

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний автомобільно-дорожній університет
ХНАДУ

С.В.Анісімова

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до самостійної роботи здобувачів

з дисципліни

«ТЕХНОЛОГІЇ ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ»

Частина 1

**ОСНОВНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАБРУДНЮЮЧИХ
РЕЧОВИН, ЯКІ ПІДЛЯГАЮТЬ ПЕРЕРОБЛЕННЮ**

для здобувачів третього освітнього рівня (доктор філософії)
за спеціальністю 101 – «Екологія» галузі знань 10 – «Природничі науки» за
освітньо-науковою програмою «Екологічна безпека»

Затверджено методичною
радою університету,
протокол № від 2020 р.

Харків ХНАДУ 2020

УДК 502.14

Рецензент Рибалова О.В., канд. техн. наук (Український науково-дослідницький інститут екологічних проблем УкрНДІЕП, зав. аспірантурою).

Анісімова С.В. Методичні вказівки до самостійної роботи з дисципліни «Технології захисту довкілля» / Світлана Вікторівна Анісімова: Методичні вказівки. – Харків: ХНАДУ, 2020. – 36 с.

Методичні вказівки розроблені на кафедрі екології ХНАДУ для здобувачів 3 рівня вищої освіти (доктор філософії) очної та заочної форм навчання спеціальності 101 «Екологія», ОНД «Екологічна безпека».

УДК 502.14

ББК

Анісімова С.В., 2020.

ХНАДУ, 2020.

ВСТУП

Курс «Технології захисту довкілля» визначається навчальним планом для здобувачів 3 рівня вищої освіти (доктор філософії) очної та заочної форм навчання спеціальності 101 «Екологія», ОНД «Екологічна безпека».

Різно зростаючі масштаби природокористування та рівня антропогенного навантаження на довкілля обумовлюють перегляду традиційних пріоритетів і методів виробництва і методів охорони на них навколишнього середовища.

Природоохоронні технології вивчають вплив викидів промислових підприємств на довкілля і можливість зниження цього впливу за рахунок удосконалення технологій та очисних споруд.

Під методами захисту навколишнього природного середовища розуміють комплекс технологічних, технічних і організаційних заходів, спрямованих на зниження або повне виключення антропогенного забруднення біосфери.

Метою методичних вказівок до самостійної роботи здобувачів є удосконалення знань щодо станів, властивостей і трансформацій речовин, в тому числі забруднюючих біосферу, для подальшого розуміння щодо можливостей їх перетворення, рекуперації та утилізації.

ОСНОВНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН, ЯКІ ПІДЛЯГАЮТЬ ПЕРЕРОБЛЕННЮ

1.1. Агрегатні стани речовини

У більшості випадків кожна речовина в залежності від зовнішніх умов (температури і тиску) може перебувати в газоподібному, рідкому і твердому видах, які отримали назву «агрегатні стани». Однак для деяких речовин не всі три агрегатних стани досяжні.

Так, карбонат кальцію (вапняк) при звичайних або близьких до них тисках навколишнього середовища не вдається отримати ні в рідкому, ні в газоподібному стані, так як він розкладається при нагріванні раніше, ніж настає його плавлення або випаровування. Разом з тим можливі умови, при яких речовина може перебувати одночасно в двох або навіть трьох агрегатних станах. Зокрема, вода при $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тиску 4,58 мм ртутного стовпа знаходиться в рівноважному сталому стані у вигляді льоду, рідини і водяної пари.

Кожній хімічній сполуці або простій речовині відповідає одна форма газоподібного стану і одна - рідкого (не рахуючи рідких кристалів).

У твердому ж стані одна і те ж речовина може мати дві і більше форми (модифікації), що відрізняються внутрішньою будовою і властивостями. Явище існування декількох модифікацій твердого стану даної сполуки або простої речовини називається поліморфізмом.

Порівняльна стійкість конкретної фази або модифікації залежить від умов, в яких вони знаходяться, зокрема від температури і тиску. При їх зміні речовина може перейти з одного агрегатного стану або поліморфної форми в інші.

Перехід речовини з рідкого стану в газоподібний називається пароутворенням. В окремому випадку, коли пароутворення відбувається тільки на поверхні рідини, процес називається випаровуванням. Зворотний перехід газу в рідкий стан є скраплення.

Перехід з твердого стану в газоподібний визначається як сублимація. Зворотний перехід з газоподібного стану в твердий стан іменується десублимацією.

Прикладами сублимації є сушка продуктів, охолодження «сухим льодом» (твердим діоксидом вуглецю), який безпосередньо переходить в газоподібний стан. Явище десублимації лежить в основі випадання інею на ґрунт, замерзання стекол у вікнах приміщень та інших природних процесів.

Перехід газоподібної речовини в рідкий або твердий стан (скраплення і десублимації) об'єднуються загальним поняттям конденсація пара. У зв'язку з цим тверде і рідина розглядаються як конденсований стан.

Перехід з твердого стану в рідкий називається плавленням, а зворотний процес - затвердінням (або замерзанням, якщо воно має місце при невисокій температурі). Перехід з однієї модифікації твердого стану в іншу називається поліморфним перетворенням або просто переходом.

Перехід речовини з одного агрегатного стану в інший або поліморфне перетворення супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти (пароутворення або випаровування, сублимація, плавлення, поліморфне перетворення тощо).

За характером теплового явища (поглинання або виділення тепла) можна судити, в яких температурних умовах той чи інший агрегатний стан і поліморфні форми речовини стійкіше. При більш високих температурах стійкіше ті стани і форми, перехід в які протікає з поглинанням тепла, а при більш низьких - ті, перехід в які обумовлений виділенням тепла.

У розглянутих вище випадках плавлення і випаровування супроводжуються поглинанням теплоти, тому рідкий стан помітно стійкіше твердого при більш високих температурах, а газоподібний стан стійкіше рідкого при ще більш високих температурах.

1.2. Властивості твердих тіл

Зазвичай речовину називають твердою, якщо вона зберігає свої форму і об'єм. Однак це лише зовнішні ознаки твердого стану. Наявність тільки їх не дає можливості чітко розмежувати тверде та рідке. За цими ознаками, наприклад, аморфні речовини є твердими, хоча за внутрішньою будовою відносяться до рідин.

Під твердими тілами у фізиці маються на увазі тільки такі, у яких є кристалічна будова.

Під кристалами розуміється елементарна природно створена частина тіла, яка зберігає всі його фізичні властивості і розміри якої обмежені гладкими плоскими поверхнями, розташованими під певними кутами. Такі частини тіла називають монокристалами.

Зазвичай монокристали мають дуже маленькі розміри, хоча в окремих випадках вони досить значні, як, наприклад, кристали гірського кришталю, що досягають величини людського зросту (зросток великих кристалів називають друзою).

Частинки в кристалах (атоми, молекули, іони) утворюють кристалічну (просторову) решітку. У кристалічній решітці точки, відповідні найбільш стійкому (рівноважному) положенню частинок, становлять вузли решітки. Вони мають правильне розташування, яке періодично повторюється всередині кристалу. Дане розташування частинок у вузлах решітки кристалів називають дальнім порядком.

Правильне розташування частинок в решітці кристалів є причиною їх анізотропії, тобто неоднаковості властивостей кристалів в різних напрямках.

Багато кристалів мають явну анізотропію механічних властивостей. Наприклад, слюда легко розщеплюється на пластинки, кам'яна сіль розколюється на кубики і т.д. Площині, за якими кристалічна речовина найбільш легко розколюється, називаються площинами спайності.

Відома також анізотропія електричних властивостей, теплопровідності тощо.

Однак в реальних твердих тілах завжди є відступи від ідеально правильного розташування частинок в просторі, що відхиляє їх будову від монокристалічної і порушує дальній порядок.

Більшість твердих речовин має не монокристалічну, а полікристалічну будову, тобто складається з безлічі дуже дрібних кристаликів, хаотично розташованих по відношенню один до одного. Тому полікристалічні тверді тіла в цілому є ізотропним, інакше кажучи, мають однакові властивості в усіх напрямках, хоча кожен окремих кристалик має властивість анізотропії.

Ідеальний дальній порядок у внутрішній будові кристалів на практиці теж ніколи не дотримується. Ці відступи від ідеального порядку у внутрішній будові кристалів називають дефектами кристалічної решітки.

Дефекти кристалічної решітки і деякі інші відхилення, що з'являються в результаті формування кристала або подальшого механічного впливу на нього, називають дислокацією кристалів.

Дефекти кристалічних решіток і дислокації, їх характер і концентрація сильно впливають на багато властивостей твердих тіл, істотно погіршуючи, наприклад, їх міцність, пластичність, електропровідність і інші характеристики. Багато областей сучасної техніки, особливо мікроелектронної, стали можливі тільки з розвитком технологій отримання надчистих речовин і розробкою способів вирощування кристалів з мінімальною кількістю дефектів і домішок.

Однак багато властивостей твердих матеріалів визначаються не стільки дефектами кристалічної структури, скільки характером сил, що діють в ній між частинками.

За характером сил, що діють між частинками, що знаходяться в вузлах решітки кристала, розрізняють чотири типових кристалічних структури: іонну, атомну, молекулярну і металеву.

Іонна структура характеризується наявністю позитивних і негативних іонів у вузлах решітки. Утримують іони в вузлах решітки сили взаємного електричного тяжіння і відштовхування.

Різнойменні заряджені іони в кристалічній решітці розташовані ближче один до одного, ніж однойменно заряджені, тому сили тяжіння між ними переважають над силами відштовхування, що обумовлює значну міцність кристалів. З цієї ж причини кристали з іонною решіткою мають порівняно високі температури плавлення і малу летючість.

При плавленні або розчиненні речовин з іонною кристалічною решіткою іони, які перейшли в розплав або розчин, стають вільними носіями зарядів. Тому розплави і розчини є хорошими провідниками електричного струму.

До речовин з іонною кристалічною решіткою відносяться солі неорганічних кислот (соляної, сірчаної, азотної, вугільної тощо), значна частина оксидів і сульфідів одно-, двовалентних металів і багато інших сполук.

Молекулярна кристалічна структура характеризується просторовою решіткою, в вузлах якої знаходяться нейтральні молекули речовини. Всередині самих молекул зв'язки є ковалентними, тобто насиченими. Тому взаємне притягання молекул в кристалічній решітці здійснюється слабкими силами міжмолекулярної взаємодії (силами Ван-дер-Ваальса). Ван-дер-Ваальса першим досліджував їх вплив і відбив його в рівнянні стану реальних газів (див. формулу 1.6). Міжмолекулярні зв'язки мають різну природу і визначаються, зокрема, орієнтаційним, індукційним і дисперсійним ефектами, природу яких ми тут не розглядаємо.

Оскільки сили міжмолекулярної взаємодії слабкі, то тверді речовини з таким типом кристалічної решітки легко руйнуються при механічному впливі, мають низьку температуру плавлення і значну летючість. Найпростіші з них, наприклад O_2 , N_2 , CH_4 та ін., мають температури плавлення і кипіння значно нижчі, ніж кімнатні, і в звичайних умовах знаходяться в газоподібному або рідкому стані. З більш складних речовин кристали з міжмолекулярним зв'язком характерні насамперед для органічних сполук, наприклад бензолу, нафталіну.

Металева кристалічна структура відрізняється наявністю в вузлах решітки позитивно заряджених іонів металів. У металів всі валентні електрони, тобто що знаходяться на зовнішніх електронних орбітах, дуже слабо пов'язані з

атомами. У кристалах вони відносно легко переходять від одного атома до іншого. Це означає, що валентні електрони в кристалічній решітці металу усупільнені, колективізовані відразу багатьма атомами і практично безперешкодно можуть рухатися між ними. Електронні металеві структури внаслідок їх більшої рухливості отримали назву електронного газу.

Металевий зв'язок на відміну від ковалентного, де також має місце усупільнення електронів, не є спрямованим або насиченим, зближуючись в цьому відношенні з іонним зв'язком. Здебільшого він буває вельми міцним, що дає більшості металів істотну твердість, високі температури плавлення і кипіння, малу летючість. Разом з тим наявність електронного газу в металі пояснює його високу електропровідність і теплопровідність.

Поряд з кристалами, що мають типові форми зв'язку, існують кристали з різними перехідними і змішаними їх формами.

Особливо це характерно для речовин, що складаються з трьох і більше елементів.

Деякі рідини мають велику в'язкість (гліцерин, мед і ін.). Ще більшу в'язкість мають смола, вар, рідке скло (силікати натрію і калію). При охолодженні в'язкість цих рідин настільки зростає, що молекули втрачають свою рухливість, тобто час їх осілого життя стає дуже великим. Дані речовини зовні нічим не відрізняються від твердих речовин, зберігають об'єм і форму. Однак в розташуванні їх молекул присутній тільки ближній порядок, але відсутній дальній порядок. Отже, такі речовини за своєю внутрішньою будовою є рідиною, але мають дуже велику в'язкість.

Тверді речовини, що не мають кристалічної будови, називаються аморфними, або скловидними, оскільки типовим їх представником є скло.

У фізиці аморфні речовини вважають переохолодженими рідинами, в яких процес кристалізації не пройшов внаслідок їх великої в'язкості. Однак з плином часу навіть в звичайних умовах аморфні тіла дуже повільно можуть мимовільно переходити в кристалічні, так як склоподібний стан в порівнянні з кристалічним є енергетично менш вигідним. Перехід зі склоподібного стану в

кристалічний супроводжується виділенням теплоти. Інтенсивність його невелика, так як процес кристалізації стекел дуже тривалий.

Більш поглиблені дослідження внутрішньої будови стекел, вперше виконані А.А.Лебедевим (1921 г.), показали, що в їх структурі можуть перебувати мікрокристалічні структури, названі кристалітами.

Кристаліти не є просто дуже маленькими кристалами. У внутрішній частині вони мають порівняно нормальну кристалічну решітку, але в міру наближення до периферії їх кристалічна будова все більш і більш порушується. Зовнішній шар кристалітів володіє вже аморфною структурою.

При охолодженні аморфні речовини поступово густіють, а при нагріванні поступово набувають повзучість. Виявити різку межу між твердим і рідким станом, наприклад, по температурам або теплоті плавлення, у аморфних тіл неможливо.

Слід зазначити, що деякі речовини, наприклад сірка, кварц, металургійні шлаки, зустрічаються і в кристалічному, і в аморфному станах. Більш того, при дуже швидкому охолодженні рідини багато речовин, які зазвичай мають кристалічну будову, можуть бути переведені в аморфний стан. Таким способом одержують навіть аморфні метали. І навпаки, дуже повільне охолодження рідини (розплаву) деяких речовин призводить до отримання замість аморфної форми, що зазвичай утворюється, кристалічної структури (металургійні шлаки). Здатність однієї і той ж речовини в залежності від умов нагрівання /охолодження перебувати в аморфному або кристалічному стані широко використовується в сучасній технології, так як ряд властивостей їх при цьому може суттєво відрізнятися. Так, скло, яке закристалізувалось, замутно, а шлаки і цемент з аморфною будовою утворюють міцніші структури при їх взаємодії з водою в якості компонентів в'язучих речовин.

1.3. Об'єднаний газовий закон

Характерною особливістю газоподібного стану є те, що практично відсутні сили взаємного тяжіння між молекулами речовини, і вони не здатні утримуватися одна біля одної. Тому гази можуть необмежено розширюватися, займаючи весь наданий їм об'єм. У технологічних процесах обсяг і форма газоподібного тіла ідентичні обсягу і формі технологічного простору, в якому воно знаходиться (посудина, автоклав, циліндр поршня, внутрішній простір плавильної печі і т.д.). Незначність сил молекулярної взаємодії між частинками газу дозволяє ввести поняття «ідеальний газ».

Ідеальний газ - це такий гіпотетичний газ, молекули якого не взаємодіють одна з одною і займають нульовий об'єм. Співвідношення між тиском, об'ємом і температурою газів встановлюють закони ідеальних газів: об'єднаний газовий закон, закони для ізобаричного, ізохоричного і ізотермічного процесів.

Реальні гази зазвичай добре підкоряються законам ідеальних газів при тисках, які менш або несуттєво перевищують атмосферний, і при температурах близьких до температури навколишнього середовища або більш високих. Тому закони ідеальних газів знаходять широке застосування в природокористуванні, зокрема при розрахунках кількості, складу газів, що виділяються при горінні, і в інших технологічних процесах, супроводжуваних їх виникненням.

Об'єднаний газовий закон, або рівняння стану ідеального газу, встановлює співвідношення між трьома основними термодинамічними параметрами газу: тиском p , об'ємом v і абсолютною температурою T (при довільному числі n молей речовини):

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T, \quad (1.1)$$

де R - коефіцієнт пропорційності, або універсальна газова стала.

Рівняння (1.1) відоме як рівняння Клапейрона - Менделєєва.

Віднісши рівняння (1.1) до одного молю ($n = 1$) і позначивши обсяг цього молю через V , отримаємо:

$$p \cdot v = R \cdot T. \quad (1.2)$$

Відомо, що молярний об'єм всіх газів однаковий і рівний 22,4 л (під модем речовини розуміється число грамів, чисельно рівне відносній молекулярній масі речовини). У техніці використовують також поняття кілограм-моль, обсяг якого дорівнює 22,4 м³. Величина універсальної газової постійної, в залежності від розмірності обраних одиниць виміру тиску і температури, дорівнює 8,31 Дж/(моль·К); 8,31 кДж/(кмоль·К); 1,987 кал/(моль·К); 0,082 л·атм/(моль·К) і т.д.

Окремим випадком рівняння стану ідеального газу є закони, що описують його поведінку в умовах, коли один з термодинамічних параметрів залишається постійним, тобто має місце ізопроцес (знос - рівний, однаковий). Розрізняють ізохоричний ($V = \text{const}$), ізобаричний ($p = \text{const}$) і ізотермічний ($T = \text{const}$) процеси.

Ізохоричний процес підкоряється закону французького фізика Шарля (1787 г.) - для даної маси газу при постійному обсязі тиск газу прямо пропорційно його абсолютній температурі:

$$p_1 / p_2 = T_1 / T_2. \quad (1.3)$$

Ізобаричний процес підкоряється закону французького фізика Гей-Люссака (1802 г.) - для даної маси газу при постійному тиску об'єм газу прямо пропорційний його абсолютній температурі:

$$V_1 / V_2 = T_1 / T_2. \quad (1.4)$$

Ізотермічний процес в газі вперше був вивчений англійським вченим Р. Бойлем (1606 г.) і дещо пізніше незалежно від нього французьким вченим Е.Маріоттом. Відкритий ними закон Бойля – Маріотта говорить: добуток тиску даної маси газу на його об'єм постійний, якщо температура газу не змінюється:

$$p \cdot V = \text{const.} \quad (1.5)$$

З реальних газів найближче за властивостями до ідеального газу водень, гелій, неон, тобто гази з найбільш низькою критичною температурою ($-240 \div -268$) ° С. Досить добре закони ідеальних газів описують поведінку в звичайних умовах таких газів, як азот, кисень, аргон, оксид вуглецю, метан, критична температура яких становить ($-82 \div -147$) ° С. Для газів цих груп навіть при підвищенні тиску до 5 МПа відхилення величини p від значень, які утворюються за рівнянням стану ідеального газу, не перевищують 5 %. Для легко конденсованих газів (діоксид вуглецю, діоксид сірки, хлор) з позитивними критичними температурами ($31 \div 158$) ° С величини відповідних відхилень досягають 2 – 3 % вже при атмосферному тиску.

Критичною температурою називають таку, вище якої ні при якому тиску не відбувається конденсації газу в рідину, тобто не можуть бути отримані два агрегатних стани - рідкий і пароподібний. При критичній температурі поверхневий натяг рідини стає рівним нулю, тобто зникає поверхня розділу фаз рідке - газ.

Відхилення поведінки реальних газів від законів ідеальних газів пояснюється тим, що при високому тиску молекули реального газу зближуються настільки, що між ними виникають помітні сили тяжіння. Істотний вплив починає чинити і власний обсяг молекул. Сказане стосується і до реальних газів при низьких температурах.

Для опису поведінки реальних газів було розроблено та запропоновано декілька рівнянь, які більш точно описують їх стан, ніж закони ідеальних газів. Одним з найбільш відомих є рівняння Ван-дер-Ваальса. В його основі лежить рівняння стану ідеальних газів, в яке введено поправки на власний обсяг молекул b і на їх взаємне притягання (a/V).

Для одного моля речовини це рівняння записують наступним чином:

$$(P + a / V^2) (V - b) = R \cdot T. \quad (1.6)$$

Величини a , b приймають постійними. Значення їх для різних газів наводяться в довідниках.

1.4. Основні поняття і закони термодинаміки

Термодинаміка - один з найважливіших розділів фізики і фізичної хімії, предметом вивчення якого є:

а) основні співвідношення, що дозволяють розрахувати кількість виділеного або поглиненого тепла в фізичних і хімічних перетвореннях і роботу, яка здійснюється при цьому;

б) виявлення можливого самовільного перебігу процесів в певному напрямку, їх рівновагу.

До цього слід додати, що термодинаміка досліджує також переходи енергії з однієї форми в іншу. Термодинаміка побудована на двох основних законах, які називаються першим і другим началами, і на постулаті Планка, який часто розглядають як третій закон термодинаміки.

Загальна характеристика термодинамічного методу зводиться до наступного.

Термодинаміка базується на невеликому числі великих логічних узагальнень наукової та практичної діяльності людей. Жоден з нині відомих фактів не суперечить цим узагальненням. На їх основі, використовуючи багатий фізико-математичний апарат, виводять ряд окремих законів і фізико-хімічних співвідношень, придатних для вирішення більш приватних і численних фізико-хімічних задач. Таким чином, термодинаміка покоїться на методі дедуктивного мислення (від загального – до частного).

Термодинаміка в класичній формі дає відповідь лише про напрямлення протікання процесів, умов рівноваги системи, нічого не повідомляючи про швидкість процесу, час досягнення рівноваги.

Термодинаміка застосовна тільки до системи з досить великим числом атомів або молекул, для якої дійсні статистичні закони. Однак її не можна застосовувати до Всесвіту, бо термодинаміка створена на підставі узагальнення дослідних даних для закритих систем і тільки для них беззастережно справедлива.

Виникнення термодинаміки як самостійної дисципліни відноситься до середини минулого століття, хоча деякі її закономірності (закон Гесса, принцип Карно) були встановлені значно раніше. Розвиток різних прикладних напрямків термодинаміки поступово призвів до їх перетворення в самостійні розділи, з яких можна виділити загальну, технічну та хімічну термодинаміку. В курсі технолого-екологічних основ природокористування в більшій мірі, ніж решта, затребується зазвичай знання хімічної термодинаміки.

Предметом хімічної термодинаміки служить термодинамічна розгляд явищ, що відносяться до галузі хімії.

Подання про суть термодинамічної методу дозволяє екологів будь-якого профілю усвідомити його багаті можливості і більш обґрунтовано оцінювати розроблені з його застосуванням і пропонувані до застосування технолого-екологічні рішення.

Одне з основних понять термодинаміки пов'язане з визначенням «системи». Система - тіло або група тіл, що знаходяться у взаємодії і подумки відокремлених від навколишнього середовища. Межі системи можна вибирати довільно, в тому числі фізичні поверхні розділу. Межі окреслюють так, щоб досліджувана термодинамічна задача вирішувалася правильно і найбільш легко.

За ступенем однорідності властивостей системи ділять на гомогенні і гетерогенні. В останньому випадку вони включають кілька фаз.

За ступенем взаємодії з навколишнім середовищем розрізняють системи ізольовані і неізольовані, закриті і відкриті.

Ізольовані системи - це системи, що мають постійний об'єм, через кордони яких не відбувається обміну речовиною або енергією з навколишнім середовищем. В іншому випадку ми маємо справу з неізольованою системою.

Закриті системи не обмінюються речовиною з іншими системами. Їх взаємодія з ними обмежується тільки передачею теплоти і роботи.

Предметом термодинамічної вивчення є тільки закриті системи.

Стан системи визначається її властивостями (термодинамічними параметрами). Властивості системи залежать тільки від її початкового та кінцевого стану і не залежать від шляху переходу з одного стану в інший. Розрізняють інтенсивні і екстенсивні властивості.

Екстенсивні властивості пропорційні кількості речовини. До їх числа відносяться маса і об'єм системи. Якщо до речовини масою 1 кг або об'ємом 1 л додати ще таку ж масу і об'єм, то маса і об'єм об'єднаної системи складуть 2 кг і 2 л. Іншими словами, екстенсивні властивості системи є адитивними, тобто підсумовуються.

Інтенсивні властивості не залежать від кількості речовини, не адитивні. До них відносяться температура, тиск, щільність. Виходячи з поняття адитивності, можна уявити, що, яке б необмежено велике число джерел тепла з температурою, наприклад, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ не було складено поруч і ні з'єднане тим чи іншим способом, температура системи не буде відрізнятися від $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Найбільш важливими і часто використовуваними властивостями системи є тиск, обсяг, температура і склад. Перехід системи з одного стану в інший називають процесом. Якщо при його проведенні змінюється склад, то такий процес називають хімічною реакцією.

До вельми важливих в термодинаміці відносяться поняття теплоти і роботи. Вони не є функціями стану і проявляються тільки при проведенні процесу, служать формами передачі енергії (загальної міри всіх видів руху) від системи до навколишнього середовища і назад. Не будучи функцією стану, робота і теплота залежать від шляху проведення процесу. Відповідно до

сучасних термодинамічних уявлень робота є упорядкованою формою передачі енергії, а теплота є невпорядкованою формою її передачі.

Одним з найбільш фундаментальних термодинамічних понять є внутрішня енергія U . Вона відноситься до параметрів стану і в фізичному сенсі характеризує загальний запас енергії системи, включаючи енергію: поступального і обертального руху молекул; внутримолекулярного коливального руху атомів і атомних груп, що складають молекули; обертання електронів в атомі; ядер атомів і т.д., але без урахування кінетичної енергії тіла в цілому і його потенційної енергії положення. Термодинаміка ще не вміє визначати абсолютну величину внутрішньої енергії системи, але може вимірювати зміну внутрішньої енергії ΔU в тому чи іншому процесі. Цього достатньо для успішного застосування поняття внутрішньої енергії. Зміна внутрішньої енергії є термодинамічним параметром системи. Величина ΔU приймається позитивною, якщо в даному процесі вона зростає.

Перший закон термодинаміки встановлює зв'язок між кількістю одержуваної або виділеної теплоти, кількістю виробленої або отриманої роботи і зміною внутрішньої енергії системи при проведенні термодинамічного процесу.

У всіх випадках в закритій термодинамічній системі відношення поглиненого тепла Q до досконалої роботи A є величина постійна ($Q/A = const$). Це відношення не залежить від властивостей системи та шляхів її переходу з одного стану в інший, тобто є термодинамічним параметром, і становить 427 ккал/кгм. При вимірі Q і A в однакових одиницях $Q/A = 1$, в тому числі і в круговому процесі.

Таким чином, у всякому круговому процесі робота, здійснена системою, точно дорівнює поглиненої нею теплоті. Отже, якщо в круговому процесі тепло не поглинається, то не проводиться і робота.

Зі сказаного випливає одне з найбільш яскравих формулювань першого закону термодинаміки: вічний двигун першого роду неможливий.

Є й інші, рівноцінні, формулювання першого закону. Одне з них - формулювання закону збереження енергії: якщо в будь-якому процесі енергія

одного виду зникає, то замість неї в строго еквівалентній кількості з'являється енергія іншого виду.

Математичний вираз першого закону термодинаміки може бути дано в різних формах. Найбільш загальна:

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.7)$$

Іншими словами, в будь-якому процесі прирощення внутрішньої енергії будь-якої системи дорівнює теплоті, що надається системі, за мінусом роботи, яку здійснює система.

Для процесів, пов'язаних з нескінченно малими змінами, рівняння (1.7) приймає вигляд:

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (1.8)$$

де dU - повний диференціал внутрішньої енергії системи;

δQ і δA - нескінченно малі кількості теплоти і роботи.

Рівняння (1.8) є базовим. З нього виводиться безліч формул, які зв'язують різні переходи одного виду енергії в інший, що визначають залежності теплових ефектів реакції і теплоємність від температури, від шляху переміщення системи з одного стану в інший або дозволяють обчислити роботу в тому чи іншому термодинамічному процесі (ізохорному, ізобарному, ізотермному, адіабатному).

Другий закон термодинаміки показує, в якому напрямку в заданих умовах (температура, тиск, концентрація і т.д.) може протікати самовільно, тобто без витрати роботи ззовні, той чи інший процес. По-друге, закон визначає межу можливого самовільного перебігу процесів, тобто його рівноважний в даних умовах стан.

Для різних термодинамічних процесів існують свої критерії, що характеризують напрямок і межу їх протікання.

У загальному випадку самовільний розвиток взаємодії між різними частинами системи можливий тільки в напрямку вирівнювання інтенсивних властивостей (температури, тиску, електричного потенціалу і ін.) всіх її частин. Досягнення цього стану є межею самовільного перебігу процесу, умовою рівноваги.

Для ізольованих систем критерієм, що визначає самовільне протікання процесу, служить термодинамічний параметр, який отримав назву ентропії S . У цих системах при протіканні необоротних процесів ентропія зростає і досягає максимальних значень при рівновазі процесу:

$$S_2 - S_1 > 0 \quad (1.9)$$

У курсах термодинаміки показується, що ентропія є мірою безладдя в ізольованій системі, мірою її термодинамічної ймовірності, зростаючої в самовільному процесі.

У неізольованих системах про направлення процесу судять по зміні термодинамічних потенціалів, які також є функціями стану.

Так, для процесів, що протікають при постійній температурі і тиску, напрямок і межа самовільного протікання процесу визначаються за допомогою ізобарно-ізотермічного потенціалу (скорочено - ізобарного потенціалу) або, як прийнято в сучасній фізичній хімії, енергії Гіббса G :

$$\Delta G \leq 0. \quad (1.10)$$

Іншими словами, в системі з постійними температурою і тиском самовільно можуть протікати тільки процеси, супроводжувані зменшенням G , а умовою рівноваги служить досягнення деякого мінімального для даних умов значення цієї функції. Реакції, які супроводжувалися б збільшенням G , як самовільні в принципі неможливі.

Для термодинамічних процесів, що протікають при постійній температурі і об'ємі, роль, аналогічну енергії Гіббса, виконує енергія Гельмгольца, або ізохорно-ізотермічний потенціал (ізохоричний потенціал).

Основний сенс третього закону зводиться до твердження, що при абсолютному нулі температури ентропія правильно утвореного кристалу будь-якої сполуки в чистому стані дорівнює нулю. При будь-якому іншому стані речовини його ентропія більше нуля.

1.5. Змочування і капілярні явища

Рідини - це речовини, які зберігають свій об'єм, але не мають постійної форми, приймаючи форму судини, в якому знаходяться.

Збереження об'єму рідини показує, що між її молекулами діють сили тяжіння, а відстань між молекулами менше радіуса молекулярної взаємодії. Іншими словами, в об'ємі, розміри якого менше радіуса дії сил молекулярної взаємодії, спостерігається впорядковане розташування молекул рідини. Однак в об'ємі з розмірами більше радіуса взаємодії сил молекулярного тяжіння домінують сили броунівського руху молекул, що призводить до їх хаотичного переміщення. Таким чином, весь простір, зайнятий рідиною, складається ніби з безлічі зародків кристалів, які, однак, нестійкі, розпадаються в одному місці, але знову виникають в іншому. У цьому сенсі говорять, що в рідині існує ближній порядок. За своїми властивостями рідини займають проміжне положення між газами і твердими тілами.

З явищ, пов'язаних з властивостями рідини, найбільш часто в технологічних процесах мають справу зі змочуванням і капілярними явищами.

При контакті різних речовин з рідинами спостерігаються різного ступеня силові і фізико-хімічні взаємодії.

Наприклад, при опусканні і вийманні скляної палички в ртуть і в воду виявляється, що молекули ртуті притягуються одна до одної сильніше, ніж до

молекул скла, а молекули води притягуються одна до одної слабкіше, ніж до молекул скла.

Якщо молекули рідини притягуються одна до одної слабкіше, ніж до молекул твердої речовини, то рідину називають такою, що змочує цю речовину. Якщо молекули рідини притягуються одна до одної сильніше, ніж до молекул твердої речовини, то рідину називають такою, що не змочує цю речовину.

В цілому при контакті рідини з поверхнею твердого тіла можна виділити два граничних випадки: поверхня твердого тіла горизонтальна, і поверхня твердого тіла вертикальна.

Розглянемо варіант з горизонтальною поверхнею.

При нанесенні краплі на тверду горизонтальну поверхню в атмосфері повітря виникає периметр зіткнення краплі з поверхнею (периметр змочування), в кожній точці якого сходяться сили поверхневого натягу на кордоні тверде тіло - газ, тверде тіло - рідина і рідина - газ. Сили поверхневого натягу діють уздовж поверхні. Довільна точка периметра змочування стане точкою докладання трьох зазначених сил (рис. 1.1). При цьому сила поверхневого натягу $\sigma_{тг}$, діюча на кордоні розділу тверде тіло - газ, може бути більше, дорівнювати або менше сили поверхневого натягу $\sigma_{тр}$ (більш строго - міжфазного натягу) на кордоні тверде - рідке. У разі, коли $\sigma_{тр}$ менше, ніж $\sigma_{тг}$, система, просуваючись до стану з мінімумом вільної енергії, буде прагнути замінити поверхню з великим енергетичним потенціалом $\sigma_{тг}$ на поверхню розділу фаз з меншим енергетичним потенціалом $\sigma_{тр}$, тобто крапля почне розтікатися по твердій поверхні, змочувати її (рис.1.1, а). Протилежна картина складеться, якщо $\sigma_{тг}$ менше $\sigma_{тр}$ (рис. 1.1, б).

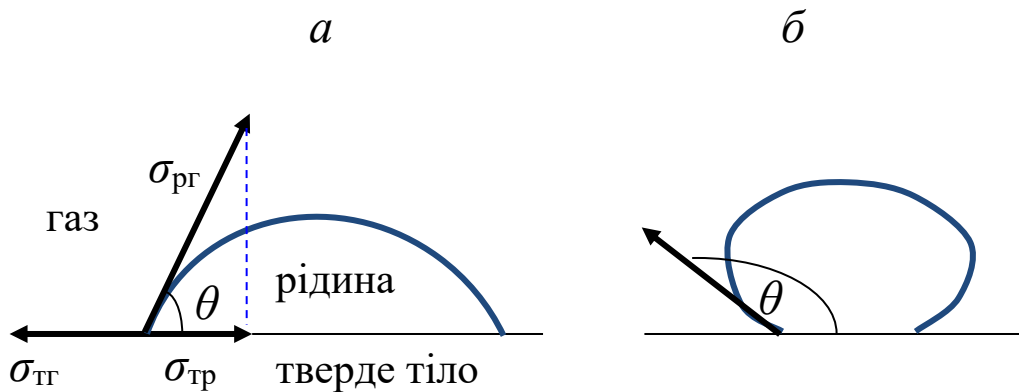


Рис. 1.1. Крайові кути для рідин що змочують (а) і не змочують (б) поверхню твердого тіла

При досягненні рівноваги отримаємо співвідношення, зване рівнянням Юнга:

$$\sigma_{\text{тг}} = \sigma_{\text{тр}} + \sigma_{\text{рг}} \cdot \cos \theta, \quad (1.11)$$

де θ - кут змочування, утворений краплею на поверхні твердого тіла (вимірюється з боку рідини).

З рис. 1.1 випливає, що при $\theta < 90^\circ$ - рідина змочує, а при $\theta > 90^\circ$ - не змочує поверхню твердого тіла (підкладку). При повному змочуванні $\cos \theta = 1$, і рідина розтікається по поверхні твердого тіла. Отримати на поверхні тіла краплю при повному змочуванні не можна. Повне незмочування, тобто крайової кут рівний 180° , практично не зустрічається, так як між рідиною і твердим тілом завжди діють сили тяжіння. Однак теоретично крапля рідини на горизонтальній поверхні твердого тіла в цьому випадку повинна мати форму кулі.

Значення крайового кута, утвореного водою на поверхні різних твердих тіл, в повітряній атмосфері рівні: кварц і кальцит – 0° , малахіт – 17° , пірит - ($26 - 33$) $^\circ$, графіт - ($55 - 60$) $^\circ$, тальк – 69° , сірка – 78° , парафін – 106° .

При вертикальному розташуванні твердої поверхні крайової кут θ також зберігається (рис. 1.2). У варіанті змочування рідина у країв судини, в який вона

налита, підніметься, а при незмочуванні - опуститься. У вузьких трубках скривиться вся вільна поверхня рідини.

При круглому перерізі трубки ця поверхня являє собою частину поверхні сфери, яка називається меніском. У рідини що змочує, утворюється увігнутий меніск, а у тієї що не змочує - опуклий.

Так як площа вигнутої поверхні меніска більше, ніж площа внутрішнього перерізу трубки, то рідина, прагнучи до мінімуму енергії, під дією молекулярних сил намагатиметься створити плоску поверхню. Виникає додатковий тиск P . При змочуванні (увігнутий меніск) він спрямований від рідини, а при незмочуванні (опуклий меніск) - всередину рідини. Величина цього тиску визначена французьким вченим П. Лапласом і тому його часто називають лапласівським.

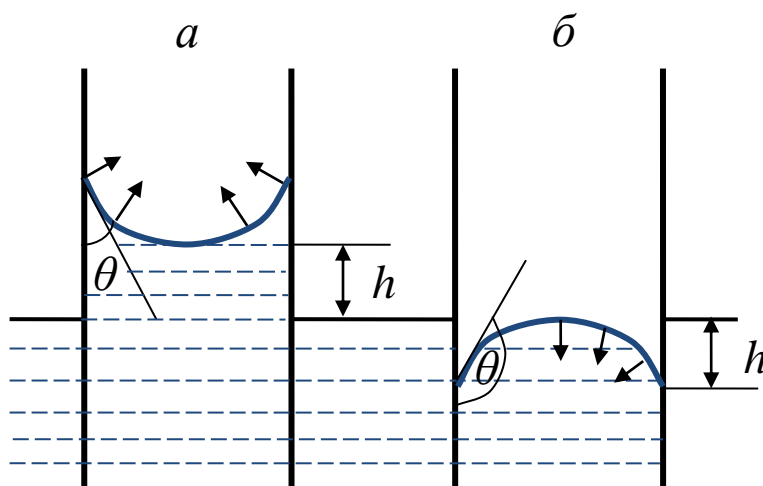


Рис. 1.2. Форма поверхні рідин що змочують (а) і не змочують (б) тверде тіло і капілярні явища в трубках

При зануренні вузької трубки в рідину що змочує лапласівський тиск піднімає останню над її рівнем в широкій посудині з плоским меніском. Якщо рідина не змочує, має місце протилежна картина (див. рис. 1.2). Явища, зумовлені втягуванням або виштовхуванням рідини в капілярах (трубки, діаметр яких можна порівняти з діаметром волоса), називаються капілярними явищами.

Рівноважна висота h підйому (опускання) рідини в капілярі з радіусом r визначається за формулою:

$$h = 2\sigma \cdot \cos \theta / (\rho \cdot g \cdot r), \quad (1.12)$$

де σ - поверхневий натяг рідини;

ρ - щільність рідини;

g - прискорення вільного падіння.

Можна показати, що сили лапласівського тиску не тільки піднімають і опускають рідину в тонких капілярах, а й прагнуть притягнути (змочувальна рідина) або відштовхнути (незмочувальна рідина) тверді поверхні, в контакт з якими знаходяться (частки круглої форми, паралельні пластини тощо).

Явища змочування і капілярні явища відіграють велику роль в природі. По капілярах рослин піднімається волога з ґрунту, досягаючи всіх його частин аж до вершини. По капілярах ґрунту волога піднімається на її поверхню, де випаровується, а земля висушується.

У техніці змочування і капілярні явища в ряді випадків також відіграють визначальну роль, наприклад при сушінні капілярно-пористих тіл (деревина, бетон, інші будівельні матеріали), при огрудкуванні дрібних руд і концентратів (капілярні сили забезпечують отримання окатишів), при збагаченні корисних копалин, де ряд методів заснований на відмінностях в змочуваності компонентів руд, в процесах просочення рідинами різних твердих фаз, зокрема вогнетривів – розплавами металів і шлаків і т.д.

1.6. Колоїдні системи

Колоїдні системи представляють окремий випадок дисперсій, в яких поверхневі властивості речовини, що відрізняються від властивостей в об'ємі, відіграють значну роль. Сильний розвиток поверхні (кількісна зміна) призводить в даному випадку до появи нових якостей, нових властивостей,

властивих тільки колоїдам. Ці властивості дозволяють розглядати колоїдні системи як особливий стан речовини (якісна зміна), що характеризується, зокрема, сильним розвитком адсорбційних процесів.

Дисперсні системи - це такі системи, в яких одна речовина розподілена в середовищі іншої у вигляді дуже дрібних частинок. Вони складаються з двох або більшого числа фаз, тобто є гетерогенними. Речовина що розподіляється називається дисперсною фазою, а речовина, в якій розподіляється дисперсна фаза, - дисперсійним середовищем. Частинки дисперсної фази складають самостійну фазу, що має деяку поверхню, яка відділяє її від дисперсійного середовища. Поділ колоїдної системи на дисперсну фазу і дисперсійне середовище є досить умовним.

Зазвичай дотримуються правила, що дисперсійного середовища повинно бути більше, ніж дисперсної фази.

Розмір частинок колоїдної фази лежить в межах 10^{-7} - 10^{-5} см.

Верхня їх межа обмежена тим, що за ним йдуть вже звичайні молекулярні розчини, розміри окремих молекул яких мають порядок 10^{-8} см. Нижня межа обумовлена тим, що при більших ніж 10^{-5} см розмірах колоїдні системи втрачають одне з основних своїх якостей - здатність до теплового (броунівського) руху частинок дисперсної фази в газоподібному і рідкому дисперсійних середовищах. У зв'язку з настільки малими розмірами дисперсної фази колоїдні системи часто називають ультра мікрогетерогенними системами, а також колоїдними розчинами.

Близькі до колоїдних за властивостями і більш грубі системи (розміри частинок 10^{-4} - 10^{-3} см), звані мікрогетерогенні.

У зазначеному діапазоні розмірів колоїдні частинки полідисперсні, тобто істотно розрізняються. Монодисперсні можна отримати тільки штучно, користуючись спеціальними прийомами.

В цілому за розмірами частинок колоїдні і мікрогетерогенні системи займають проміжне положення між молекулярно-дисперсними системами (розчинами) і системами з більшими (грубодисперсними) частками.

Колоїдні системи дуже різноманітні, відрізняються за складом дисперсної фази і дисперсійного середовища, розмірами, властивостями, що ускладнює їх єдину класифікацію. Найбільш визнаною є класифікація колоїдних систем в залежності від агрегатного стану дисперсної фази і дисперсійного середовища, розроблена В.О. Оствальдом.

Вона виходить з того, що кожна з фаз колоїдної системи може існувати в будь-якому з трьох агрегатних станів (твердому, рідкому або газоподібному), тобто теоретично можливі дев'ять комбінацій дисперсної фази і дисперсійного середовища. Практично реалізуються тільки вісім з них, так як гази в звичайних умовах розчинні один в одному необмежено і утворюють гомогенну систему. В науці і техніці кожна з можливих комбінацій дисперсної фази і дисперсійного середовища отримала свою назву (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Система	Назва системи
Рідина	Газ	Р-Г	Туман
Тверде тіло	Те ж	Т-Г	Дим, пил
Газ	Рідина	Г-Р	Піни, газові емульсії
Рідина	Те ж	Р-Р	Емульсії
Тверде тіло	Те ж	Т-Р	Колоїдні розчини, суспензії
Газ	Тверде тіло	Г-Т	Тверді піни, пористі тіла
Рідина	Те ж	Р-Т	Тверді емульсії
Тверде тіло	Те ж	Т-Т	Тверді золи, сплави

В колоїдній хімії всі системи, що відповідають колоїдному ступеню дисперсності, називають золями. Золі з газовим дисперсійним середовищем

відомі як аерозолі (системи Р-Г і Т-Г), а з рідким - як ліозолі або гідрозолі, якщо дисперсійне середовище представлена водою.

Дисперсність аерозолів здебільшого нижче колоїдної, тому їх правильніше було б назвати аеро дисперсними системами. За крупністю аерозолі з твердою дисперсною фазою розділяють на дими з частинками 10^{-7} - 10^{-3} см і на пили, розмір часток яких зазвичай більше – 10^{-3} см. Тумани, тобто аерозолі з рідкою дисперсною фазою, як правило, містять досить великі крапельки розміром 10^{-5} - 10^{-3} см. Аерозолі можуть мати найрізноманітнішу форму: голчасту, пластинчасту, зіркоподібну і, звичайно, крапельну. Їх щільність через пухкості значно менше щільності великих часток речовин, з яких вони складаються. Зокрема, щільність димових частинок навіть важких металів (золота, срібла, ртуті) дорівнює 0,07 - 0,64 г/см³ проти щільності великих частинок, що становить в цьому випадку 10,5 - 19,5 г/см³. До аерозолів за своїми властивостями примикають порошки, які можна розглядати як аерозолі зі коагульованою твердою дисперсною фазою, що утворила осад (аерогель). До порошоків, наприклад, відносяться широко застосовані в техніці та харчової промисловості сажа (0,03 - 0,6 мкм), титанові білила (0,2 - 0,7 мкм), пігмент оксиду заліза (0,3 - 1,5 мкм), крохмаль (6 - 150 мкм), борошно пшеничне вищого гатунку (50 - 200 мкм). Велика частина порошоків має частки з розмірами, що перевищують колоїдні. Тверді емульсії зустрічаються рідко. Прикладом їх служить так званий чорний фосфор, одержуваний диспергуванням металеві ртуті в розплавленому фосфорі.

Важливою властивістю колоїдних систем є характер і інтенсивність взаємодії дисперсної фази з дисперсійним середовищем. Більшість основних властивостей колоїдних систем в чималому ступені визначаються цією обставиною. Особливо сильно взаємодія може бути виражена в системах з рідким дисперсійним середовищем.

Колоїдні системи внаслідок їх великої питомої поверхні термодинамічно не рівноважні і в принципі агрегативно нестійкі. Саме тому проблема їх стійкості є центральною в колоїдній хімії. Проте, хоча частину колоїдних

систем важко, але можна отримати, і існують вони лише секунди, деякі з них (золи йодистого срібла і сірчистого миш'яку) можуть зберігатися роками.

Існують два роду процесів, що призводять до руйнування колоїдних систем і здатних протікати самовільно: седиментація і коагуляція.

Седиментація полягає в тому, що частинки дисперсної фази, відрізняючись за щільністю від дисперсійного середовища, виділяються з нього за рахунок осідання або спливання в ньому.

Коагуляція (згортання) складається в укрупнення (агрегації) часток дисперсної фази в результаті їх злипання або злиття.

З процесами седиментації і коагуляції тісно пов'язані поняття кінетичної і агрегативної стійкості колоїдних систем.

Кінетична стійкість обумовлена тим, що в колоїдній системі седиментації протистоїть тепловий (броунівський) рух частинок дисперсної фази. Завдяки цьому частинки зберігаються в підвішеному стані навіть при значному розходженні щільності дисперсійного середовища і дисперсної фази.

Агрегативна стійкість полягає в здатності колоїдної системи зберігати свою дисперсність. Агрегативна стійкість (щодо коагуляції) обумовлена наявністю у частинок дисперсної фази електричних зарядів одного знака і сольватної (гідратної) оболонки. Причина придбання частинками заряду полягає в переважній адсорбції частинками дисперсної фази іонів дисперсійного середовища. Очевидно, що наявність однойменних зарядів на частинках дисперсної фази перешкоджає їх злипанню. Агрегативну стійкість колоїдних систем може підвищити також структурно-механічний фактор стабілізації.

Швидкість коагуляції залежить від ряду фізичних факторів: старіння системи, концентрації дисперсної фази, температури, механічної дії, світла тощо. Однак найбільш важливе теоретичне і практичне значення має фактор коагуляції.

Основними силами, які утримують частинки в коагуляційній структурі, є сили Ван-дер-Ваальса.

Флокуляцію можна розглядати як складно дисперсний стан неповністю астабілізованих розчинів високомолекулярних речовин. В цьому випадку дрібні крапельки емульсій типу «масло у воді» не володіють достатньою агрегативною стійкістю і в той же час не здатні до *коалесценції* (злиття). Але вони можуть з'єднуватися одна з одною, утворюючи *флокули* (пухкі осади).

Колоїдні системи надзвичайно різноманітні. Вони досить поширені в природі і широко використовуються в багатьох виробництвах. Ряд видів промислової продукції належить до колоїдних або більш грубо дисперсних систем.

Колоїдні частинки, відрізняючись максимально розвиненою поверхнею і разом з тим максимальним енергетичним пересиченням, є найбільш активними каталізаторами (колоїдні платина, паладій, іридій, осмій, порошки заліза). Колоїдні каталізатори за активністю в багато разів перевищують гетерогенні каталізатори та активні вже при кімнатній температурі.

Допоміжні операції ряду виробництв, в тому числі пов'язаних із захистом навколишнього середовища від промислових викидів, також у багатьох випадках засновані на колоїдних процесах. Так само як виділення води з нафти на нафтопереробних заводах, руйнування емульсій, що утворюються в хімічних виробництвах при промиванні того або іншого рідкого продукту водою.

Типовими прикладами колоїдних процесів служать водо- і газоочищення. Водоочищення зводиться до коагуляції завислих у воді найдрібніших частинок електролітами або виділення з води адсорбцією непотрібних домішок. Газоочистка в електрофільтрах заснована на дестабілізації і осіданні найдрібніших заряджених рідких або твердих частинок на електроді з протилежним зарядом.

1.7. Поверхневі явища

В основі змочування, капілярності, гетерогенного каталізу лежать ті чи інші властивості поверхні, відмінні від об'ємних властивостей тіла. Відмінність

обумовлено тим, що молекули всередині фази відчують в середньому однакове тяжіння з усіх боків, молекули ж поверхневого шару піддаються нерівному тяжінню з боку внутрішніх шарів речовини і з боку навколишнього середовища. Так, на межі поділу «рідина - повітря» молекули рідини, що знаходяться в поверхневому шарі, відчують сильніше тяжіння з боку сусідніх молекул внутрішніх шарів рідини, ніж з боку молекул газу. Це обумовлює надлишок вільної (некомпенсованої) енергії в поверхневому шарі рідини. Очевидно, що подібне спостерігається і на поверхні твердої фази. У цих та аналогічних випадках наявність надлишку енергії в поверхневому шарі і визначає основні особливості останнього.

Якщо поверхня порівняно невелика, то її вплив проявляється слабо. Однак у міру збільшення поверхні, наприклад, при подрібненні речовини, вплив поверхневих властивостей проявляється все сильніше (в мірі пропорційній квадрату зменшення лінійних розмірів частинок). Поверхня деяких речовин (адсорбентів, каталізаторів) може досягати декількох сотень квадратних метрів на один грам їх маси.

З поверхневих явищ найбільше практичне значення мають *поверхневий натяг і адсорбція*.

Для збільшення поверхні конденсованих речовин потрібно розірвати зв'язки, що існують між їх частинками, тобто провести певну роботу. Величина цієї роботи, віднесена до одиниці площі, отримала назву *поверхневого натягу*. Одиницею його вимірювання є Дж/м². Надлишок поверхневої енергії (поверхневого натягу) призводить до того, що виникають сили, які прагнуть скоротити поверхню, щоб мінімізувати її енергетичний рівень. Вони спрямовані по дотичній до поверхні і мають розмірність Н/м, що витікає із розмірності роботи 1 Дж/м² за утвореною вільною поверхнею з урахуванням того, що 1 Дж = 1 Н·м.

Поверхневий натяг різних речовин неоднаковий. Для рідин, зокрема для ряду водних розчинів солей, вуглеводнів, спиртів, він при 20 ° С становить 15 -

30 мДж/м², для води 72 мДж/м², для розплавів і шлаків змінюється від декількох сотень до тисячі і більше мДж/м².

Визначено, що з підвищенням температури поверхневий натяг рідини лінійно зменшується. Д. І. Менделєєв (1860 р.) встановив існування такої температури, при якій поверхневий натяг стає рівним нулю, тобто зникає різниця між рідиною і паром. Вище цієї температури речовина вже не може перебувати в рідкому стані (критична температура).

Поверхневий натяг розчинів може сильно відрізнятись від поверхневих властивостей чистих рідин. У розчині самовільно протікає процес переходу в поверхневий шар і збільшення концентрації того компонента, від додавання якого поверхневий натяг рідини зменшується, тобто знижується надлишкова поверхнева енергія.

Зазвичай таким компонентом є той, який в чистому стані володіє меншим поверхневим натягом. Речовини, які сильно знижують поверхневий натяг рідини, називають поверхнево активними речовинами (ПАР).

На межі розділу двох рідин, які змішуються, також є надлишкова енергія, яка називається міжфазним натягненням. У найпростішому випадку, коли одна рідина повністю розтікається по поверхні іншої, дотримується правило Антонова:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2, \quad (1.13)$$

де $\sigma_{1,2}$ - міжфазний натяг на межі фаз 1-2;

σ_1 і σ_2 - поверхневий натяг цих фаз.

Відхилення від правила Антонова, пов'язані з неповною взаємною змочуваністю рідини, складають зазвичай 3 – 5 %. При відриві однієї фази від іншої, наприклад рідини від твердого тіла, виконується робота W , звана адгезією. Показано, що на межі фаз 1-2:

$$W_{\text{адг}} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}. \quad (1.14)$$

Відрив одного шару речовини від іншого шару цієї ж речовини зажадає роботи, званої когезією. Робота когезії:

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma. \quad (1.15)$$

Поверхневі властивості речовин грають важливу роль в таких явищах, як змочуваність поверхні, капілярні явища і гетерогенний каталіз. Процеси адсорбції широко використовують для поглинання шкідливих домішок, рекуперації, в колоїдній хімії та в ряді інших випадків.

Для поглинання домішок застосовують активоване вугілля. Його надзвичайно розвинена поверхня лише в кілька разів менше максимально можливої, яку можна отримати за умови, що всі атоми вуглецю будуть розташовані в один, так званий мономолекулярний шар. Зокрема, активоване вугілля прекрасно поглинає органічні речовини з навколишнього середовища при досить малих їх концентраціях.

Цю властивість активованого вугілля використовують в протигазах, створених Н.Д.Зелинський (1912 р.). На поглинанні домішок засновані і багато процесів очищення і сушіння різних газів в промисловості, способи освітлення і знебарвлення розчинів у виробництві цукру, глюкози, нафтопродуктів, фармацевтичних препаратів.

При рекуперації явища адсорбції використовують для вилучення цінних речовин з відходів. Так, повітря, що містить пари бензолу, ацетону та інших летких розчинників, пропускають через шар активованого вугілля або силікагелю, що адсорбують їх. Шляхом подальшого нагрівання адсорбенту або продувки його водяною парою розчинники можна виділити в чистому вигляді.

Велику роль відіграє адсорбція в фарбувальній промисловості. Так, при фарбуванні вовни спочатку відбувається адсорбція барвника, за якою слідує хімічна реакція в адсорбційному шарі.

В значній мірі поверхневими явищами, зокрема величиною поверхневого натягу, визначаються процеси переходу домішок з однієї фази в іншу (системи метал - шлак в металургії) і кристалізації (ливарне виробництво).

Академік П.А.Ребіндер створив нову наукову дисципліну (фізико-хімічну механіку ґрунтів), пов'язану з ефектом адсорбційного зниження міцності ряду речовин (гірських порід, будівельних матеріалів і ін.) за допомогою невеликих добавок ПАР. Це дає можливість в ряді випадків інтенсифікувати процес механічної обробки.

1.8. Розчинений стан речовин

Як в природі, так і в техніці постійно доводиться мати справу з речовинами-розчинами, що містять домішки, а не з чистими речовинами.

Розчин - це однорідна суміш, що складається з двох або більше речовин і продуктів їх взаємодії, склад якої в певних межах може безперервно змінюватися. Частинки, що становлять розчинну суміш, дуже малі і мають молекулярні, атомні або іонні розміри.

Складові розчинів (компоненти) умовно ділять на розчинник і розчинена речовина. Вони рівноцінні. Розчинником прийнято вважати той компонент, якого в розчині більше. У загальному випадку термін «розчин» може відноситись до будь-якого агрегатного стану системи. Це газові суміші, рідкі та тверді розчини.

Розчинність - це здатність речовини переходити в розчин (водний або іншого розчинника). У розчиненні можуть брати участь тверді, рідкі та газоподібні речовини. Розчинення - самовільний процес. Розглянемо його на прикладі водних розчинів.

За розчинності у воді всі речовини діляться на: добре розчинні, малорозчинні і практично нерозчинні.

До останніх відносяться, наприклад, скло, срібло, золото та інші метали (тверді речовини), нафта і продукти її переробки, рослинне масло (рідини), інертні та інші однокомпонентні гази, метан і т.п.

Малорозчинними є багато гірських порід (вапняки, гіпси, руди), рідини (ацетон), гази (сірчистий водень).

Добре розчинними є, зокрема, цукор, мідний купорос, гідроксид натрію (тверді речовини), спирт, аміак та ін.

Навіть в останньому випадку може наступити рівновага між масою речовини, що переходить в розчин і випадає з нього, тобто досягається насичення розчину. Насичений розчин - це розчин, що знаходиться в динамічній рівновазі з надлишком речовини, що розчиняється. У деяких випадках (рідини типу вода - спирт і ін.) речовини мають повну взаємну розчинність по відношенню один до одного, і насичення розчину не настає.

Розрізняють також ненасичені і пересичені розчини. Очевидно, що в ненасиченому розчині міститься менше речовини, а в пересиченому - більше, ніж в насиченому. Пересичені розчини вельми нестійкі і утворюються в спеціальних умовах, наприклад при повільному і обережному охолодженні розчинів за відсутності частинок домішок, які послужили б центрами кристалізації, зародками. Простий струс судини або введення в розчин кристала соди (зародка) викликає випадання в осад надлишку розчиненої речовини. Пересичені розчини утворюють, наприклад, сахароза, кристалогідрати солей ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ і ін.).

Кількісно розчинність виражається концентрацією насиченого розчину, тобто максимальним числом грамів речовини, яке при даній температурі можна розчинити в 100 г розчинника. Розчинність твердих речовин зі збільшенням температури зазвичай зростає.

Однак розчинність деяких з них при підвищенні температури практично не змінюється (хлориди натрію або алюмінію) або навіть

зменшується (гідроксид кальцію, сульфат літію і ін.).

При зниженні температури розвиваються зворотні процеси, тобто розчинена речовина, як правило, випадає з розчину. Цей процес називається кристалізацією. Якщо в розчині, крім розчиненої речовини, містяться і інші (домішки), то по відношенню до них розчин буде залишатися ненасиченим, і вони не випадуть в осад. На цьому заснований метод очищення речовин, званий перекристалізацією.

Розчинення речовин у воді може бути чисто фізичним процесом або містити елементи хімічної взаємодії.

Чисто фізичні процеси мають місце в тих випадках, коли компоненти розчину в початковому стані (у вигляді самостійних фаз) мало різняться між собою за властивостями, молекули їх досить близькі по розмірами та структурою. У подібних розчинах молекули кожного компонента існують в умовах, що мало відрізняються від тих, в яких вони знаходяться в чистому компоненті. Виникнення подібних розчинів не супроводжується ні тепловими ефектами, ні зміною обсягу. Такі розчини називають ідеальними. Їх роль в теорії розчинів багато в чому аналогічна місцю ідеальних газів у вченні про гази.

Навчальне видання

Анісімова Світлана Вікторівна

Методичні вказівки
самостійної роботи
з дисципліни
«Технології захисту довкілля»

Відповідальний за випуск Н.В.Внукова

В авторській редакції

Комп'ютерна верстка
Дизайн обкладинки

План 2020 р. Поз.

Підписано до друку р. Формат 60x80 1/16. Папір офсетний.

Гарнітура Times New Roman Суг. Віддруковано на різнографі.

Ум. друк. арк. . Обл.-вид. арк. .

Зам. № . Тираж прим. Ціна договірна.

ВИДАВНИЦТВО

Харківського національного автомобільно-дорожнього університету

Видавництво ХНАДУ, 61002, Харків - МСП, вул. Ярослава Мудрого, 25.

Тел./факс: (057)700-38-72; 707-37-03, e-mail: rio@khadi.kharkov.ua

Свідоцтво Державного комітету інформаційної політики, телебачення та радіомовлення України про внесення суб'єкту видавничої справи

до Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції, серія ДК №897 від 17.04.2002 р.