів вуглецю (n) у молекулі ПАР на ступінь (1 – екстракційного і 2 – флотоекстракційного) виділення його з розчину за допомогою октадекана.

5. Зробити висновок щодо значення константи швидкості процесу та можливості застосування кінетичного рівняння першого порядку до процесу, що вивчався; впливу тонкоемульгованих алканів на ступінь флотоекстракційного виділення ПАР та швидкість процесу.

Лабораторна робота 3

КІНЕТИКА СОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ПАР

Мета роботи: вивчити кінетичні закономірності сорбції ПАР.

Об'єкти дослідження: розчини хлоридів алкіламонію (ХАА), алкілкарбонатів натрію (АКН) та калію (АКК), алкілсульфатів натрію (АСН), які містять у своєму складі від 12 до 18 атомів вуглецю. Концентрація розчинів ($8.2 \cdot 10^{-5} \div 3.6 \cdot 10^{-4}$) М. Адсорбенти – октадекан, парафін, які отримані шляхом ультразвукового диспергування протягом 10 хв.

Порядок виконання роботи

1. Провести сорбцію ПАР тонкоемульгованими сорбентами.

У скляну колбу ємністю 200 мл, що містить 100 мл 1% суспензії додають певну кількість ПАР, закривають притертою скляною пробкою та струшують на апараті АБУ-6С 120 хв. (цього часу достатньо для досягнення адсорбційної рівноваги). Потім вміст колби центрифугують протягом 20 хвилин на лабораторній центрифугі типу ЦЛС-3 зі швидкістю 5000 об/хв. Розчин після центрифугування відділяють від осаду й збирають в окрему колбу.

При струшуванні розчину йоногенних ПАР з парафіном або октадеканом відбувається адсорбція молекул на його поверхні.

2. За допомогою кінетичних дослідів визначити час встановлення сорбційної рівноваги. Час обробки розчинів змінювати від 15 хв. Побудувати графік залежності ступеня сорбційного вилучення ПАР від часу процесу.

3. Величину сорбції розрахувати як різницю концентрацій вихідного розчину та розчину після центрифугування:

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (24)$$

де C_0 і C – концентрація ПАР в розчині відповідно до й після адсорбції (вміст ПАР у розчині визначають за стандартними методиками, см. додаток); m – наважка адсорбенту; V – об'єм, з якого відбувалася адсорбція.

4. Визначити ступінь сорбційного вилучення ПАР за рівнянням:

$$\alpha = \frac{C_p^0 - C_p}{C_p^0} \cdot 100\% , \quad (25)$$

де C_p^0 та C_p – концентрація речовини у розчині, відповідно до та після адсорбції.

5. Розрахувати константу швидкості процесу сорбційного вилучення ПАР графічним методом, зробив припущення, що процес можна описати кінетичним рівнянням першого порядку.

6. Зробити висновок щодо швидкості процесу сорбції та відповідності його кінетичному рівнянню першого порядку.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Сформулюйте основні поняття та визначення процесу екстракції.
2. Як залежить процес екстракції від природи екстрагента і речовини, що екстрагується?
3. Яким основним законам підкоряється процес екстракції?
4. Якими факторами визначається швидкість встановлення рівноважного розподілу речовини між водною та органічною фазами?
5. Що таке екстракційна здатність екстрагента і чим вона обумовлена?
6. Дайте визначення поняттю ступінь вилучення. Яким чином ступінь вилучення пов'язана з коефіцієнтом розподілу?
7. Як впливає температура на процес екстракції?
8. Надайте основні практичні аспекти вибору розчинника для екстракції?
9. Які фактори впливають на швидкість процесу екстракції?
10. Як розрахувати коефіцієнт розподілу ПАР між водною та органічною фазами?
11. Яким чином впливають природа органічної фази, природа ПАР, довжина її вуглеводневого радикалу, домішки, що містяться у водній фазі та час контакту фаз на величину коефіцієнту розподілу?
12. Які параметри необхідно розрахувати, щоб провести термодинамічний аналіз процесу розподілу ПАР між водною та органічною фазами?
13. Які параметри необхідно розрахувати, щоб провести кінетичний аналіз процесу розподілу ПАР між водною та органічною фазами?
14. Які параметри необхідно розрахувати, щоб провести кінетичний аналіз процесу сорбції ПАР тонкодиспергованими сорбентами?
15. Як впливає температура на процес фізичної та хімічної сорбції?
16. Якими методами можна визначити константу швидкості процесу?

ТЕМИ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Кінетика флотаційних процесів виділення частинок грубого ступеня дисперсності.
2. Кінетика флотаційних процесів виділення частинок колоїдного ступеня дисперсності.
3. Кінетика флотаційних процесів виділення частинок молекулярного ступеня дисперсності.
4. Кінетика флотаційних процесів (пінна сепарація).
5. Кінетика процесу адсорбції.
6. Кінетика гетерогенних хімічних реакцій.
7. Стадії гетерогенного реагування.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Очистка производственных и сточных вод: [учеб. для вузов] / С.В. Яковлев, А.Я.Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронков; под ред. С.В. Яковлева. –[2-е изд.]. – М. : Стройиздат, 1985. – 305 с.
2. Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин, С.З. Качан, В.В. Тарасов [и др.] / под ред. Г.А. Ягодина. – М. : Химия, 1981. – 400 с.
3. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. / [Ч. Джайлс, Б. Инграм, Дж. Клюни и др.] ; под ред. Г. Парфита, К. Рочестера ; пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. – М. : Мир, 1986. – 544 с.
4. Скрылев Л.Д. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация / Л.Д. Скрылев, В.Ф. Сазонова. – К. : УМК ВО, 1992. – 215 с.
5. Стрельцова О.О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод / Стрельцова О.О. – Одес. держ. ун-т. – Одеса : Астропринт, 1997. – 140 с.
6. Кузькин С. Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. – М. : Недра, 1971. – 136 с.
7. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: [підруч.] / [Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астерлін І.М. та ін.]. – К. : Лібра, 2000. – 552 с.
8. <http://www.twirpx.com/>
9. <http://chemistry-chemists.com/forum/viewtopic>.
10. <ftp://chemistry-chemists.org/book5/>

ДОДАТОК

ГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ ЗБИРАЧІВ

Розчини калієвих миль насичених жирних кислот готують шляхом нейтралізації (при нагріванні до 60 °С) відповідної жирної кислоти водним розчином гідроксиду калію та наступного підлужування (з метою запобігання гідролізу) до рН 11,6. Концентрація збирача в розчині повинна бути нижче ККМ.

У таблиці представлені значення ККМ (моль/л) калієвих миль насичених жирних кислот та наважки (q) відповідних жирних кислот, що необхідні для готування розчинів збирачів.

| Жирна кислота | ККМ, моль/л | q, г/100 г води |
|----------------------|--------------------|------------------------|
| Капринат калію | 0,1000 | 2,000 |
| Ундеканат калію | 0,0500 | 1,000 |
| Лаурат калію | 0,0240 | 0,400 |
| Тридеканат калію | 0,0126 | 0,286 |
| Миристат калію | 0,0063 | 0,103 |
| Пентадеканат калію | 0,0018 | 0,070 |
| Пальмитат калію | 0,0005 | 0,034 |

Хлориди первинних аліфатичних амінів використовують у вигляді 0,5 % водних розчинів із рН <9.

ОБ'ЄМНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РЗЕ

Нейтралізують розчин солі РЗЕ (III), розбавляють до 25 мл водою, додають 1-2 мл 40 % розчину уротропіну (рН 6,0 - 6,5) і 0,2 мл 0,1 % розчину арсеназо І. Титрують 0,01 М розчином трилона Б до переходу синьо-

фіолетового фарбування в рожеве. Лантан і інші РЗЕ (до Nd) титрують при рН 7, інші при рН 5-6 (розчин підкисляють 0,5 М НСІ).

$$Q_{PЗЭ} = \frac{V_{mp} \cdot M_{mp} \cdot \mathcal{E}_{PЗЭ} \cdot 1000}{V_{pipетки}}, \text{ мг/л,}$$

де V_{mp} – об'єм трилона Б, що витрачений на титрування; M_{mp} – молекулярна маса трилона Б; $\mathcal{E}_{PЗЭ} = A_{PЗЭ}$ – еквівалент РЗЕ; $V_{pipетки}$ – об'єм піпетки (аліквота).

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ АЛІФАТИЧНИХ КИСЛОТ

Для визначення одноосновних аліфатичних кислот використовують той факт, що їхні мідні солі мало розчинні у воді, а добре в хлороформі.

Реактивом служить розчин 8,5 г хлориду міді (II) в 100 мл 3 % соляної кислоти. Нейтралізують розчин досліджуваної кислоти. Змішують 3 мл нейтрального досліджуваного розчину з 0,4 мл реактиву. Мідну сіль кислоти, що утвориться, витягають збовтуванням з 5 мл хлороформу.

Оптичну щільність (A) синіх екстрактів вимірювають за допомогою концентраційного фотоелектричного колориметра КФК-2-УХЛ 4,2 з жовтим світлофільтром ($\lambda = 590$ нм) у кюветах з товщиною поглинаючого шару $l = 10 \div 40$ мм. Кювети вибирають таким чином, щоб зберігалася прямолінійна залежність $A=f(C)$, тобто дотримувався закон Бугера-Ламберта-Бера. Значення оптичної щільності лежали в межах $0,3 \div 0,7$.

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ТБФ

Суть методики складається в окисному розкладанні ТБФ персульфатом калію при температурі 100° С у кислому середовищу та перетворенні фосфатів-іонів, що утворюються при розкладанні, у фосформолібденові

гетерополікіслоти, що дають при додаванні відновлювача, який отриманий шляхом змішання водних розчинів метолу та метабісульфиту калію, інтенсивне синє фарбування.

Оптичну щільність отриманих розчинів вимірюють за допомогою фотометра лабораторного ЛМФ-72М з червоним світлофільтром ($\lambda=720$ нм) у кюветі з товщиною поглинаючого шару 5 мм.

Для проведення аналізу в пробірку 20 мл досліджуваного розчину ТБФ додають 2 г персульфати калію й 1 мл H_2SO_4 (1:2). Пробірки ставлять у склянку з водою й нагрівають на закритій електроплитці 1,5 год при $100\text{ }^{\circ}C$ (не вище) для розкладання ТБФ. Окислену пробу переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, доводять об'єм дистильованою водою до 50 мл і підігрівають на водяній лазні до $40-60\text{ }^{\circ}C$, послідовно вводячи 0,5 мл розчину лимонної кислоти (100 г/л), 2 мл відновлювача та 2 мл розчину молібдату амонію (50 г/л). Потім об'єм випробуваного розчину доводять дистильованою водою до 100 мл і через 10 хв аналізують. У розчині порівняння використовують дистильовану воду. Відновлювач готують розчиненням 20 г метолу в 100-150 мл і 100 г метабісульфиту калію в 300 мл дистильованої води, розчини змішують, доводять водою до 1000 мл і фільтрують. Вміст ТБФ розраховують по різниці між загальною та фоноювою кількістю фосфат-іонів. Точність визначення концентрації ТБФ становить $\pm 4\%$.

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ

КАТІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Метод заснований на взаємодії катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР) з метиловим оранжевим з утворенням розчинного в хлороформі комплексу жовтого кольору. Інтенсивність фарбування розчину хлороформу пропорційна концентрації комплексу метиловий оранжевий - КПАВ і вимірюється колориметрично. Метод придатний для визначення

КПАВ у водних розчинах, а також у воді водойм при концентрації КПАВ менш 1 мг/мл.

Визначену кількість досліджуваного розчину поміщають у ділильну воронку й розбавляють дистильованою водою до 50 мл. Додають 1 мл 0,1% розчину метилового оранжевого, 5 мл буферного розчину й 25 мл хлороформу. Закривають ділильну воронку пробкою й струшують її протягом 30 с. Дають пробі відстоятися протягом 20 хв. Хлороформний шар відділяють від водного. Визначають його оптичну щільність при $\lambda=415$ нм по відношенню до чистого хлороформу.

Буферний розчин готують шляхом змішування 250 мл 0,5 М розчину лимонної кислоти та 250 мл 0,2 М розчину динатрійгідрофосфату.

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ МИЛ НАСЫЧЕНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ

Вміст мил насичених жирних кислот у досліджуваному розчині визначають методом титрування. У ділильну воронку наливають 5 мл досліджуваного розчину, додають хлорид натрію до насичення. Потім доливають 10 мл спиртоетерової суміші (1:1) і відстоюють протягом 1-2 хв. Верхній шар відокремлюють від нижнього та титрують розчином 0,01 М сірчаної кислоти в присутності 2-3 крапель лакмоїда до появи жовтого фарбування.

Навчальне видання

**ТИМЧУК АЛЛА ФЕДОРІВНА, канд. хім. наук,
КОЖЕМЯК МАРИНА АНАТОЛЬЄВНА, асистент**

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
для студентів IV курсу хімічного факультету
з дисципліни вільного вибору ВНЗ «**Кінетика поверхневих явищ**»
за напрямом підготовки 6.040101 хімія.

Видано в авторській редакції

Підп. до друку 25.06.2013 р.

Умов.-друк. арк. 1. Тираж 50

ВИДАВНИЦТВО

Друкарня «Різограф»

М. Одеса, вул.. Садова,16, тел. 726-88-25