

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический факультет

Кафедра неорганической и физической химии

А. П. Леушина, Е.В. Маханова

Поверхностные явления и дисперсные системы

Рекомендовано Учёным советом

ВятГУ в качестве учебного пособия

Киров 2008

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Вятского государственного университета

УДК 544.77(07)
Л529

ИНПИ ВятГУ 00510

Рецензенты: профессор, заведующая кафедрой ТЭП ВятГУ С.В. Шишкина;
доктор технических наук, зав. кафедрой химии ВятГУ Т.Я.
Ашихмина; кандидат биологических наук, доцент кафедры хи-
мии ВятГУ Е.Н. Резник

Леушина А.П. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебное по-
собие / А.П. Леушина, Е.В. Маханова. – Киров: Изд-во ВятГУ, 2005. – 209 с.

Учебное пособие по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные
системы», «Коллоидная химия», «Свойства и применение ПАВ», «ВМС и
коллоидная химия» для студентов всех форм обучения и всех специальностей
химического и биологического факультетов.

Редактор: Е.Г. Козволина

Подписано в печать

Усл. печ. л.

Бумага офсетная

Печать матричная

Заказ №

Тир.

Бесплатно

Текст напечатан с оригинал-макета, представленного автором _____

610000, г. Киров, ул. Московская, 36

Оформление обложки, изготовление – ПРИП ВятГУ

©А.П. Леушина, Е.В. Маханова 2008

© Вятский государственный университет, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ТЕМА 1 АДСОРБЦИЯ. АДГЕЗИЯ.....	6
1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АДСОРБЦИИ И ИЗОТЕРМАХ АДСОРБЦИИ.....	6
2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ.....	13
2.1 <i>Измерение поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька (метод Ребиндера).....</i>	<i>13</i>
2.2 <i>Метод отсчёта капель.....</i>	<i>15</i>
2.3 <i>Измерение поверхностного натяжения методом отрыва кольца.....</i>	<i>17</i>
3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 1 – 7.....	22
ТЕМА 2 СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ИОННОГО СЛОЯ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	42
1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ ДВОЙНОГО ИОННОГО СЛОЯ.....	42
1.1 <i>Слой Гельмгольца.....</i>	<i>45</i>
1.2 <i>Слой Гуи (теория Гуи-Чэпмена).....</i>	<i>46</i>
1.3 <i>Слой Штерна.....</i>	<i>47</i>
2. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ.....	47
3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 8 – 10.....	52
ТЕМА 3 ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ.....	58
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЕЙ.....	60
1.1 <i>Методы диспергирования.....</i>	<i>60</i>
1.2 <i>Конденсационные методы.....</i>	<i>62</i>
1.3 <i>Метод пептизации.....</i>	<i>64</i>
2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11.....	67
ТЕМА 4 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.....	71
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12.....	79
ТЕМА 5 АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. КОАГУЛЯЦИЯ.....	80
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 13 – 16.....	86
ТЕМА 6 КИНЕТИЧЕСКАЯ (СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ) УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	97
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17.....	106
ТЕМА 7 РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	109
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 18.....	118
ТЕМА 8 КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ). ЭМУЛЬСИИ. ЭМУЛЬГИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПАВ	120
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КОЛЛОИДНЫХ ПАВ.....	120
2. МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПАВ.....	122
2.1 <i>Общая характеристика явления.....</i>	<i>122</i>
2.2 <i>Строение мицелл.....</i>	<i>125</i>
2.3 <i>Влияние различных факторов на ККМ.....</i>	<i>128</i>
3. СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ.....	134
3.1 <i>Механизм солюбилизации.....</i>	<i>135</i>
3.2 <i>Влияние различных факторов на солюбилизацию.....</i>	<i>137</i>
3.3 <i>Значение солюбилизации.....</i>	<i>139</i>
4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ККМ.....	140
4.1 <i>Определение ККМ по поверхностному натяжению.....</i>	<i>140</i>
4.2 <i>Определение ККМ кондуктометрическим методом.....</i>	<i>140</i>
4.3 <i>Определение ККМ методом солюбилизации.....</i>	<i>142</i>
4.4 <i>Интерферометрическое определение ККМ.....</i>	<i>142</i>
5. ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ.....	144
6. ЭМУЛЬГИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПАВ.....	147
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 19 – 25.....	154

ТЕМА 9 ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС).....	169
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ № 26 – 29.....	176
ТЕМА 10 ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ.....	189
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 30.....	192
ТЕМА 11 ЛАТЕКСЫ.....	194
1. ЛАТЕКСЫ КАК КОЛЛОИДНЫЕ ДИСПЕРСИИ.....	194
2. АДСОРБЦИОННОЕ ТИТРОВАНИЕ ЛАТЕКСОВ.....	195
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО РАДИУСА ЛАТЕКСНЫХ ГЛОБУЛ И ПЛОЩАДИ А, ЗАНИМАЕМОЙ МОЛЕКУЛОЙ ЭМУЛЬГАТОРА В НАСЫЩЕННОМ АДСОРБЦИОННОМ СЛОЕ.....	199
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 31.....	202
УНИФИЦИРОВАННЫЕ ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ОТЧЁТА.....	209
ИНСТРУКЦИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	210
ИНСТРУКЦИЯ ПО ПРОТИВОПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ.....	214
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	217

ВВЕДЕНИЕ

Курс «Поверхностные явления и дисперсные системы» совпадает по содержанию с курсом «Коллоидная химия». За последние десятилетия курс претерпел значительные изменения и является, по сути, физической химией реальных тел и систем.

В данное пособие включена 31 лабораторная работа для студентов химических специальностей. При этом, используя многовариантность заданий при выполнении этих работ, можно индивидуализировать процесс обучения студентов. Некоторые из работ представляют интерес и для научно-исследовательской деятельности в этих областях.

Помимо методических указаний к выполнению лабораторных работ и кратких теоретических предпосылок, пособие включает в себя карточки опроса по темам, а также варианты программированного контроля.

Использование учебного пособия планируется не только для выполнения лабораторных работ студентами, но предназначено также для дипломников и аспирантов. Возможны исследования влияния ПАВ на поверхность электродов, эффективность электрофореза при нанесении покрытий, красящих материалов, клеев и т.п.

Ряд работ, представленных в пособии, модернизирован. Количество работ и возможная их вариантность позволяет индивидуализировать работу студентов.

Тема 1

АДСОРБЦИЯ. АДГЕЗИЯ

План проработки теоретической части

1. Понятие об адсорбции. Адсорбция на границе жидкость - газ, твёрдое тело – жидкость, твёрдое тело – газ.
2. Анализ уравнений изотерм адсорбции и связь между ними.
3. Уравнение Шишковского и правило Траубе.
4. Строение адсорбционного слоя. Полимолекулярная адсорбция.

1. Общие представления об адсорбции и изотермах адсорбции

Поверхностные явления обусловлены особыми свойствами молекул поверхностных слоёв по сравнению с молекулами, находящимися в объёме тела. Молекулы в объёме тела равномерно окружены такими же молекулами, поэтому их силовые поля полностью скомпенсированы. Молекулы поверхностного слоя с одной стороны взаимодействуют с себе подобными, а с другой - с молекулами второй фазы, в результате чего равнодействующая молекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю, т.е. этот слой обладает свободной поверхностной энергией ΔG_s .

$$\text{При } T, P = \text{const} \quad \Delta G_s = \sigma S, \quad (1)$$

где S – поверхность раздела, м^2 ;

σ - свободная энергия одной единицы поверхности или поверхностное натяжение, $\text{Дж}/\text{м}^2$.

Самопроизвольно протекающие процессы всегда идут в сторону уменьшения свободной энергии. Это выражается в уменьшении межфазной поверхности (изменение формы, кривизны, коагуляция, коалесценция и т.д.), в уменьшении поверхностного натяжения. Запас свободной поверхностной энергии можно изменять за счёт адсорбции молекул и ионов растворённого вещества из среды.

Адсорбция – это самопроизвольное изменение концентрации растворённого вещества на поверхности по сравнению с концентрацией его в объёме. Адсорбция и поверхностное натяжение связаны между собой уравнением Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \times \frac{d\sigma}{dC} = \frac{C}{RT} \times g, \quad (2)$$

где Γ – избыток адсорбируемого вещества (адсорбата) в поверхностном слое (на единицу поверхности) по сравнению с объёмной фазой, или удельная адсорбция, кмоль/м²;

C – концентрация адсорбата в объёмной фазе, кмоль/м³.

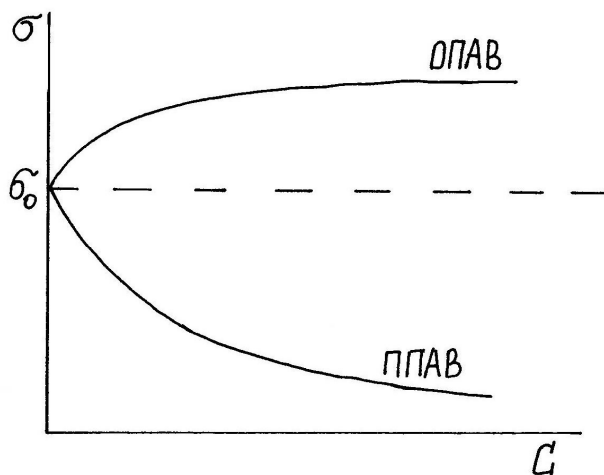


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения

В зависимости от знака производной ($d\sigma/dC$) растворённые вещества делятся на поверхностно-активные (ППАВ), для которых $-\frac{d\sigma}{dC} = g > 0$, $\Gamma > 0$ и поверхностно-инактивные (ОПАВ), для которых $g < 0$, $\Gamma < 0$.

Адсорбция зависит от величины поверхности адсорбента, от природы адсорбента, от температуры и концентрации раствора (а при адсорбции газов – от его давления). На адсорбцию из раствора влияет природа растворителя. При повышении концентрации раствора адсорбция возрастает. Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбируемого вещества в объёме при данной температуре называется изотермой адсорбции.

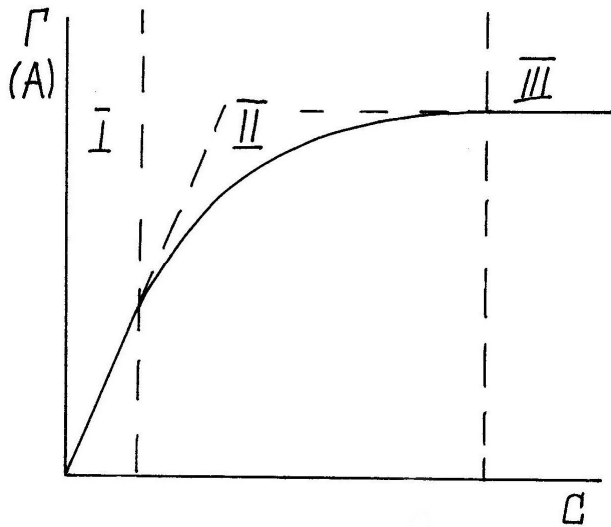


Рис. 2. Изотерма мономолекулярной адсорбции

При очень малых равновесных концентрациях величина адсорбции возрастает пропорционально концентрации, что находит своё выражение в прямолинейном ходе изотермы адсорбции на участке АВ.

Горизонтальный участок кривой (СД) связан с образованием при достаточно высокой концентрации адсорбата в

растворе предельно насыщенного адсорбционного слоя, называемого частоклом Лэнгмюра.



Рис. 3. Структура адсорбционного слоя: а - ненасыщенный адсорбционный слой; б - насыщенный адсорбционный слой

В области предельно разбавленных растворов применяется правило Траубе. При изучении поверхностного натяжения водных растворов ПАВ Траубе и Дюкло установили, что *поверхностная активность в гомологическом ряду жирных кислот, спиртов, аминов возрастает в 3,0 - 3,5 раза с ростом углеводородного радикала на группу $-CH_2-$* .

Аналитически правило Траубе-Дюкло можно записать в виде выражения

$$\beta = \frac{g_{n+1}}{g_n} = 3 \div 3,5 \quad (3)$$

Поверхностная активность (g) равна тангенсу угла наклона касательной к изотерме $\sigma \div C$, проведённой из точки пересечения этой кривой с осью ординат, с обратным знаком:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0} = \operatorname{tg} \alpha . \quad (4)$$

Уравнение Гиббса справедливо в области предельно разбавленных растворов при использовании постоянной поверхностной активности (I участок). При использовании изотермы Гиббса в области больших концентраций необходимо использовать активность вместо концентрации и учитывать зависимость g от концентрации. Уравнение Гиббса описывает также первую часть II участка изотермы адсорбции, на котором поверхностная активность меняется незначительно.

Измерив экспериментально поверхностное натяжение для ряда растворов ПАВ различной концентрации, можно построить изотерму поверхностного натяжения $\sigma \div f(C)$, по которой графически можно рассчитать изотерму адсорбции $\Gamma = f(C)$. Для этого графически определяется отрезок z_i (см. рис. 4) – отрезок между точками пересечения с осью ординат касательной, проведённой в точке C_i , и перпендикуляра, опущенного из этой точки; величина удельной адсорбции рассчитывается по формуле $\Gamma_i = \frac{z_i}{RT}$.

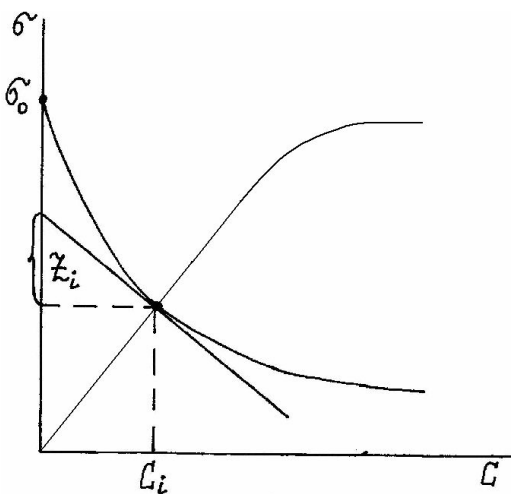


Рис. 4. Схема графического расчёта изотермы адсорбции $\Gamma = f(C)$ из зависимости $\sigma = f(C)$

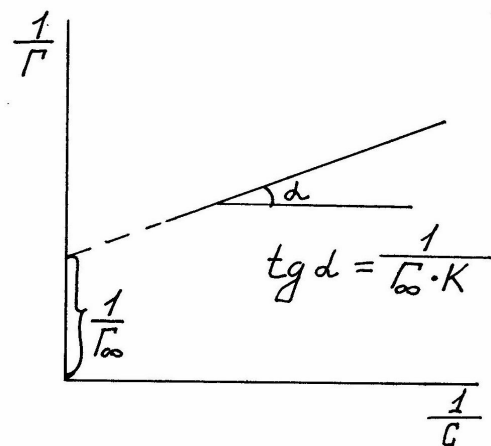


Рис.5. Схема определения предельной удельной адсорбции из спрямлённого уравнения Лангмюра

Изотерма Гиббса не позволяет определить величину предельной удельной адсорбции Γ_{∞} . Для определения этой величины используется изотерма Лэнгмюра, при этом используют графический способ, преобразовав предварительно уравнение Лэнгмюра в линейную форму:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1 + K \times C}{\Gamma_{\infty} \times K \times C} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \times K} - \frac{1}{C} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}, \quad (5)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K}.$$

Для вычисления удельной адсорбции газа (или растворённого вещества) из раствора на твёрдой поверхности можно воспользоваться эмпирическим уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха или Фрейндлиха - Бедакера:

$$A = K P^{1/n} \quad (6)$$

или $A = \beta C^{\alpha}$ (т/ж), $\Gamma = \beta C^{\alpha}$ (г/ж),

где Γ (A) – удельная адсорбция;

P , C – равновесное давление (концентрация) адсорбата;

β , α ($1/n$) – эмпирические константы, причём $0 < \alpha < 1$.

Константа β численно равна количеству растворённого вещества, адсорбированного 1 г адсорбента при равновесной концентрации адсорбата, равной 1 моль/л. Константа β возрастает с увеличением длины углеводородного радикала ПАВ, так как при этом возрастает адсорбционная способность вещества. Показатель α ($1/n$) характеризует степень приближения изотермы адсорбции к прямой. Чем выше адсорбционная способность вещества, тем меньше должны быть α ($1/n$). Если $\alpha \rightarrow 1$, то описываемая часть изотермы адсорбции близка к I участку; если $\alpha \rightarrow 0$ – к III участку изотермы адсорбции. С ростом температуры α увеличивается, следовательно, описываемый уравнением Фрейндлиха участок также приближается к I участку изотермы адсорбции.

Уравнение Фрейндлиха применимо при средних значениях равновесных давлений либо концентраций. Константы уравнения находятся при его логарифмировании:

$$\lg A = \lg \beta + \alpha \lg C. \quad (7)$$

Это уравнение прямой, не проходящей через начало координат.

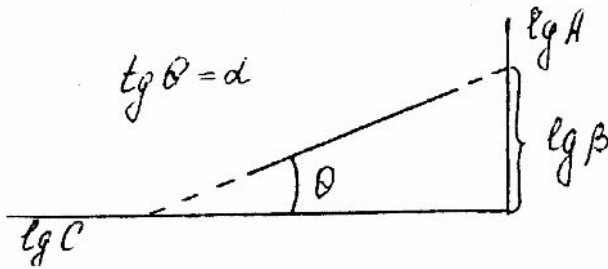


Рис. 6. Графическое определение констант уравнения Фрейндлиха

При изучении адсорбции из растворов значение α принимается постоянным и лежащим в пределах $0 \div 1$ или $0,1 \div 0,5$ для адсорбции на твёрдой поверхности.

Определение констант уравнения Фрейндлиха позволяет количественно охарактеризовать процесс адсорбции, а также сравнивать адсорбционную способность различных адсорбтивов и сорбционную способность различных адсорбентов.

Уравнения Гиббса и Фрейндлиха не дают возможности исследовать предельную адсорбцию, это можно сделать лишь с помощью уравнения Лэнгмюра. Лэнгмюр считал, что адсорбционные силы действуют на малых расстояниях, соизмеримых с размерами молекул, и приводят к образованию мономолекулярного адсорбционного слоя, так как обладают свойствами насыщенности:

$$A = A_{\infty} \frac{KP}{1 + KP}, \quad (8)$$

где A – удельная адсорбция; A_{∞} – максимальная (предельная) удельная адсорбция, ёмкость монослоя; P – равновесное давление адсорбата; K – константа адсорбционного взаимодействия, зависящая от природы адсорбента и адсорбата (константа равновесия процессов адсорбции-десорбции).

Изотерма Лэнгмюра применима в случае мономолекулярной адсорбции для всех типов поверхностей раздела. Для поверхности жидкость-газ уравнение принимает вид

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}. \quad (9)$$

Уравнение Лэнгмюра описывает все три участка изотермы адсорбции, при этом на первом участке $\Gamma = \Gamma_{\infty} KC$, на втором участке используется уравнение в общем виде, а на третьем участке $\Gamma = \Gamma_{\infty}$. Физический смысл констант уравнения меняется в зависимости от типа поверхности.

Сочетание адсорбционного уравнения Гиббса с уравнением Лэнгмюра для ПАВ даёт уравнение Шишковского, связывающее изменение поверхностного натяжения раствора с концентрацией растворённого ПАВ в его объёме:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\infty} RT \ln(1 + KC) \quad (\text{для поверхности ж/г}), \quad (10)$$

где K – константа, характеризующая поверхностную активность ПАВ при $C \rightarrow 0$; σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя.

Уравнения Гиббса, Лэнгмюра, Шишковского по экспериментальным данным о поверхностном натяжении растворов позволяют:

- а) рассчитать адсорбцию ПАВ на межфазной границе раствор – воздух, раствор – твёрдый адсорбент;
- б) определить характеристики (толщину, линейные размеры ПАВ, предельную адсорбцию) поверхностного мономолекулярного слоя;
- в) исследовать влияние строения молекул ПАВ на их поверхностную активность;
- г) рассчитать удельную поверхность твёрдого адсорбента, катализатора.

2. Методы измерения поверхностного натяжения

В данных лабораторных работах предлагается использовать распространённые методы измерения поверхностного натяжения растворов: максимального давления пузырька, метод отсчёта капель, метод отрыва кольца.

2.1 Измерение поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька (метод Ребиндера)

Основой метода является зависимость давления P со стороны жидкости с поверхностным натяжением σ на пузырёк газа или каплю несмешивающейся жидкости радиусом r . Давление стремится уменьшить поверхность пузырька или капли в соответствии с уравнением Лапласа

$$\Delta P = 2\sigma / r. \quad (11)$$

Из этого уравнения следует, что поверхностное натяжение жидкости можно определить, измерив давление, которое необходимо приложить для образования пузырька воздуха или капли радиусом r в поверхностном слое.

Схема прибора П.А. Ребиндера для измерения σ методом максимального давления пузырька представлена на рис. 7.

В пробирку (1) наливают дистиллированную воду до уровня, при котором кончик капилляра (2) погружён в неё не более, чем на 1 мм. Избыток жидкости отбирают с помощью капилляра или пипетки. Отводной трубкой (3) соединяют пробку с аспиратором (4) и наклонным манометром (5). Устанавливают манометрическую жидкость на нулевое деление шкалы, при этом кран (6) должен быть открыт на атмосферу, так как при введении капилляра в пробирку создаётся небольшое избыточное давление, сдвигающее манометрическую жидкость с нулевого деления шкалы.

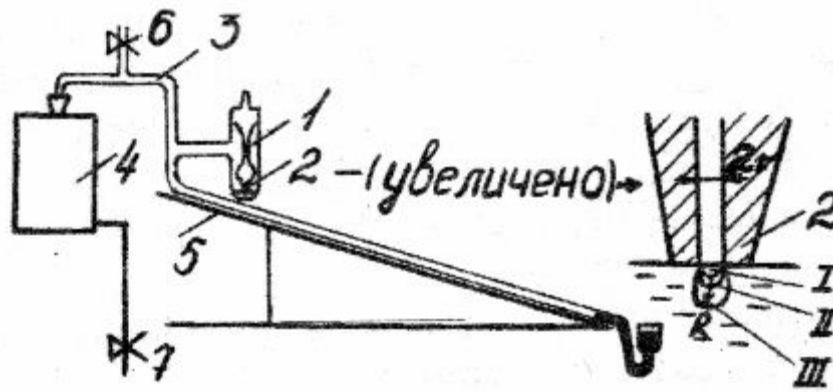


Рис. 7. Прибор Ребиндера

Кран (6) закрывают, открывают кран (7) и осторожно начинают сливать воду из аспиратора (4). Это приводит к созданию вакуума в системе, величина которого регистрируется манометром.

Таким образом, разность давлений внутри измерительной пробирки и в капилляре увеличивается и приводит к образованию на конце капилляра пузырька воздуха в поверхностном слое жидкости. Форма и размер пузырька меняются последовательно (позиции I – III, рис. 7) при непрерывном увеличении давления до его максимального значения. В этом случае радиус пузырька воздуха равен радиусу капилляра $r = R$ (позиция II) и величина давления на стенку пузырька со стороны жидкости равна давлению газовой фазы. Дальнейшее увеличение давления газовой фазы разрушает это равенство, приводит к быстрому росту пузырька воздуха и его отрыву от капилляра. Пузырёк проскакивает поверхностный слой и лопаётся, в этот момент давление падает и манометрическая жидкость начинает опускаться, но потом снова повышается вследствие образования нового пузырька, поэтому мениск манометрической жидкости всё время колеблется. Чтобы уменьшить пульсацию и облегчить наблюдения, в конце манометрической трубки впаян капилляр. Скорость вытекания воды из аспиратора регулируют таким образом, чтобы пузырьки воздуха в пробирке (1) проскакивали отдельно друг от друга – приблизительно один пузырьёк в секунду (нельзя допускать гроздьев пузырей!). Если мениск манометрической жидкости в течение 2 - 3 минут показы-

вает постоянное давление, то его считают установившимся и записывают показания в рабочую тетрадь. По значению давления P_0 (для воды) и величине поверхностного натяжения $\sigma_0 = f(t_0)$ (справочная величина) рассчитывают константу прибора K , характеризующую, в основном, размеры капилляра и угол наклона манометра:

$$K_{\text{приб}} = \sigma_0 / P_0. \quad (12)$$

Подобным образом измеряют давление $P_1, P_2, P_3, \dots, P_i$ для всех заданных растворов, а полученная константа K позволяет рассчитать их поверхностное натяжение по формуле

$$\sigma_i = K_{\text{приб}} \times P_i. \quad (13)$$

Таблица 1

Поверхностное натяжение воды при разных температурах

Температура, °С	16	18	20	22	24	26	28
$\sigma_0 \times 10^3$, Н/м, Дж/м ²	73,3	73,1	72,8	72,4	72,1	71,8	71,5

2.2. Метод отсчёта капель

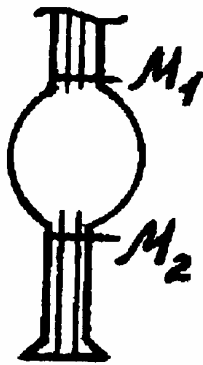
При использовании данного метода применяют прибор, называемый сталагмометром (от греческого слова "сталагм" – капля). Сталагмометр (рис. 8) представляет собой пипетку, заканчивающуюся капилляром и имеющую две метки, расположенные выше и ниже расширения; нижний конец пипетки отшлифован.

Для определения поверхностного натяжения исследуемую жидкость всасывают в прибор выше верхней метки, закрывают зажим на всасывающем шланге так, чтобы жидкость могла вытекать из сталагмометра каплями. Как только мениск жидкости дойдёт до верхней метки, начинают считать капли, счёт ведут до тех пор, пока мениск не дойдёт до нижней метки. Таким образом, определяют количество капель, отвечающее объёму жидкости, заключённому между двумя метками сталагмометра.

Капля, висющая на конце сталагмометра, отрывается в тот момент, когда действующая на неё сила тяжести на ничтожно малую величину превышает силу поверхностного натяжения. Если объём жидкости между двумя метками обозначить через V , число капель – n , а плотность жидкости – ρ , то вес отдельной капли будет равен $(V/n)\rho g$ (g – ускорение силы тяжести).

Сила поверхностного натяжения, удерживающая каплю на конце сталагмометра, равна $2\pi r\sigma$, где r – радиус капилляра. В момент отрыва капли можно принять $2\pi r\sigma = (V/n)\rho g$, отсюда

$$\sigma = \frac{Vg}{2\pi r} \times \frac{\rho}{n} \quad (14)$$



При помощи сталагмометра обычно производят сравнительное определение поверхностного натяжения, т.е. рассчитывают поверхностное натяжение исследуемой жидкости по известному поверхностному натяжению стандартной жидкости. В качестве стандартной жидкости обычно берут воду.

Рис. 8. Сталагмометр

$$\text{Для воды } \sigma_{H_2O} = \frac{Vg}{2\pi r} \times \frac{\rho_{H_2O}}{n_{H_2O}}, \quad (15)$$

$$\text{для исследуемой жидкости } \sigma_x = \frac{Vg}{2\pi r} \times \frac{\rho_x}{n_x}, \quad (16)$$

$$\text{следовательно } \sigma_x = \sigma_{H_2O} \times \frac{n_{H_2O}}{n_x} \times \frac{\rho_x}{\rho_{H_2O}}. \quad (17)$$

Если приготовлены предельно разбавленные растворы, то соотношение плотностей ≈ 1 , и расчётная формула упрощается:

$$\sigma_x = \sigma_{H_2O} \times \frac{n_{H_2O}}{n_x}, \quad \rho_x \approx \rho_{H_2O}. \quad (18)$$

Определив число капель для воды и для исследуемой жидкости, и зная плотности жидкостей и поверхностное натяжение воды, по этой формуле рассчитывают поверхностное натяжение.

2.3. Измерение поверхностного натяжения методом отрыва кольца

В основе метода лежит зависимость между силой, которую нужно приложить к твёрдому телу, чтобы оторвать его от поверхности жидкости, и поверхностным натяжением этой жидкости.

Необходимым условием является полное смачивание твёрдого тела исследуемой жидкостью, в этом случае за счёт адгезии вместе с твёрдым телом будет подниматься столб жидкости на определённую высоту. С увеличением высоты подъёма тела усилие отрыва постепенно увеличивается до максимального значения. Когда внешнее усилие превысит силу сцепления тела с жидкостью, произойдёт отрыв от поверхности жидкости. Это максимальное усилие фиксируется с помощью чувствительных торсионных весов типа ВТ.

В качестве твёрдого тела используют платиновое кольцо. Для отрыва кольца от поверхности жидкости необходимо приложить усилие, равное произведению поверхностного натяжения на полный периметр смачивания:

$$f = 2\pi R\sigma + 2\pi r\sigma = 2\pi(R+r)\sigma = K\sigma,$$

где R – внутренний радиус кольца;

r – радиус проволоки ($R \gg r$);

K – константа, зависящая от размеров кольца.

Таким образом, в момент отрыва кольца величина приложенной силы пропорциональна поверхностному натяжению.

Для определения константы прибора K измеряют силу отрыва кольца (f_0) от поверхности стандартной жидкости (воды) с известным поверхностным натяжением (σ_0) при данной температуре.

$K = f_0/\sigma_0$, тогда поверхностное натяжение исследуемой жидкости следующее:

$$\sigma_x = \sigma_0 \times \frac{f_x}{f_0} = \frac{f_x}{K} \quad (19)$$

На практике силу отрыва кольца определяют с помощью торсионных весов со шкалой до 500 мг (рис. 9). Исследуемый раствор наливают в сосуд (2), установленный на столике (3). Платиновое кольцо подвешивают к коромыслу весов и компенсируют его вес, совмещая стрелку весов с контрольной меткой вращением рычага (4). Закрыв арретир, подвешивают на коромысло

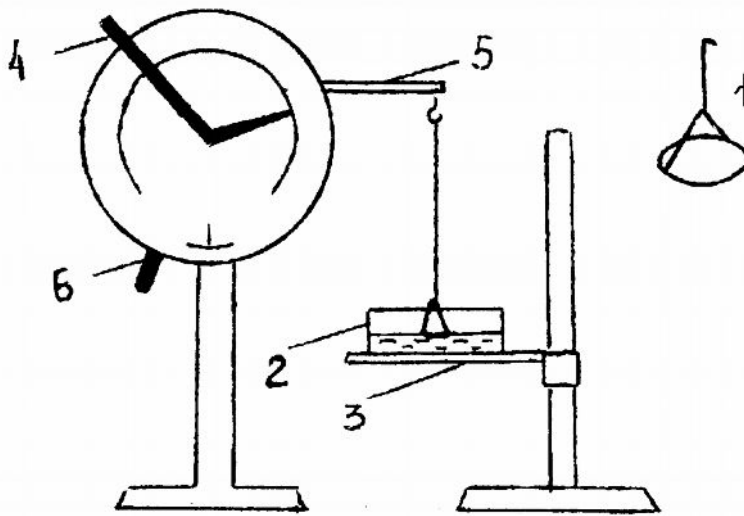


Рис. 9. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом отрыва кольца

поверхности жидкости лишь силой поверхностного натяжения. Плавным движением рычага "оторвать" кольцо от поверхности раствора, записать величину силы отрыва кольца по шкале весов. Опыт повторяют 2 - 3 раза, для определения используют среднее значение f .

дополнительный груз, при этом коромысло опускается до отказа. Затем, открыв арретир, нужно соприкоснуть кольцо с поверхностью раствора, поднимая столик с сосудом.

Проверить, обеспечивается ли полное смачивание кольца. Пинцетом снять груз. Теперь кольцо удерживается на

При выполнении работы необходимо соблюдение следующих условий:

- 1) работу начинать с определения константы K , измерения проводить от разбавленных растворов к концентрированным;
- 2) перед каждым измерением кольцо следует промыть дистиллированной водой и просушить фильтровальной бумагой;
- 3) плоскость кольца и поверхности жидкости должны быть строго параллельны.

Перед каждой лабораторной работой студент пишет программированный контроль-допуск по одной из изучаемых тем коллоидной химии. В представленном учебном пособии даны типовые варианты программированного контроля к 30 лабораторным работам. Ниже представлены типовые вопросы и типовые варианты по теме 1.

Вопросы по теме «Адсорбция. Адгезия»

1. Особые свойства поверхности, строение поверхностных слоёв.
2. Количественные характеристики процесса адсорбции (удельная поверхность адсорбента, поверхностная активность адсорбата, удельная адсорбция, поверхностное натяжение) и методы их определения.
3. Различные типы поверхностей и особенности процесса адсорбции в зависимости от типа поверхности.
4. Основные правила и законы процесса адсорбции. Границы их применимости.
5. Виды адгезии
6. Работа адгезии, адгезионная прочность и другие количественные характеристики адгезии.
7. Следствия адгезии и её применение.

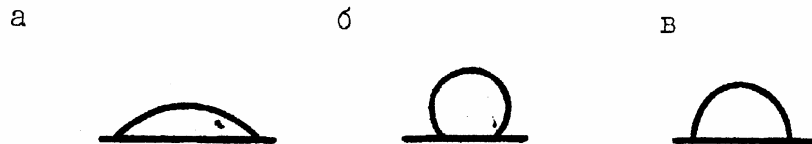
Типовые варианты программированного контроля

по теме «Адсорбция. Адгезия»

Вариант 1

1. Какой адсорбент лучше выбрать при адсорбции уксусной кислоты из водного раствора: а) силикагель; б) уголь; в) глину; г) молотое стекло?

2. Имеется ряд материалов: а) стекло; б) парафин; в) полимер; г) кварц; д) графит. На поверхности какого из материалов капля воды примет форму, показанную на рисунках?



3. Теплота смачивания материала водой составляет 15 кал/г, этиловым спиртом – 14 кал/г, бензолом – 8,1 кал/г, четырёххлористым углеродом – 8,2 кал/г. Указать, по отношению к какой из жидкостей поверхность материала наиболее лиофильна.

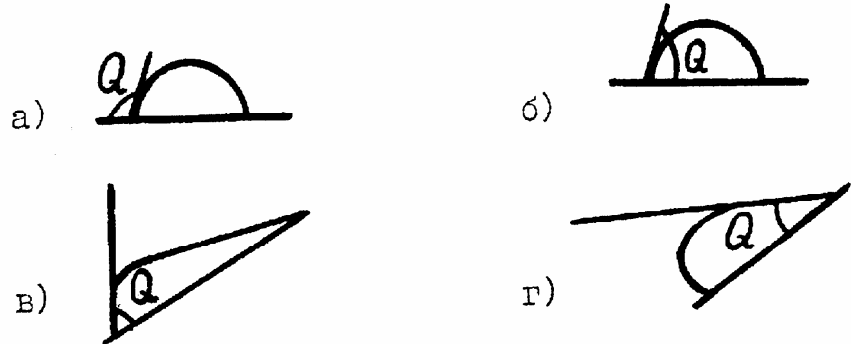
4. Уравнение Шишковского, уравнение Лэнгмюра и уравнение Фрейндлиха спрямляются в соответствующих координатах. Выберите координаты для спрямления каждого из указанных уравнений:

а) $\lg A \div \lg P$; б) $1/A \div 1/P$; в) $P/A \div P$; г) $\Delta\sigma \div \lg C$.

5. Запишите соотношение, соответствующее правилу Траубе-Дюкло в случае поверхности жидкость – газ и твёрдое тело – жидкость.

Вариант 2

1. Укажите, на каком рисунке изображён краевой угол смачивания, угол натекания, угол оттеkania.



2. Укажите количественные характеристики процесса смачивания (а) и адгезии (б): 1) работа адгезии; 2) теплота смачивания; 3) краевой угол смачивания; 4) соотношение работ когезии адсорбента или адсорбата.

3. Каковы границы применимости правила Антонова? Каков основной вывод из этого правила?

3. Лабораторные работы № 1 – 7

Лабораторная работа № 1

Адсорбция на твёрдом адсорбенте

Задание: определить количество адсорбированного ПАВ на твёрдом адсорбенте, построить изотерму адсорбции, определить α , β в эмпирическом уравнении Фрейндлиха.

Ход работы

1. В тщательно вымытых колбах приготовить следующие концентрации кислоты (реактив по заданию преподавателя) (см. табл. 2).

Таблица 2

№ колбы	0	1	2	3	4	5	6
Кислота, мл	50	37,5	25	12,5	7,5	3,5	2,5
Вода, мл	0	12,5	25	37,5	42,5	46,5	47,5
Конц-я, кмоль/м ³	0,4	0,3	0,2	0,1	0,07	0,03	0,02

2. Из каждой колбы отобрать пипеткой по 25 мл раствора, вылить их в 7 пустых колб. Одну часть растворов употребить для определения концентрации до адсорбции.

3. Во вторую часть ввести заданную навеску активированного угля, взвешенную на торсионных весах. В течение 30 минут периодически взбалтывать растворы. После этого растворы отфильтровать в сухие колбы. Фильтрацию проводить через сухие фильтры и первые 3-5 мл фильтрата отбросить.

4. Определить концентрацию растворов после адсорбции титрованием 0,1 Н раствором щёлочи (KOH или NaOH) в присутствии фенолфталеина. Аликвотная часть – 5 мл. Результаты титрования внести в таблицу (см. табл. 3).

Таблица 3

1-й ряд (до адсорбции)			2-й ряд (после адсорбции)		
$V_{\text{кисл}}, \text{ МЛ}$	$V_{\text{щёл}}, \text{ МЛ}$	$C, \text{ МОЛЬ/Л}$ (КМОЛЬ/М^3)	$V_{\text{кисл}}, \text{ МЛ}$	$V_{\text{щёл}}, \text{ МЛ}$	$C, \text{ МОЛЬ/Л}$ (КМОЛЬ/М^3)

5. Вычислить адсорбцию ПАВ на адсорбенте:

$$A = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}}{m} \times V, \quad [\text{МОЛЬ/Г}]; [\text{КМОЛЬ/КГ}],$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрации раствора кислоты;

V – объём раствора, налитого в колбу ($1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$);

m – масса адсорбента, кг.

6. Построить изотерму адсорбции $A \div C_p$.

7. Найдя логарифмы значений равновесных концентраций растворов и логарифмы значений адсорбированных количеств ПАВ, пользуясь уравнением Фрейндлиха (4), определить α и β . При построении графика и нахождении тангенса угла наклона прямой следует учитывать масштаб, выбранный при построении графика. Расчётные данные свести в таблицу (см. табл. 4).

Таблица 4

Адсорбция, кмоль/кг	$\lg C_{\text{равн}}$	$\lg A$	Относительная А, %
------------------------	-----------------------	---------	--------------------

8. Относительную адсорбцию вычислить по формуле

$$A_{\text{отн}} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}}{C_{\text{исх}}} \times 100\%$$

Лабораторная работа № 2

Сравнение поверхностной активности растворов гомологического ряда спиртов. Правило Траубе – Дюкло

Задание: методом отсчёта капель определить поверхностную активность (σ) для нескольких растворов гомологического ряда спиртов и рассчитать их соотношения.

За выполнением правила Траубе-Дюкло можно проследить на гомологическом ряду органических соединений, получив зависимости поверхностного натяжения растворов от концентрации, которые следуют уравнению Шишковского (8).

Рост числа групп $-\text{CH}_2-$ в молекуле ПАВ в арифметической прогрессии вызывает возрастание поверхностной активности в геометрической прогрессии:

$$\frac{C_n}{C_{n+1}} = \frac{K_{n+1}}{K_n} \approx 3 \div 3,5 \quad (\text{ж/г}) \quad (20)$$

Правило выполняется лишь для предельно разбавленных водных растворов ПАВ при комнатной температуре. Константа K соответствует поверхностной активности каждого члена гомологического ряда.

В данной работе проводится проверка выполнения правила Траубе-Дюкло двумя графическими методами. Первый из них заключается в определении величины $\text{tg } \alpha$ - угла наклона касательной к изотермам $\sigma \div C$ (рис.10). Второй способ позволяет не только проверить правило Траубе, но и рассчитать константы Γ_∞ , K (рис. 11). Уравнение Шишковского в области достаточно больших концентраций, когда $KC \gg 1$, можно представить в виде

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln KC = \sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln K - RT\Gamma_\infty \ln C; \\ \sigma_0 - \sigma &= \Delta\sigma = 2,3 a \lg b + 2,3 a \lg C. \end{aligned} \quad (21)$$

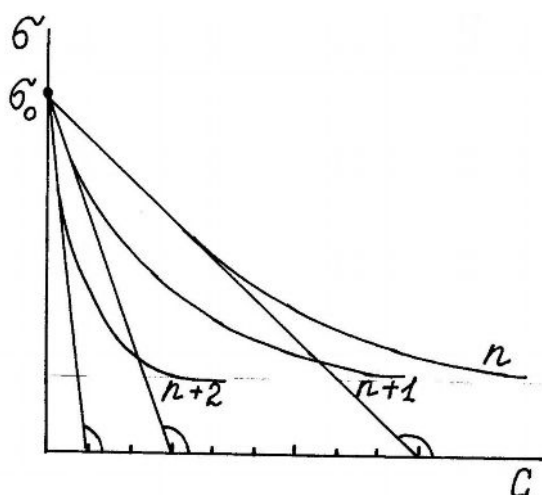


Рис. 10. Изотермы поверхностного натяжения для различных членов гомологического ряда

для гомологического ряда кислот и спиртов, несмотря на то, что длина их молекул сильно отличается. В данном случае увеличивается только толщина адсорбционного слоя с удлинением молекулы ПАВ на каждую группу CH_2 . Это позволяет определять линейные размеры молекул.

Из аналитической зависимости уравнения (21) в координатах $\Delta\sigma \div \lg C$ получаем прямую линию, анализируя которую, можно найти Γ_∞ и K (рис. 11). При построении прямой линии используется метод наименьших квадратов. Полученные значения K_{n+1} и K_n позволяют сравнить результаты проверки правила Траубе, полученные первым методом. Предельная величина Γ_∞ остаётся практически постоянной

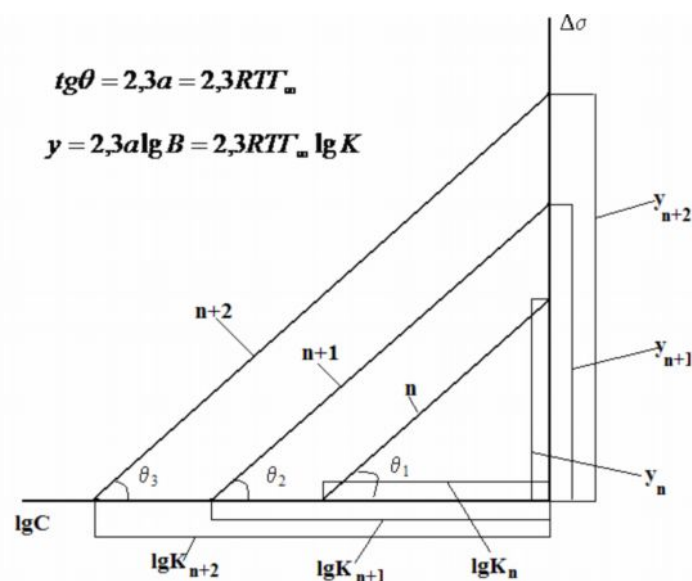


Рис. 11. Спрявление изотермы поверхностного натяжения и определение констант уравнения Шишковского

Ход работы

1. Приготовить ряд растворов спиртов (по заданию преподавателя) в соответствии с табл. 5.

Таблица 5

Исходный раствор спирта (0,25 моль/л или 0,25 кмоль/м ³), мл	25	20	15	10	5
Вода, мл	0	5	10	15	20
Концентрация раствора, моль/л (кмоль/м ³)	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05

2. С помощью сталагмометра определить сначала количество капель для дистиллированной воды, а затем для растворов спиртов, начиная с низших. Измерения провести трижды, добиваясь совпадения числа капель.

3. Плотность растворов спиртов принимается равной единице, поэтому расчёт вести по упрощённой формуле: $\sigma_x = \sigma_{H_2O} \times \frac{n_{H_2O}}{n_x}$.

4. Полученные экспериментальные данные (число капель) и рассчитанные значения σ_x для каждого раствора спирта занести в таблицы и по ним построить график изотермы $\sigma \div C$ для двух членов гомологического ряда спиртов. Графически определить поверхностную активность $g = - (d\sigma/dC)_{C \rightarrow 0}$ (рис. 10) для каждого спирта и рассчитать соотношения:

$$g_{n+2} / g_{n+1} / g_n, \quad (K_{n+2} / K_{n+1} / K_n).$$

5. На двух экспериментальных кривых $\sigma \div C$ (по указанию преподавателя) выбрать пять точек и вычислить для каждой $\lg C$. Построить графики $\Delta\sigma \div \lg C$ (рис. 11). После этого вычислить K и проверить выполнение правила Траубе.

6. Найти значения Γ_∞ и сравнить между собой.

Лабораторная работа № 3

Исследование адсорбции поверхностно-активного вещества на поверхности раствора и определение толщины адсорбционного слоя (методом отсчёта капель)

Задание: методом отсчёта капель исследовать адсорбцию поверхностно-активного вещества на поверхности раствора и определить площадь, занимаемую одной молекулой в насыщенном адсорбционном слое, и толщину адсорбционного слоя (длину молекулы ПАВ).

Ход работы

1. Из исходного 0,12 М раствора изоамилового спирта приготовить ряд растворов в соответствии с табл. 6.

Таблица 6

№ пробирки	1	2	3	4	5	6
0,12 М раствор спирта, мл	2	4	8	12	16	24
Вода, мл	22	20	16	12	8	0
Концентрация полученного раствора, моль/л (кмоль/м ³)	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,12

2. Определить вначале число капель для дистиллированной воды, затем для раствора спирта, начиная с разбавленных растворов и переходя к более концентрированным. Измерения провести трижды, добиваясь совпадения результатов. Плотность растворов изоамилового спирта ввиду малых концентраций принимается равной единице, поэтому расчётная формула

имеет вид: $\sigma_x = \sigma_{H_2O} \times \frac{n_{H_2O}}{n_x}$. Данные опыта свести в таблицу (см. табл. 7).

Таблица 7

Концентрация раствора, моль/л (кмоль/м ³)	Число капель				σ , Н/м
	1	2	3	средн.	

3. Построить график зависимости $\sigma \div C$.

4. Пользуясь построенной кривой, для каждой концентрации рассчитать величину удельной адсорбции по уравнению Гиббса

$$\Gamma = - (C/RT) \times (d\sigma/dC).$$

В приближённом расчёте величина производной может быть заменена соотношением конечных величин $\Delta\sigma/\Delta C = (\sigma_1 - \sigma_2) / (C_1 - C_2)$, где $\sigma_1 - \sigma_2$ – разность двух значений поверхностного натяжения, измеренных при двух близких концентрациях C_1 и C_2 . Вместо "C" в уравнение Гиббса должна быть подставлена при этом средняя концентрация $C_{cp} = (C_1 - C_2)/2$. Результаты расчётов свести в таблицу (см. табл. 8).

Таблица 8

Концентрация раствора C, моль/л (кмоль/м ³)	Число капель n				σ , Н/м	C_{cp}	Γ , моль/см ² (кмоль/м ²)
	n ₁	n ₂	n ₃	n _{cp}			

$\Delta\sigma$ и ΔC представляют собой разности поверхностных натяжений и концентраций для каждого двух соседних растворов, а C_{cp} – среднее значение для двух соседних C; $R = 8,3 \times 10^3$ Дж/(град×кмоль). Расчёт значений удельной адсорбции можно провести графически, как описано в разделе 1, по зависимости $\sigma \div f(C)$, выбрав на ней 5 - 6 точек, соответствующих тому участку изотермы, где поверхностное натяжение довольно значительно меняется с ростом концентрации (до выхода на площадку).

Возможно определение удельной Гиббсовской адсорбции графическим методом (см. рис. 4), при этом график строится в соответствии с таблицей:

$$C_i, \text{ кмоль/м}^3 \qquad Z_i \times 10^3, \text{ Н/м} \qquad \Gamma_i = \frac{Z_i}{RT} \times 10^9, \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2}$$

(С ростом концентрации величина Z_i возрастает).

5. Рассчитав ряд значений Γ по уравнению $\Gamma = - (C/RT) \times (d\sigma/dC)$, построить графики $\Gamma \div C$; $1/\Gamma \div 1/C$ и определить Γ_∞ как отрезок, отсекаемый прямой в координатах $1/\Gamma \div 1/C$ на оси ординат.

6. По формулам $S_0 = 1/(N_A \times \Gamma_\infty)$ и $l = (M \times \Gamma_\infty)/\rho$ рассчитать площадь, занимаемую одной молекулой, и толщину адсорбционного слоя. Плотность изоамилового спирта $\rho = 0,81 \text{ г/см}^3 (\times 10^3 \text{ кг/м}^3)$, молярная масса $M = 88,1$.

Лабораторные работы № 4, 5

Определение удельной поверхности адсорбента

В лабораторной работе 4 используется сталагмометрический метод, а в лабораторной работе 5 – метод Ребиндера.

Задание: построить изотерму адсорбции на твёрдом адсорбенте, определить величину предельной адсорбции ПАВ из раствора на адсорбенте, Γ_{∞}' (кмоль/м²), из раствора на гладкой поверхности (в поверхностном слое раствора), Γ_{∞} (кмоль/м²).

Площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ, равна $S_0 = 1/(N_A \times \Gamma_{\infty})$, а число молекул, адсорбированных 1 г адсорбента, равно $N_A \times \Gamma_{\infty}$, где N_A – число Авогадро. Удельная поверхность адсорбента может быть определена как произведение площади, занимаемой одной молекулой, на число адсорбированных молекул:

$$S = S_0 \Gamma_{\infty}' N_A = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} \times \Gamma_{\infty}' N_A = \frac{\Gamma_{\infty}'}{\Gamma_{\infty}}.$$

Ход работы

1. В тщательно вымытых колбах приготовить 6 растворов спирта (по заданию преподавателя) различных концентраций в соответствии с табл. 9.

Таблица 9

№ колбы	1	2	3	4	5	6
Спирт 0,3 кмоль/м ³ , мл	50	35	25	15	10	7
Вода, мл	0	15	25	35	40	43
Концентрация раствора, кмоль/м ³	0,3	0,21	0,15	0,09	0,06	0,04

2. Из каждой колбы отобрать пипеткой по 25 мл раствора, вылить их в 6 пустых колб и всыпать в каждую из колб 2-го ряда по навеске активированного угля, взвешенного на торсионных весах (навеску задаёт преподаватель).

3. В течение 30 - 40 минут периодически взбалтывать растворы, после этого растворы отфильтровать в сухие колбы. Фильтрацию проводить через сухие фильтры, первые 3 - 5 мл фильтрата, если он непрозрачен, отбрасывать.

4. Определить поверхностное натяжение первого и второго ряда растворов (до адсорбции и после адсорбции): $\sigma_x = \sigma_{H_2O} \times \frac{n_{H_2O}}{n_x}$; $\sigma_x = K_{пр} P_x$.

5. Результаты опыта занести в таблицу (см. табл. 10).

Таблица 10

	До адсорбции			После адсорбции		
	C_0 , кмоль/м ³ (моль/л)	Наибольшее давление пу- зырька P_1 (или число капель n_1)	σ , Н/м	C_p , кмоль/м ³ (моль/л)	Наибольшее давление пу- зырька P_2 (или число капель n_2)	σ' , Н/м

6. Для каждого раствора рассчитать адсорбцию ПАВ на адсорбенте по разности между начальной C_0 и конечной C_p концентрациями растворов. Для определения концентрации растворов после адсорбции построить по данным измерения σ для чистых (до адсорбции) растворов ПАВ калибровочную изотерму $\sigma \div C$, затем найти по ней равновесную концентрацию ПАВ после адсорбции (рис. 12), рассчитать величину адсорбции по формуле

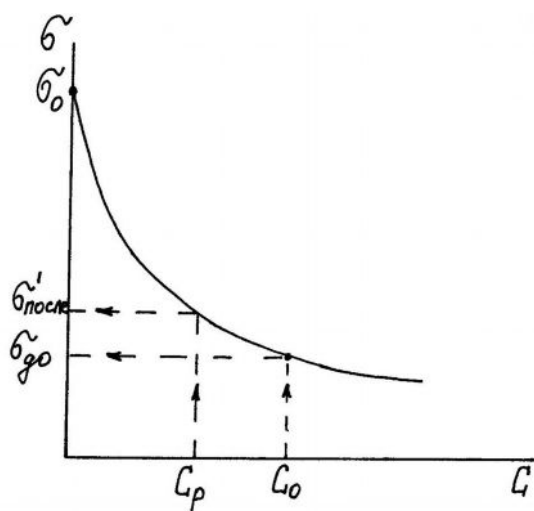


Рис. 12. Схема нахождения равновесной концентрации адсорбата по изотерме поверхностного натяжения

уравнению изотермы адсорбции Лангмюра (рис. 5, раздел 1).

8. Полученные результаты расчёта занести в таблицу (см. табл. 11).

Таблица 11

№ колбы	Концентрация кмоль/м ³	С _р ,	Величина адсорбции Г, кмоль/кг	1/С _р	1/Г

9. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, и тангенсу угла наклона прямой определить ёмкость монослоя и константу адсорбции К.

10. Чтобы рассчитать удельную поверхность адсорбента, нужно знать величину площади, которую занимает одна молекула адсорбата в пограничном слое (S₀).

$$S_{уд} = S_0 \times \Gamma_{\infty}' \times N_A, [m^2/kg],$$

где N_A – число Авогадро = 6,02 × 10²⁶ молекул/кмоль;

S₀ – для одноатомных спиртов = 20,5 × 10⁻¹⁶ см² = 20,5 × 10⁻²⁰ м², для жирных кислот = 21,6 × 10⁻²⁰ м².

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{m} \times v, \text{ где } m - \text{ навеска}$$

адсорбента; v – объём раствора, налитого в колбу.

7. Определив величину адсорбции для ряда растворов, построить изотерму адсорбции в координатах $\Gamma \div C_p$, которая имеет характерный вид и подчиняется уравнению адсорбции Лэнгмюра $\Gamma = \Gamma_{\infty} \times ((K \times C)/(1 + K \times C))$, где Γ_{∞} – предельная величина адсорбции, определяемая по спрямлённому

Лабораторная работа № 6

Определение характеристик адсорбционного мономолекулярного слоя

ПАВ

В данной лабораторной работе используется метод Ребиндера или метод отрыва кольца.

Задание: измерить изменение поверхностного натяжения от концентрации ПАВ, графическим способом рассчитать адсорбцию в поверхностном слое раствора. Рассчитать размеры молекул.

Ход работы

1. Приготовить по 5 растворов различной концентрации двух спиртов или кислот по указанию преподавателя в соответствии с табл. 12.

Таблица 12

Раствор ПАВ 0,2 М, мл	25	19	12,5	6,3	3,2
Вода, мл	0	6	12,5	18,7	21,3
Концентрация раствора, моль/л	0,2	0,15	0,1	0,05	0,025

2. Определить σ и занести полученные данные в таблицу (см. табл. 13).

Таблица 13

ПАВ ₁			ПАВ ₂	
C_1	R , мм. вод. ст.	σ , Н/м	R , Н/м ²	σ , Н/м
0,2				
0,15				
0,1				
0,05				
0,025				

3. Отдельно построить изотермы $\sigma \div C$ для двух спиртов.
4. По уравнению Гиббса рассчитать графическим методом адсорбцию ПАВ в поверхностном слое системы раствор-воздух. Для этого нужно произвольно выбрать 5 точек на изотерме и провести к ним касательные до пересечения с осью ординат (см. рис. 4, раздел 1). Отрезок Z_i представляет собой произведение $C_i \times (d\sigma/dC) = C_i \times \text{tg}\varphi$. Подставляя его в уравнение Гиббса, получают $\Gamma_i = Z_i/RT$, $R = 8,3 \times 10^3$ Дж/(град \times кмоль). Рассчитанные значения Γ занести в таблицу и построить по ним график $\Gamma \div C$.

5. По изотерме адсорбции определить Γ_∞ . Для ПАВ с высокой поверхностной активностью величина Γ_∞ - это число молей ПАВ, приходящееся на 1 см² поверхности, а $\Gamma_\infty \times M$ - его вес (M - молярная масса ПАВ). Отсюда можно определить площадь (S_0), занимаемую одной молекулой ПАВ в мономолекулярном слое, и длину молекулы (ℓ), равную толщине адсорбционного слоя.

$S_0 = 1/(\Gamma_\infty \times N_A)$; $\ell = (\Gamma_\infty \times M)/\rho$, где ρ - плотность ПАВ; N_A - число Авогадро.

6. Рассчитав указанные величины, сравнить их с табличными и сделать вывод об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Лабораторная работа № 7

Определение поверхностного натяжения на границе двух несмешивающихся жидкостей. Правило Антонова

Задание: определить закономерность изменения поверхностного натяжения на границе двух несмешивающихся жидкостей при их взаимном насыщении. Проверить правило Антонова.

Если на поверхности жидкости, обладающей поверхностным натяжением $\sigma_{ж_1}$ (например, воды), поместить жидкость, не растворимую в ней, например, масло, с поверхностным натяжением $\sigma_{ж_2}$, то межфазное натяжение $\sigma_{ж_1/ж_2}$ будет зависеть не только от $\sigma_{ж_1}$ и $\sigma_{ж_2}$, но и от взаимной растворимости обеих жидкостей друг в друге, которая, в частности, уменьшит $\sigma_{ж_1/ж_2}$ тем больше, чем больше притяжение между молекулами наслаиваемой жидкости. Это положение иллюстрируется правилом Антонова: поверхностное натяжение на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей приблизительно равно разности поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов на границе жидкость-воздух:

$$\sigma_{ж_1/ж_2} = \sigma_{ж_1(насыщ.)/\zeta} - \sigma_{ж_2(насыщ.)/\zeta}. \quad (22)$$

Работа, затраченная на преодоление сил сцепления между молекулами однородной жидкости, называется работой когезии: $W_k = 2\sigma$ при $S=1$.

Работа, затраченная на преодоление сил сцепления между молекулами двух различных жидкостей, - работа адгезии – определяется уравнением Дюпре

$$W_{адг} = \sigma_{ж_1(насыщ.)/\zeta} + \sigma_{ж_2(насыщ.)/\zeta} - \sigma_{ж_1/ж_2}. \quad (23)$$

Ход работы

1. Для определения $\sigma_{ж_1/ж_2}$ используют прибор Ребиндера (см. раздел 2.2, рис. 7).

2. Исследуемые жидкости – 20 мл воды и 20 мл органического вещества (органическое вещество по заданию преподавателя) – сливают в коническую колбу и перемешивают в течение 1 часа для взаимного насыщения. Затем определяют константу прибора и измеряют поверхностное натяжение отдельных жидкостей, как чистых, так и взаимно насыщенных, обычным способом по методу наибольшего давления воздушного пузырька. Все замеры проводят 3 - 4 раза и вычисляют среднее значение.

3. Для измерения $\sigma_{ж_1/ж_2}$ на границе двух несмешивающихся жидкостей наливают в вакуумную пробирку дистиллированную воду, насыщенную углеводородом, таким образом, чтобы капилляр был погружён в неё на 0,1-0,2 мм (кончик капилляра погружён в мениск жидкости). Такой уровень погружения капилляра обеспечивает измерение σ именно на границе раздела фаз. Углеводород, насыщенный водой, засасывают в капилляр и наслаивают поверх воды в пробирке. При полном погружении капилляра уровни жидкости в рабочей пробирке и в капилляре должны быть равны. Добиться этого можно, отбирая лишнюю верхнюю жидкость через капилляр или регулируя её уровень в пробирке (при этом капилляр следует держать закрытым).

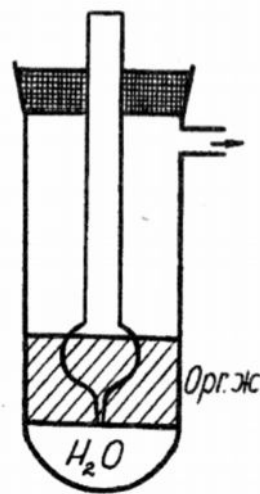


Рис. 13. Схема заполнения прибора Ребиндера при измерении поверхностного натяжения на границе раздела фаз

4. Проверив правильность заполнения прибора Ребиндера, очень медленно открыть кран на aspirаторе (см. описание работы на приборе Ребиндера) таким образом, чтобы образование капли происходило за 30 - 40 секунд. Кран прекращают открывать, как только начинается движение манометрической жидкости. Замеряют давление, необходимое для образования и отрыва в водной фазе *только одной (первой) капли* углеводородной жидкости. Точность замера давления образования последующих капель резко падает из-за разности уровней в капилляре и в пробирке. Искомое давление равно сумме отклонений манометрической жидкости в коленах U-образной трубки от нулевого деления.

5. Для повышения точности измерения $\sigma_{ж_1/ж_2}$ на границе двух не смешивающихся жидкостей провести 3 - 4 раза. Заполнение прибора Ребиндера при каждом измерении проводить заново.

6. При выполнении работы проводить измерения σ в следующей последовательности:

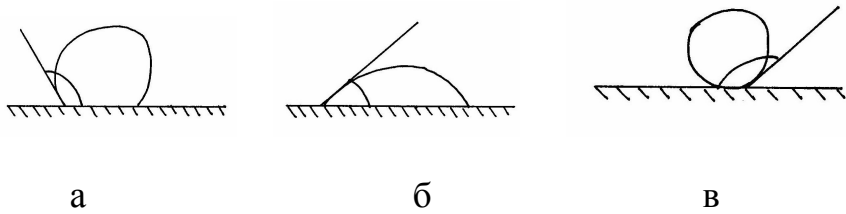
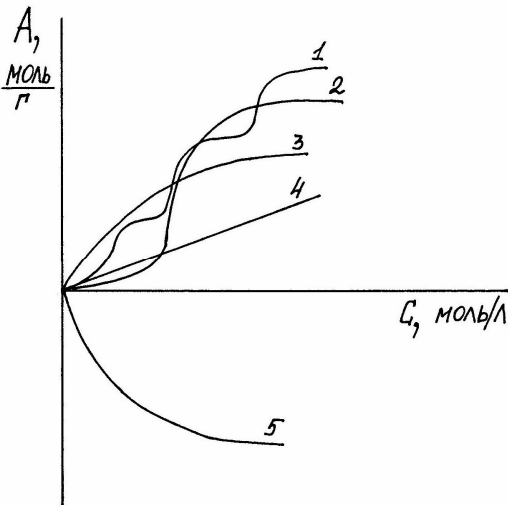
- 1) определить константу прибора (σ чистой дистиллированной воды);
- 2) определить σ воды, насыщенной углеводородом;
- 3) определить σ_{1-2} на границе двух взаимно насыщенных фаз;
- 4) определить σ чистого углеводорода и углеводорода, насыщенного водой;
- 5) при работе с индивидуальными жидкостями уровень погружения капилляра должен быть 1 мм.

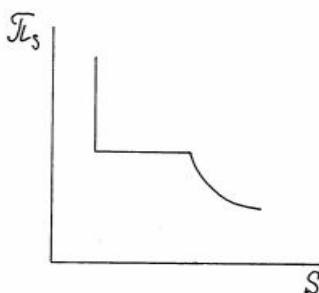
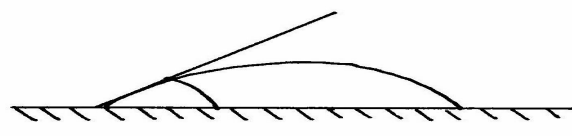
7. Результаты измерений заносят в таблицу.

8. Рассчитать $\sigma_{ж_1/ж_2}$ по имеющимся результатам по уравнению (22) в обоих случаях и сравнить с $\sigma_{ж_1/ж_2}$, полученным экспериментально; рассчитать по формуле Дюпре (23) работу адгезии. Проверить правило Антонова.

Карточки опроса по теме "Адсорбция. Адгезия"

№	Вопросы
1	<p>1) Методы определения поверхностного натяжения.</p> <p>1) Эмпирическое уравнение изотермы адсорбции. Границы его применимости.</p> <p>2) Какой адсорбент лучше выбрать для адсорбции уксусной кислоты из водного раствора: а) силикагель; б) уголь; в) глину; г) молотое стекло?</p>
2	<p>1) Физический смысл поверхностного натяжения.</p> <p>2) Вывод и анализ уравнения Гиббса.</p> <p>3) Теплота смачивания кварца водой составляет 15,3 кал/г, этиловым спиртом – 14,7 кал/г, бензолом – 8,1 кал/г, четырёххлористым углеродом – 8,2 кал/г. Указать, по отношению к какой из жидкостей поверхность кварца наиболее лиофильна. Почему?</p>
3	<p>1) Строение адсорбционных слоёв (моно- и поли-). Какие правила и законы, определяющие их строение, Вы знаете?</p> <p>2) Влияние температуры на адсорбцию. Начертите изотермы адсорбции при $T_1 < T_2$.</p> <p>3) Как построены молекулы универсальных поверхностно-активных веществ? Поясните, что значит "дифильная" молекула. Приведите примеры.</p>

4	<p>1) Уравнение Шишковского. Спрямление уравнения. Физический смысл констант.</p> <p>2) Ионнообменная адсорбция. Её практическое применение.</p> <p>3) Имеется ряд материалов: а) стекло; б) парафин; в) полиэтилен; г) кварц; д) графит. На поверхности какого из материалов капля воды примет форму, показанную на рисунке? Как измерить графически краевой угол смачивания?</p> <div style="text-align: center;">  <p>а б в</p> </div>
5	<p>1) Правило Траубе. Связь правила Траубе со строением адсорбционных слоёв. Обращение правила Траубе.</p> <p>2) Теплота смачивания.</p> <p>3) Изотермы адсорбции различных веществ из раствора на твёрдом адсорбенте даны на рисунке. Какие из приведённых изотерм относятся к адсорбции поверхностно-активных веществ?</p> <div style="text-align: center;">  </div>

6	<p>1) Условия растекания жидкостей. Когезия, адгезия.</p> <p>2) Поверхностное натяжение как мера свободной энергии поверхности. Уравнение Гиббса-Гельмгольца для поверхностной энергии.</p> <p>3) Зависимость между поверхностным давлением плёнки (π_s) и её площадью (S) дана на рисунке. Как найти с помощью графика площадь, занимаемую одной молекулой в адсорбционном насыщенном слое? Какова размерность π_s?</p> 
7	<p>1) Сравнительная характеристика изотерм адсорбции. Границы их применимости.</p> <p>2) Правило Траубе для адсорбции на твёрдой поверхности.</p> <p>3) Адсорбцию фенола из водного раствора можно провести на адсорбентах: а) силикагеле (SiO_2); б) угле; в) цеолите (алюмосиликат); г) молотом стекле. Какой адсорбент будет наилучшим? Обосновать выбор.</p>
8	<p>1) Вывод и анализ уравнения Лэнгмюра.</p> <p>2) Построение изотермы полимолекулярной адсорбции.</p> <p>3) Имеется ряд жидкостей: а) вода; б) бензол; в) водный раствор электролита. Какая из них на поверхности фторопласта примет форму капли, показанной на рисунке? Лиофильной или лиофобной является данная поверхность по отношению к жидкости?</p> 

9	<ol style="list-style-type: none">1) Основы флотации. Характеристика эффективности разделения.2) Газообразные и конденсированные монослои.3) Уравнение Лэнгмюра для адсорбции в линейной форме имеет вид $1/A = 1/(A_{\infty}KC) + 1/A_{\infty}$. Представьте на графике зависимость $1/A = f(1/C)$. Как определить величины A_{∞} и K? Каков физический смысл A_{∞}?
10	<ol style="list-style-type: none">1) Теория полимолекулярной адсорбции. Адсорбционный потенциал. Характеристическая кривая.2) Ориентация дифильных молекул на границе между фазами.3) Поясните основной принцип определения поверхностного натяжения жидкостей по методу наибольшего давления пузырька (метод Ребиндера). Что называют капиллярным давлением?

Тема 2

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ИОННОГО СЛОЯ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

План проработки теоретической части

1. Понятие о ξ -потенциале. Влияние на ξ -потенциал различных факторов. Теории строения двойного ионного слоя.
2. Электрокинетические явления в коллоидных системах, электрофорез, электроосмос, возникновение потенциалов оседания и протекания.
3. Определение электрокинетического потенциала по скорости электрофореза и электроосмоса. Неточности при определении ξ -потенциала указанными методами.

1. Общие представления о строении двойного ионного слоя

В коллоидных системах частицы дисперсной фазы, как правило, заряжены. Заряд их может возникать по разным причинам: в результате избирательной адсорбции ионов электролита или в результате диссоциации молекул поверхностного слоя.

В коллоидных растворах кроме двух компонентов, составляющих дисперсную фазу и дисперсионную среду, всегда присутствует и третий компонент - обычно электролит. Ионы электролита могут избирательно адсорбироваться на твёрдой поверхности частицы, сообщая ей электрический заряд. Избирательная адсорбция происходит по *правилу Пескова-Фаянса*, согласно которому на поверхности тела адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решётки, либо изоморфные с ними, т.е. ионы, способные достраивать кристаллическую решётку твёрдой фазы.

Например, в коллоидном растворе AgJ кристаллики AgJ, образующие ядро, находятся в разбавленном растворе KJ (в случае избытка KJ). Кристаллики AgJ адсорбируют ионы иода, приобретая отрицательный заряд.

Заряд на твёрдой частице может возникнуть и за счёт диссоциации поверхностных молекул. Так, молекулы SiO_2 , находящиеся на поверхности кварца, взаимодействуют с дисперсионной средой, образуя кремневую кислоту H_2SiO_3 . Последняя диссоциирует по уравнению



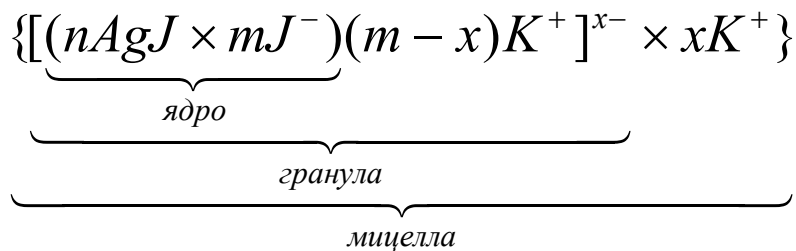
Ионы водорода, как более подвижные, уходят в раствор, а ионы SiO_3^{2-} остаются на поверхности твёрдой частицы, сообщая ей отрицательный заряд.

Ионы, адсорбированные на поверхности частицы (ядра) и сообщающие ей заряд, называются потенциалопределяющими ионами. С потенциалопределяющими ионами прочно связана часть противоионов (противоположно заряженных ионов). Это ассоциированные противоионы. Они уменьшают заряд ядра, созданный потенциалопределяющими ионами, но не нейтрализуют его целиком.

Другая часть ионов образует диффузный слой. Это свободные противоионы. Они не адсорбируются ядром частицы, но концентрируются около него. Ионы диффузного слоя непрерывно обмениваются с одноимёнными ионами адсорбционного слоя, поэтому они также называются обменными.

Ядро вместе с потенциалобразующими ионами и частью противоионов составляет коллоидную частицу – гранулу. Вся система, состоящая из гранулы и противоионов диффузного слоя, называется мицеллой. Ионы диффузного слоя нейтрализуют заряд гранулы, поэтому мицелла в целом электронейтральна.

Формулу мицеллы, например для золя AgJ , полученного при избытке KJ , взятом в качестве стабилизатора, можно записать в следующем виде:



где n – условное число молекул в агрегате труднорастворимого соединения; m – условное число адсорбированных ионов; $(m-x)$ – условное число противоионов адсорбционного слоя; x – условное число противоионов диффузного слоя. Строение такой мицеллы схематически представлено на рис. 14.

В данном разделе рассматривается запись формул мицелл лиофобных золей, т.е. золей, образованных труднорастворимым соединением. **Золь называется по названию труднорастворимого соединения.**

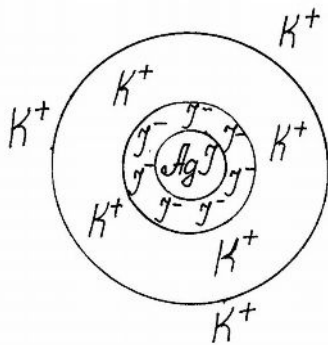


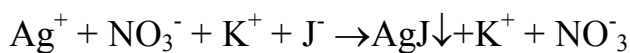
Рис. 14. Строение мицеллы золь AgJ (стабилизатор KJ)

Молекулы труднорастворимого соединения образуют агрегат-микрочастицу, на котором происходит адсорбция ионов с образованием двойного ионного слоя.

Чтобы записать правильно формулу мицеллы золь (правильно выбрать потенциалопределяющий ион и противоионы), необходимо знать предысторию его получения:

по какой реакции получено труднорастворимое соединение, какой реактив был при этом в избытке.

Запишем, например, получение иодида серебра (AgJ) по реакции

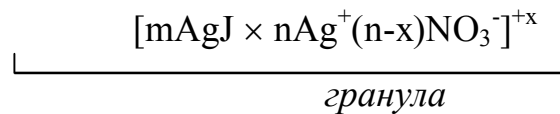


Предположим, что при реакции в избытке взято азотнокислое серебро. Тогда в растворе находятся ионы Ag^+ , NO_3^- и K^+ . По правилу Пескова-Фаянса, потенциалопределяющими являются неиндифферентные к поверхности AgJ ионы (Ag^+), а противоионами – индифферентные к поверхности ионы NO_3^- .

При записи формулы мицеллы золь соблюдаются следующие правила:

а) записывается агрегат из m молекул труднорастворимого соединения ($m\text{AgJ}$). Далее записываются потенциалопределяющие ионы $n\text{Ag}^+$, причём n зависит от избытка AgNO_3 ;

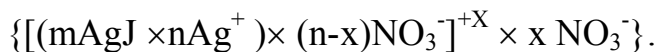
б) гранула записывается с учётом противоионов в плотной части двойного ионного слоя, которых недостаточно для полной нейтрализации заряда поверхности за счёт потенциалопределяющих ионов:



в) заряд гранулы (+x) по знаку совпадает с зарядом потенциал определяющих ионов. Величина заряда определяется из суммы зарядов потенциалопределяющих ионов и противоионов, входящих в плотную часть двойного ионного слоя:

$$+n - (n-x) = +x.$$

Остальные противоионы, необходимые для полной нейтрализации заряда частицы, распределяются диффузно. Электронейтральное образование, записанное ниже, называется мицеллой.



Строение двойного ионного слоя описывается различными схемами.

1.1. Слой Гельмгольца

Предположим, что потенциалобразующие ионы – катионы. Тогда, по теории Гельмгольца, все ионы сосредоточены у межфазной поверхности, а противоионы (анионы) образуют параллельную им обкладку на расстоянии δ . Слой представляет собой плоский конденсатор.

Падение потенциала внутри двойного ионного слоя (ДИС) происходит по прямой в соответствии с уравнением (24)

$$\varphi = (-4\pi\rho\delta)/\varepsilon, \quad (24), \text{ где } \delta - \text{толщина двойного ионного}$$

слоя; ρ - объёмная плотность заряда; ε - диэлектрическая проницаемость среды.

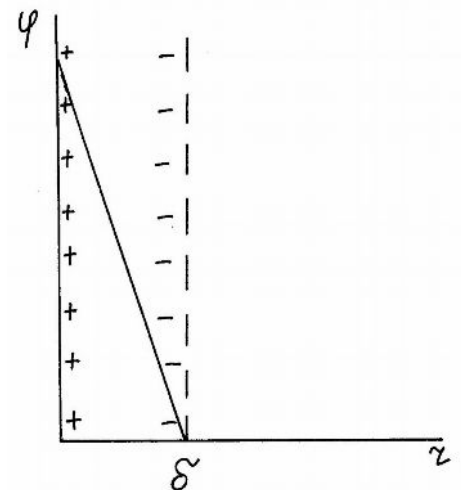


Рис. 15. Схема строения двойного ионного слоя по Гельмгольцу

Подобное строение ДИС маловероятно, так как теоретическая ёмкость такого слоя много больше реальной. Наибольшая близость к подобному строению ДИС наблюдается в концентрированных растворах электролитов.

1.2. Слой Гуи (теория Гуи-Чэпмена)

Рассматривают слабо заряженную поверхность в предельно разбавленном растворе электролита при $C \rightarrow 0$. Все противоионы располагаются диффузно. Изменение потенциала в пределах слоя Гуи происходит по экспоненциальному закону (теория Гуи – Чэпмена):

циальному закону (теория Гуи – Чэпмена):

$$\varphi = \varphi^0 e^{-\alpha r}, \quad (25)$$

где φ^0 – потенциал поверхности;
 r – расстояние от поверхности;
 α – константа: $\alpha = 1/r_i$,
 r_i – радиус ионной атмосферы.

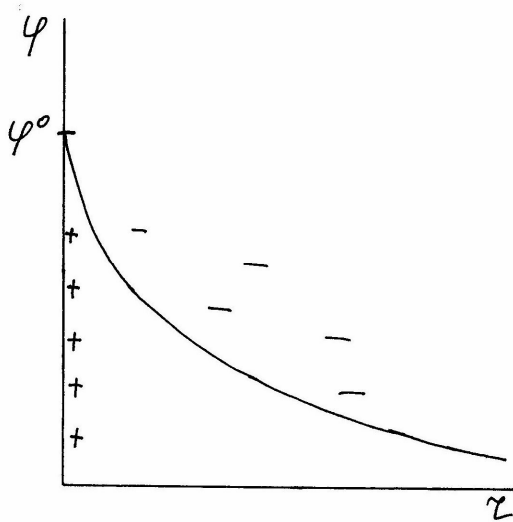


Рис. 16. Схема слоя Гуи

Чем больше радиус ионной атмосферы, тем больше потенциал на данном расстоянии r . Как в слое Гельмгольца, так и в слое Гуи ионы рассматриваются как математические точки.

1.3. Слой Штерна

Важной характеристикой ДИС является электро-кинетический ξ - потенциал. Электрокинетический потенциал характеризует падение потенциала в диффузной части ДИС. Чем больше толщина диффузной части ДИС, тем больше ξ -потенциал.

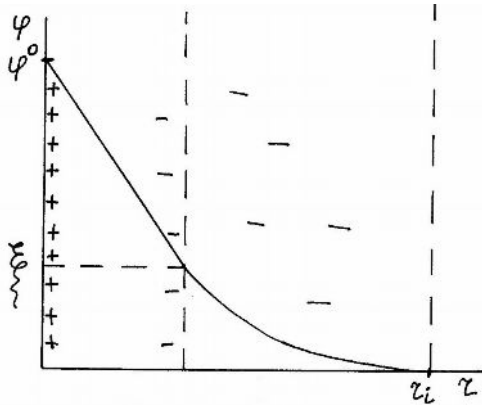


Рис. 17. Схема слоя Штерна

ξ -потенциал характеризует устойчивость золя (чем больше ξ -потенциал, тем золь устойчивее).

Достоинством теории Штерна является возможность её применения в широкой области концентраций электролитов, так как учитывается и природа, и размеры реальных ионов (в отличие от теорий Гельмгольца и Гуи-Чэпмена, где ионы рассматриваются как математические точки). Поэтому теория Штерна объясняет различия во влиянии лиотропного ряда ионов, явление перезарядки поверхности и др.

2. Электрокинетические явления

Смещение диффузного слоя ионов и возникновение ξ -потенциала происходит не только при наложении электрического поля, но и в результате броуновского движения частиц.

Благодаря наличию на межфазных поверхностях двойного электрического слоя при наложении разности потенциалов на коллоидную систему происходит перемещение одной фазы относительно другой.

Электрофорезом называют направленное движение заряженных частиц *дисперсной фазы* к одному из электродов в результате действия приложенной разности потенциалов.

Электроосмос представляет собой направленное движение жидкой фазы относительно другой (пористой мембраны), вызванное приложенной разностью потенциалов.

Электрофоретическая подвижность частиц дисперсной фазы или электроосмотический перенос жидкости определяются величиной ξ -потенциала.

При выборе метода определения ξ -потенциала (электрофорез, электроосмос) исходят из седиментационной устойчивости коллоидной системы. Вполне естественно, что электрофорез можно применять лишь для седиментационно устойчивых дисперсных систем (золей), когда направленное перемещение заряженных частиц будет происходить лишь за счёт приложенной разности потенциалов.

Обратные электрокинетические явления характеризуются появлением разности потенциалов в дисперсной системе при перемещении фаз относительно друг друга.

При перемещении в капилляре дисперсной среды на его концах можно обнаружить разность потенциалов, поскольку ионы диффузного слоя будут двигаться по направлению действия силы. Абсолютная величина этого потенциала будет характеризовать значение ξ -потенциала. Это явление называют *потенциалом течения*.

Явление, обратное электрофорезу, называют *потенциалом седиментации*. Его можно обнаружить при оседании частиц дисперсной фазы. Двойные электрические слои этих частиц деформируются в результате трения, ионы диффузных слоёв отстают от движущихся частиц, в результате чего возникает разность потенциалов по высоте, называемая потенциалом седиментации.

Обратные электрокинетические явления в данном лабораторном практикуме не исследуются.

Для определения величины ξ -потенциала используют метод электрофореза, наблюдая перемещение границы золь - боковая жидкость. Наблюдения проводят в электрофоретической трубке. Электрофоретическая трубка

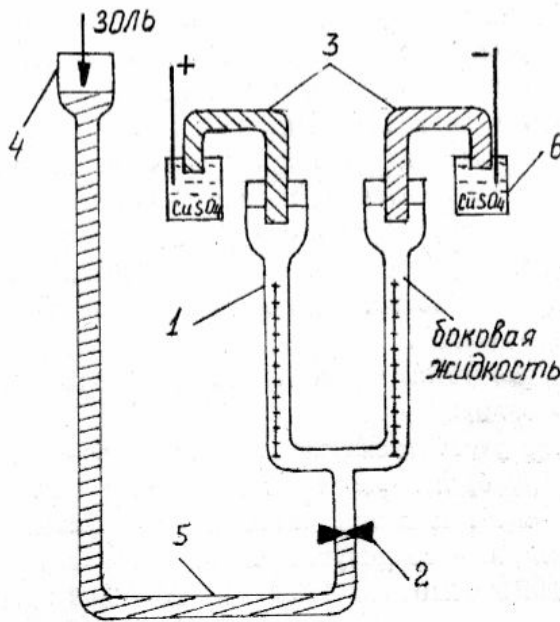


Рис. 18. Схема установки для электрофореза

(1) (рис. 18) в нижней части соединена каучуковой трубкой с баллончиком (4). При закрытом зажиме (2) в баллончик наливают испытуемый золя. Подняв баллончик выше электрофоретической трубки, открывают зажим (2), соединив тем самым электрофоретическую трубку с баллончиком. При этом жидкость заполняет каучуковую трубку и электрофоретическую.

Пузырьки воздуха из каучуковой трубки удаляют движением баллончика вверх и вниз, выше и ниже электрофоретической трубки, надавливая пальцами на каучуковую трубку. Необходимо, чтобы уровень золя в электрофоретической трубке установился немного выше зажима. Закрыв зажим (2), удаляют избыток золя из электрофоретической трубки.

Промыв боковой жидкостью колена электрофоретической трубки, устанавливают уровень боковой жидкости примерно на 2 см ниже верхней части колен электрофоретической трубки.

ВНИМАТЕЛЬНО ПРОВЕРИТЬ УСТАНОВКУ НА ОТСУТСТВИЕ ПУЗЫРЬКОВ ВОЗДУХА!

Опыт очень капризен, присутствие малейшего пузырька воздуха вызывает смещение установившейся границы золя - боковая жидкость. В колена электрофоретической трубки опускают агар - агаровые сифончики (3). Это короткие трубки, заполненные студнем агар-агара, приготовленным на 0,1 Н растворе KCl. Второй конец сифончика погружают в стаканчик (6) с раствором сернокислой меди. На один из концов сифончика надето резиновое кольцо. Именно этим концом надо опустить сифон в раствор сернокислой

меди, который при частом употреблении пропитывает агар-агаровый студень. Если такой конец, содержащий серноокислую медь в студне, опустить в боковую жидкость, то электролит, диффундируя в золь, может вызвать коагуляцию.

В стаканы с серноокислой медью опускают медные электроды, соединяющие трубку с источником тока. Открывают зажим (2), соединяя золь с электрофоретической трубкой. Делают это очень осторожно, медленно открывая зажим, не допуская быстрого движения золя вверх по трубке (примерно в течение 2 - 3 минут).

Убедившись, что устанавливается чёткая граница золя - боковая жидкость, зажим закрывают.

Таким образом, граница золя расположена в градуированной части трубки. Далее отмечают её положение в обоих коленах трубки или в одном, если в другом она размыта. Включают источник тока, устанавливают напряжение 80 - 100 В. Через 20 - 30 минут отключают напряжение и отмечают новое положение границы.

ОПЫТ ПРОВОДИТЬ ОЧЕНЬ ОСТОРОЖНО, НЕ ДОПУСКАЯ СОТРЯСЕНИЙ И РЕЗКИХ ДВИЖЕНИЙ!

Во время работы:

- запрещается касаться руками электродов и других частей установки, находящихся под напряжением;
- необходимые замеры проводятся после отключения источников питания.

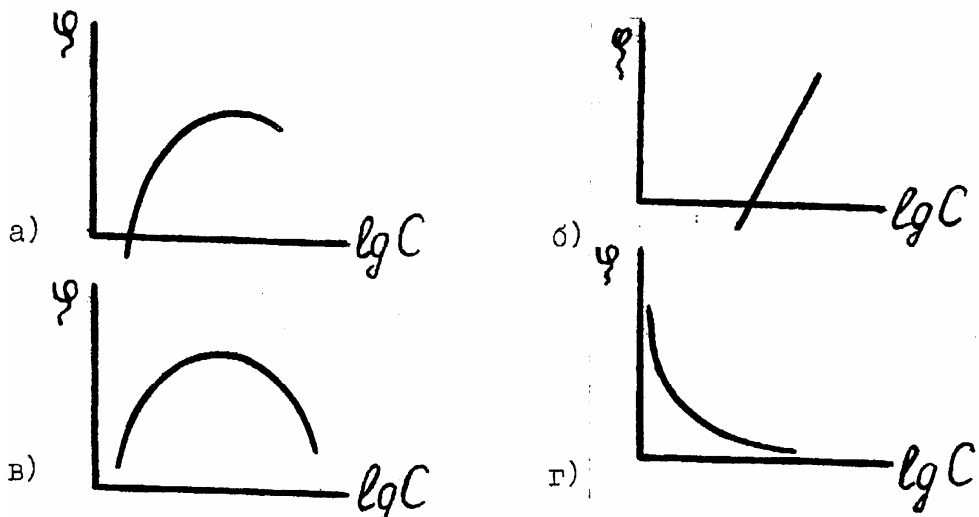
Вопросы для подготовки

1. Сущность электрофореза, электроосмоса, явлений возникновения потенциала протекания и потенциала седиментации.
2. Возможность количественного определения основной электрокинетической характеристики дисперсной системы - ξ -потенциала. Определение знака заряда поверхности.

Типовой вариант программированного контроля по теме 2

(лабораторные работы 8, 9, 10)

- I. Охарактеризовать графически влияние на ξ -потенциал индифферентного (1) и неиндифферентного (2) электролитов.



- II. Как зависит величина фазового и ξ -потенциала от строения двойного ионного слоя:

а) увеличивается или уменьшается ξ -потенциал с ростом диффузной части?

б) влияют ли индифферентный (1) и неиндифферентный (2) электролиты на величину фазового потенциала?

в) под действием каких ионов происходит перезарядка поверхности?

III. Охарактеризовать возможности и точность определения ξ -потенциала в зависимости от условий эксперимента:

- а) влияние поверхностной проводимости (диаметра капилляров пористой мембраны) и материала диафрагмы;
- б) влияние боковой жидкости;
- в) влияние вязкости дисперсионной среды.

IV. Охарактеризовать направление смещения среды (частиц) при явлениях электроосмоса (электрофореза) и связать со строением двойного ионного слоя.

3. Лабораторные работы № 8 – 10

Лабораторная работа № 8

Изучение влияния концентрации электролита на величину

ξ -потенциала

Задание: экспериментально определить электрофоретическую подвижность золя при разных концентрациях электролита, рассчитать электрокинетический потенциал.

Ход работы

1. Собрать схему для измерения ξ -потенциала методом электрофореза.
2. Приготовить 4 раствора золя, используя 1 Н раствор электролита и золь (золь по заданию преподавателя). Рассчитать объём раствора электролита, необходимый для получения 40 мл смеси с золем по формуле $40 = (m \times x) / n$, где m – концентрация заданного электролита; n – концентрация электролита, который надо приготовить. Результаты расчёта занести в табл. 14.

Таблица 14

Концентрация электролита в золе, Н	0	0,05	0,1	0,15
Объём исходного электролита, мл				

Раствор электролита берут пипеткой и приливают в цилиндр, затем добавляют золь до объёма 40 мл, хорошо перемешивают и заливают в прибор.

3. Включить прибор, установить напряжение 80 - 100 В и через 20 минут записать сдвиг границы золя. Полученные результаты занести в таблицу (см. табл. 15).

Таблица 15

Длина трубки (см. схему работы) L								
Концентрация электролита или иона электролита	0		0,05		0,1		0,15	
Полюс электрода	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
Положение границ золя: до электрофореза после электрофореза								
Сдвиг, см								

4. Рассчитать электрофоретическую подвижность и электрокинетический потенциал по формулам:

$$\xi = K \times U \times 300^2, \text{ В};$$

$$\text{где } K = (4\pi\eta)/D; \quad U = a/\tau H \text{ (см}^2/\text{В}\times\text{с)}; \quad H = E/L \text{ (В/см)};$$

U – электрофоретическая скорость;

η - вязкость среды при 20-25°C = 0,01 пуаз;

D – диэлектрическая постоянная, для воды D = 81;

a – сдвиг границы золя за время τ , см, равный сумме сдвигов в положительном и отрицательном коленах электрофоретической трубки;

τ - время, с; H – градиент напряжения;

E – подаваемое напряжение, В;

L – расстояние между электродами (длина трубки), см.

5. Построить график $\xi \div C$. Знак ξ -потенциала определить по направлению смещения границы золя.

Лабораторная работа № 9

Исследование влияния ионов различной валентности (натрия, кальция, магния, алюминия) на ξ -потенциал золя берлинской лазури

Задание: экспериментально определить электрофоретическую подвижность золя при различных электролитах. Рассчитать электрокинетические потенциалы и определить их изменение с введением ионов различной валентности.

Ход работы

1. Собрать схему для измерения ξ -потенциала методом электрофореза.
2. Приготовить 4 раствора золя, используя 1 Н растворы исходных электролитов: 1 мл раствора электролита берут пипеткой и вносят в цилиндр, затем добавляют золь до объёма 40 мл, хорошо перемешивают. В случае отсутствия помутнения (коагуляции) раствора заливают его в прибор для электрофореза. При наличии коагуляции электролит разбавить в 2 раза, раствор приготовить ещё раз.
3. Включить прибор, установить напряжение 80 - 100 В, через 20 минут отключить напряжение, отметить положение границы золя - боковая жидкость.
4. Данные измерения занести в таблицу (см. табл. 16).

Длина трубки	L		L		L		L	
Прибавляемый электролит								
Полюс электрода	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
Сдвиг								

5. Рассчитать электрофоретическую подвижность и электрокинетический потенциал по формулам, приведённым в лабораторной работе № 8. Знак ξ - потенциала определяется по направлению сдвига границ золя.

6. Сделать вывод об изменении электрокинетического потенциала с введением катионов разной валентности. Установить соответствие количественному правилу Шульце-Гарди, уточнённого в теории ДЛФО.

Лабораторная работа № 10

Определение электрокинетического потенциала по скорости электроосмоса

Задание: приготовить диафрагму из предложенной суспензии. Определить знак и величину электрокинетического потенциала на диафрагме. Установить зависимость его от концентрации вводимого электролита.

- 1- осмотическая ячейка;
- 2 – отсчётный капилляр;
- 3- диафрагма;
- 4 – электролитический ключ;
- 5 - дисперсионная среда

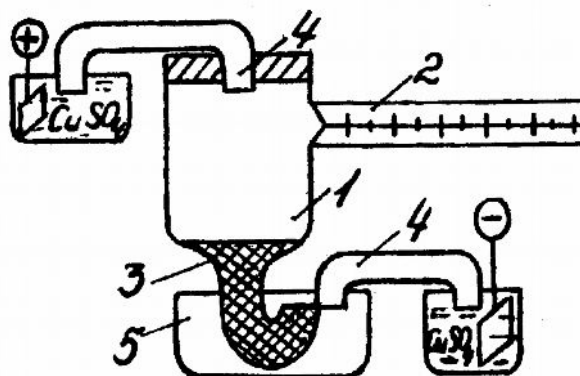


Рис. 19. Схема ячейки для определения ξ -потенциала методом электроосмоса

Данный метод применим для седиментационно неустойчивых и пористых коллоидных систем. В основе определения ξ -потенциала частиц методом электроосмоса лежит зависимость скорости движения жидкости от величины ξ -потенциала.

Ход работы

1. Приготовить суспензии согласно таблице (см. табл. 17).
2. Полученные суспензии тщательно перемешать, оставить на 30 минут для достижения равновесия между фазами.

Таблица 17

№	Навеска порошка, г	Количество $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, мл	Количество воды, мл
1	5	1	49
2	5	3	47
3	5	5	45
4	5	7	43
5	5	10	40

3. Отфильтровать суспензии на воронке Бюхнера.
4. Полученными влажными порошками заполнить нижнюю часть ячейки до уровня, показанного на схеме. В диафрагме не должно быть трещин, пузырьков воздуха!
5. Верхнюю часть ячейки до краёв заполнить фильтратом и закрыть плотно резиновой пробкой.
6. Собрать установку в соответствии со схемой и включить в электрическую сеть. Подаваемое напряжение 80 - 100 В. Исходя из направления перемещения жидкости установить знак ξ -потенциала.
7. Через 10 минут приступить к измерению скорости движения жидкости в капилляре. Делать не менее 8 - 10 замеров, меняя направление движения жидкости изменением направления тока в цепи переключателя.

8. Записать среднее значение тока.
9. Отключить напряжение, установку разобрать и подготовить её для работы со следующей суспензией.
10. Значение удельной электропроводности дисперсионной среды определить на приборе Р-38.
11. Расчёт электрокинетического потенциала частиц провести по формуле

$$\xi = \frac{4 \times \pi \times \eta \times v}{\varepsilon \times l} \times \lambda \times 9 \times 10^4 (B)$$

где v - объёмная скорость движения жидкости = $v = K / (\tau / n)$ (см³/с);

K – объём капилляра;

τ - среднее время прохождения жидкостью одного деления капилляра;

η - вязкость дисперсионной среды, Пуаз;

ε - диэлектрическая проницаемость среды;

I – значение тока, А;

λ - удельная электропроводность среды, Ом⁻¹/см⁻¹.

12. Знак ξ -потенциала определить по направлению смещения дисперсионной среды.

Тема 3

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ

Коллоидными называют микрогетерогенные системы с размером частиц дисперсной фазы $10^{-5} - 10^{-7}$ см. Коллоидные системы с твёрдой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой называются коллоидными растворами или золями.

Дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы находятся в том же состоянии, что и частицы дисперсионной среды, т.е. в молекулярном или ионном состоянии, называются *истинными* растворами. В истинных растворах нет поверхности раздела между составляющими их компонентами. Истинные растворы агрегативно устойчивы, хорошо проходят через фильтры, как бумажные, так и из животных тканей.

Группы дисперсных систем: грубо дисперсные, коллоидно-дисперсные, молекулярно-дисперсные – связаны между собой взаимными переходами. Из истинного раствора можно получить коллоидный раствор, который можно превратить в грубодисперсную систему, и наоборот, от грубодисперсной системы можно перейти к коллоидным растворам, а от коллоидных растворов к истинным.

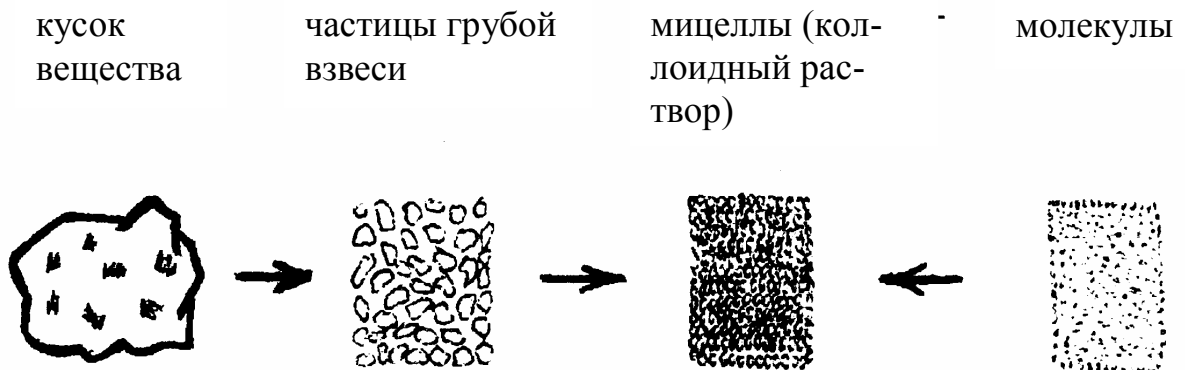


Рис. 20. Получение коллоидных систем

Коллоидные системы условно делятся на лиофильные и лиофобные по характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды. Крите-

рием этого взаимодействия принята величина удельной поверхностной энергии Гиббса G_{1-2} - на границе дисперсная фаза (1) ÷ дисперсионная среда (2).

Лиофильные системы образуются самопроизвольно, когда вещества (мыла, полимеры, некоторые красители, глины) диспергируются в воде под влиянием теплового движения. Лиофильные коллоиды проявляют большое сродство к растворителям и сольватируются, вследствие чего являются более устойчивыми, чем лиофобные коллоиды. Лиофильные коллоиды рассматриваются в теме «Коллоидные ПАВ».

В лиофобных системах взаимодействие между поверхностью частиц и средой слабо выражено, самопроизвольное растворение практически отсутствует, и получение их возможно только путём синтеза в специально подобранных условиях.

Класс лиофобных систем многочислен. Сюда относятся золи и суспензии металлов, окислов, гидроокисей, многих солеобразных соединений в воде и органических средах. Лиофобные системы обладают большим запасом поверхностной энергии Гиббса, что выражается уравнением

$$G_s = G_{1-2} \times S_{1-2},$$

где S_{1-2} – удельная поверхность дисперсной фазы ($\text{см}^2/\text{г}$). Тенденция лиофобных частиц к агрегации чрезвычайно велика, слипание сопровождается снижением S_{1-2} и протекает самопроизвольно. При этом поверхностная энергия системы G_s пропорционально уменьшается при постоянстве величины G_{1-2} .

Важное условие для получения устойчивой коллоидной системы – это присутствие веществ, которые, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, создавали бы достаточно интенсивное взаимодействие между поверхностью частиц и окружающей их средой. Вещества, обуславливающие устойчивость коллоидных систем, называются стабилизаторами.

1. Методы получения золей

Коллоидные растворы можно получить, в основном, двумя противоположными методами: дроблением (диспергированием) твёрдых тел на мелкие частицы от 100 до 1 мкм (миллимикронов) или укрупнением атомов и молекул под действием вандерваальсовых сил притяжения в коллоидные агрегаты. Первые методы называются диспергационными, вторые конденсационными. Для получения устойчивых золей необходимо наличие незначительного количества стабилизатора.

В природе коллоиды образуются главным образом механическим диспергированием при обвалах, выветривании, эрозии почвы, замерзании воды в трещинах.

1.1. Методы диспергирования

Диспергирование требует затраты внешней работы на преодоление межмолекулярных сил. Диспергирование можно проводить следующими методами: 1) в шаровых и коллоидных мельницах; 2) электрической дугой Петрова; 3) электрическим полем высокого напряжения; 4) ультразвуком; 5) электролизом.

1. В шаровых и коллоидных мельницах происходит механическое размельчение и растирание веществ. В шаровых мельницах вещество растирается за счёт ударов друг о друга и о стенки мельницы. Более производительными являются коллоидные мельницы различных конструкций. В них загружаются вместе с измельчаемым веществом дисперсионная жидкость и специальные добавки: соли – хлориды натрия, кальция, магния, алюминия; гидроксиды – натрия, кальция; поверхностно-активные вещества – ПАВ (мыла, сульфонафтенновые кислоты, дубильный экстракт). Добавки способствуют разрушению вещества, адсорбируясь в микротрещинах твёрдых тел; они разрушают эти трещины, понижая прочность твёрдых тел. В коллоидных мельницах получают минеральные краски, смазочные материалы (графит), раз-

личные пищевые продукты (какао, сахар, мука), фармацевтические препараты и т.д.

2. Электрический способ получения гидрозолей металлов (золота, серебра, платины) основан на возникновении электрической дуги от источника постоянного тока между электродами из расплавленного металла. Этот метод можно отнести как к дисперсионному, так и к конденсационному, так как металл, распыляемый в пламени дуги, попадая в растворитель, конденсируется, образуя золь. В качестве стабилизатора вводят кислоты или щёлочи, и частицы металла приобретают отрицательный заряд. Этот способ был предложен в 1898 году Г.Бредигом. Формула коллоида золя золота $\{[mAu]nAuCl_2^-(n-x)H^+\}^{x-} \times H^+$.

Задание: составьте формулы золь серебра и платины самостоятельно, если стабилизатором в золе серебра служит ион AgO^- , а в диффузном слое ионы Na^+ ; в золе платины – стабилизатор $[Pt(OH)_6]^{2-}$, в диффузном слое – ионы H^+ .

3. Сведберг в 1905 году усовершенствовал способ Бредига, заменив постоянный ток переменным высокой частоты и сделав его пригодным для синтеза органозолей. Этим методом получают золи активных металлов в органических растворителях.

4. Ультразвуковой метод широко распространён последнее время. Он основан на быстроте сменяющих друг друга процессов сжатия и растяжения системы. С помощью ультразвука получают коллоиды крахмала, красителей, смол, графита, гипса, каучука, металлов и др.

5. Метод электролиза. В электролитическую ванну наливают 2 - 3%-ный раствор электролита, сверху наливают растворитель – жидкий углеводород, к которому добавлен 1%-ный раствор ПАВ (олеиновая кислота). На электродах образуются продукты электролиза, переходящие в виде мелких частиц в жидкий углеводород.

1.2. Конденсационные методы

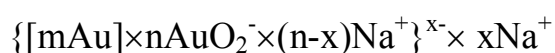
Конденсационные методы делятся на физические и химические. При физической конденсации происходит образование коллоидных частиц из молекул без каких-либо химических реакций (при охлаждении паров жидкостей и твёрдых тел, например образование тумана при охлаждении водяных паров в воздухе). Этот метод используется также при получении золь щелочных металлов в органических жидкостях (бензоле, толуоле, гексане и др.).

К физической конденсации относится и метод замены одного растворителя другим. Он основан на изменении среды таким образом, чтобы вещество из растворимого стало нерастворимым или малорастворимым. При наливании к истинному спиртовому раствору серы и канифоли воды, в которой сера и канифоль не растворяются, молекулы их конденсируются в более крупные агрегаты и образуется коллоидный раствор. Образование коллоидов наблюдается и при приливании одеколонов, духов и т.д. Методом конденсации получают золи серы, фосфора, мастики, канифоли и другое.

Методы химической конденсации основаны на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых веществ. Реакции, применяемые при химической конденсации, разнообразны. Сюда относятся окислительно-восстановительные реакции, реакции разложения, двойного обмена, гидролиза. Так, восстановлением соли золота формальдегидом можно получить золь золота по реакции



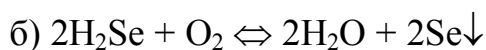
Стабилизатором служит аура́т натрия. Мицелла имеет такое строение:



Аналогичным образом можно получить из разбавленных растворов нитрата серебра жёлто-коричневый золь серебра.

Окислением серо- и селеноводорода можно получить золи серебра и селена по реакциям:





Составьте формулу мицеллы селена самостоятельно.

По уравнению реакции

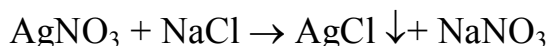


можно получить золь оксида марганца (IV). Стабилизатором служит перманганат калия. Составьте формулу мицеллы золя оксида марганца (IV) самостоятельно.

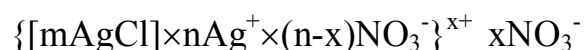
Золь серы можно получить и разложением тиосерной кислоты:

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Составьте формулу мицеллы золя серы самостоятельно.

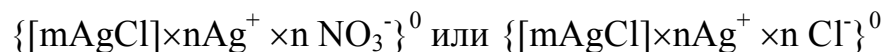
Методом двойного обмена можно получить золь хлорида серебра:



При избытке нитрата серебра мицелла будет иметь такую форму:

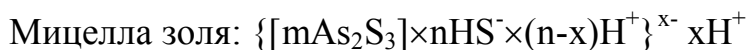
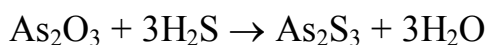


Если для реакции взяты строго эквивалентные количества нитрата серебра и хлорида натрия, то коллоидный раствор не образуется, вещество легко выпадает в осадок, так как ионы диффузного слоя целиком переходят в адсорбционный слой. Мицелла сжалась до размеров гранулы. Состояние коллоидной системы, при котором частицы не несут заряда, называется изоэлектрическим. Мицелла в изоэлектрическом состоянии будет иметь такие формулы:

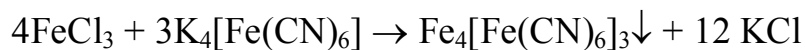


Запишите самостоятельно формулу мицеллы золя хлорида серебра, если в избытке взят хлорид натрия.

Золь сульфида мышьяка можно получить пропусканием в разбавленный водный раствор оксида мышьяка (III) сероводорода:

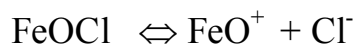
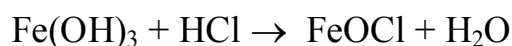
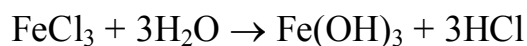


Реакцией двойного обмена можно получить золь берлинской лазури. Стабилизатором служит жёлтая кровяная соль:



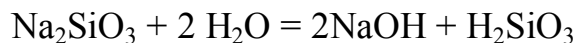
Формулу мицеллы золя записать самостоятельно.

Гидролизом солей получают гидроксиды некоторых металлов, например хлорида железа (III):



Стабилизатор FeOCl.

Золь кремниевой кислоты получают методом гидролиза силиката натрия



1.3. Метод пептизации

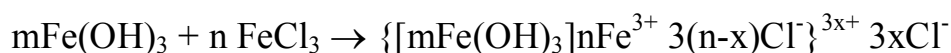
Этот метод заключается в том, что к измельчённому материалу (саже, графиту, глине) или к осадку в форме студня (геля) добавляют небольшое количество электролита или ПАВ или большое количество растворителя, под влиянием которых частицы осадка переходят в коллоидный раствор. Прибавляемое вещество называется пептизатором.

При пептизации в отличие от других методов получения золь не происходит увеличения степени дисперсности частиц, а наблюдается только их разъединение.

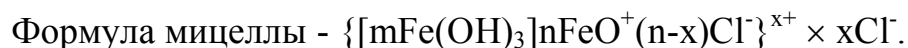
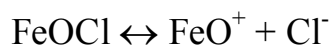
Пептизаторы, адсорбируясь на поверхности частиц, способствуют переходу осадка в золь. Пептизировать можно не все осадки. Плотные, тяжёлые осадки не поддаются пептизации, а рыхлые, студенистые, особенно свежеприготовленные, легко пептизируются.

Пептизация делится на непосредственную и посредственную. При непосредственной пептизации на поверхности частиц адсорбируются продукты взаимодействия пептизатора с веществом дисперсной фазы (то есть ионы полученного пептизатора).

Методом непосредственной пептизации получают гидроксид железа при действии на него раствора хлорида железа (III). Ионы железа Fe^{3+} , адсорбируясь на поверхности частиц, сообщают им положительный заряд. Одновременно заряженные частицы отталкиваются друг от друга и переходят из осадка в раствор:



При посредственной пептизации получают тоже золь при действии на гидроксид железа (III) разбавленной соляной кислоты. Часть молекул гидроксида железа при взаимодействии с раствором соляной кислоты образуют хлороксид железа $FeOCl$, при диссоциации которого появляются ионы. Последние и адсорбируются на поверхности частиц, сообщая им заряд, и переводят осадок в раствор – в золь: $Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow FeOCl + 2H_2O$



Существуют правила выбора оптимальных условий проведения пептизации – правила Оствальда. Правила заключаются в том, что оптимальное количество коллоидно растворившегося вещества образуется при средних навесках осадка и средних концентрациях пептизатора. Эта закономерность представлена на рис. 21,

где m – количество осадка, взятого для растворения;

Q – количество коллоидно растворившегося осадка;

C – концентрация пептизатора.

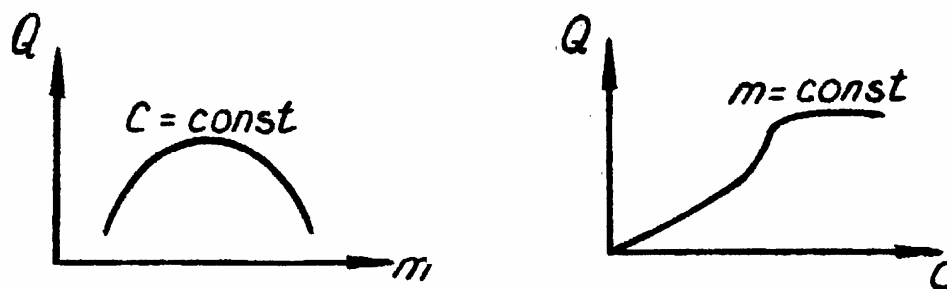


Рис. 21. Схема выбора оптимальных условий проведения пептизации

Таким образом, методы получения золей разнообразны, но все их можно свести к трём основным:

- 1) методы диспергирования;
- 2) методы пептизации (химическое диспергирование);
- 3) методы конденсации (физической и химической).

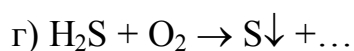
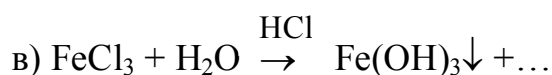
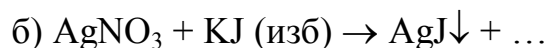
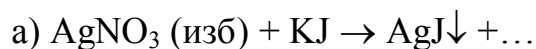
Вопросы для самоподготовки

1. Правила адсорбции ионов и молекул на кристаллах. Степень заряженности и заряд поверхности.
2. Строение мицелл. Агрегат. Ядро. Частица (гранула) и мицелла. Формулы мицелл в зависимости от предыстории получения.
3. Методы конденсации и диспергации. Пептизация. Правило осадков Оствальда.

Задания

1. Записать формулу мицеллы золя: а) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, полученного при гидролизе FeCl_3 ; б) MnO_2 , полученного при взаимодействии избытка KMnO_4 с перекисью водорода; в) кремниевой кислоты, полученного при гидролизе растворимого стекла.
2. Привести примеры получения золей:
 - а) диспергационным методом;
 - б) методом физической конденсации;
 - в) методом химической конденсации;
 - г) методом пептизации.

3. Определить характер потенциалопределяющих ионов по правилу адсорбции ионов на кристалле при методе получения золей путём химической конденсации в следующих реакциях:



4. Объяснить и дать графическую интерпретацию правила осадков Оствальда. Что может являться пептизатором?

2. Лабораторная работа № 11

Получение золей различными методами

Задание: синтезировать золи, записать формулы мицелл образовавшихся золей, определить знак заряда золя.

1. Метод конденсации.

а) Получение гидрозолой серы и канифоли.

Насыщенный раствор серы в абсолютном спирте влить по каплям в небольшой объём $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (в пробирке) при взбалтывании. Получается молочно-белый опалесцирующий золь. 0,5 - 1 мл 2%-ного спиртового раствора канифоли добавить по каплям при энергичном взбалтывании к 10 мл дистиллированной воды. Образуется молочно-белый, довольно устойчивый золь.

Записать формулы мицелл полученных золей, определить знак заряда.

б) Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом гидролиза FeCl_3 .

100 мл дистиллированной воды нагреть до кипения. В кипящую воду по каплям добавить 5 - 10 мл 2%-ного раствора FeCl_3 , кипятить 3 - 5 минут. Получится коллоидный раствор гидроксида железа (III) интенсивного красно-коричневого цвета. Золь заряжен положительно. Почему?

Записать формулу мицеллы золя.

в) Получение золя иодида серебра (обменная реакция).

В три конические колбы налить пипеткой по 10 мл 0,05 М раствора КJ. Медленно, при сильном взбалтывании добавить из бюретки в первую колбу 8 мл, во вторую – 9 мл, в третью – 10 мл 0,05 М раствора нитрата серебра.

Повторить предыдущий опыт с той разницей, что вначале прилить в колбы по 10 мл раствора азотнокислого серебра, а затем из бюретки добавить раствор иодида калия – 8, 9, 10 мл соответственно.

При помощи электрофоретического зонда проверить, в каком случае получились положительно заряженные частицы, а в каком – отрицательно заряженные. Электрофоретический зонд состоит из двух электродов – цинкового и медного, спаянных друг с другом. При погружении в коллоидный раствор находящийся в пробирке зонд действует как короткозамкнутый гальванический элемент (медь – положительно заряженный электрод, цинк – отрицательно). Через несколько минут после погружения зонда в золь возле электрода, заряженного одинаково с коллоидными частицами, появляется тонкая, светлая полоска.

Записать формулы мицелл в каждом случае.

г) Получение золя железистосинеродистой меди (обменная реакция).

К 0,005 Н раствору $K_4[Fe(CN)_6]$ прилить по каплям 1%-ный раствор сульфата меди. Образуется коричнево-красный золь. Записать формулу мицеллы и определить знак заряда золя.

д) Получение золя гидрата окиси железа по методу Грэма (обменная реакция).

К раствору 1 Н хлорида железа трёхвалентного прибавить по каплям 2 Н раствор карбоната аммония. Получится золь тёмно-коричневого цвета, устойчивый.

Написать формулу мицеллы золя, определить заряд.

2. Метод пентизации

а) Получение золя берлинской лазури.

К раствору X добавить насыщенный раствор Y (X и Y - по заданию преподавателя). Выпадает тёмно-синий осадок берлинской лазури, который затем переходит в состояние геля.

Жидкость над гелем слить, небольшое количество геля (на кончике палочки) перенести в стакан с дистиллированной водой – гель пептизируется с образованием тёмно-синего золя берлинской лазури. Золь заряжен отрицательно. Написать формулу мицеллы золя.

б) Получение золя гидроокиси железа.

В коническую колбу ёмкостью 50 - 100 мл налить 1 мл 50%-ного раствора FeCl_3 , добавить 25 - 30 мл дистиллированной воды и прилить мелкими порциями раствор аммиака до полного осаждения железа в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Полученный осадок промыть путём декантации дистиллированной водой 3 - 4 раза. Перенести небольшие порции осадка в 2 пробирки и налить в каждую около 5 мл воды. В первую пробирку прилить по каплям исходный раствор FeCl_3 , а вторую оставить для сравнения. Содержимое каждой пробирки перемешать и поставить в штатив на 10 - 15 минут.

в) Приготовление гидрогеля кремниевой кислоты.

К раствору соляной кислоты приливать раствор силиката натрия (канцелярский клей) до тех пор, пока жидкость вся не загустеет. Размешивание прекратить и ожидать образования геля. Полученный гель кремниевой кислоты обладает ярко выраженной опалесценцией.

Дать определение геля. Почему происходит образование геля?

3. Взаимная коагуляция зольей

1. Приготовить 100 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом гидролиза.

2. Приготовить отрицательно заряженный золь MnO_2 .

Для этого к 50 мл 0,1 Н KMnO_4 при тщательном размешивании стеклянной палочкой приливать по каплям 5%-ный раствор перекиси водорода до тех пор, пока капля образующегося золя, взятая стеклянной палочкой, нане-

сённая на фильтровальную бумагу, не перестанет окрашивать бумагу в розовый цвет.

Полученный золь разбавить в 3 раза. Написать формулу мицеллы золя.

б) Приготовить 10 пробирок. В пробирки прилить с помощью бюретки золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и золь MnO_2 в количествах, указанных в табл. 18.

Таблица 18

№ пробирок	$\text{Fe}(\text{OH})_3$, мл	MnO_2 , мл	Результат смешения
1	9,9	0,1	Без изменений
2	9,7	0,3	Небольшая муть
3	9,5	0,5	и т.д.
4	9,0	1,0	
5	7,0	3,0	
6	5,0	5,0	
7	3,0	7,0	
8	1,0	9,0	
9	0,5	9,5	
10	0,2	9,8	

После окончания опыта отметить номер пробирки, где наблюдается максимум коагуляции, и связать этот факт со степенью заряженности частиц золь.

Тема 4

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

План проработки теоретической части

1. Анализ и границы применимости уравнений Рэлея, Ламберта-Бугера-Беера.
2. Методы определения размеров частиц: ультрамикроскопия, нефелометрия, метод Геллера. Электронная микроскопия.

Взаимодействие света с дисперсными системами имеет ряд особенностей, связанных с рассеянием света частицами дисперсной фазы. Теория оптических свойств дисперсных систем довольно сложна. Рэлеем рассмотрен простейший случай рассеяния света при следующих условиях:

- а) малая концентрация дисперсной системы;
- б) малый размер частиц (отношение длины волны падающего света λ к радиусу частицы r не менее 10);
- в) изометричная (правильная) форма частиц;
- г) вещество дисперсной фазы не поглощает падающего света, оптически изотропно и неэлектропроводно.

Если в единице объёма дисперсной системы содержится ν частиц с объёмом V , то общий поток света, рассеянного во всех направлениях, по Рэлею, равен

$$J_p = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda_0^4} J_0 = \tau J_0, \quad (26)$$

где J_0 – интенсивность падающего светового потока; n и n_0 – показатели преломления вещества частиц и дисперсионной среды соответственно; величина τ (размерность м^{-1}) называется мутностью системы. Прохождение света через дисперсную систему сопровождается при этом постепенным падением его интенсивности вследствие рассеяния на частицах; связь интенсивности про-

шедшего через систему света $J_{\text{пр}}$ с толщиной слоя ℓ для высокодисперсных и низкодисперсных “белых” зелей (не поглощающих свет, с бесцветными частицами дисперсной фазы) описывается видоизменённым законом Ламберта

$$J_{\text{пр}} = J_0 \times e^{-\tau \ell}, \quad (27)$$

где ℓ – длина пути луча в растворе (толщина кюветы);

$$\text{При этом } \tau = 2,3 \text{ Д}_\lambda / \ell, \quad (28)$$

$$\text{Д}_\lambda = \ln J_0 / J_{\text{пр}}.$$

Отсюда следует, что мутность τ представляет собой величину, обратную расстоянию, которое должен пройти луч света в мутной среде, чтобы быть ослабленным в x раз.

Мутность системы τ может быть определена как по изменению интенсивности проходящего света, так и по интенсивности света, рассеянного под каким-либо углом.

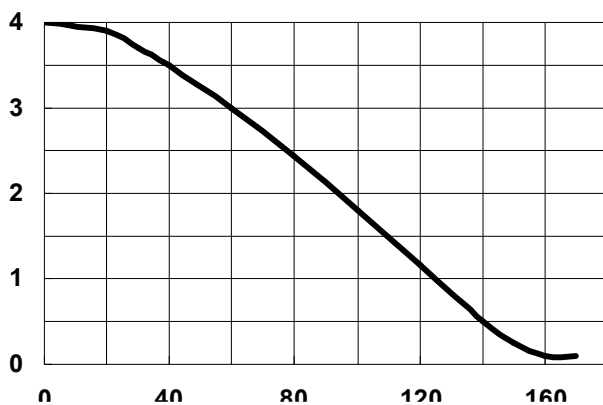


Рис. 22. Зависимость показателя n от размера частиц

Значительно сложнее закономерности светорассеяния частицами с размерами, близкими к длине световой волны, а также проводящими или поглощающими свет частицами. В этом случае, в частности, меняется характер зависимости интенсивности рассеяния света от

его длины волны; для непроводящих и непоглощающих частиц показатель степени при λ уменьшается от 4 при рэлеевском рассеянии до 0 при переходе к отражению света крупными частицами так, что $\tau \approx \lambda^{-n}$. На рис. 22 приведена зависимость показателя степени n при λ от радиуса частицы r , характерная для систем с сильным отличием показателей преломления вещества частиц и дисперсионной среды. На этом основан получивший широкое рас-

пространение в экспериментальной практике метод определения размеров частиц, называемый методом «спектра мутности».

Приборы для изучения рассеяния света дисперсными системами делятся на нефелометры и турбидиметры. Ниже приведены краткие описания основных приборов, используемых в лабораторном практикуме.

По теории Рэля интенсивность рассеяния обратно пропорциональна длине волны в четвёртой степени, но если дисперсная система содержит частицы, размер которых больше, чем $0,1\lambda$, то помимо увеличения рассеяния в направлении падающего света и уменьшения её в обратном направлении проявляются отклонения от закона Рэля.

Поэтому Геллер предложил выразить оптическую плотность и мутность следующими формулами:

$$D = K \times \lambda^{-n}; \quad (29)$$

$$\tau = K' \times \lambda^{-n}, \quad (30)$$

где n – коэффициент, зависящий от размера и формы частиц, но не зависящий от длины волны;

K и K' - константы, не зависящие от длины волны.

Логарифмируя уравнение (30), получаем

$$\lg \tau = \lg K' - n \lg \lambda. \quad (31)$$

Анализируя это уравнение, можно найти $-n = \text{tg} \theta$.

Для явления истинного рассеяния показатель степени n не может быть больше 4, при наличии истинного поглощения n может принять и существенно большее значение.

Зная зависимость n от некоторого параметра z , фигурирующего в теории Шифрина, рассчитывают n :

$$z = 8\pi r / \lambda_{\text{cp}}, \text{ откуда } r = z \lambda_{\text{cp}} / 8\pi, \quad (32)$$

где λ_{cp} – среднее значение из длин волн, используемых в эксперименте.

Зависимость между n и параметром z представлена в табл. 19.

Таблица 19

n	z	n	z
3,812	2,0	2,807	5,5
3,686	2,5	2,657	6,0
3,573	3,0	2,533	6,5
3,436	3,5	2,457	7,0
3,284	4,0	2,379	7,5
3,121	4,5	2,329	8,0
3,060	5,0	-	-

Метод прост в подготовке и проведении измерений. Для определения D_λ можно использовать любые фотометры, фотоэлектроколориметры.

Точность метода невысока, так как D_λ (величина небольшая) определяется по разности двух больших значений интенсивностей падающего и проходящего света. Применение метода ограничено золями, отличающимися высокой мутностью.

Нефелометрический метод исследования основан на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой. Более высокая чувствительность и точность этого метода по сравнению с достигаемой в турбидиметрии позволяет определить не только концентрацию и размер частиц в золях, но и форму частиц, межчастичные взаимодействия и другие свойства дисперсных систем.

Таким образом, методы исследования коллоидных систем позволяют опосредствованно (с помощью косвенных измерений) определить средний размер частиц.

Принцип работы на фотоэлектродетекторе концентрационного типа КФК-2

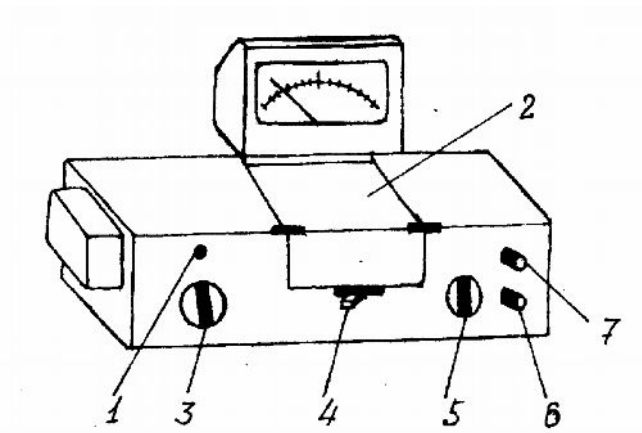


Рис. 23. Схема панелей фотоэлектродетектора КФК-2:

1 - сигнальная лампа;

2 - крышка кюветной камеры;

3 - диск выбора светофильтров;

4 - ручка перемещения кювет;

5 - ручка "чувствительность";

6 - ручка "установка 100 грубо";

7 - ручка "установка 100 точно"

тщательно протирают фланелью. При установке кювет в кюветодержатель нельзя касаться пальцами рабочих граней ниже уровня жидкости в кювете. Наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях приводит к получению неверных результатов измерений. Наливать жидкость в кюветы следует до метки на боковой стенке кюветы.

4) Задать требуемую длину волны светового пучка вращением диска (3).

5) Для выбранного светофильтра установить "0" прибора следующим образом:

а) ручкой перемещения кювет (4) установить перед световым пучком кювету с контрольным раствором (дистиллированной водой);

б) закрыть крышку кюветной камеры;

1) Включить прибор в сеть. При этом загорается сигнальная лампа (1).

2) Прогреть прибор в течение 10-15 минут, предварительно открыв крышку кюветной камеры (2).

3) Заполнить две кюветы: первую - дистиллированной водой, вторую - исследуемым раствором - и установить их в кюветодержатель. Рабочие поверхности кювет перед каждым измерением протирают спиртом, ополаскивают дистиллированной водой и тщательно протирают фланелью.

в) ручкой (5) "чувствительность" установить необходимую при данной длине волны чувствительность. При измерении со светофильтрами 315, 364, 400, 440, 490, 540 нм, отмеченными на лицевой панели колориметра чёрным цветом, ручку "чувствительность" устанавливать в одно из положений 1, 2, 3, отмеченных также чёрным цветом. При измерении со светофильтрами 590, 670, 750, 870, 980 нм, отмеченными на лицевой панели красным цветом, ручку "чувствительность" устанавливают в одно из положений 1, 2, 3, отмеченных красным цветом;

г) ручкой (6) "установка 100 грубо" установить стрелку показывающего прибора на нулевое деление по шкале оптической плотности (нижняя шкала) или на отметку "100" по шкале светопропускания (верхняя шкала). При необходимости откорректировать "0" прибора ручкой "установка 100 точно".

Невозможность установки нуля свидетельствует о неверном выборе чувствительности.

Настройка нуля производится перед каждым измерением!

- 6) Поворотом ручки (4) кювету с контрольным раствором заменить кювету с исследуемым раствором.
- 7) Снять показания по шкале оптической плотности в единицах D или по шкале светопропускания (в %).
- 8) По окончании работы на КФК-2 ручку "чувствительность" установить в положение 1 (красный цвет), а ручку "установка 100 грубо" в крайнее левое положение и только после этого выключить тумблер "сеть" на задней панели прибора.

Порядок работы на фотоэлектроколориметре КФК-3

- 1) Включить прибор, нажав тумблер «СЕТЬ» при открытой крышке кюветного отделения, прогреть в течение 30 минут.
- 2) Нажать клавишу «ПУСК» - на цифровом табло должен высветиться символ «Г» и соответствующее ему значение, а также значение длины волны.

- 3) Проверку нуля усилителя произвести нажатием клавиши «НУЛЬ» при открытой крышке кюветного отделения. На цифровом табло справа от мигающей запятой высветится значение нулевого отсчёта, а слева – символ «0». Если значение нулевого отсчёта не укладывается в пределы $0,005 \div 0,200$, установить с помощью резистора «УСТ. 0» отсчёт в указанных пределах. Установку нуля отсчёта производить при нажатой клавише «НУЛЬ».
- 4) Установить в кюветное отделение кюветы с контрольным раствором (раствором сравнения), относительно которого производится измерение, и исследуемым раствором. Кювету с контрольным раствором установить в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором – в ближнее гнездо кюветодержателя. В световой пучок установить кювету с контрольным раствором (рукоятка перемещения кювет – влево до упора).
- 5) Ручкой на передней панели прибора установить длину волны, на которой производятся измерения. Длина волны высветится на верхнем цифровом табло.
- 6) При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу «Г», при этом на нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ «Г». Нажать клавишу «П» или «Е», при этом слева от мигающей запятой высветится соответственно символ «П» или «Е», а справа от мигающей запятой – соответствующие им значения « $100,0 \pm 0,2$ » или « $0,000 \pm 0,002$ », означающие, что начальный отсчёт пропускания (100,0%) или оптической плотности (0,000) установился на фотометре правильно.
- Если отсчёты « $100,0 \pm 0,2$ » или « $0,000 \pm 0,002$ » установились с большим отклонением, нажать на клавиши «Г», «П» или «Е» повторно, соблюдая небольшую паузу (3 - 5 секунд). Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу «НУЛЬ», закрыть крышку, нажать клавишу «П» или «Е».
- 7) Рукоятку перемещения кювет установить вправо до упора, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. Отсчёт на световом табло справа от мигающей запятой соответствует коэффициенту пропускания или оптической плотности исследуемого раствора.

8) Повторить измерения оптической плотности в указанном порядке трижды, вычислить среднее арифметическое значение измеряемой величины.

Вопросы

1. Оптические явления в дисперсных системах. Их сущность. Основные уравнения, количественно характеризующие оптические явления.
2. Оптические методы определения размеров частиц, кинетики коагуляции белых золь, чередования зон устойчивости и коагуляции.

Типовой вариант программированного контроля

(лабораторные работы 12, 15, 16)

1. Указать методы непосредственного и опосредствованного определения размеров частиц:

- а) ультрамикроскопия; б) нефелометрия; в) нейтронография;
г) электронография; д) электронная микроскопия.

2. Охарактеризуйте область применения каждого из следующих уравнений:

1) $D_\lambda = \varepsilon \times C \times l$; 2) $D_\lambda = (\varepsilon + K') \times C \times l$; 3) $D_\lambda = (K' \times C \times l) / \lambda^n$; 4) $D_\lambda = (K' \times C \times l) / \lambda^4$.

3. Уравнение Рэлея для светорассеяния имеет вид

$$J_p = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda_0^4} J_0 = \tau J_0$$

Охарактеризуйте и обоснуйте применимость уравнения:

- 1) по размерам частиц; 2) по концентрации частиц;
- 3) по соотношению показателей преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы.
4. Начертите границы зон устойчивости и коагуляции, если при действии на золь многовалентного иона-коагулянта мутность золя изменялась в соответствии с кривой:

Тема 5

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. КОАГУЛЯЦИЯ

План проработки теоретической части

1. Виды устойчивости дисперсных систем. Факторы устойчивости, суммарная кривая взаимодействия двух частиц.
2. Коагуляция. Виды коагуляции. Нейтрализационная и концентрационная коагуляция.
3. Коагуляция под действием электролитов. Порог коагуляции. Правила Шульца-Гарди. Количественная трактовка правил Шульца-Гарди в теории ДЛФО (Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека).
4. Защитные вещества. Защитные числа.
5. Быстрая и медленная коагуляция.

Важнейшей характеристикой дисперсных систем является устойчивость. По Н.Н. Пескову, различают два вида устойчивости: седиментационную и агрегативную. Седиментационная устойчивость – это устойчивость к оседанию частиц. Количественно она характеризуется высотой распределения частиц в соответствии с гипсометрическим законом Лапласа:

$$h = \frac{KT \ln \frac{C_0}{C_h}}{mg}, \quad (33)$$

где C_0 и C_h – концентрация частиц у поверхности и на высоте h соответственно; m – масса частицы с учётом дисперсионной среды.

Из уравнения следует, что чем больше масса частиц, тем меньше высота их распределения, т. е. меньше устойчивость системы к оседанию.

Агрегативная устойчивость – это устойчивость против слипания частиц; она обеспечивается различными факторами, которые, главным образом, снижают поверхностную энергию Гиббса.

Нарушение агрегативной устойчивости, происходящее в результате слипания отдельных частиц в более крупные агрегаты, называется **коагуляцией**. В процессе коагуляции различают две стадии:

- 1) скрытую коагуляцию, когда невооружённым глазом ещё нельзя наблюдать каких-либо внешних признаков происходящих изменений в золе;
- 2) явную коагуляцию, когда коагуляцию можно обнаружить уже и невооружённым глазом, например, по помутнению и усилению опалесценции, по выпадению осадка или образованию геля.

Коагуляция золя может быть вызвана различными причинами, например: повышением температуры, разного рода механическими воздействиями (встряхиванием, взбалтыванием), ультрацентрифугированием, повышением концентрации золя, введением в золь посторонних веществ, особенно электролитов, действием на данный золь другими зольями и другими причинами.

Агрегативная устойчивость зольей обусловлена, в основном, зарядом на поверхности частиц золя в виде двойного электрического слоя, количественно выражаемым ξ -потенциалом. Явная коагуляция наступает, когда величина ξ -потенциала становится равной или ниже некоторой величины $\xi_{кр}$ -потенциала, называемого критическим потенциалом (величина его примерно 30 мВ).

Стабилизация коллоидных систем обычно достигается адсорбцией ионов, поверхностно-активных веществ, ВМС и др. При сближении частиц на короткие расстояния ионные слои, находящиеся на частицах (см. тему "Электрокинетические свойства"), создают энергетический барьер отталкивания (расклинивающее давление), препятствуя слипанию.

Силами притяжения являются силы Ван-дер-Ваальса. Уменьшение толщины диффузного слоя, например при добавлении электролитов, позволяет частицам ближе подходить друг к другу, что приводит к изменению баланса сил в пользу сил притяжения. Энергетический барьер уменьшается, и возрастает вероятность коагуляции.

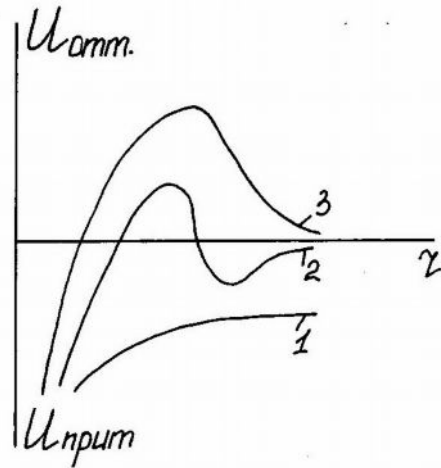


Рис. 24. Зависимости суммарной потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними

Различают три предельные зависимости суммарной потенциальной энергии взаимодействия частиц U от расстояния между ними r для разнообразных дисперсных систем (рис. 24):

- 1) система, где на всех расстояниях силы притяжения больше сил отталкивания. Такая система быстро коагулирует;
- 2) система имеет барьер отталкивания и вторичный энергетический минимум на некотором расстоянии между частицами.

В таких системах возможно образование коагуляционных структур, для которых характерно самопроизвольное восстановление после их разрушения (тиксотропия);

3) системы, у которых кинетическая энергия частиц (K_T) меньше потенциального барьера отталкивания. Системы устойчивы.

Лиофобные золи (см. тему "Получение зольей") очень чувствительны к введению в среду электролитов. Введение электролита снижает высоту энергетического барьера отталкивания, и при определённой концентрации (пороге быстрой коагуляции) он полностью исчезает. Однако коагуляция возможна и при наличии остаточного барьера отталкивания (медленная коагуляция).

Склонность гидрофобных зольей к разрушению под действием небольших добавок электролитов была замечена давно и послужила объектом большого числа экспериментальных и теоретических работ.

Многочисленными исследованиями влияния электролитов на устойчивость гидрофобных зольей установлено, что коагулирующее действие электролита зависит от заряда ионов. Коагуляция идёт с заметной скоростью

лишь при концентрации электролита, превышающей некоторое критическое значение, называемое порогом коагуляции γ .

Порогом коагуляции называется минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы за короткое время вызвать явную коагуляцию в этом золе:

$$\gamma = \frac{C \times V \times 1000}{w} \quad \text{ммоль/л золя,} \quad (34)$$

где w – объём золя, см^3 ; C – концентрация введённого электролита, моль/л; V – объём электролита, вызвавший коагуляцию, см^3 .

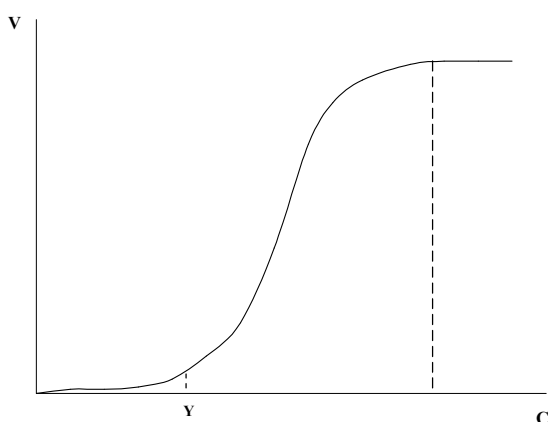


Рис. 25. Схема определения порога коагуляции

Выше этой концентрации (в области медленной коагуляции) скорость коагуляции растёт с ростом концентрации (рис. 25), пока не достигнет некоторого предела, после которого (в области быстрой коагуляции) перестаёт зависеть от концентрации электролита. Очевидно, что области быстрой коагуляции соответствует

полная дестабилизация частиц дисперсной фазы. Сопоставление коагулирующего действия электролитов с их влиянием на электрокинетические свойства показало, что порог коагуляции соответствует уменьшению электрокинетического потенциала (ξ -потенциала) примерно до 30 мВ, тогда как приближение к области быстрой коагуляции ведёт к падению ξ -потенциала до весьма малых значений. Уже из этого факта можно сделать вывод, что именно электростатическое отталкивание коллоидных частиц ответственно за устойчивость таких гидрозолей.

Коагулирующая способность электролита определяется в основном валентностью иона-коагулянта и сильно возрастает с её увеличением, т.е. ионы высшей валентности вызывают явную коагуляцию в значительно меньших

концентрациях, чем ионы низшей валентности. Это положение называется правилом значности или эмпирическим правилом Шульце-Гарди. Отношение порогов коагуляции одно-, двух- и трёхвалентных ионов-коагулянтов приблизительно равно 1:0,016:0,0013 (соответственно отношение обратных величин – коагулирующих способностей - равно 1:60:700).

Вместе с тем наряду с общим уменьшением порога коагуляции с ростом валентности противоионов наблюдаются более слабые различия коагулирующих способностей ионов одной валентности (так называемые лиотропные ряды ионов), связанные с различием их поляризуемости и гидратируемости.

В соответствии с современной теорией коагулирующего действия электролитов, развитой Б.В. Дерягиным при участии Л.Д. Ландау и позже независимо в работах голландских учёных Фервея и Овербека (теория ДЛФО), порог коагуляции (в м⁻³) определяется выражением

$$\gamma = k_1 \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^3 \times (kT)^5 \alpha^4}{(A^*)^2 \times z^6 e^6}, \quad (35)$$

где $k_1 \approx 2 \times 10^5$; ε - диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 - электрическая постоянная; A^* - сложная константа Гамакера, описывающая молекулярное взаимодействие частиц в среде; e - заряд электрона; z - валентность противоиона; величина α определяется потенциалом поверхности φ_0 и при $\varphi_0 > 4kT/ze$ (для сильнозаряженной поверхности) близка к единице. Выражение (35) даёт резкое падение порога коагуляции с ростом валентности противоиона $\gamma \approx z^{-6}$; для слабозаряженной поверхности ($\varphi_0 < 4kT/ze$) зависимость $\gamma \div f(z)$ оказывается более слабой: $\gamma \approx z^{-2}$.

Для защиты лиофобных золь и суспензий от коагуляции применяют защитные вещества – высокомолекулярные соединения, моющие вещества, мыла, растворимые в выбранной среде. В основе защитного действия лежит адсорбция молекул или мицелл защитного вещества поверхностью лиофобных частиц. При взаимодействии этих адсорбированных мицелл или молекул

между собой возникает гелеобразная плёнка, механически прочная, препятствующая сближению и слипанию частиц. Защитная способность полимера или мыла может быть охарактеризована защитным числом – количеством вещества, отнесённым к определённому объёму системы (1 л, 100 мл, 10 мл).

$$S = \frac{C_{\text{защ}} \times V_{\text{защ}} \times 1000}{w} \quad \text{мг/л золя,}$$

где w – объём золя, см^3 ; $C_{\text{защ}}$ – концентрация раствора защитного вещества, мг/см^3 ; $V_{\text{защ}}$ – объём раствора полимера или мыла, необходимого для защиты, см^3 .

Вопросы для самоподготовки

1. Правила Шульца-Гарди.
2. Количественная интерпретация правил в рамках теории Дерягина-Ландау.

Типовой вариант программированного контроля (лабораторные работы № 13,14)

1. Выбрать электролит, обладающий наибольшим (наименьшим), порогом коагуляции по отношению к золю с положительно (отрицательно) заряженными частицами:

а) KCl ; б) AlCl_3 ; в) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; г) K_2SO_4 ; д) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2. Указать соответствующее соотношение пороговых концентраций для одно-, двух-, трёхвалентных ионов в случае сильно и слабо заряженных поверхностей:

а) $\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 1 : 1/2^6 : 1/3^6$;

б) $\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 1 : 1/2^2 : 1/3^2$.

3. Дать иллюстративное и аналитическое определение пороговой концентрации электролита.

4. Дать определение защитного числа и охарактеризовать выбор защитной концентрации вещества, ограниченной снизу явлением сенсibilизации, а сверху – явлением седиментации.

Лабораторные работы № 13 – 16

Лабораторная работа № 13

Определение порога коагуляции золя гидрата окиси железа нейтральными солями. Определение защитного числа

Задание: определить минимальную концентрацию электролита, необходимую для коагуляции золя, определить минимальную массу вещества, необходимую для защиты золя от коагуляции при введении раствора электролита пороговой концентрации. Использовать визуальный метод наблюдения.

Ход работы

Опыт № 1. Определение порога коагуляции

1. Приготовить положительно заряженный золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В 500 мл кипящей дистиллированной воды небольшой струёй (по стеклянной палочке) влить 15 мл 2%-ного раствора FeCl_3 , пока образующийся золь не достигнет тёмно-коричневой окраски, кипятить в течение 5 минут, затем охладить под струёй холодной воды.

2. Приготовить эталонный раствор – золь с тем же разбавлением, что и в табл. 21, но без раствора электролита, т.е. золь, где заведомо нет коагуляции. Для этого к 10 мл золя добавить 5,5 мл воды.

3. Далее готовятся растворы золя с электролитом в соответствии с табл. 21, причём сначала с каждым электролитом целесообразно приготовить раствор в пробирке № 1 и № 10 и сравнить их мутность с эталонной пробиркой. Если в пробирке № 1 произошло помутнение, то концентрация исходного электролита велика, и необходимо подобрать разбавление. Если в пробирке № 1 нет помутнения, а в пробирке № 10 – есть, то можно готовить все остальные растворы и определять пороговую концентрацию с данным электролитом. Если же помутнения нет ни в 1-й, ни в 10-й пробирке, то концентрация исходного электролита мала, необходимо взять либо другой электролит,

либо большую концентрацию данного электролита. Электролит берётся по заданию преподавателя и вводится в пробирку в последнюю очередь.

Таблица 21

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
золя, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
вода, мл	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5	0
электролит, мл	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
общий объём	15,5 мл									
помутнение										

4. Смеси взболтать, сравнить визуально в проходящем свете с эталонным раствором (10 мл золя + 5,5 мл воды), отметить знаком "+" в таблице лабораторного журнала наличие коагуляции.

5. Рассчитать пороги коагуляции для всех электролитов по формуле

$$\gamma = \frac{C_0 \times V_{cp} \times 1000}{10} \text{ ммоль/л золя,}$$

где 10 – объём золя, мл;

C_0 – молярная концентрация электролита (с учётом разбавления), моль/л;

V_{cp} – объём электролита, вызвавший коагуляцию, мл (находится как средний объём электролита между объёмом в той пробирке, где произошла коагуляция, и предыдущей, например, если коагуляция наблюдается в 5-й пробирке, то средний объём равен 2,75 мл.);

1000 – переводной коэффициент.

Рассмотреть соотношение пороговых концентраций разных электролитов; сделать вывод, у какого электролита и во сколько раз коагулирующая способность выше, чем у других электролитов. Из соотношения пороговых концентраций по правилу Шульце-Гарди определить степень заряженности поверхности частиц золя.

Опыт № 2. Определение защитного числа

1. Установить исходную концентрацию одного из защитных веществ по заданию преподавателя (защитные вещества: крахмал, желатин, поливиниловый спирт). В две пробирки налить количества растворов, соответствующие табличным данным, в указанной последовательности (см. табл. 22).

Таблица 22

		Первая пробирка	Вторая пробирка
1	золь	5	5
2	вода	0	4,0
3	защитное в-во (выбирается по заданию преподавателя)	5	1,0
4	электролит	в количестве, которое вызвало в предыдущем опыте коагуляцию (помутнение).	

Если золь помутнел в обеих пробирках, то это значит, что концентрация защитного вещества мала. (Приготовить защитное вещество более высокой концентрации, опыт повторить.)

Если во второй пробирке раствор помутнел, а в первой не помутнел, то полученный раствор защитного вещества может быть применён для определения защитного числа (см. табл. 21).

Если золь не помутнел ни в первой, ни во второй пробирке – разбавьте раствор защитного вещества, опыт повторите.

При исследовании защитных свойств желатина нужно иметь в виду его высокую способность к защите. При испытаниях начать с концентрации 0,05%.

2. Определение защитного числа

Приготовить ряд растворов согласно табл. 23. Для этого взять защитное вещество той концентрации, которая была выбрана в опыте 1.

Таблица 23

№ пробирок	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1) золь, мл	5	5	5	5	5	5	5	5	5
2) вода, мл	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
3) защитное в-во	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1
4) кол-во электролита, которое в предыдущем опыте вызвало помутнение									

Рассчитать защитное число по формуле

$$S = \frac{C \times V \times 1000}{w \times 10}, \text{ мг/мл золя,}$$

где w – количество мл электролита; C – концентрация защитного вещества, г/л; V – объём защитного вещества, мл; 10 – общий объём исследуемой системы, мл.

Лабораторная работа № 14

Проверка правила валентности - значности

Задание: определить минимальную концентрацию электролита, необходимую для коагуляции золя с использованием фотоколориметрического метода исследования. Проверить правило валентности-значности.

Как показывает эксперимент, мутность, или оптическая плотность коагулирующей системы, через определённый промежуток времени после введения электролита (например, через 1 минуту) сначала увеличивается с ростом концентрации электролита, а по достижении пороговой концентрации (γ), соответствующей порогу коагуляции, не изменяется. Таким образом, достаточно получить зависимость оптической плотности от концентрации электролита, и тогда по перегибу на соответствующей кривой можно найти значение порога коагуляции.

γ - концентрация, соответствующая порогу коагуляции, моль/л.

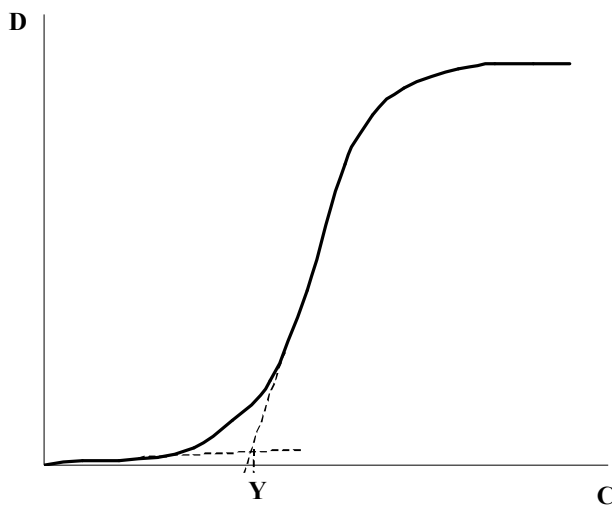


Рис. 26. Схема определения порога коагуляции из зависимости $D=f(C)$

1) Включить фотоэлектроколориметр на прогрев в течение 15 - 20 минут.

1) Ознакомиться с устройством и принципом работы прибора. (см. тему "Оптические свойства", лабораторная работа № 12).

2) Приготовить золь берлинской лазури (гидрата окиси железа) в количестве 100 мл (см. главу

"Получение золь", лабораторная работа № 11).

3) Первый этап работы – подбор концентрации исходного электролита – проводится так же, как в лабораторной работе № 13. Приготовить растворы золь с заданным преподавателем электролитом соответственно

табл. 22. Последовательно, перед самым измерением оптической плотности, внести в пробирки с растворами по 10 мл золь, всё перемешать и заполнить приготовленным раствором кювету фотоэлектроколориметра.

- 4) Через 1 минуту начать измерение оптической плотности. Результаты измерения оптической плотности записать в таблицу 24.
- 5) Рабочая концентрация растворов рассчитывается по формуле

$$C_{\text{раб}} = \frac{C_{\text{исх}} \times V_{\text{эл}} \times 1000}{V_{\text{общ}}}, \text{ ммоль/л,}$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация электролита с учётом разбавления, моль/л;

$V_{\text{эл}}$ – объём электролита в пробирке, мл;

$V_{\text{общ}}$ – общий объём системы, мл, $V_{\text{общ}} = 6$ мл.

Таблица 24

Электролит №	Количество, мл									
	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
I										
II										
III										
Вода, мл	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1	0,5	0
Золь, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Общий объём, мл	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5
Оптическая плотность										
I эл.										
II эл.										
III эл.										

- 6) Построить график зависимости $D \div C_{\text{раб}}$ и определить пороговые концентрации для каждого электролита.
- 7) Поделив полученные значения порогов коагуляции на наименьшее из них, вывести правило валентности-значности, например:

$$\frac{\gamma_{KCl}}{\gamma_{AlCl_3}} \cdot \frac{\gamma_{MgCl_2}}{\gamma_{AlCl_3}} \cdot \frac{\gamma_{AlCl_3}}{\gamma_{AlCl_3}} = \dots$$

- 8) Сделать вывод о коагулирующей силе электролитов, определить ионы-коагулянты, степень заряженности поверхности и знак заряда частиц исследуемого золя.
- Типовой вариант и вопросы для подготовки к программированному контролю к лабораторным работам 15, 16 смотрите в теме «Оптические свойства» (лабораторная работа № 12).

Лабораторная работа № 15

Изучение кинетики коагуляции "белых" золь

Задание: определить средний радиус частиц золя в разные моменты времени. Использовать турбидиметрический метод (см. тему "Оптические свойства").

При коагуляции с течением времени увеличивается средний радиус частиц, а следовательно, увеличивается оптическая плотность. Наблюдая изменение оптической плотности золя при постоянной длине волны, можно рассчитать радиус частиц.

Ход работы

1. Включить фотоэлектроколориметр в сеть, прогреть 15 - 20 минут. Ознакомиться с устройством и принципом работы прибора (см. тему "Оптические свойства", лабораторную работу № 12).

2. Приготовить заданный преподавателем золь (разбавить исходный золь полистирола (латекса) в отношении $\approx 1:1000$ непосредственно перед опытом).

3. В пробирку поместить 5 мл приготовленного раствора золя и 5 мл воды, тщательно перемешать, заполнить кювету фотоэлектроколориметра и произвести измерения оптической плотности при разных светофильтрах, записывая длину волны. Полученные данные занести в таблицу (см. табл. 25).

Таблица 25

Длина волны λ , нм	$\lambda_{\text{ср}}$	$\lg \lambda$	Д	$\lg Д$
----------------------------	-----------------------	---------------	---	---------

Зависимость выражается уравнением $D_{\lambda} = k/\lambda^n$. Логарифмируя уравнение, получим $\lg D_{\lambda} = \lg k - n \lg \lambda$.

4. Построить прямую в координатах $\lg D_\lambda \div \lg \lambda$. Определить n как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, $\lg k$ из отрезка, отсекаемого на оси ординат. Для данного золя $\lg k$ и n – величины постоянные.

5. В пробирку поместить 5 мл приготовленного раствора золя и 5 мл раствора электролита по заданию преподавателя, тщательно перемешать, заполнить кювету фотоэлектроколориметра, в момент сливания золя и электролита включить секундомер и произвести измерение оптической плотности золя с интервалом в 1 минуту в течение 10 - 15 минут (до постоянного значения оптической плотности).

Для исследования выбрать такую длину волны, при которой оптическая плотность исходного золя в предыдущем опыте (пункт 3) была минимальна. Данные занести в таблицу (см. табл. 26).

Таблица 26

τ , мин	D	r , нм	r^3 , нм
--------------	-----	----------	------------

6. Рассчитать радиус частицы по формуле

$$r_\tau = 194 - 46,2 \frac{\lg K - \lg D}{\lg \lambda}.$$

7. При $\tau=0$ найденный r – размер частицы исходной монодисперсной системы (r_0). По найденным значениям средних радиусов частиц в разные моменты времени рассчитывается N_m – число укрупнившихся частиц – по формуле

$$N_m = \frac{r_0^3}{r^3} \times 100\%.$$

8. Построить график $N_m = f(\tau)$ по полученным данным.

9. Определить экспериментально время половинной коагуляции θ как время, соответствующее точке пересечения касательной к начальному линейному участку зависимости $N_m = f(\tau)$ с линией $N_m=50\%$.

Лабораторная работа № 16

Исследование зон коагуляции

Задание: определить зоны коагуляции оптическим методом, исследовать неправильные ряды при коагуляции золя многовалентными ионами.

Ход работы

1. Включить фотоэлектроколориметр в сеть, прогреть 15 - 20 минут.
2. Ознакомиться с устройством и принципом работы прибора (см. тему "Оптические свойства).

3. Приготовить растворы (в мерных колбах на 100 мл):

а) 4×10^{-4} М КJ из исходного 4×10^{-2} М КJ;

б) 1×10^{-4} М AgNO₃ из исходного 1×10^{-2} М AgNO₃;

в) $2,1 \times 10^{-3}$ М и $2,1 \times 10^{-4}$ М Al(NO₃)₃ (электролит по заданию преподавателя) из исходного раствора концентрацией $2,1 \times 10^{-2}$ М.

4. Исследовать коагуляцию золя AgJ растворами электролитов: Al(NO₃)₃ ; Al₂(SO₄)₃; AlCl₃; FeCl₃. Приготовить в стаканчике золь № 1, куда сливают 10 мл КJ, 10 мл AgNO₃ концентрациями 4×10^{-4} М и 1×10^{-4} М, соответственно, и соответствующие количества электролита (см. табл. 27).

Общий объём раствора в стаканчике составляет 21 мл. Включить секундомер, содержимое каждого стаканчика тщательно перемешать в течение 30 секунд, продувая воздух через пипетку.

5. Заполнить кювету фотоэлектроколориметра, поместить её в прибор, произвести измерение оптической плотности D_τ через 5 минут после смешивания растворов. Использовать синий светофильтр.

6. Из найденных D рассчитать τ (мутность) по формуле

$$\tau = \frac{2,3 \times D}{\ell}, \text{ где } \ell - \text{толщина кюветы, мм.}$$

7. Построить зависимость τ от логарифма концентрации коагулирующего иона. Охарактеризовать и объяснить полученные зоны.

Таблица 27

№	Количество и концентрация исходного электролита		Кол-во воды, мл	Концентра- ция электро- лита в золе, моль/л	Д через 5 ми- нут	τ (мут- ность)-
	V, см ³	C, моль/л				
1	0,0	$2,1 \times 10^{-4}$	1,0	0		
2	0,1	$2,1 \times 10^{-4}$	0,9	1×10^{-6}		
3	0,2	$2,1 \times 10^{-4}$	0,8	2×10^{-6}		
4	0,3	$2,1 \times 10^{-4}$	0,7	3×10^{-6}		
5	0,5	$2,1 \times 10^{-4}$	0,5	5×10^{-6}		
6	0,8	$2,1 \times 10^{-4}$	0,2	8×10^{-6}		
7	1,0	$2,1 \times 10^{-4}$	0,0	1×10^{-5}		
8	0,2	$2,1 \times 10^{-3}$	0,8	2×10^{-5}		
9	0,3	$2,1 \times 10^{-3}$	0,7	3×10^{-5}		
10	0,5	$2,1 \times 10^{-3}$	0,5	5×10^{-5}		
11	0,8	$2,1 \times 10^{-3}$	0,2	8×10^{-5}		
12	1,0	$2,1 \times 10^{-3}$	0,0	1×10^{-4}		
13	0,2	$2,1 \times 10^{-2}$	0,8	2×10^{-4}		
14	0,3	$2,1 \times 10^{-2}$	0,7	3×10^{-4}		
15	0,5	$2,1 \times 10^{-2}$	0,5	5×10^{-4}		

Тема 6

КИНЕТИЧЕСКАЯ (СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ) УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

План проработки теоретической части

1. Седиментационно-диффузионное равновесие систем.
2. Седиментация. Закон Стокса.
3. Седиментационный анализ. Интегральные и дифференциальные кривые седиментации.
4. Аналитический и графический методы определения дисперсности системы.

Для анализа дисперсных систем используются оптические методы (нефелометрия, турбидиметрия, ультрамикроскопия, электронная микроскопия и др.) и методы седиментации. Оптические методы основаны на светорассеянии и используются для анализа *высокодисперсных зелей*. Для более крупных дисперсий используется седиментационный метод, основанный на осаждении частиц в гравитационном поле или поле центробежных сил. Для *грубых дисперсий* применяется ситовой анализ.

Седиментационный анализ имеет целью определение размеров частиц суспензии по скорости их осаждения. Расчёт размеров частиц производится на основе закона Стокса, который рассматривает сопротивление, испытываемое сферической частицей суспензии при её падении в вязкой среде.

Зависимость скорости оседания частиц (U) от их радиуса выражается уравнением

$$U = \frac{h}{\tau} = r^2 \frac{2g\Delta\rho}{9\eta}, \quad (36)$$

где g - ускорение свободного падения, см/сек^2 ; $\Delta\rho$ - разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, г/см^3 ; η - вязкость среды, пуаз; τ - время оседания, сек; h - высота оседания, см; r - радиус частицы, см.

Если все постоянные величины объединить в одну константу K , то уравнение для расчёта радиусов примет вид

$$r = K\sqrt{U} \quad (37)$$

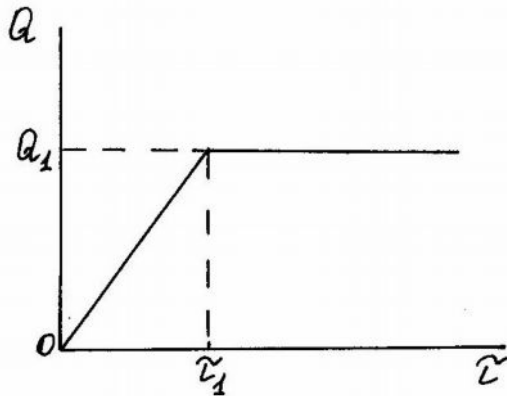


Рис. 27. Изотерма седиментации монодисперсной системы

частицы одинаковы, скорость осаждения постоянна, и процесс осаждения выразится прямой линией OA , идущей из начала координат (рис. 27).

По истечении времени τ_1 , когда осаждение закончилось, график зависимости $Q=f(\tau)$ идёт параллельно оси абсцисс, а при $\tau_1=0$ Q_1 соответствует весу осевших частиц.

При отстаивании полидисперсной суспензии в отличие от монодисперсной граница оседающего слоя оказывается размытой, так как частицы, имеющие различные радиусы, проходят за одно и то же время различные пути. Поэтому седиментационный анализ полидисперсной системы сводится к определению скорости накопления осадка.

Когда частицы не имеют шарообразной формы, то вычисленный радиус является так называемым "эффективным" радиусом.

Если суспензия монодисперсна, т.е. все частицы имеют один размер, то, налив суспензию в цилиндр, мы через некоторое время заметим, что верхняя часть суспензии посветлеет. Так как все

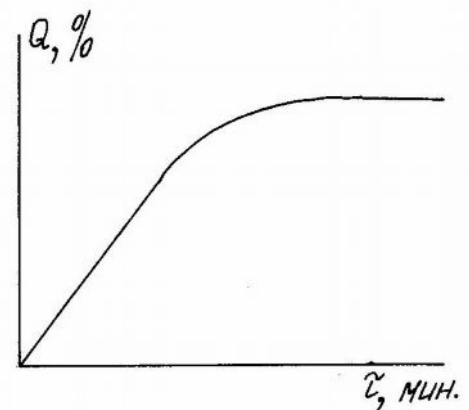


Рис. 28. Изотерма седиментации полидисперсной системы

Зависимость между массой выпавшего осадка и временем оседания графически изображается кривой седиментации (рис. 28).

При вычислении размера частиц на основании кривой седиментации используются классические графические методы расчёта и аналитические методы построения кривых седиментации.

Первый способ (графический, предложенный Свеном Оденом)

Возможные размеры частиц суспензии заключаются в пределах от r_{\min} до r_{\max} . Для определения r_{\max} находят точку "a" в конце начального прямолинейного участка кривой. Спроецировав эту точку на ось абсцисс, находят время τ_0 , в течение которого выпали наиболее крупные частицы. Зная путь h , проходимый частицами, рассчитывают скорость осаждения и по формуле (37) находят размер наиболее крупных частиц r_{\max} .

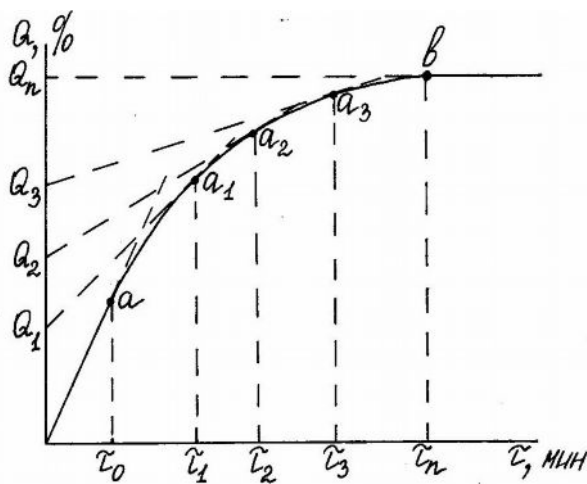


Рис. 29. Схема графического расчёта изотерм седиментации

Для определения радиуса наиболее мелких частиц r_{\min} находят на кривой осаждения положение точки "b", после которой кривая переходит в горизонталь.

По времени τ_n , отвечающему точке b , аналогично предыдущему вычисляют r_{\min} . После этого условно разбивают суспензию на фракции с определяющими интервалами радиусов. Для этого выделяют на кривой ряд точек в местах наибольшего изменения кривизны (a_1, a_2, a_3, \dots) и по абсциссам этих точек ($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$) вычисляют соответствующие радиусы (r_1, r_2, r_3, \dots). В точках a_1, a_2 и т.д. проводят касательные к кривой до пересечения с осью ординат. Через точку "b" проводят линию, параллельную оси абсцисс.

По времени τ_n , отвечающему точке b , аналогично предыдущему вычисляют r_{\min} . После этого условно разбивают суспензию на фракции с определяющими интервалами радиусов. Для этого выделяют на кривой ряд точек в местах наибольшего изменения кривизны (a_1, a_2, a_3, \dots) и по абсциссам этих точек ($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$) вычисляют соответствующие радиусы (r_1, r_2, r_3, \dots). В точках a_1, a_2 и т.д. проводят касательные к кривой до пересечения с осью ординат. Через точку "b" проводят линию, параллельную оси абсцисс.

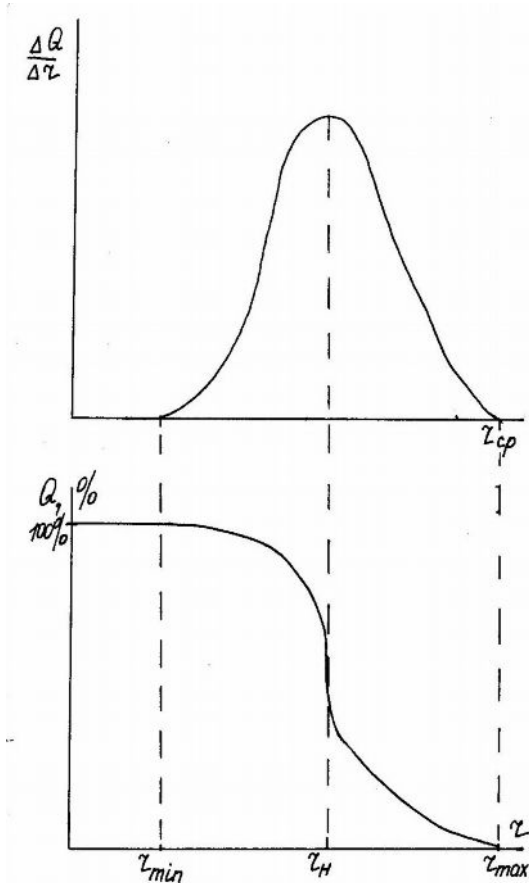


Рис. 30. Дифференциальная (вверху) и интегральная (внизу) кривые седиментации

процентов и времени.

Если принять $Q = \frac{Q_0}{2} m$, тогда $\tau = \tau_0$, т.е. τ_0 – половинное время седиментации. Записав уравнение (38) относительно Q_0 (при $\tau \rightarrow 0$) и подставив в него значения Q и $dQ/d\tau$ из уравнения (36), а также заменив τ на r из соотношения

$$r = \sqrt{\left(\frac{9\eta}{2g\Delta\rho} \times \frac{h}{\tau}\right)}, \quad (39)$$

где g – ускорение свободного падения, см/сек²; $\Delta\rho$ – разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, г/см³; η – вязкость среды, пуаз (Пз); h – высота оседания, см, приходят к аналитическому выражению интегральной кривой распределения:

По графику отношение $(Q_0 Q_1 / Q_0 Q_n) \times 100\%$ равно процентному содержанию фракции с радиусом частиц в интервале от r_{\max} до r_1 , $(Q_1 Q_2 / Q_n Q_n) \times 100\%$ от r_1 до r_2 и т.д.

По результатам, полученным при обработке кривой седиментации, строят кривые распределения, наглядно показывающие содержание Q в суспензии различных фракций (рис. 30).

Второй способ (аналитический, предложенный Н.Н. Цюрупой).

Предполагается, что процесс седиментации описывается уравнением

$$Q = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0} = Q_m \alpha, \quad (38)$$

где Q_m , τ_0 – константы в размерностях

$$Q_0 = Q_m \left(\frac{\tau}{\tau + \tau_0} \right)^2. \quad (40)$$

$$\text{Далее} \quad Q = Q_m \left(\frac{r_0^2}{r^2 + r_0^2} \right)^2. \quad (41)$$

Уравнение дифференциальной кривой распределения получается дифференцированием уравнения (41) по r :

$$F = -\frac{dQ_0}{dr} = 4Q_m r_0^4 \frac{r}{(r_0^2 + r^2)^3}. \quad (42)$$

Из уравнения (41) следует, что при $Q_0=100$ наблюдается предельный радиус частиц

$$r_{np} = r_0 \sqrt{0,1\sqrt{Q_m} - 1}. \quad (43)$$

Дифференцированием уравнения (43) и приравниванием производной нулю получают значение наивероятнейшего радиуса

$$r_H = r_0/2,24. \quad (44)$$

Учитывая условие, что минимальное значение функции F , близкое к нулю, для наибольших по размеру частиц r_{\max} должно быть во много раз меньше максимального значения функции при r_{\max} , получают

$$r_{\max} = 3 r_0. \quad (45)$$

Уравнение дифференциальной кривой распределения для расчётов упрощается.

$$\text{Так как} \quad \alpha = \frac{r_0^2}{r^2 + r_0^2}, \quad \text{то} \quad \frac{4Q_m}{r_0} \alpha^2 \sqrt{\alpha(1-\alpha)} = \frac{4Q}{r_0} \varepsilon. \quad (46)$$

Итак, интегральная функция распределения зависит от α^2 (40), дифференциальная – от ε . В свою очередь, α^2 и ε зависят от отношения r/r_0 . Составив таблицу значений α^2 и ε в зависимости от величины r/r_0 (табл. 28), можно легко рассчитать необходимые функции распределения.

Таблица 28

r/r_0	α^2	ε
0,1	0,980	0,097
0,2	0,925	0,177
0,3	0,842	0,232
0,4	0,743	0,255
0,45	0,692	0,260
0,5	0,640	0,256
0,6	0,541	0,239
0,7	0,451	0,209
0,8	0,372	0,182
0,9	0,305	0,155
1,0	0,250	0,125
1,2	0,168	0,083
1,4	0,114	0,054
1,6	0,079	0,036
1,8	0,056	0,023
2,0	0,040	0,016
2,5	0,019	0,007
3,0	0,010	0,003

Получив кривую седиментации, выраженную уравнением (38), находят его константы, для чего переписывают это уравнение в виде

$$\tau/Q = \tau/Q_m + \tau_0/Q_m. \quad (47)$$

В координатах $\tau/Q \div \tau$ эта зависимость линейна, где Q_m – котангенс угла наклона прямой; а τ_0/Q_m – отрезок, отсекаемый ею на оси ординат.

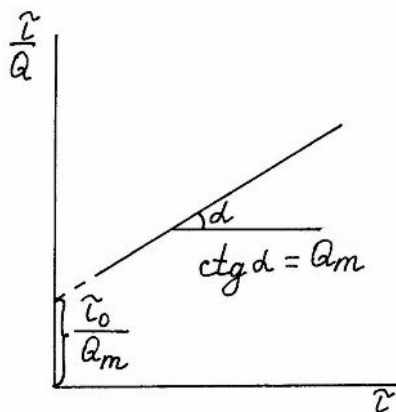


Рис. 31. Спряmlённая кривая седиментации

Степень полидисперсности определяют соотношением максимального радиуса r_{\max} к предельному r_{np} .

$$\sigma = \frac{r_{\max}}{r_{np}} = \frac{3}{\sqrt{0,1\sqrt{Q_m} - 1}}. \quad (48)$$

При использовании программы вводятся экспериментальные данные, полученные на основании кривой седиментации Q (%) $\div \tau$.

Задают разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, вязкость дисперсионной среды, ускорение силы тяжести, высоту оседания.

В результате работы студенты получают сведения о коэффициенте полидисперсности Q_m , половинном времени седиментации τ_0 , предельном, наиболее вероятном и максимальном радиусах частиц, а также степени полидисперсности.

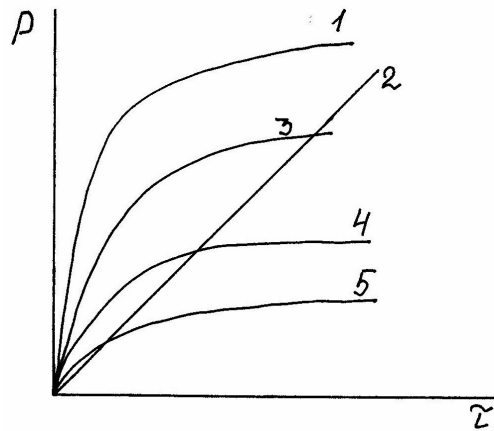
Вопросы

1. Особенности и количественные характеристики броуновского движения, диффузии, седиментации.
2. Седиментационная устойчивость дисперсных систем. Критерии устойчивости.
3. Седиментационный анализ.

Типовой вариант программированного контроля к теме 6
(лабораторная работа № 17)

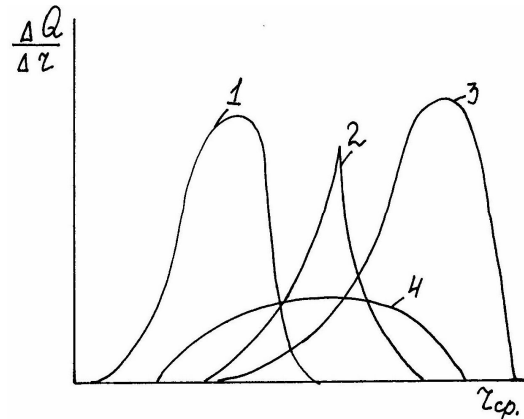
1. На рисунке даны изотермы седиментации. Какие из них относятся

- а) к наиболее высокодисперсной системе;
- б) к монодисперсной системе;
- в) к полидисперсной системе;
- г) к наиболее седиментационно-устойчивой системе?

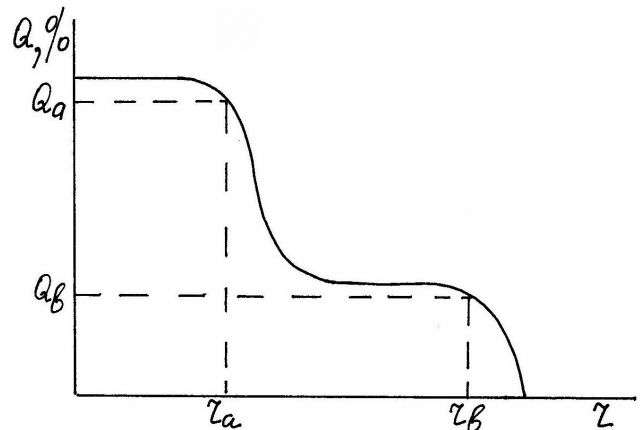


2. На рисунке представлены дифференциальные кривые изотерм седиментации. Какие из них относятся:

- а) к системе, наиболее близкой к монодисперсной;
- б) к истинно полидисперсной системе;
- в) к полидисперсной системе с преобладанием крупных частиц;
- г) к полидисперсной системе с преобладанием мелких частиц?



3. На рисунке изображена интегральная кривая распределения частиц порошка по радиусам. Как, пользуясь этими данными, найти относительное содержание в порошке фракции частиц с радиусами в интервале $r_a \div r_b$?



4. Какое соотношение можно использовать при определении размера частиц \bar{a} :

а) сферических,

$$\bar{a} = \sqrt{\frac{9\eta U}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

б) кубических,

$$\bar{a} = \sqrt{\frac{BU}{(\rho - \rho_0)g}}$$

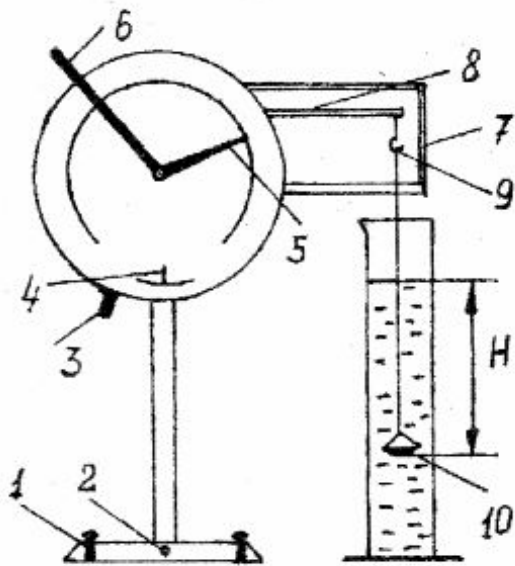
в) анизодиаметричных?

$$\bar{a} = \sqrt[3]{\frac{BU}{(\rho - \rho_0)g}}$$

Лабораторная работа № 17

Седиментационный анализ суспензии

Задание: экспериментально определить кривую седиментации. Рассчитать дифференциальную и интегральную кривые распределения, определить фракционный состав порошка.



Взвешивающим прибором служат торсионные весы с предельной навеской 500 мг. Они имеют две шкалы: от 0 до 250 мг и от 250 до 500 мг. Взвешивание во вторых пределах ведут, подвесив к коромыслу весов добавочный тарированный крючок весом 250 мг. Коромысло торсионных весов заканчивается крючком 1, на который подвешивается груз (рис. 32).

Рис. 32. Схема торсионных весов:

1 - винт, 2 - уровень сферический,
3 - рычаг, 4 - стрелка контрольная,
5 - стрелка отсчётная, 6 – поводок,
7 - крышка, 8 - коромысло,
9 - крючок, 10 - чашечка

Ход работы

1. Подготовка к взвешиванию.

Освободить коромысло передвижением вправо рычага арретира 3. Плавно повернуть поводком 6 отсчётную стрелку 5 на нулевое деление шкалы циферблата.

Вращением тарировочной рукоятки 8 совместить контрольную стрелку 4 с контрольным штрихом циферблата. Закрывать весы передвижением влево рычага арретира 3.

2. Налить в цилиндр воды, погрузить в воду чашку весов, подвешенную на коромысло весов, следя за тем, чтобы чашка не касалась стенок цилиндра и находилась от него со всех сторон приблизительно на равном расстоянии.

Открыть арретир, взвесить в жидкой среде пустую чашечку. Записать её вес ($P_{\text{лод}}$). Отметить уровень воды в цилиндре и измерить глубину погружения чашки в воду (от мениска жидкости в цилиндре до дна чашки при открытом арретире в см). Весы заарретировать.

Снять чашку, поместить в цилиндр заданное преподавателем вещество.

Тщательно взболтать суспензию стеклянной палочкой. Следите за тем, чтобы уровень воды в цилиндре был постоянным.

Быстро опустить чашку в суспензию, подвесив её на коромысле, открыть арретир и включить секундомер.

Не прекращая хода секундомера, периодически фиксируют время и вес чашки с осадком ($P_{\text{лод}} + P_{\text{ос}}$).

Замеры делать при изменяющемся весе. В начале опыта, когда оседают самые крупные частицы, время между замерами составляет от 5 до 15 секунд, к концу опыта интервал времени увеличивается до 3, 5, 10, 15, 20 минут.

Процесс заканчивают, когда значения веса последующего и предыдущего измерений практически не изменяются в течение 10 - 20 минут. Этот вес соответствует окончанию процесса и принимается за 100% ($Q = 100\%$). Процентное значение количества осевшего вещества для всех значений τ определяют из пропорции $P_{\tau \text{ конечн}} - 100\%$; $P_{\tau i} - x \%$. Здесь, безусловно, допускается некоторая ошибка, но она так мала, что ею можно пренебречь. Результаты измерений свести в таблицу (см. табл. 29).

Таблица 29

τ , с	
P осадка, мг	
Q, %	

Построить кривую осаждения в координатах $Q \div \tau$.

Обработать кривую заданным преподавателем способом, вычислить Γ_{\max} , Γ_{\min} , Γ_H .

Построить интегральную и дифференциальную кривые седиментации. При обработке результатов аналитическим методом дифференциальная кривая седиментации строится путём расчёта dQ/dr для различных радиусов.

Тема 7

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

План проработки теоретической части:

1. Причины структурообразования в коллоидных растворах и растворах ВМС.
2. Структурно-механические свойства дисперсных систем.
3. Реологические свойства нормальных систем. Уравнения Ньютона, Эйнштейна, Пуазейля. Реологические кривые.
4. Коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные структуры. Бингамовские структуры. Типы реологических кривых.

Вязкость – это свойство жидкости при данной температуре. Вязкость чистой жидкости от условий движения не зависит, но это справедливо лишь для ламинарного режима. При турбулентном движении завихрения оказывают дополнительное сопротивление течению жидкости, что сопровождается возрастанием вязкости жидкости, называемым «кажущимся видимым увеличением вязкости», то есть свойства жидкости не изменяются, а изменяется лишь режим.

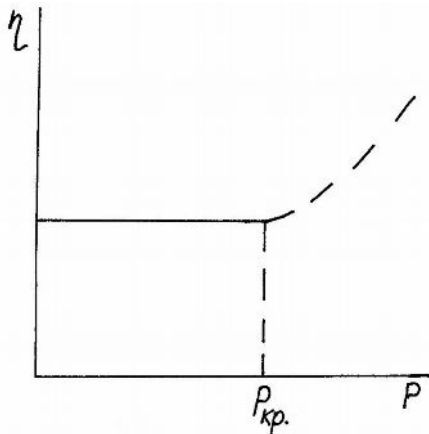


Рис. 33 а. Реологическая кривая $\eta \div P$

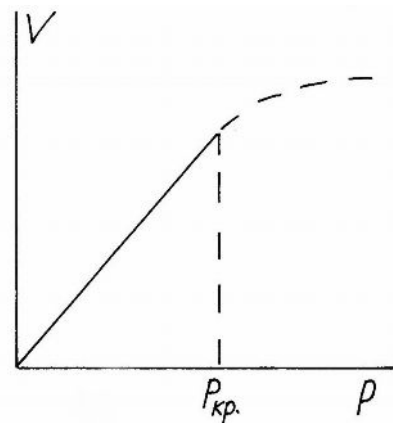


Рис. 33 б. Реологическая кривая $V \div P$

На рис. 33 а и б представлены реологические кривые для нормальной жидкости, которая подчиняется законам Ньютона и Пуазейля.

В условиях ламинарного режима вязкость (η) постоянна, до $P_{кр}$ зависимость прямолинейна. Когда возникает турбулентный режим, вязкость аномально возрастает, а скорость течения уменьшается с отставанием от линейного закона.

В отличие от нормальных, существует ряд систем, которые уже при малых давлениях не подчиняются законам Пуазейля и Ньютона. Такие системы называются аномально-вязкими или упруго-пластичными. К ним относятся и некоторые коллоидные растворы дисперсных систем.

Аномалии при течении связаны у дисперсных систем с процессом структурообразования путём взаимодействия частиц дисперсной системы.

К растворам при нормальном характере их течения приложимо уравнение Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 \times (1 + \alpha \varphi), \quad (49)$$

где η - вязкость текущей системы; η_0 - вязкость дисперсионной среды; α - коэффициент, связанный с формой частиц; φ - объёмная концентрация дисперсной фазы. Реологическая кривая, иллюстрирующая уравнение Эйнштейна, представлена на рис. 34.

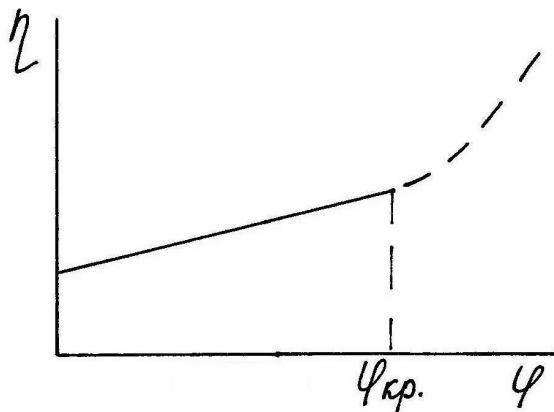


Рис. 34. Реологическая кривая $\eta \div \varphi$

При достижении $\varphi_{кр}$ происходит смена режима течения, наступает «ранняя» турбулентность, причём, чем меньше радиус частиц, тем меньше $\varphi_{кр}$. Причина этого явления – возникновение завихрений в текущей жидкости (рис. 35).

В некоторых коллоидных растворах и растворах ВМС между отдельными частицами или макромолекулами могут возникать связи. В результате образуются пространственные структуры, механически захваты-

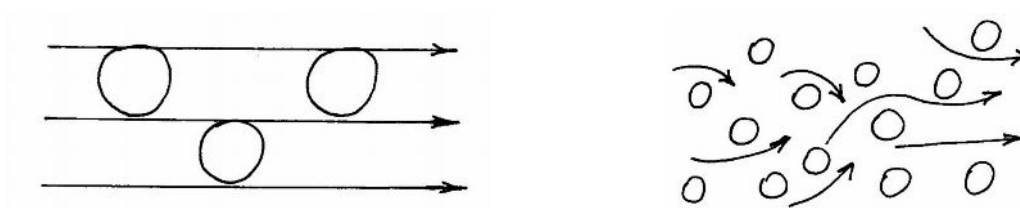


Рис. 35. Схема движения струй жидкости при различных радиусах частиц

вающие часть растворителя. Это приводит к значительному увеличению вязкости таких "структурированных" жидкостей.

Однако при течении жидкостей структуры могут разрушаться и тем сильнее, чем больше скорость течения. Поэтому вязкость структурированных жидкостей зависит от давления, под которым жидкость течёт в вискозиметре, и уменьшается с повышением давления до тех пор, пока вся структура не будет разрушена. Такая аномальная вязкость называется *структурной*. К аномальным системам относятся растворы ВМС (например, поливиниловый спирт из-за асимметрии макромолекул) и дисперсии ВМС (например, латекс из-за способности его частиц к деформации).

Течение жидкости – процесс релаксационный. Релаксация – это реакция системы на внешнее воздействие, восстановление в системе тела нарушенного равновесия. Время релаксации (время восстановления) зависит от свойств системы. Возможны два основных случая:

1) $\tau_p < \tau_f$, где τ_p - время релаксации, τ_f - время действия силы.

Система мгновенно реагирует на внешнее воздействие (обычно это происходит в чистой жидкости). Время релаксации для чистой воды 10^{-7} с. При приложении любого малого давления система начинает течь;

2) $\tau_p > \tau_f$.

Это явление наблюдается при течении структурированных жидкостей, поэтому такие системы начинают течь при сравнительно длительном воздействии силы.

Аномалии, которые проявляются при течении структурированных систем, объясняются большим временем релаксации. Различают два типа реологических кривых в зависимости от прочности связи для аномальных жидкостей. Между двумя этими видами существует множество переходных.

1. К системам первого типа относятся системы, где связи между частицами дисперсной фазы не прочны (коагуляционные структуры).

В таких системах имеются значительные прослойки дисперсионной среды, поэтому связи могут быть легко нарушены, при малых давлениях наблюдается постоянная и высокая вязкость $\approx 10^8 - 10^9$ Пуаз. Эта система твёрдообразная, при движении идёт разрушение связей между отдельными элементами структуры. Но за время течения эти связи успевают тиксотропно восстанавливаться, т.е. параллельно идут процессы разрушения и тиксотропного восстановления, при этом скорость разрушения равна скорости восстановления, поэтому вязкость остаётся постоянной.

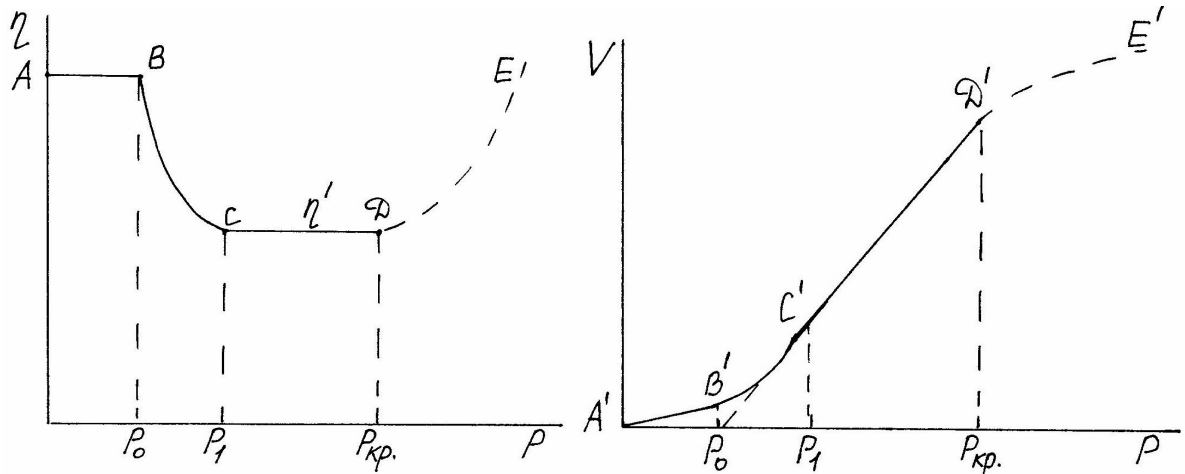


Рис. 36. Реологические кривые для коагуляционной структуры

Такое движение при практически не разрушенной структуре называется *ползучестью*. При достижении P_0 $V_{\text{разр.}} > V_{\text{восст.}}$, восстановление не успевает за разрушением структуры. η_0 складывается из вязкости нормальной (ньютоновской) и некоторой дополнительной вязкости, которая характеризует структуру.

На участке СД вязкость не зависит от давления. Система ведёт себя как ньютоновская жидкость, но однако вязкость η' больше, чем вязкость системы с полностью разрушенной структурой. На этом участке также наблюдается сохранение некоторой части структурной системы, но могут быть и разрушенные связи, при этом концентрация островков структур постоянная. При некотором $P_{кр}$ наступает изменение режима – он становится турбулентным и наблюдается видимое возрастание вязкости, которое связано не с изменением свойств, а с изменением режима течения. Давление, при котором происходит изменение режима течения, значительно ниже, чем для чистой жидкости. Частицы дисперсной фазы способствуют перемешиванию и образованию завихрений, говорят, что наступает ранняя турбулентность. Если вязкость постоянна, то скорость растёт прямо пропорционально давлению (участок АВ, где скорость изменяется пропорционально давлению). Дальше наступает изменение вязкости, а скорость увеличивается, так как скорость при уменьшении вязкости растёт с опережением линейного закона. В интервале давлений $P_1 - P_{кр}$ вязкость не зависит от давления, скорость снова меняется по прямолинейному закону (касательная к линии В'С' - прямая С'Д'). При значении $P_{кр}$ вязкость снова увеличивается, скорость растёт с отставанием от прямолинейного закона.

2. Ко второму типу относятся системы, где связи между частицами дисперсной фазы прочны (конденсационно-кристаллизационные структуры).

Вязкость таких систем очень высока, приближается к вязкости твёрдого тела и составляет $\approx 10^{20} - 10^{30}$ Пуаз. Такие системы начинают течь только при приложении определённого конечного давления, равного прочности пространственной структуры.

Измерять вязкость начинают с момента, когда система начнёт течь. Скорость разрушения больше, чем скорость тиксотропного восстановления, поэтому с повышением давления вязкость уменьшается. В некотором интервале давлений $P_{0\max} - P_{кр}$ (участок ВС) вязкость системы не зависит

от давления (η' - квазиньютоновская вязкость). Эта вязкость соответствует равновесию между скоростями разрушения и восстановления. При $P=P_{кр}$ начинается турбулентный режим, при котором наблюдается аномальное возрастание вязкости. На рис. 37 видимое увеличение вязкости на участке СД и отставание роста скорости от линейного закона после $P_{кр}$.

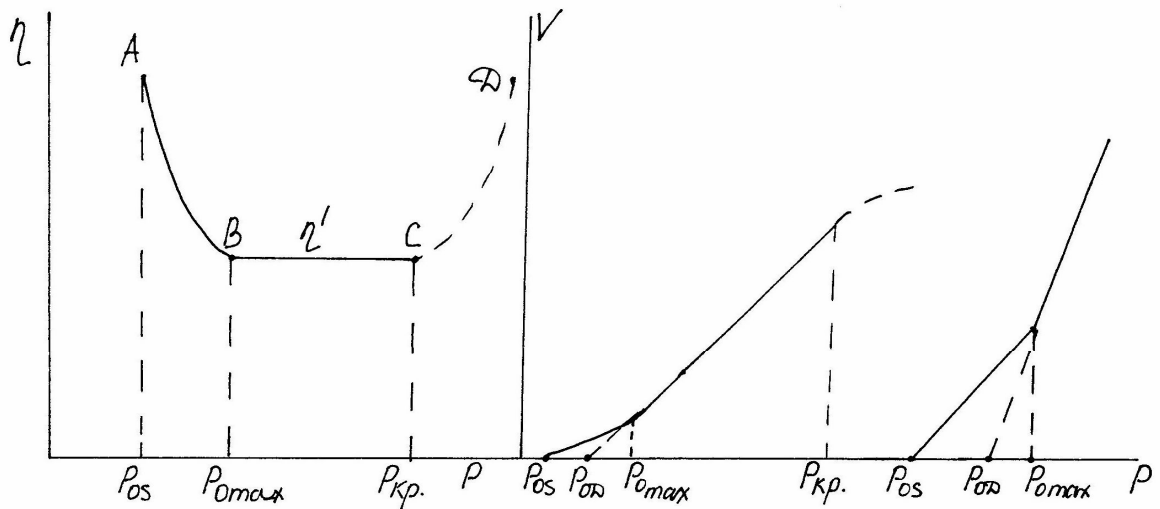


Рис. 37. Реологические кривые для конденсационно - кристаллизационных структур

Рассмотрим реологические кривые для конденсационно - кристаллизационных структур. До $P_{ос}$ (предельного статического напряжения сдвига) течения жидкости нет, скорость равна нулю. На участке АВ скорость растёт, но, поскольку вязкость уменьшается, скорость растёт с опережением линейного закона, зависимость криволинейная.

$P_{ос}$ – предельное статическое напряжение сдвига – это некоторое предельное давление, которое необходимо для начала течения. Продолжение прямой ВС (касательной к первому участку) до оси абсцисс даёт $P_{од}$ – предельное динамическое напряжение сдвига, т.е. то давление, которое необходимо для разрушения пространственной структуры в текущей жидкости, отнесённое к единице поверхности.

Обнаружить структурообразование в растворе можно, измеряя время истечения жидкости в вискозиметре при разных давлениях.

Чтобы разрушить структуру у данных систем, нужно дополнительное усилие для её разрушения. Течение подобных жидкостей может быть описано уравнением Бингама

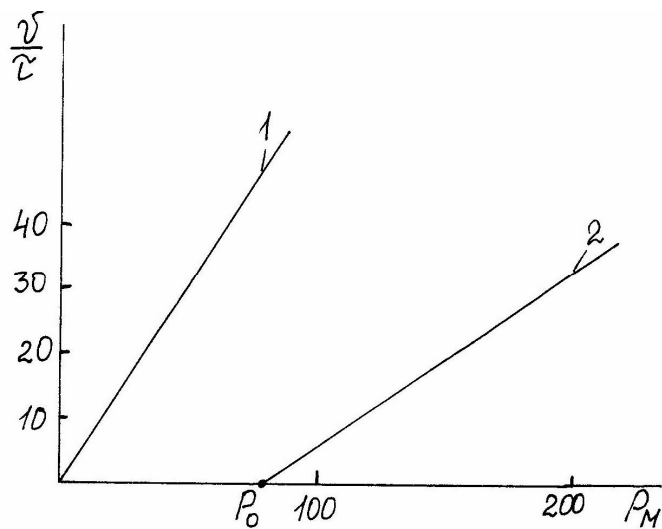
$$P = P_0 + \eta \times (dU/dx), \quad (50)$$

где P – напряжение, т.е сила, отнесённая к единице поверхности;

P_0 – предельное напряжение на сдвиг, т.е. то напряжение, при котором происходит сдвиг слоёв относительно друг друга, структура, удерживающая слои, разрушается при этом напряжении;

dU/dx – данную величину экспериментально определить трудно, её можно заменить отношением v/τ - объёмной скоростью или пропорциональной величиной $1/\tau$, тогда уравнение Бингама представим в виде

$$v/\tau = P_0/K\eta + P/K\eta, \text{ при } v/\tau = 0 \text{ } P = P_0,$$



1 - для неструктурированной жидкости;

2 - для слабо структурированной жидкости

т.е. для структурированных жидкостей зависимость между скоростью их истечения и напряжением выразится прямой линией, отсекающей на оси абсцисс отрезок, равный предельному напряжению на сдвиг (рис. 38).

С помощью реологических кривых можно определить вязкость системы.

Из уравнения $v/\tau = 1/K \times P/\eta$ следует, что величина вязкости представлена котангенсом угла наклона прямой к оси абсцисс.

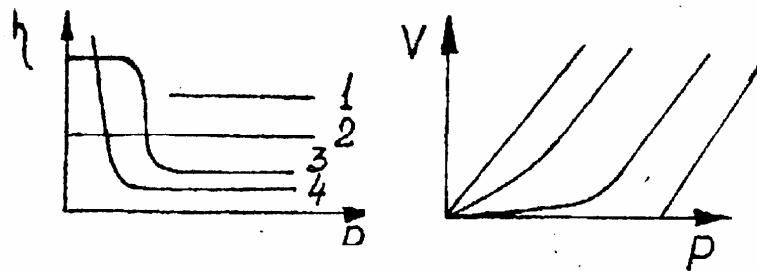
Наличие структурной вязкости можно определить по зависимости $P\tau \div P$. По закону Пуазейля $\eta = \frac{\pi r^4}{8\ell} \times P\tau = KP\tau$ у нормальных жидкостей произведение давления на время истечения должно быть постоянной величиной и не зависеть от давления, а при аномальной структурной вязкости – уменьшается при увеличении давления.

Вопросы для самоподготовки

1. Нормальные и аномальные системы. Причины структурообразования.
2. Уравнения, описывающие течение нормальных и аномальных систем и границы их применимости.
3. Реологические кривые нормальных и аномальных систем в координатах $\eta \div P$, $V \div P$.

*Типовой вариант программированного контроля к теме 7
(лабораторные работы 18, 27)*

1. На рисунках показаны зависимости $\eta = f(P)$ и $V=f(P)$ для раз-

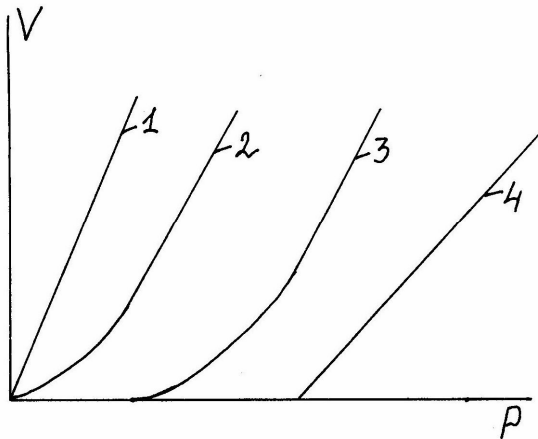


личных систем. Какие из них относятся к течению структурированных систем: коагуляционных, конденсационно-кристаллизационных и бингамовских? Какие описывают параллельные системы? Какие кривые в координатах $\eta = f(P)$ сопоставимы с кривыми в координатах $V=f(P)$?

2. Даны выражения для вязкости растворов ПАВ и полимера. Какое из этих уравнений соответствует понятию "приведённая вязкость", "удельная вязкость", "характеристическая вязкость"?

$$1) \eta = (\eta - \eta_0)/\eta_0; \quad 2) \eta = \eta/\eta_0; \quad 3) \eta = \eta_{уд}/C; \quad 4) \eta = [\lim_{C \rightarrow 0} \eta_{уд}/C].$$

$$C \rightarrow 0$$



3. На рисунке показаны реологические кривые для суспензий с различной концентрацией дисперсной фазы. Какая из кривых относится к наиболее концентрированной суспензии? Покажите кривые, соответствующие системам:

- 1) с предельным статическим напряжением сдвига, равным 0;
- 2) с конечным предельным статическим напряжением сдвига;
- 3) с отсутствием предельного статического напряжения сдвига.
4. Даны уравнения, описывающие скорость течения системы, в зависимости от напряжения. Какое уравнение наиболее точно описывает течение структурированной жидкости в капиллярном вискозиметре?

$$1) P = \eta \times (dv/dx); \quad 2) P = P_0 + \eta' \times (dv/dx); \quad 3) P = (b/K) \times (v/z);$$

$$4) P = P_0 + (\eta/K) \times (v/z)$$

Лабораторная работа № 18

Реологические свойства

Задание: построить кривые течения для неструктурированной жидкости (вода) и слабоструктурированной (2% - ный раствор желатина или золь полистирола – латекс), найти предельное напряжение на сдвиг (P_0) и определить вязкость раствора ВМС.

Ход работы

1. Ознакомиться с установкой для исследования структурной вязкости жидкостей (рис. 39).

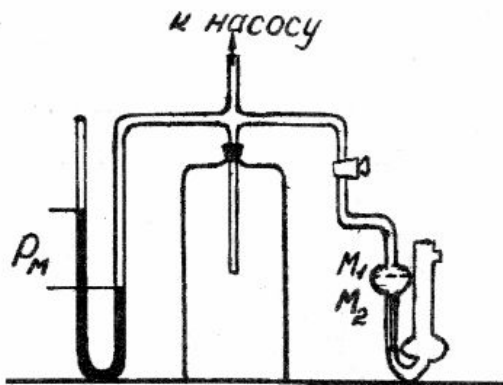


Рис. 39. Установка для измерения структурной вязкости

2. Отключить вискозиметр от системы манометра: кран поставить в положение I



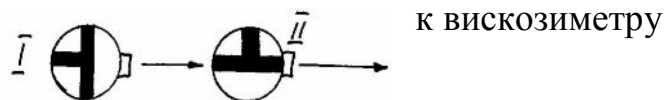
3. Создать определённое давление в системе насосом Комовского (исследуемый диапазон давлений 0 - 150 мм вод. ст.). Рекомендуемые давления: 20,

40, 60, 80, 100, 120 мм вод. ст.

4. Залить в вискозиметр дистиллированную воду на объём нижнего резервуара.

5. При помощи груши заполнить вискозиметр водой до половинки верхнего резервуара.

6. Соединить вискозиметр с системой манометра, открыв кран из положения (I) в положение (II):



Отметить время истечения воды в вискозиметре от метки M_1 до метки M_2 .

Секундомер включать, когда уровень воды проходит через M_1 , выключать, когда уровень воды проходит через M_2 .

7. В конце опытов вискозиметр достать из лапки штатива, вылить воду, залить исследуемую жидкость (по заданию преподавателя), сделать аналогичные измерения при тех же давлениях (6 - 7 точек). При каждом давлении определить трижды время истечения жидкости.

8. Давление, отвечающее времени истечения τ , будет равно

$$P = P_{\text{бар}} + P_{\text{ман}}$$

9. На основании полученных данных построить график зависимости для воды и раствора ВМС в координатах $1/\tau \div P$, найти P_0 , рассчитать вязкость раствора ВМС по формуле:

$$\eta = \eta_0 \times (\text{ctg} \alpha / \text{ctg} \alpha_0),$$

где α_0 – угол наклона реологической кривой для воды; α - угол наклона реологической кривой для раствора ВМС; η_0 – вязкость воды при температуре опыта (см. табл. 28).

Таблица 28

Вязкость воды при различных температурах (в пуазах)

Температура, °С	Вязкость, Пуаз	Температура, °С	Вязкость, Пуаз
15	0,0116	21	0,0099
16	0,0113	22	0,0097
17	0,0110	23	0,0095
18	0,0107	24	0,0093
19	0,0105	25	0,0091
20	0,0102		

Тема 8

КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ). ЭМУЛЬСИИ. ЭМУЛЬГИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПАВ

План проработки теоретической части

1. Общая характеристика поверхностно-активных веществ (ПАВ).
2. Мицеллообразование в растворах ПАВ. Солюбилизация. Моющее действие мыл.
3. Основные факторы, влияющие на ККМ. Методы определения ККМ.
4. Гидрофильно-липофильный баланс. Области применения ПАВ.
5. Виды классификации эмульсий.
6. Определение типа эмульсии и обращение фаз эмульсии.
7. Агрегативная устойчивость эмульсий. Эмульгаторы. Механизм их действия. Понятие о ГЛБ.

1. Теоретические представления о коллоидных ПАВ

Поверхностно–активными веществами (ПАВ) называются такие вещества, которые способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая избыток межфазной поверхностной энергии. К типичным ПАВ относятся органические соединения, молекулы которых имеют дифильный характер, т.е. состоят из двух частей, резко отличающихся по молекулярной природе и свойствам: полярной (гидрофильной) группы и неполярного (гидрофобного) радикала. Дифильный характер молекул (ионов) типичных ПАВ обеспечивает большую или меньшую растворимость их в воде и в то же время сообщает известное сродство к неполярным фазам. Поэтому такие вещества всегда поверхностно-активны на границе раздела вода-воздух, вода-углеводород и, во многих случаях, – на поверхности раздела вода-твёрдое тело. Адсорбируясь на межфазных поверхностях раздела, ПАВ образуют на них мономоле-

кулярные (а иногда и полимолекулярные) слои ориентированных молекул (ионов), резко изменяя молекулярную природу поверхности.

Адсорбционная активность, структура и свойства адсорбционных слоёв и влияние их на условия взаимодействия граничащих фаз бывают весьма различными для ПАВ разной природы и строения. Эти свойства составляют группу поверхностных свойств растворов ПАВ. С ними тесно связаны объёмные свойства, в отношении которых все ПАВ, согласно П.А. Ребиндеру, делятся на две большие неравноценные по практической значимости группы: 1) истинно растворимые в воде; 2) коллоидные (мылоподобные). К первым относятся вещества, имеющие недостаточно гидрофильную группу (например, спирты, амины) либо недостаточно развитый углеводородный радикал (низшие жирные кислоты и их соли). Объёмные свойства растворов таких веществ по своей сути ничем не отличаются от объёмных свойств поверхностно-инактивных веществ (электролитов и неэлектролитов). Истинно растворимые ПАВ не образуют мицеллярных структур ни в объёме раствора, ни в адсорбционных слоях и не проявляют стабилизирующих свойств, солубилизирующего и моющего действия; являются лишь слабыми смачивателями и слабыми пенообразователями.

Молекулы коллоидных ПАВ имеют развитые углеводородные радикалы и сильно гидрофильные полярные группы. Гидрофильные и липофильные свойства этих ПАВ сбалансированы. Наряду с высокой поверхностной активностью ПАВ этой группы обладают специфическим свойством образовывать в водных растворах выше определённой концентрации коллоидные агрегаты – мицеллы, а в некоторых случаях и мицеллоподобные сетчатые структуры в адсорбционных слоях. Образование мицеллярных структур в объёме фиксируют по резкому изменению объёмных свойств растворов ПАВ при критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Способность к мицеллообразованию в сочетании с высокой поверхностной активностью обуславливает целый комплекс типичных свойств коллоидных ПАВ: солюбилизующую способность, высокую эффективность их стабилизирующего, эмульгирующего, смачивающего, моющего действия. В связи с этим коллоидные ПАВ широко применяются в самых различных областях в качестве моющих и очищающих средств, эмульгаторов, стабилизаторов дисперсных систем, смачивателей, диспергаторов, флотореагентов и т.д.

2. Мицеллообразование в растворах ПАВ

Мылоподобные ПАВ способны образовывать истинные растворы лишь при очень малых концентрациях. Максимально возможная концентрация, когда ПАВ ещё находится в растворе в молекулярной (ионной) форме, для большинства коллоидных ПАВ лежит в пределах $10^{-5} - 10^{-3}$ моль/л. Более концентрированные растворы приобретают коллоидную структуру вследствие образования в объёме раствора коллоидных агрегатов – мицелл. Это явление составляет важнейшую характерную особенность коллоидных ПАВ, с которой связаны многие практически ценные свойства их растворов.

2.1. Общая характеристика явления

В общих чертах мицеллообразование заключается в следующем. Выше некоторой определённой для каждого ПАВ концентрации (критической концентрации мицеллообразования – ККМ) самопроизвольно агрегируются отдельные молекулы (ионы) ПАВ: углеводородные радикалы, слипаясь за счёт ван-дер-ваальсовых сил, образуют внутреннюю часть (ядро) возникающих мицелл, а полярные группы обращаются в водную фазу. Таким образом, каждая мицелла – это как бы ультрамикрокапелька углеводорода, заключённая в оболочку из гидратированных полярных групп, химическими силами связанных с углеводородными цепями ядра.

При мицеллообразовании резко изменяются объёмные свойства растворов ПАВ: плотность, электропроводность, коэффициент преломления, осмотические эффекты, оптические свойства (мутность) и др. На изотермах "свойство-концентрация ПАВ" наблюдается изменение наклона в очень узкой области концентраций, практически в точке, соответствующей ККМ. Измерение этих свойств, как и поверхностного натяжения, лежит в основе разнообразных методов определения ККМ.

Мицеллообразование, подобно адсорбции, протекает самопроизвольно, так как уменьшает свободную энергию системы. Действительно, силы когезии между полярными молекулами воды значительно выше, чем силы взаимодействия между углеводородными цепями и водой. Поэтому любой процесс, связанный с переходом углеводородных радикалов молекул ПАВ в близкую по полярности фазу, энергетически выгоден. В очень разбавленных растворах (до ККМ) стремление системы к убыли свободной энергии удовлетворяется за счёт накопления избытка растворённого вещества в поверхностном слое и за счёт выталкивания углеводородных цепей из воды в неполярную фазу. Как только образуется насыщенный адсорбционный слой, такая возможность исчерпывается. С дальнейшим повышением концентрации ПАВ в растворе минимальная свободная энергия может быть реализована лишь за счёт структурных изменений в объёме раствора путём образования мицелл. При этом гидрофобные цепи выталкиваются из воды в углеводородные ядра мицелл, подобно тому, как они вытесняются из объёма на поверхность воды во время образования адсорбционного слоя.

Благодаря гидратированным полярным группам поверхность мицелл имеет гидрофильные свойства и очень малую межфазную свободную энергию. Это создаёт сродство мицелл к дисперсионной среде и сообщает системе свойства лиофильных коллоидов. Указанные особенности состояния растворов мыл и мылоподобных ПАВ выше ККМ позволяют считать их двухфазными ультрадисперсными системами, которые являют собой пример термодинамически устойчивых лиофильных коллоидных систем. В таких

растворах коллоидно растворённое (мицеллярное) ПАВ находится в термодинамическом равновесии с истинно растворённой частью, т.е. существует равновесие:



Сами же мицеллы – термодинамически стабильные обратимые образования, которые возникают при ККМ и распадаются от разбавления раствора. Это отличает растворы ПАВ от других коллоидных систем и служит основанием рассматривать их как лиофильные коллоидные системы.

Хотя мицеллярные растворы ПАВ и двухфазны, мицеллы могут рассматриваться лишь как зародыши новой фазы. Они не способны к безграничному росту с образованием макрофазы. Рост мицелл и установление равновесия в мицеллярном растворе регулируется тремя основными факторами.

Ван-дер-ваальсовы силы сцепления углеводородных цепей и обусловленный ими выигрыш энергии при агрегации способствуют образованию и росту мицелл.

Лимитируют рост мицелл электростатическое отталкивание ионизированных полярных групп в поверхностном слое мицелл и уменьшение энтропии системы вследствие возрастания степени упорядоченности при упаковке отдельных молекул (ионов) в мицеллярные агрегаты. Возрастание электрической энергии отталкивания мицеллообразующих ионов и энтропийный фактор компенсируют убыль энергии при агрегации цепей. В растворе устанавливаются равновесные размеры мицелл. Этот момент, в конечном счёте, зависит от соотношения всех трёх указанных факторов.

Способность ПАВ к мицеллообразованию возникает при определённом соотношении (сбалансированности) гидрофильных свойств молекул, обусловленных природой и количеством полярных групп, и гидрофобных (олеофильных, или липофильных) свойств, связанных с наличием углеводородного радикала. Оптимальный баланс этих свойств (гидрофильно-липофиль-

ный баланс) характерен для ПАВ, в молекулах которых резко гидрофильные, чаще всего ионизированные полярные группы связаны с развитым углеводородным радикалом. Нарушение баланса свойств в ту или иную сторону делает мицеллообразование невозможным. Так, щелочные соли низших жирных кислот не способны к мицеллообразованию вследствие того, что у них преобладают гидрофильные свойства, обусловленные ионизированной полярной группой при короткой углеводородной цепи. Энергии агрегации коротких цепей за счёт ван-дер-ваальсовых сил сцепления оказывается недостаточно, чтобы компенсировать дезагрегирующее действие теплового движения. Мицеллообразование становится возможным лишь при достаточной длине углеводородного радикала (начиная с C_8), т.е. при усилении гидрофобных свойств молекул.

Оптимальный гидрофильно-липофильный баланс в ряду мыл жирных кислот достигается, если в цепи 15 - 18 атомов углерода. Он проявляется в высокой поверхностной активности и мицеллообразующей способности соответствующих гомологов, в резком усилении их моющих, стабилизирующих и других свойств.

Представления о гидрофильно-олеофильном балансе коллоидных ПАВ очень важны для решения вопроса об эффективности их применения. Однако до настоящего времени не разработано количественное теоретическое обоснование этого понятия, и оно остаётся чисто эмпирическим.

2.2. Строение мицелл

Относительно вида и формы мицелл до настоящего времени не существует единой точки зрения. Общепринятыми являются представления, согласно которым в растворах мыл вблизи ККМ возникают мицеллы сферической формы, постулированные Гартли, а при концентрациях значительно выше ККМ (в десятки и сотни раз) в растворе существуют пластинчатые мицеллы, предсказанные Мак-Беном.

Согласно Гартли, коллоидные электролиты полностью диссоциированы и неагрегированы вплоть до ККМ. В очень узкой области концентраций вблизи ККМ образуются сферические мицеллы, размер и форма которых не изменяется при концентрациях, незначительно превышающих ККМ.

Мицелла Гартли изображена на рис.40. Внутреннюю её часть образуют переплетающиеся углеводородные радикалы, полярные группы обращены в

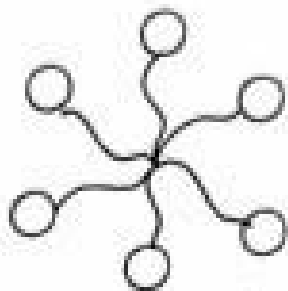


Рис. 40. Сферическая мицелла Гартли (сечение)

водную фазу. Углеводородное содержимое находится в жидкообразном состоянии, т.е. по структуре подобно соответствующему жидкому углеводороду. Мицеллы Гартли – частицы с предельно высокой степенью дисперсности. Диаметр их примерно равен удвоенной длине молекул ПАВ. Среднее число мицеллообразующих частиц (молекул, ионов), приходящееся на одну мицеллу и

называемое степенью (числом) агрегации, изменяется примерно от 30 до 100 (в отсутствии электролитов).

Мицеллы ионогенных ПАВ электрически заряжены вследствие диссоциации полярных групп. Благодаря сильному электростатическому притяжению часть противоионов (около 60 - 70%) удерживается у поверхности мицеллы, остальные в прилегающем слое жидкости, образуя диффузный электрический слой. В целом мицелла может рассматриваться как своеобразный крупный многозарядный ион (обычно он имеет 20 - 30 электрических зарядов). Такие заряженные мицеллы участвуют в переносе электрического тока, хотя их подвижность и меньше, чем подвижность неагрегированных ионов.

Степень агрегации зависит от длины углеводородной цепи, концентрации электролитов в растворе. Ван-дер-ваальсовы силы, способствующие агрегации, увеличиваются с ростом углеводородной цепи. Поэтому в гомологических рядах ПАВ с увеличением молекулярного веса средний размер ми-

целл повышается. Введение электролитов в раствор снижает эффективную степень диссоциации полярных групп и уменьшает силы электростатического отталкивания в поверхности мицелл, из-за этого укрупняются мицеллы.

В случае неионогенных ПАВ электрического взаимодействия в мицеллах нет, и рост мицелл лимитируется одним только энтропийным фактором. Поэтому размер мицелл неионных ПАВ обычно выше, чем ионогенных.

В концентрированных растворах мыл (при $C \gg KKM$) сферические мицеллы превращаются в термодинамически более стабильные пластинчатые (слоистые) мицеллы Мак-Бена (рис. 39). Это бимолекулярные слои молекул (ионов), углеводородные цепи которых ориентированы параллельно друг другу и направлены внутрь слоёв, а полярные группы - наружу. Рентгеноструктурный анализ позволяет обнаружить такие мицеллы в растворе и исследовать их параметры: толщину бимолекулярных слоёв и зазоров между полярными группами соседних слоёв, расстояние между параллельными цепями.

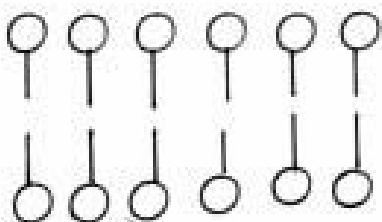


Рис. 41. Схема пластинчатой мицеллы (в объёме - цилиндрической)

Слоистые мицеллы подобны элементарным пластинчатым кристаллам твёрдого мыла, являются их "прообразом". В отличие от кристаллов молекулы имеют более рыхлую упаковку цепей и содержат молекулы воды между полярными группами соседних бимолекулярных пластин. В отличие от сферических пластинчатые мицеллы слабо заряжены и мало влияют на электропроводность раствора. Малый заряд мицелл обусловлен практически полным связыванием противоионов поверхностью вследствие высокой ионной силы концентрированных растворов мыл.

Характерная особенность пластинчатых мицелл – предельно высокая асимметричность их строения: боковые грани мицеллярных слоёв образо-

ваны ориентированными углеводородными цепями, граничащими с водной фазой, так что боковая поверхность мицелл обладает избытком межфазной энергии. Поэтому в растворах, содержащих пластинчатые мицеллы, возможно коагуляционное взаимодействие, при котором мицеллы контактируют боковыми гранями, образуя трёхмерную структуру (пространственный каркас). Это легко обнаруживается по резкому изменению структурно-механических свойств системы. Влияние таких пространственных мицеллярных структур проявляется (как мы увидим ниже) в скачкообразном повышении солюбилизующей способности раствора мыла.

Исследования строения мицеллярных растворов ПАВ методами седиментации, диффузии, светорассеяния под разными углами показывают, что, кроме сферических и пластинчатых, возможны и другие виды мицелл разного размера, сосуществующих в равновесии и приобретающих всё более и более асимметричную форму с увеличением концентрации: от сплющенного сфероида и вытянутого эллипсоида до палочко(ните)-образных мицелл с переходом в конечном счёте к пластинчатым мицеллам.

Таким образом, коллоидно-мицеллярные растворы ПАВ – чрезвычайно сложные и полидисперсные системы, в которых равновесно сосуществуют частицы различной степени сложности: неагрегированные молекулы и ионы ПАВ (а зачастую и продукты их гидролиза) и мицеллы различного размера и формы.

2.3. Влияние различных факторов на ККМ

Величина ККМ – важная коллоидно-химическая характеристика ПАВ. Она связана с липофильно-гидрофильным балансом (ГЛБ) молекул ПАВ, характеризует их склонность к образованию мицеллярных структур и в известной степени служит мерой олеофильности этих структур. Величина ККМ зависит как от особенностей молекулярного строения ПАВ, так и от внешних факторов: температуры, присутствия в растворе электролитов, полярных органических веществ и т.д. Выявить влияние различных факторов на ККМ

важно в практическом отношении, так как это позволяет регулировать коллоидные свойства растворов ПАВ путём направленного изменения их молекулярной структуры, а также за счёт различных добавок.

2.3.1. Влияние длины и строения углеводородного радикала

Склонность к мицеллообразованию, как и поверхностная активность, возрастает с увеличением длины углеводородного радикала: с ростом длины цепи увеличиваются ван-дер-ваальсовы силы и растёт выигрыш свободной энергии при переходе цепей из воды в неполярную фазу. Это проявляется в резком уменьшении ККМ, которое наблюдается в гомологических рядах ПАВ с увеличением молекулярного веса. Зависимость между ККМ и числом n углеродных атомов в молекуле ПАВ выражается уравнением

$$\lg \text{ККМ} = A - B \times n, \quad (51)$$

где A и B – величины, постоянные для данного гомологического ряда при постоянной температуре. Величина A зависит от природы и числа гидрофильных групп или заместителей в углеводородной цепи. Константа B равна приблизительно $\lg 2$ для всех ПАВ, имеющих одну ионогенную группу, но приобретает другое значение при большем их числе, а также у неионогенных ПАВ.

Можно видеть, что уравнение (51) аналогично уравнению, выражающему правило Дюкло-Траубе. Это указывает на связь поверхностных и объёмных свойств растворов ПАВ. Действительно, в гомологических рядах ПАВ ККМ меняется обратно пропорционально поверхностной активности:

$$\text{ККМ} \approx 1/g_m.$$

Таким образом, отношение ККМ соседних гомологов соответствует коэффициенту из правила Дюкло-Траубе:

$$(\text{ККМ})_n / (\text{ККМ})_{n+1} \approx (g_m)_{n+1} / (g_m)_n = \beta \approx 3,2. \quad (52)$$

С усложнением строения углеводородного радикала зависимость между ККМ и числом n углеродных атомов в молекуле ПАВ уже не соответст-

вует уравнению (51). Можно лишь в качественной форме характеризовать влияние тех или иных особенностей структуры углеводородного радикала на ККМ. Циклизация и разветвление радикала уменьшает способность ПАВ к мицеллообразованию (ККМ возрастает). Так, ККМ алкилбензолсульфонатов в 4 - 6 раз больше, чем алкилсульфатов, содержащих равное число углеродных атомов в молекуле (табл.31).

Таблица 31

Влияние строения молекулы ПАВ на величину ККМ

Число атомов С	Величина ККМ, г/л	
	алкилсульфат ROSO ₃ Na	алкилбензолсульфонат R- -SO ₃ Na
14	0,5	3,2
15	0,2	1,2
16	0,1	0,4

Стеарат натрия и некаль имеют равное количество углеродных атомов (n=18), но ККМ некаля, который содержит нафталиновое ядро, в 8 раз больше, чем стеарата.

Таким образом, циклизация углеводородного радикала по влиянию на ККМ подобна уменьшению молекулярного веса. Найдено, что по степени влияния на ККМ бензольное ядро эквивалентно 3 - 4 атомам углерода, расположенным в цепочку; нафталиновое ядро соответствует примерно 5 - 6 атомам углерода в цепочке.

Аналогичное влияние на ККМ оказывает разветвление углеводородного радикала. Если радикалы сильно разветвлены или циклизованы, уменьшение склонности к мицеллообразованию может быть связано со стерическими затруднениями, возникающими при упаковке в мицеллы громоздких радикалов сложной конфигурации.

Двойные связи, гетероатомы (например, -O-), полярные группы (-ОН и др.) понижают способность ПАВ к мицеллообразованию. Так, стеарат натрия и рицинолеат натрия содержат одинаковое количество углеродных атомов в цепи, но в молекуле рицинолеата есть двойная связь и полярная группа (-ОН), поэтому ККМ его почти в 10 раз выше ККМ стеарата (4,11 и 0,45 г/л соответственно).

ККМ децилового спирта β -оксипропионата калия $C_{10}H_{21}OCH_2CH_2COOK$, имеющего гетероатом кислорода в цепи, в несколько раз больше, чем у миристата калия с равным числом углеродных атомов, но без гетероатома кислорода в цепи.

Приведённые факты указывают на то, что двойные связи, гетероатомы, полярные группы уменьшают гидрофобность углеводородного радикала. Это подтверждается теплотами смачивания соответствующих твёрдых мыл водой и углеводородами.

2.3.2. Влияние добавок электролитов

Введение электролитов в растворы ионогенных ПАВ вызывает два различных эффекта, одинаково проявляющихся в снижении ККМ. Во-первых, электролит частично дегидратирует полярные группы ионов ПАВ, так как он связывает воду за счёт гидратации своих ионов. Уменьшение гидратации ионов ПАВ повышает их склонность к ассоциации. Во-вторых, добавленный электролит уменьшает эффективную степень ионизации поверхностно-активного электролита, как в истинном растворе, так и в мицеллярном состоянии. Возрастает доля противоионов, связанных с поверхностью мицелл; заряд последних уменьшается. Это уменьшает эффективную электрическую работу против сил электростатического отталкивания, необходимую для введения мицеллообразующего иона в заряженную мицеллу. Следовательно, облегчается мицеллообразование. Кроме того, снижение степени диссоциации поверхностно-активного электролита дополнительно гидрофобизует ПАВ,

так как недиссоциированные полярные группы менее гидрофильны, чем ионы.

Наиболее существенно влияет на ККМ концентрация и валентность вводимых противоионов. Одноимённые ионы очень слабо влияют на ККМ.

Ионы одинаковой валентности по способности снижать ККМ располагаются в лиотропные ряды. Так, эффективность действия одновалентных ионов убывает в ряду $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$.

Чем менее гидратированы ионы, тем более эффективно их влияние на ККМ. Уменьшение ККМ с ростом концентрации противоионов подчиняется уравнению

$$\ln KKM = - K \ln C_i + \text{const}, \quad (53)$$

где C_i – концентрация противоионов; K – экспериментальная постоянная.

В растворах неионогенных ПАВ мицеллообразование не связано с электрическим взаимодействием благодаря электронейтральности мицеллообразующих частиц. Неорганические соли не изменяют молекулярного состояния таких растворов. Поэтому соли сравнительно слабо влияют на ККМ неионогенных ПАВ и понижают её лишь вследствие эффекта дегидратации.

2.3.3. Влияние полярных органических веществ

Полярные органические вещества заметно влияют на ККМ. Характер влияния зависит от их молекулярного веса. Так, длинноцепочечные спирты снижают ККМ мыла тем более, чем выше молекулярный вес спирта. Снижение ККМ объясняется образованием смешанных мицелл, в которых молекулы спирта располагаются, подобно молекулам мыла, полярными группами в водную фазу. Понижается плотность электрического заряда на поверхности мицелл. Благодаря экранирующему действию недиссоциированных полярных групп спирта уменьшаются силы электрического отталкивания между

одноимённо заряженными мицеллообразующими ионами. Это способствует мицеллообразованию.

Низкомолекулярные добавки (метанол, ацетон) повышают ККМ мыл. Благодаря хорошей растворимости в воде при равновесном межфазном распределении содержание их в смешанных мицеллах слишком мало, чтобы существенно изменить свойства последних. Вместе с тем растворяющая способность среды от таких добавок повышается, возрастает истинная растворимость мыла, что затрудняет мицеллообразование.

2.3.4. Влияние температуры

Температура по-разному влияет на ККМ ионогенных и неионогенных ПАВ. Вообще повышение температуры затрудняет образование мицелл вследствие возрастания дезагрегирующего влияния теплового движения молекул. Вместе с тем с увеличением интенсивности теплового движения уменьшается гидратация полярных групп молекул (ионов) ПАВ, что, напротив, способствует мицеллообразованию. Поэтому характер влияния температуры на процесс мицеллообразования зависит от того, какой из указанных факторов будет преобладать.

Гидрофильные свойства молекул неионогенных ПАВ обусловлены наличием в оксиэтиленовой цепочке слабополярных групп (-ОН) и гетероатомов (-О-). Дегидратация оксиэтиленовых цепей при повышении температуры резко понижает истинную растворимость неионогенных ПАВ в воде и заметно понижает ККМ.

ККМ ионогенных ПАВ обычно незначительно повышается с увеличением температуры. Вместе с тем отмечается, что влияние температуры в общем проявляется тем слабее, чем более выражены гидрофобные свойства мыла. Так, в ряду мыл жирных кислот влияние температуры сказывается лишь до пеларгоната натрия, в растворах же "истинных мыл" (лаурата, миристата) ККМ не изменяется в интервале 20 -90°C. В последнем случае эф-

факты дегидратации и дезагрегирующего действия теплового движения, видимо, компенсируют друг друга.

3. Солюбилизация

Водные растворы коллоидных ПАВ выше ККМ обнаруживают способность поглощать значительные количества углеводов и других не растворимых или малорастворимых в воде веществ (жидких, твёрдых).

Образуются прозрачные, устойчивые, не расслаивающиеся со временем растворы. Это явление – самопроизвольный переход в раствор нерастворимых или малорастворимых веществ под действием малых добавок к растворителю ПАВ – называют солюбилизацией, или коллоидным растворением.

Если ПАВ находится в углеводородной среде, то коллоидное растворение воды в такой системе называют обратной солюбилизацией. Впервые коллоидное растворение изучалось Энглером и Дигкофом (1892). Обстоятельные исследования механизма и закономерностей солюбилизации принадлежат Мак-Бэну, П.А. Ребиндеру и З.Н. Маркиной, А.И. Юрженко.

Солюбилизация протекает самопроизвольно, сопровождается убылью свободной энергии системы и приводит к образованию термодинамически устойчивых равновесных растворов. При достаточном количестве взятого углеводорода солюбилизация завершается образованием насыщенных (при данной концентрации ПАВ и постоянной температуре) растворов. Состояние равновесия раствора мыла с солюбилизированным углеводородом не зависит от пути процесса, при котором достигается данное равновесное состояние. Так, насыщенный относительно углеводорода раствор можно получить, во-первых, путём непосредственного насыщения углеводородом раствора мыла данной концентрации и, во-вторых, разбавлением до той же концентрации предварительно насыщенного углеводородом более концентрированного раствора мыла. Аналогично любая промежуточная степень насыщения может быть достигнута либо введением в раствор количества углеводорода, не-

достаточного для полного насыщения, либо соответствующим увеличением концентрации мыла в насыщенном растворе. В обоих случаях состояние равновесия не зависит от того, каким способом оно достигается, что свидетельствует об обратимости и равновесности процесса солюбилизации. Это принципиально отличает его от эмульгирования, которое связано с затратой энергии на диспергирование фаз и вызывает образование термодинамически неустойчивых систем.

На резкое различие между солюбилизацией и эмульгированием указывают также измерения упругости паров. В процессе солюбилизации парциальное давление пара углеводорода понижается, тогда как при эмульгировании оно остаётся постоянным и равным упругости насыщенного пара углеводорода в чистом виде.

Понижение упругости пара углеводорода при солюбилизации свидетельствует о том, что между солюбилируемым веществом и мылом происходит взаимодействие, подобное обычному растворению. Этот вывод, подтверждаемый другими фактами, лежит в основе современных представлений о механизме коллоидного растворения.

3.1. Механизм солюбилизации

Согласно современной теории (Мак Бэн, Ребиндер П.А.), солюбилизация масел (так обычно называют водонерастворимые олеофильные органические вещества, растворимые в неполярных средах) заключается в растворении их во внутренней части (углеводородных ядрах) мицелл мыла. Устанавливается равновесное распределение солюбилизата (масла) между двумя жидкими фазами – дисперсионной средой и коллоидной фазой – мицеллами, которые, как было отмечено, находятся в жидкообразном состоянии. Таким образом, солюбилизация в известной мере аналогична распределению вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.

Способы включения молекул солюбилизата в мицеллу могут быть разными для веществ различной природы. Молекулы неполярных веществ (уг-

леводородов), внедряясь в мицеллы, растворяются в их внутреннем углеводородном содержимом и располагаются совершенно хаотически между цепями молекул мыла (рис.42 а).

Если же солюбилизируются длинноцепочечные молекулы полярных органических веществ (спирты, амины), то они располагаются между молекулами мыла, ориентируясь параллельно им и обращаясь полярными группами в водную фазу (рис.42 б). Такое расположение молекул солюбилизиата позволяет рассматривать образующиеся агрегаты как смешанные мицеллы. Наконец, возможен ещё один способ включения, известный для неионогенных ПАВ, содержащих оксиэтилированные группы.

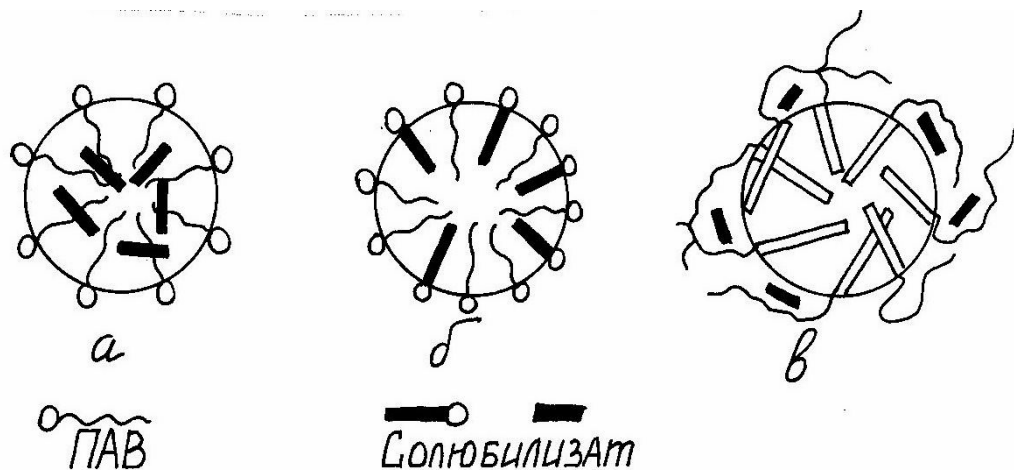


Рис. 42. Схематическое изображение возможных способов включения солюбилизиата в сферическую мицеллу

При солюбилизации фенола и его производных в растворах неионогенных ПАВ молекулы солюбилизиата не проникают внутрь мицелл, а закрепляются на их поверхности, располагаясь внутри беспорядочно изогнутых оксиэтиленовых цепей (рис.42 в). Вероятно, гидрофильные группы молекул фенола взаимодействуют с эфирными атомами кислорода оксиэтиленовых групп за счёт образования водородной связи.

При солюбилизации углеводов в пластинчатых мицеллах молекулы солюбилизиата проникают во внутренние мицеллярные пространства между слоями гидрофобных цепей, раздвигая их. Мицелла расширяется со-

ответственно толщине образующейся прослойки масла. Такая картина подтверждается рентгенографическими исследованиями, которые показывают, что в присутствии солюбилизованного масла расстояние между соседними слоями молекулярных цепей мыла увеличивается.

Солюбилизация молекул полярных органических веществ (спиртов и др.) в пластинчатых мицеллах не меняет расстояния между молекулярными слоями. Следовательно, молекулы солюбилизата в этом случае внедряются в слои, располагаясь параллельно молекулярным цепям мыла.

Коллоидное растворение протекает довольно медленно. Для достижения равновесия требуется контакт масляной фазы с водным раствором ПАВ длительное время (не менее суток для жидких веществ). Встряхивание и особенно повышение температуры ускоряет достижение равновесия. При 50 - 60°C равновесная солюбилизация жидких углеводов может быть достигнута за 20 - 30 минут.

Замедленная кинетика солюбилизации связана с необходимостью транспортировки молекул нерастворимого или малорастворимого в воде вещества из масляной фазы во внутреннюю часть мицелл. Процесс можно разделить на три этапа: 1) растворение масла в воде; 2) диффузия молекул к поверхности мицелл; 3) проникновение молекул солюбилизата внутрь мицелл. Повышение температуры увеличивает истинную растворимость масла в воде, повышает скорость диффузии и облегчает внедрение солюбилизата в мицеллы, плотность упаковки которых понижается благодаря повышению интенсивности теплового движения.

3.2. Влияние различных факторов на солюбилизацию

Солюбилизирующая способность растворов ПАВ зависит от структуры солюбилизатора (поверхностно-активного вещества) и солюбилизата, от температуры и добавок различных веществ.

В гомологических рядах ПАВ солюбилизирующая способность возрастает с увеличением длины гидрофобного радикала; ПАВ, содержащие 7 - 8 и менее атомов углерода в цепи, неэффективны как солюбилизаторы. Для высокомолекулярных мыл жирных кислот наблюдается почти линейное возрастание солюбилизации углеводов с увеличением длины молекулярной цепи. В этом ряду линейно увеличивается также теплота смачивания твёрдых мыл углеводородами. Это позволяет заключить, что с ростом длины цепи нормального углеводородного радикала возрастает олеофильность мицелл мыла.

Циклизация углеводородного радикала, его разветвление снижают олеофильность мицеллярных структур и уменьшают солюбилизирующую способность. Резко понижается солюбилизирующая способность мицелл при введении в углеводородный радикал полярных групп, гетероатомов, двойных связей, т.е. при снижении его гидрофобности. Например, стеарат натрия солюбилизирует о-ксилола примерно в 7 раз больше, чем рицинолеат натрия. Дециловый эфир β -оксипропионата калия благодаря наличию атома кислорода также имеет меньшую солюбилизирующую способность, чем стеарат калия, хотя у обоих одинаковое число углеродных атомов в цепи. Характерно, что тепловые эффекты смачивания этих веществ углеводородами значительно меньше, чем в случае стеарата.

На солюбилизацию оказывает также влияние молекулярная структура солюбилизатора: длина цепи, разветвлённость, циклизация, наличие полярных групп и т.д.

Коллоидная растворимость углеводов в растворах мыл жирных кислот убывает в ряду

бензол > толуол > этилбензол > гептан > изооктан > октан.

Установлено, что коллоидная растворимость углеводов при прочих равных условиях повышается:

- 1) с уменьшением длины цепи у нормальных парафинов или алкильной группы в бензольном кольце;
- 2) с циклизацией;
- 3) с разветвлением.

Ненасыщенные и полярные соединения солюбилизируются лучше, чем соответствующие им насыщенные и неполярные вещества.

Введение электролитов в растворы коллоидных ПАВ, способствуя укрупнению мицелл за счёт гидрофобизации молекул мыла, всегда повышает коллоидную растворимость неполярных веществ. Влияние электролитов на солюбилизацию полярных органических веществ неоднозначно, однако в большинстве случаев электролиты понижают их растворимость. Это, по-видимому, может быть объяснено различием в способе включения молекул солюбилизата различной природы в мицеллу. Понижение степени дисперсности гидрозоль мыла под влиянием электролита уменьшает площадь поверхности мицелл, доступной для проникновения полярных молекул. В то же время укрупнение мицелл увеличивает эффективный объём для внутримицеллярного растворения неполярных веществ углеводов.

Повышение температуры не только сокращает время достижения равновесной солюбилизации, но и способствует повышению коллоидной растворимости.

3.3. Значение солюбилизации

Солюбилизация находит широкое применение в эмульсионном получении полимеров, в изготовлении эмульсионных смазочных и охлаждающих жидкостей, для усиления бактерицидного действия фенолов, крезолов, в фармацевтической, полиграфической, пищевой промышленности. Солюбилизация углеводородных загрязнений – один из факторов моющего действия мыл.

Значение солюбилизации велико также в ряде процессов, протекающих в живых организмах. Оно рассматривается при исследовании некоторых сто-

рон обмена веществ, процессов миграции и ассимиляции различных олеофильных веществ в организме.

4. Методы определения ККМ

4.1. Определение ККМ по поверхностному натяжению

В отличие от единичных молекул (ионов) ПАВ, имеющих предельно асимметричную молекулярную структуру, мицеллы сфероидального типа, возникающие при ККМ, обладают значительно более симметричным строением. Благодаря ориентации мицеллообразующих частиц полярными группами наружу, такие мицеллы равномерно гидратированы со всех сторон и почти не обладают поверхностной активностью. Поэтому поверхностное натяжение водных растворов ПАВ резко уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ, после чего почти не меняется с повышением концентрации. На кривых зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации обнаруживается резкий излом, абсцисса которого соответствует ККМ.

Метод поверхностного натяжения обладает тем преимуществом, что точность определения почти не зависит от измеряемой ККМ, т.е. она почти одинакова для веществ с длинной и короткой цепью, так как поверхностное натяжение во всех случаях изменяется практически на одну и ту же величину. Между тем точность измерения ККМ другими методами уменьшается с понижением этой величины. Средняя квадратичная ошибка при определении ККМ по поверхностному натяжению – 2 - 3%. Кроме того, измерения поверхностного натяжения позволяют оценить поверхностную активность данного соединения и рассчитать в соответствии с термодинамическим уравнением Гиббса поверхностный избыток растворённого вещества (адсорбцию) и площадь, занимаемую молекулами в насыщенном адсорбционном слое.

4.2. Определение ККМ кондуктометрическим методом

Метод основан на измерении концентрационной зависимости электропроводности растворов ионогенных ПАВ.

В отношении электропроводности коллоидные ионогенные ПАВ ведут себя в очень разбавленных растворах подобно обычным неорганическим сильным электролитам. В частности, зависимость эквивалентной электропроводности λ от концентрации (до ККМ) практически не отклоняется от уравнения Онзагера, т.е. зависимость $\lambda=f(C^{1/2})$ выражается прямой линией с небольшим отрицательным наклоном. Однако в отличие от обычных сильных электролитов в коллоидных электролитах при некоторой концентрации (соответствующей ККМ) наблюдается излом, после которого с увеличением концентрации λ падает более круто (рис.43 а). Это объясняется тем, что образующиеся ионные мицеллы, хотя и переносят ток, но благодаря большому размеру менее подвижны в электрическом поле, чем неагрегированные ионы. Кроме того, сильное электростатическое притяжение со стороны заряженных мицелл связывает часть противоионов на их поверхности. Такая блокировка электрических зарядов уменьшает электропроводность.

При практическом определении ККМ лучше использовать зависимости удельной электропроводности от концентрации (рис. 43 б). В области истинного раствора удельная электропроводность линейно возрастает с увеличением концентрации. При достижении ККМ₁ кривая претерпевает излом, после которого нарастание электропроводности с концентрацией замедляется. В некоторых случаях, в частности в растворах мыл жирных кислот выше C_{12} , наблюдается второй излом на кривой $\kappa = f(C)$ при более высокой концентрации (ККМ₂). Эту вторую критическую концентрацию обнаруживают и некоторыми другими методами. ККМ₂ отвечает, вероятно, изменению степени ассоциации молекул мыла, укрупнению мицелл, изменению их формы.

Метод электропроводности прост и очень точен. Средняя квадратичная ошибка определения ККМ в растворах ПАВ не превышает 2%.

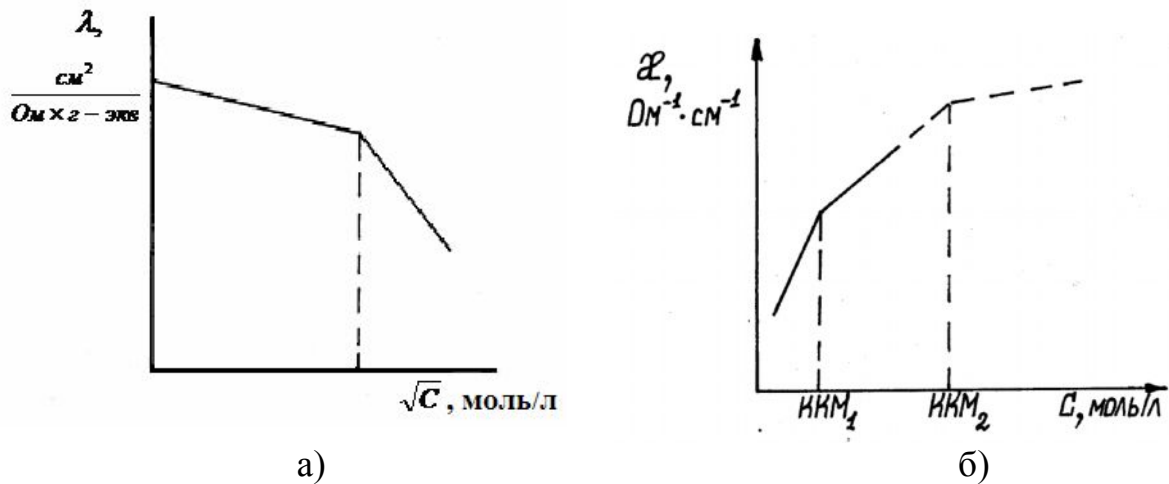


Рис.43. Зависимость эквивалентной (а) и удельной (б) электропроводности от концентрации коллоидного ПАВ

4.3. Определение ККМ методом солюбилизации

Данный метод применим к ионогенным и неионогенным ПАВ и основан на том, что растворение красителя во внутренней части мицеллы обуславливает его солюбилизацию в водных растворах ПАВ, в результате чего возникает или резко усиливается окраска водного раствора ПАВ при концентрациях выше ККМ. Это можно установить визуально или с помощью колориметрических измерений. Метод прост и надёжен, но даёт несколько заниженные значения ККМ из-за присутствия красителя в виде дисперсии.

Подробно явление солюбилизации и его механизм рассмотрены в разделе 3 темы 8.

4.4. Интерферометрическое определение ККМ

Показатель преломления ПАВ в мицеллах отличается от показателя преломления раствора, в котором они возникают. Так как размер мицелл меньше длины волны света, то при прохождении луча через раствор показатель преломления усредняется. Поэтому рефракция мицеллизованного раствора ПАВ отличается от рефракции гипотетического раствора ПАВ, который при этой же концентрации содержал бы лишь неагрегированные молекулы. Это позволяет определять ККМ по кривой концентрационной зависи-

мости коэффициента рефракции. Однако изменение коэффициента рефракции при мицеллообразовании незначительно, поэтому измерять его необходимо очень точно.

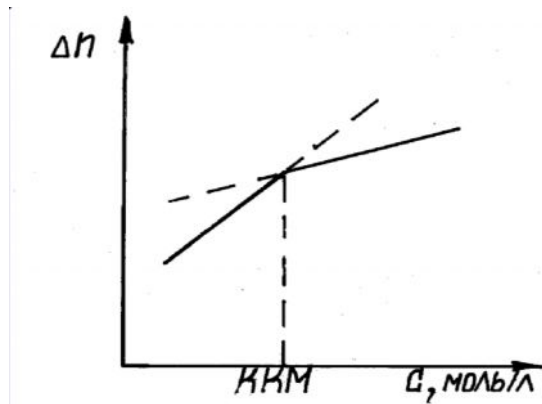


Рис. 44. Концентрационная зависимость разности показателей преломления раствора ПАВ и воды

В лаборатории проще измерять не абсолютное значение коэффициента рефракции, а Δn - разность между величиной его для исследуемых растворов и для эталонного вещества с известным показателем преломления. Для этой цели может быть использован интерферометр - прибор, позволяющий очень точно измерять малую разность показателей преломления.

Точность измерения Δn отечественным жидкостным интерферометром ИТР-2 составляет 4×10^{-6} - $2,5 \times 10^{-7}$.

Интерферометрическим методом ККМ определяют по точке излома кривой зависимости $\Delta n = f(C)$ (рис. 44), где Δn - измеряемая разность показателя преломления раствора и показателя преломления воды; C - концентрация раствора ПАВ. Преимущество метода в том, что исследуемый раствор в ходе определения не подвергается каким-либо воздействиям, изменяющим условия мицеллообразования (воздействие внешнего электрического поля, влияние ионов красителей и др.).

В совокупности с высокой чувствительностью прибора это позволяет получать точные результаты. Средняя квадратичная ошибка определения ККМ этим методом не более 1%.

5. Энтальпия и энтропия мицеллообразования

Коллоидно-мицеллярные растворы типичных ПАВ следует рассматривать как термодинамически устойчивые лиофильные коллоидные системы с равновесным распределением частиц дисперсной фазы по размерам. К таким растворам для описания их возникновения и свойств применимы все основные понятия и представления термодинамики, что в принципе невозможно в отношении лиофобных коллоидов. В частности, в случае коллоидных ПАВ могут быть рассчитаны тепловой эффект и энтропия мицеллообразования.

Чтобы осуществить термодинамический подход, надо выбрать определённую модель процесса мицеллообразования и вести расчёт, основываясь на свойствах избранной модели. Широко распространена точка зрения, согласно которой мицеллообразование можно рассматривать как процесс, подобный образованию новой фазы (например, при конденсации жидкости из насыщенного пара), а ККМ является концентрацией насыщения раствора неагрегированными молекулами ПАВ. При этой концентрации начинается образование зародышей новой фазы - мицелл.

Мицеллы находятся в равновесии с молекулярно или ионно растворённым веществом подобно тому, как жидкая фаза находится в равновесии с насыщенным паром. Выше ККМ концентрация (точнее, активность) молекулярно-дисперсного ПАВ остаётся постоянной, увеличивается лишь количество мицелл. Существенное отличие этого процесса от истинного фазового перехода состоит в том, что мицеллообразование не ведёт к бесконечно большому числу агрегации и выделению макрофазы. Число агрегации большинства мицелл невелико ($n=30 - 200$), но это не исключает возможности термодинамического подхода к описанию мицеллообразования.

Рассмотрим систему, состоящую из воды (компонент 1), ионогенного ПАВ (компонент 2) и добавленной соли (компонент 3). Компоненты 2 и 3 являются электролитами с одновалентным катионом и анионом (например, додецилсульфат натрия и NaCl).

Выше ККМ в равновесии существуют мицеллы и неагрегированные ионы ПАВ. Согласно законам фазового равновесия, химические потенциалы данного компонента во всех фазах системы, находящейся в равновесии, равны между собой. Для нашей системы

$$\mu_2^{(m)} = \mu_2, \quad (54)$$

где $\mu_2^{(m)}$ - химический потенциал ПАВ в мицелле; μ_2 - химический потенциал ПАВ в водной фазе.

Для любого произвольного изменения условий

$$d \mu_2^{(m)} = d \mu_2, \quad (55)$$

$\mu_2^{(m)}$ - фактор интенсивности, зависящий только от давления и температуры, а μ_2 зависит ещё и от концентрации компонентов 2 и 3 в водной фазе системы:

$$\mu_2^{(m)} = f(T, p), \quad \mu_2 = f(T, p, x_2, x_3), \quad (56)$$

где x_2 и x_3 - мольные доли соответственно молекулярно-дисперсного ПАВ и соли в растворе.

Дифференцируя функции (56) по каждой из переменных и учитывая условие (55), после некоторых преобразований получают следующее выражение для энтальпии мицеллообразования ΔH_m

$$-\frac{\Delta H_m}{RT} = \frac{2x_2 + x_3}{x_2^2 + x_2x_3} \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p + \frac{x_2}{x_2^2 + x_2x_3} \left(\frac{\partial x_3}{\partial T} \right)_p. \quad (57)$$

Это выражение упрощается для следующих двух частных случаев:

1) $x_3=0$, т.е. система не содержит постороннего электролита.

$$\text{Тогда: } -\frac{\Delta H_m}{RT} = \frac{2}{x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p = 2 \left(\frac{d \ln x_2}{dT} \right)_p.$$

Согласно принятой модели, x_2 =ККМ (ККМ выражена в мольных долях). Значит, $-\frac{\Delta H_m}{RT} = 2 \left(\frac{\partial \ln KKM}{\partial T} \right)_p$; (58)

2) $x_3=\text{const}$ и $x_3 \gg x_2$, т.е. в растворе избыток соли:

$$-\frac{\Delta H_m}{RT} = \frac{x_3}{x_2x_3} \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{или} \quad - \frac{\Delta H_m}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln KKM}{\partial T} \right)_p . \quad (59)$$

Выражения (58) и (59) отличаются величиной коэффициентов перед $\left(\frac{\partial \ln KKM}{\partial T} \right)_p$.

Если концентрация соли в растворе соизмерима с x_2 , то этот коэффициент приобретает значения, промежуточные между 1 и 2.

При $x_3 \gg x_2$ (случай 2) диссоциация поверхностно-активного электролита (ионогенного ПАВ) полностью подавляется, и мицеллы приобретают свойства мицелл, образованных неионогенными ПАВ (НПАВ). Поэтому для расчёта ΔH_m в случае неионогенных ПАВ используется уравнение (59). Отметим, что это уравнение совершенно аналогично известному уравнению Клапейрона-Клаузиуса (приложимого ко всем фазовым переходам чистых веществ, т.е. к превращениям агрегатных состояний).

Таким образом, величина ΔH_m может быть рассчитана согласно температурной зависимости ККМ ионогенных ПАВ по формуле (58) – в отсутствие электролита и по уравнению (59) – в присутствии избытка постороннего электролита, а также в случае неионогенных ПАВ. Так, уравнение (59) можно записать в виде

$$- d \ln KKM = \frac{\Delta H_m}{R} \times \frac{dT}{T^2} . \quad (60)$$

После интегрирования и перехода к десятичным логарифмам

$$\lg KKM = \frac{\Delta H_m}{2,3R} \times \frac{1}{T} + const . \quad (61)$$

Уравнение (60) описывает прямую, выражающую зависимость $\lg KKM$ от $1/T$. Тангенс угла наклона равен $\Delta H_m/2,3R$, откуда можно найти ΔH_m . Температурная зависимость ККМ, по которой рассчитывают ΔH_m , имеет различный характер для ионогенных и неионогенных ПАВ.

В большинстве случаев изменение температуры лишь очень слабо влияет на ККМ ионогенных ПАВ. Это указывает на малый тепловой эффект мицеллообразования и затрудняет его точную оценку. Применение уравне-

ния типа Клапейрона-Клаузиуса, а также непосредственные калориметрические измерения дают отрицательные значения ΔH_m , по абсолютной величине не превышающие 2 - 3 ккал/моль.

В случае неионогенных ПАВ величина ККМ заметно понижается с ростом температуры, причём зависимость ККМ от $1/T$ строго линейна – в полном соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса. Величины ΔH_m для неионогенных ПАВ, рассчитанные из этой зависимости, положительны и равны 8-9 ккал/моль.

По второму закону термодинамики, $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$, где ΔG_m и ΔS_m – изобарно-изотермический потенциал и энтропия мицеллообразования. Из условия равновесия при ККМ вытекает, что изменение изобарно-изотермического потенциала равно нулю: $\Delta G_m = 0$. Тогда энтропию мицеллообразования вычисляют по уравнению

$$\Delta S_m = \Delta H_m / T. \quad (62)$$

Поскольку энтальпия мицеллообразования неионогенных ПАВ положительна, согласно уравнению (62) изменение энтропии также положительно. Возрастание энтропии в соответствии со статистическим смыслом второго закона термодинамики означает увеличение беспорядка в системе. Между тем ясно, что образование упорядоченных агрегатов – мицелл – не является причиной увеличения энтропии. Основная причина положительного изменения энтропии при образовании мицелл НПАВ – десольватация молекул в момент агрегации. Наряду с десольватацией, фактором, повышающим энтропию, служит увеличение конфигурационной энтропии углеводородной цепи молекул ПАВ при переходе из водной фазы в углеводородное ядро мицеллы.

6. Эмульгирующая способность ПАВ

Один из факторов агрегативной устойчивости эмульсий – структурно-механический барьер – гелеобразно структурированные адсорбционные слои мылоподобных ПАВ на поверхности капель, сильно сольватированные дис-

персионной средой и обладающие повышенными структурно-механическими свойствами: вязкостью, упругостью, прочностью. Такие коллоидные адсорбционные слои являются своеобразными плёночными (двухмерными) студнями (гелями), диффузно переходящими в золь с удалением от поверхности капель. Они обеспечивают высокую стабилизацию дисперсных систем, что особенно важно при получении концентрированных и высококонцентрированных эмульсий. Таков (по Ребиндеру) механизм стабилизирующего действия щелочных мыл, белков, сапонины и т.д.

Высокая устойчивость эмульсий может, однако, наблюдаться и в тех случаях, когда адсорбционные слои сами по себе не обладают сильно выраженной структурно-механической прочностью. Так, адсорбционные слои препаратов типа ОП-10 (неионогенные ПАВ), алкилбензолсульфонатов, некаля и др. на поверхности водных растворов и тем более на межфазной границе углеводород - вода не обнаруживают повышенных структурно-механических свойств. И тем не менее эти вещества являются эффективными эмульгаторами.

В работах А.Б. Таубмана показано, что возникновение структурно-механического барьера связано с самопроизвольным образованием на границе соприкасающихся фаз ультрамикрoэмульсии (УМЭ). Возникновение УМЭ можно наблюдать, если наслоить углеводород (масляная фаза) на водный раствор эмульгатора. Спустя некоторое время на границе раздела фаз появляется тонкая молочно-белая прослойка, утолщающаяся в сторону водной фазы. Это явление обусловлено гидродинамическими эффектами поверхностной турбулентности и конвекции (массопереноса) через границу раздела фаз. В результате спонтанно развивается односторонний перенос углеводорода в водную фазу в форме УМЭ. Отдельные капельки её имеют коллоидные размеры ($d \ll 1$ мк) и защищены адсорбционными слоями, которые связывают их в сплошную гелеобразную структуру.

В реальных динамических условиях эмульгирования также образуется (на поверхности капель) структурированная УМЭ, причём гораздо быстрее,

чем в статических условиях. В процессе диспергирования (эмульгирования) из-за локальных изменений межфазного натяжения эмульгатор энергично перераспределяется между поверхностным слоем и объёмными фазами. Это вызывает интенсивную турбулизацию поверхности и ускоряет массоперенос.

Если порцию эмульсии расслоить на две фазы, разрушив её (например, в центрифуге), то на границе водного и масляного слоя можно обнаружить белую плотную вязкую прослойку УМЭ. Можно измерить предельную прочность на сдвиг P_m этой структурированной прослойки. Она равна $10^{-1} - 10^{-3}$ дин/см². Это на 1 - 3 порядка выше, чем прочность самих адсорбционных слоёв ($P_m \approx 10^{-4}$ дин/см²).

Исследования структурно-механических свойств УМЭ и сопоставление их с устойчивостью эмульсий показывают несомненную роль УМЭ в формировании структурно-механического барьера, обеспечивающего стабильность эмульсий.

Таким образом, по представлениям Таубмана, структурно - механический фактор стабилизации связан в этих случаях не с формированием адсорбционных слоёв ПАВ самих по себе, а с образованием на границе раздела М - В сложных надмолекулярных структур в форме многослойной фазовой плёнки УМЭ, связанных в структуру адсорбционным слоем. Структурно-механические свойства такой плёнки определяют устойчивость эмульсий.

С точки зрения этих представлений становится понятным тот факт, что эффективными эмульгаторами могут быть ПАВ, адсорбционные слои которых не обладают повышенной прочностью. Причина несоответствия – в замедленной кинетике формирования структурно-механического барьера. P_m на границе двух фаз обычно измеряют в статических условиях, когда ещё не успел развиваться структурно-механический барьер в форме УМЭ. Устойчивость же эмульсий определяется именно этим барьером, который в условиях энергичного перемешивания при диспергировании образуется очень быстро.

Кроме поверхностной активности, непосредственно определяющей адсорбционную способность ПАВ, другой важной количественной характери-

стикой коллоидных ПАВ, связанной с их различным практическим применением, является гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Соотношение между гидрофильными свойствами полярной группы и липофильными (липос – жир) свойствами углеводородного радикала (его размером) характеризуется числами ГЛБ. Числа ГЛБ определяются путём сравнения способности различных ПАВ к мицеллообразованию, стабилизации эмульсий и др.

Работами Дэвиса установлена количественная зависимость ГЛБ от состава и структуры ПАВ. Каждая структурная единица вносит свой вклад в числа ГЛБ. Числа ГЛБ по Гриффину следующие:

для гидрофильных групп:

-COOK – 21,1; -COONa – 19,1; -COOH – 2,4; -OH – 1,9; =O – 1,3

и для гидрофобных групп:

=CH-, -CH₂-, -CH₃-, =C= -0,475.

На основании этих данных числа ГЛБ можно рассчитать в соответствии с уравнением

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \sum(\text{ГЛБ})_{\text{г}} - \sum(\text{ГЛБ})_{\text{л}},$$

где $\sum(\text{ГЛБ})_{\text{г}}$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп; $\sum(\text{ГЛБ})_{\text{л}}$ – сумма чисел ГЛБ липофильных (гидрофобных) групп.

Следует иметь в виду, что в этой формуле не учитывается число групп CH₂-, входящих в состав полиоксиэтильных групп.

По физическому смыслу эмпирические числа ГЛБ определяют отношение работы адсорбции молекул ПАВ на границе раздела из фазы "масло" к работе адсорбции на той же границе из фазы "вода". Таким образом, числа ГЛБ линейно связаны с константой Генри и поверхностной активностью. Именно эти параметры должны бы лежать в основе характеристик свойств ПАВ. Однако на практике до сих пор обычно качество ПАВ оценивают по числам ГЛБ. Так, для получения устойчивых прямых эмульсий (масло в воде) используют ПАВ с числами ГЛБ от 10 до 16 (в зависимости от природы масла), для получения обратных эмульсий (вода в масле) – от 3 до 5; при ГЛБ от 7 до 8 наблюдается переход эмульсий от прямых к обратным; числа ГЛБ

смачивателей от 7 до 9, моющих средств от 13 до 15, солюбилизаторов в водных растворах – от 15 до 16.

Отсюда следует, что поверхностная активность ПАВ определяет их способность понижать поверхностное натяжение, вызывать эмульгирование, пенообразование, диспергирование и стабилизацию, смачивание и т.д.

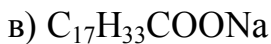
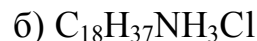
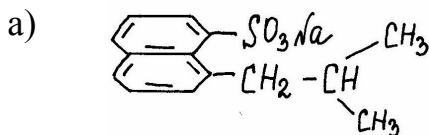
Вопросы для самоподготовки

1. Коллоидные ПАВ. Их классификация, свойства.
2. Основные количественные характеристики коллоидных ПАВ – критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ).
3. Методы определения ККМ и их сравнительная характеристика.
4. Типы эмульсий. Их классификация.
5. Определение типа эмульсии.
6. Устойчивость эмульсий. Факторы устойчивости. Эмульгаторы.

Типовой вариант программированного контроля к теме 8

(лабораторные работы № 19-24)

1. Какие из перечисленных веществ относятся к анионным ПАВ?



2. Если групповые числа гидрофильных групп положительны, а липофильных – отрицательны, то каким является число ГЛБ, если баланс сдвинут в сторону липофильных сил?

- а) Тем ниже ГЛБ;
- б) тем выше ГЛБ;

в) ГЛБ не зависит от направления отклонения баланса суммы групповых чисел;

г) ГЛБ может быть как выше, так и ниже, в зависимости от условий.

3. Каковы причины образования мицелл в водных растворах ПАВ?

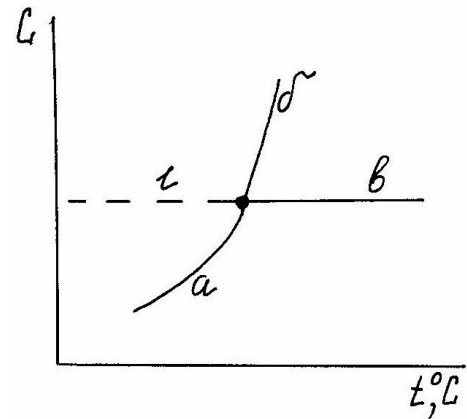
а) адгезионные силы между молекулами воды и ПАВ;

б) когезионные силы между молекулами воды;

в) когезионные силы между молекулами ПАВ;

г) силы взаимодействия

(отталкивания) гидрофильных частей ПАВ.



4. Укажите на представленной кривой в координатах концентрация-температура участки, где общая растворимость ПАВ резко возрастает.

5. В каких из перечисленных методов определения ККМ строение коллоидного ПАВ практически не влияет на скорость определения?

а) Метод с использованием красителя;

б) метод Ребиндера (по поверхностному натяжению);

в) метод электропроводности;

г) метод определения моющих свойств полукolloидов.

Типовой вариант программированного контроля к теме 8

(лабораторная работа № 25)

1. Что такое концентрированная эмульсия?

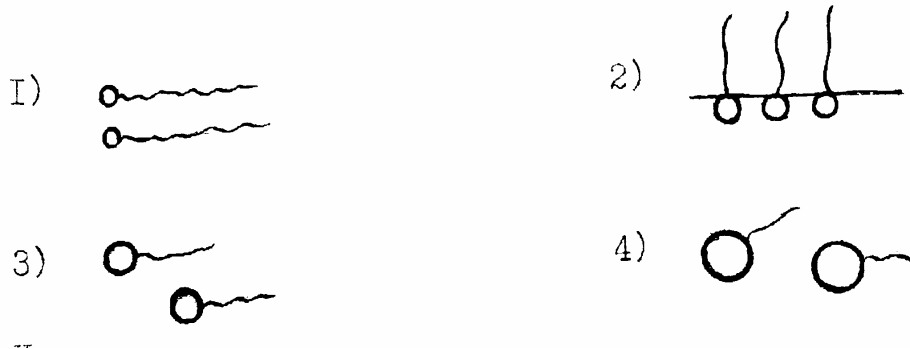
а) Жидкость, содержащая до 0,1 об.% дисперсной фазы;

б) жидкость с содержанием дисперсной фазы до 74 об. %;

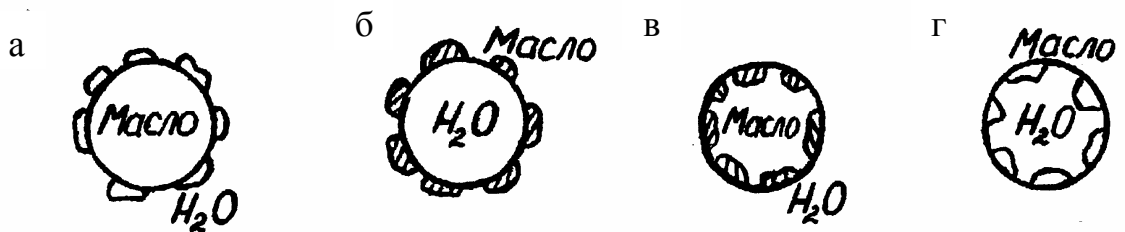
в) жидкость с содержанием дисперсной фазы от 74 до 99 об. %;

г) дисперсия слабополярной жидкости в полярной.

2. Какие из представленных молекул являются наилучшими эмульгаторами?



3. Укажите, на каком из рисунков рассматривается действие гидрофобного эмульгатора в случае обратной эмульсии:



4. Определите тип эмульсии, если она обладает электропроводностью, близкой к электропроводности воды:

- а) прямая (м/в); б) обратная (в/м);
в) желатинированная; г) разбавленная.

5. Что такое обращение фаз эмульсии?

- а) Переход разбавленная \Leftrightarrow желатинированная эмульсия, и наоборот;
б) переход эмульсий вода - масло и масло - вода;
в) переход дисперсной фазы эмульсии в другое агрегатное состояние;
г) смена агрегатного состояния дисперсионной среды.

Лабораторные работы № 19 – 25

Лабораторная работа № 19

Определение ККМ методом Ребиндера или сталагмометрическим методом

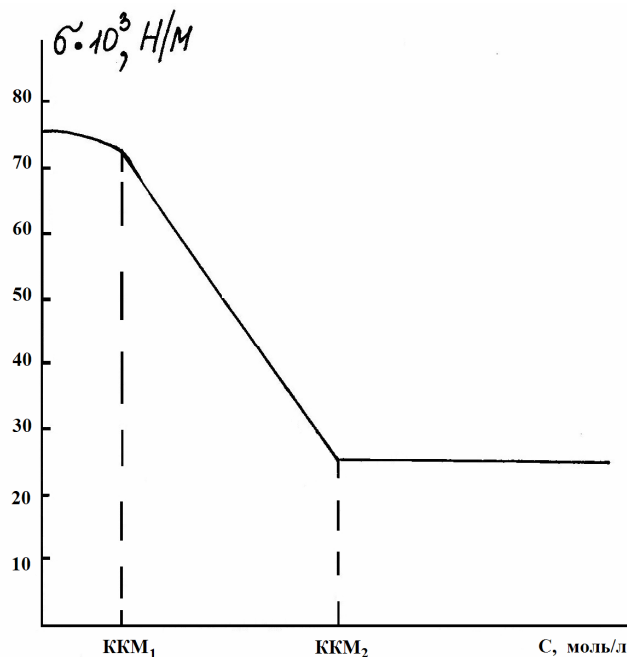
Задание: измерить поверхностное натяжение растворов коллоидных ПАВ методом Ребиндера или сталагмометрическим методом, определить ККМ.

Ход работы

1. Приготовить 10 растворов ПАВ согласно табл. 32 или путём последовательных разбавлений (9 разбавлений в 2 раза).

Таблица 32

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПАВ 6%, мл	20	10	5	2,5	1,2	0,6	0,3	0,2	0,1	1 капля
0,001Н КОН	0	10	15	17,5	18,8	19,4	19,7	19,8	19,9	19,97



Разбавление растворов гидролизующихся ПАВ (мыла жирных кислот, олеаты, нафтенаты и т.д.) проводить раствором щёлочи для подавления гидролиза и предотвращения выпадения кислых мыл и свободных органических кислот при высоких разбавлениях.

2. Измерить поверхностное на-

Рис. 45. Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации ПАВ

мального давления пузырька на приборе Ребиндера или сталагмометрическим методом. Для получения значений σ , близких к статическим, время образования одного пузырька должно быть не менее 1,5 - 2 секунд.

3. Построить зависимость $\sigma = \lg C$ (рис. 45). Определить ККМ.

Лабораторная работа № 20

Определение ККМ в растворах ПАВ по изменению электропроводности

Задание: измерить электропроводность растворов ПАВ различной концентрации и установить зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации ПАВ, определить ККМ.

Измерения электропроводности проводить с помощью реохордного моста Р-58 или с помощью кондуктометра К1-4.

Ход работы

Измерение электропроводности производится в следующем порядке:

1. Включить в сеть рабочий прибор, прогреть 20 минут.
2. Соединить электроды измерительной ячейки с зажимами прибора, предварительно влив в ячейку 50 мл 0,02 Н раствора КСl.
3. Произвести отсчёт значений сопротивления раствора КСl.
4. Рассчитать константу ячейки по формуле

$K = \kappa \times R_0$, где R_0 - сопротивление раствора КСl; κ - удельная электропроводность этого же раствора при температуре опыта (данные в табл. 33).

5. Ячейку тщательно промыть дистиллированной водой. В сосуд ввести такой же объём раствора ионогенного коллоидного ПАВ, чтобы электроды были полностью погружены в него. Измерить сопротивление. Затем извлечь пипеткой половину объёма заключённого в сосуд раствора и добавить столько же воды, перемешать и измерить сопротивление полученного раствора. Аналогичным образом последовательно разбавить раствор и измерить сопротивление 8 - 10 раз.

Таблица 33

Зависимость удельной электропроводности 0,02 Н КСl от температуры

t, °C	κ , Ом ⁻¹ ×см ⁻¹	t, °C	κ , Ом ⁻¹ ×см ⁻¹
15	0,00224	21	0,00255
16	0,00229	22	0,00261
17	0,00234	23	0,00266
18	0,00240	24	0,00271
19	0,00245	25	0,00277
20	0,00250		

6. Рассчитать значения удельной κ и эквивалентной λ электропроводности по формулам

$$\kappa = K/R_x; \quad \lambda = \kappa \times (1000/C).$$

7. Результаты измерений записать в виде таблицы (см. табл. 34).

Таблица 34

№	Концентрация, С, г-экв/л	R _x , Ом	κ , Ом ⁻¹ ×см ⁻¹	λ , см ² /((Ом×г-экв)

8. Построить зависимости $\lambda \div \sqrt{C}$, $\kappa \div \lg C$, определить интервал ККМ исследуемого ПАВ

9. Сравнить результаты, полученные по каждому из представленных графиков.

Лабораторная работа № 21

Определение ККМ коллоидных ПАВ методом солюбилизации

Задание: измерить оптическую плотность раствора ПАВ различной концентрации на фотоэлектроколориметре, построить график зависимости оптической плотности от концентрации и определить ККМ.

Ход работы

1. Включить фотоэлектроколориметр, ознакомиться с принципом его работы. Прогреть в течение 15 - 20 минут.
2. Приготовить в пробирках 10 рабочих растворов ПАВ различной концентрации в достаточно широком интервале соответственно табл. 35.

Таблица 35

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПАВ 6%, мл	10	5	2,5	1,25	0,6	0,3	0,15	0,1	2 капли	1 капля
H ₂ O, мл	0	5	7,5	8,75	9,4	9,7	9,85	9,9	9,97	9,99

3. Взвесить на торсионных весах 10 навесок суданового красителя (по 3 мг).
4. В каждый из приготовленных растворов внести по приготовленной навеске, пробирки закрыть пробками, суспензии перемешать интенсивным встряхиванием и оставить в покое на 40 минут.
5. Отфильтровать растворы (или отцентрифугировать) и определить оптическую плотность фильтрата на фотоэлектроколориметре (измерения начинать с раствора минимальной концентрации). Использовать синий светофильтр. Фильтровать через сухие фильтры, первые капли фильтрата отбрасывать.
6. Данные занести в таблицу (см. табл. 36).

Таблица 36

Концентрация рабочего раствора		Оптическая плотность
C , г/л	C , моль/л	D_λ

7. Построить график функциональной зависимости D_λ от $C_{\text{ПАВ}}$ и определить ККМ в точке резкого излома кривой.

Лабораторная работа № 22

Определение ККМ интерферометрическим методом

Задание: определить ККМ раствора ПАВ интерферометрическим методом.

Ход работы

1. Приготовить растворы ПАВ согласно табл. 37.
2. Предметное стекло интерферометра протереть раствором определённой концентрации, а затем нанести каплю раствора этой же концентрации. Произвести совмещение с нулевой полосой, которую опознают по отсутствию цветных каёмок на краях. Записать отсчёт по шкале с точностью до 10^{-4} . Подобным образом произвести измерения со всеми растворами, переходя от меньшей концентрации к большей. Для каждого раствора найти $\Delta n = n - n_0$, которая пропорциональна разности показателей преломления раствора ПАВ и чистой воды. Построить график зависимости $\Delta n = f(C)$ (рис. 44). По излому кривой определить ККМ.

Таблица 37

Концентрация ПАВ, которую надо приготовить, моль/л	Объём исходного ПАВ заданной концентрации, мл (общий объём 20мл)		
	C=0,05Н	C=0,1Н	C=0,2Н
$2,5 \times 10^{-2}$	10	5	2,5
$2,25 \times 10^{-2}$	9	4,5	2,25
0,02	8	4	2
$1,75 \times 10^{-2}$	7	3,5	1,75
$1,5 \times 10^{-2}$	6	3	1,5
$1,25 \times 10^{-2}$	5	2,5	1,25
1×10^{-2}	4	2	1
$7,5 \times 10^{-3}$	3	1,5	0,75
5×10^{-3}	2	1	0,5
$2,5 \times 10^{-3}$	1	0,5	0,25

Лабораторная работа № 23

Определение ККМ титрованием с красителем

Метод основан на резком изменении цвета растворов ПАВ, содержащих подходящий краситель, которое происходит по достижении ККМ. Солюбилизация красителя в углеводородной части мицелл изменяет его спектр поглощения на спектр, характерный для растворов красителей в углеводородах.

Эффективным индикатором, свидетельствующим о достижении ККМ, может служить такой краситель, у которого окрашенный ион имеет заряд, противоположный по знаку заряду мицелл ПАВ. Таким образом, установить ККМ анионоактивных ПАВ можно с помощью катионных красителей. Из них наибольшее применение нашли пинацианолхлорид и родамин 6G. В случае родамина 6G определение основано на том, что выше ККМ появляется интенсивная флуоресценция раствора. Для определения ККМ катионоактивных ПАВ применяют анионные красители - эозин, флуоресцин, небесно-голубой FF.

Ход работы

Определение ККМ анионного ПАВ с применением пинацианолхлорида в качестве индикатора сводится к тому, что раствор ПАВ с концентрацией выше ККМ, содержащий пинацианолхлорид, титруют водным раствором красителя, причём концентрация его в обоих растворах должна быть одинакова.

К 5 мл раствора ПАВ, концентрация которого ($C_{\text{ПАВ}}$) в 5 - 10 раз выше ожидаемого значения ККМ, прибавить 5 мл 2×10^{-5} М водного раствора пинацианолхлорида. Смесь титровать 1×10^{-5} М раствором пинацианолхлорида до перехода голубой окраски в фиолетовую (до едва заметного появления фиолетового оттенка).

Вычислить ККМ: $\text{ККМ} = 5C_{\text{ПАВ}}/(V+10)$, моль/л, где $C_{\text{ПАВ}}$ - исходная концентрация ПАВ, моль/л; V - объём 1×10^{-5} М раствора пинацианолхлорида, пошедший на титрование, мл.

Лабораторная работа № 24

Определение энтальпии и энтропии мицеллообразования

Задание: определить термодинамические характеристики процесса мицеллообразования.

Определять ККМ неионогенного ПАВ при различной температуре наиболее целесообразно методом поверхностного натяжения на приборе Ребиндера. Другие методы либо принципиально невозможны (метод электропроводности), либо сопряжены с большими трудностями при термостатировании. Используя метод максимального давления пузырька, изотермические условия можно осуществить, если погружать сосуд прибора Ребиндера в водяной термостат или, изготовив сосуд с рубашкой, пропускать через рубашку воду из термостата.

Ход работы

1. Приготовить водные растворы неионогенного ПАВ согласно табл. 38. Растворы (20 - 30 мл каждого) готовить в пробирках с притёртыми пробками. Пробирки погрузить в водяной термостат с заданной температурой. Выдержав в термостате растворы 15 - 20 минут, измерить поверхностное натяжение (начиная с раствора наименьшей концентрации). Немного раствора быстро перенести пипеткой в сосуд прибора Ребиндера и погрузить в термостат. Через 5 - 6 минут, в течение которых восстанавливается нарушенное тепловое равновесие, измерить σ .

2. Закончив все измерения при одной температуре, изменить температуру в термостате и снова измерить поверхностное натяжение растворов. Таким образом провести измерения с растворами при 3 - 4 различных температурах (например, 15, 30, 50, 70°C).

Таблица 38

Концентрация ПАВ, которую надо приготовить, моль/л	Объём исходного ПАВ (олеата натрия или калия) $C=0,05N$ (3%), мл	Объём воды или 0,001N KOH, мл
5×10^{-3}	2мл 0,05N	18
1×10^{-3}	4мл 5×10^{-3}	16
5×10^{-4}	2мл 5×10^{-3}	18
1×10^{-4}	4мл 5×10^{-4}	16
$7,5 \times 10^{-5}$	3мл 5×10^{-4}	17
5×10^{-5}	2мл 5×10^{-4}	18
$2,5 \times 10^{-5}$	10мл 5×10^{-5}	10
1×10^{-5}	4мл 5×10^{-5}	16
8×10^{-6}	6,4мл $2,5 \times 10^{-5}$	13,6
4×10^{-6}	10мл 8×10^{-6}	10
2×10^{-6}	5мл 8×10^{-6}	15

3. Выполнив работу, приступить к обработке её результатов. Вычислить поверхностное натяжение для каждого раствора при разных температурах. Построить графики зависимости $\sigma=f(\lg C)$ для каждой серии опытов. По кривым $\sigma=f(\lg C)$ определить ККМ неионогенного ПАВ при разных температурах. Данные опыта свести в таблицу (см. табл.39).

Таблица 39

C , моль/л	Температура								
	15°C		1/T	30°C		1/T	50°C		1/T
	σ	ККМ	lgККМ	σ	ККМ	lgККМ	σ	ККМ	lgККМ

4. Рассчитать ΔH_m и ΔS_m . Для этого по данным таблицы построить график зависимости $\lg \text{ККМ} = f(1/T)$ (рис. 47). Если экспериментальные точки ложатся на прямую с большим разбросом, график строить по способу наименьших квадратов. На полученной прямой выбрать произвольно две точки и провести через них прямые, параллельные осям координат. Согласно уравнению (60) и рис.46,

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H_m}{2,3R} = \frac{\Delta \lg KKM}{\Delta(\frac{1}{T})}$$

$$\text{Отсюда } \Delta H_m = 2,3R \frac{\Delta \lg KKM}{\Delta(\frac{1}{T})} \text{ кал/моль.} \quad (63)$$

Из уравнения (63) рассчитать ΔH_m (обратить внимание на правильный выбор числового значения R). Найдя ΔH_m , по уравнению (61), рассчитать энтропию мицеллообразования при 25°C.

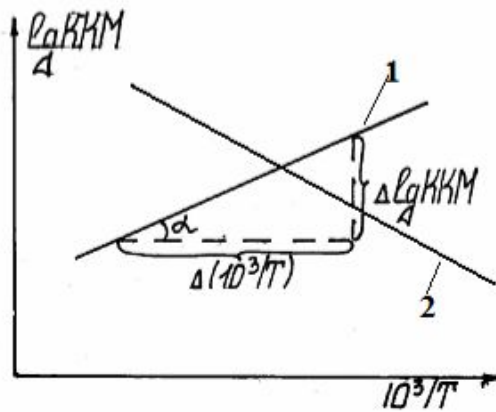


Рис.46. График для определения ΔH_m неионогенного (1) и ионогенного (2) ПАВ

Лабораторная работа № 25

Эмульгирующая способность ПАВ

Задание: получить концентрированную и предельно концентрированную эмульсию, определить тип эмульсии, исследовать зависимость эмульгирующей способности ПАВ от концентрации их в водной фазе.

Эмульгирующую способность ПАВ можно оценить, изучая скорость самопроизвольного расслоения столба эмульсии. Мера устойчивости эмульсии – время существования τ_c её в столбе высотой H_{cm} .

$$\tau_c = H_{cm} / v,$$

где v – скорость расслоения эмульсии, см/с.

За меру устойчивости эмульсии лучше принимать величину $\tau/2$ – "полупериод жизни" эмульсии, т.е. время, в течение которого отделяется 50% дисперсной фазы. Для ускорения определений образцы помещают в поле центробежных сил, создаваемое центрифугой.

Ход работы

1. В круглодонную двугорлую колбу ввести 2 мл 6%-ного (0,02N) раствора олеата натрия ($C_{17}H_{33}COONa$).
2. Включить мешалку (в качестве мешалки лучше использовать "ёрш"), нижние щетинки "ерша" должны касаться дна колбы. Скорость вращения мешалки регулируют реостатом.
3. Из бюретки по каплям добавлять в колбу эмульгируемую жидкость (например, толуол): первые 2 мл со скоростью 1 капля/с, потом 2 капли/с. Толуол добавлять до тех пор, пока последняя порция (не более 1 мл) не отслоится. Процесс отслаивания можно установить, выключив мешалку. (Если наблюдается отделение дисперсионной среды, процесс эмульгирования можно считать законченным, а эмульсию предельно концентрированной.)

4. По показаниям бюретки измерить объём эмульгированной жидкости V_{\max} во взятом объёме эмульгатора $V_{\text{эмульг}}$. Концентрацию полученной предельно концентрированной эмульсии рассчитать по формуле

$$C_{\text{об}} = \frac{V_{\max}}{V_{\max} + V_{\text{эмульг}}} \times 100\% .$$

5. Полученную предельно концентрированную эмульсию разбавить водой до заданной концентрации (по указанию преподавателя). Необходимое для разбавления количество воды рассчитать, выразив объём воды из формулы:

$$C_{\text{об}} = \frac{V_{\max} \times 100\%}{V_{\max} + V_{\text{эмульг}} + V_{\text{H}_2\text{O}}} .$$

6. Дать отстояться эмульсиям в течение 1 мин, чтобы всплыла пена. Затем в две градуированные пробирки внести по 2,5 мл эмульсии первой заданной концентрации и поместить в гнёзда центрифуги. Аналогично разместить в центрифуге пробирки с эмульсиями других концентраций.

7. Включить центрифугу ($\omega=1500-3000$ об/мин) и заметить время. Через каждые 5 минут останавливать центрифугу и отмечать прозрачный объём отслоившейся сверху углеводородной фазы (мл).

8. Определить тип полученной эмульсии следующими способами
а) Методом смешения.

Каплю эмульсии и каплю воды поместить на часовое стекло. Наклонить так, чтобы капли соприкоснулись. Капли сливаются – тип эмульсии м/в (масло-вода), если не сливаются – в/м (вода-масло). Что является в этом случае дисперсионной средой?

б) На фильтровальную бумагу нанести каплю эмульсии. Если капля всасывается бумагой и остаётся жирное пятно – эмульсия м/в, если растекается по бумаге – в/м.

в) Методом окрашивания.

Налить эмульсию в две пробирки. В одну добавить 1 - 2 капли раствора судана III в толуоле, встряхнуть, рассмотреть каплю эмульсии под микроскопом, картину зарисовать. В другую – к эмульсии добавить 1 - 2 капли раствора метиленового синего, наблюдать изменение цвета эмульсии, каплю рассмотреть под микроскопом, картину зарисовать.

Если цвет дисперсионной среды не изменится – эмульсия в/м, если цвет изменится – эмульсия м/в.

9. Построить кинетические кривые расслоения эмульсии в координатах $V \div \tau$ (рис. 47). Определить "полупериод жизни" $\tau/2$. Найти среднее $\tau/2$ из двух определений $\tau/2$ одной концентрации.

10. Построить график зависимости $\tau/2 \div C$. Кривые устойчивости эмульсий, полученные для двух ПАВ, позволяют сравнить их эмульгирующую способность.

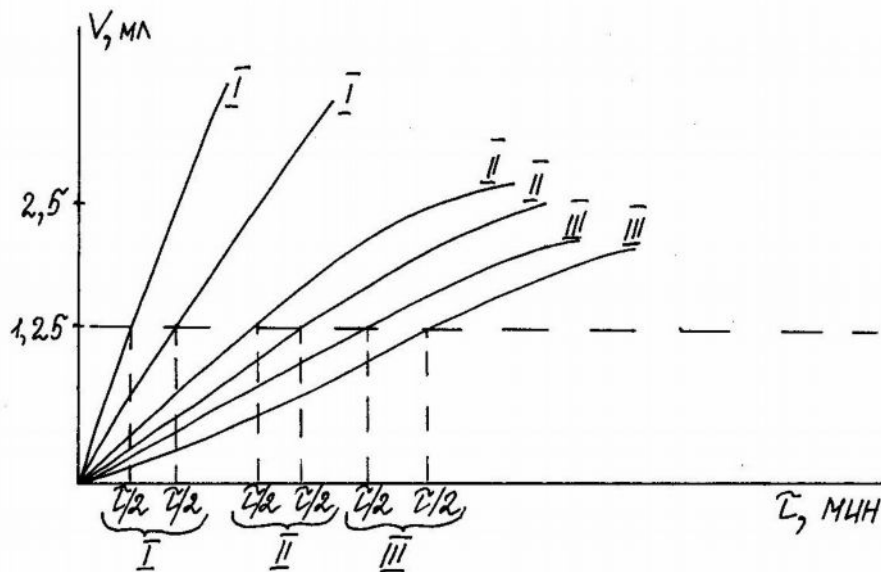


Рис. 47. Кинетические кривые расслоения эмульсии

Тема 9

Высокомолекулярные соединения (ВМС)

План проработки теоретической части

1. Особенности теплового движения макромолекул, количественные характеристики гибкости.
2. Факторы, влияющие на гибкость макромолекул.
3. Высаливание, растворение ВМС.
4. Природа растворов ВМС. Особенности растворения. Термодинамика растворов ВМС. Типы кинетических кривых набухания.
5. Термомеханические кривые. Эластичные и пластичные высокополимеры.
6. Молекулярные массы, методы их определения.

Высокомолекулярными называются соединения, обладающие высокой молекулярной массой – от 10000 до нескольких миллионов углеродных единиц.

Если соединение кроме высокого молекулярного веса содержит периодически повторяющиеся группировки, то его называют высокополимером.

Растворы ВМС обладают свойствами как истинных, так и коллоидных растворов. С коллоидами их роднит размер частиц. Все свойства, определяющиеся размером частиц: диффузия, неспособность проникать через полупроницаемую перегородку, способность к светорассеянию - являются общими у коллоидов и растворов ВМС.

С истинными растворами их объединяет то, что они получают самопроизвольно, являются термодинамически устойчивыми, обратимыми и равновесными системами.

Процесс поглощения жидкости образцами ВМС называется набуханием. При набухании происходит значительное увеличение объёма и веса

образца ВМС и обычно выделяется тепло. Процесс набухания характеризуется специфичностью, т.е. данное вещество хорошо набухает в одних растворителях и совсем не набухает в других. Например, желатин и крахмал хорошо набухают в воде и не набухают в органических растворителях, а каучук не набухает в воде и хорошо набухает в углеводородах. Различают ограниченное, неограниченное и смешанное набухание.

При неограниченном набухании за процессом набухания следует растворение. С повышением температуры ограниченное набухание может перейти в неограниченное. Примером является крахмал, ограниченно набухающий при низких температурах и неограниченно – при повышении температуры. При сложном составе полимера низкомолекулярные фракции "вымываются". Оставшаяся сетчатая структура ограниченно набухает. Это приводит к так называемому смешанному набуханию.

Определяя степень набухания образца полимера через промежутки времени, можно получить кривые, характеризующие процесс набухания.

Скорость набухания подчиняется уравнению

$$dQ/d\tau = K(Q_{\max} - Q_{\tau}), \quad (64)$$

где K – константа набухания; Q_{\max} – максимальное количество жидкости, поглощённой образцом полимера; Q_{τ} – количество жидкости, поглощённое образцом к моменту времени τ .

Процесс набухания протекает как реакция первого порядка. Константа K , характеризующая способность вещества к набуханию, получается после интегрирования уравнения (64):

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q_{\tau}}. \quad (65)$$

За процессом набухания можно наблюдать, периодически взвешивая набухающее вещество (весовой метод) либо периодически измеряя объём жидкости, оставшейся после набухания (объёмный метод).

Скорость набухания со временем меняется. Чтобы найти K , используют уравнение

$$\lg \frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q_{\tau}} = \frac{K}{2,3} \tau. \quad (66)$$

Это уравнение прямой. Откладывая по оси абсцисс τ , а по оси ординат $\lg \frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q_{\tau}}$, получают прямую, тангенс угла наклона которой после умножения на “2,3” даёт значение K .

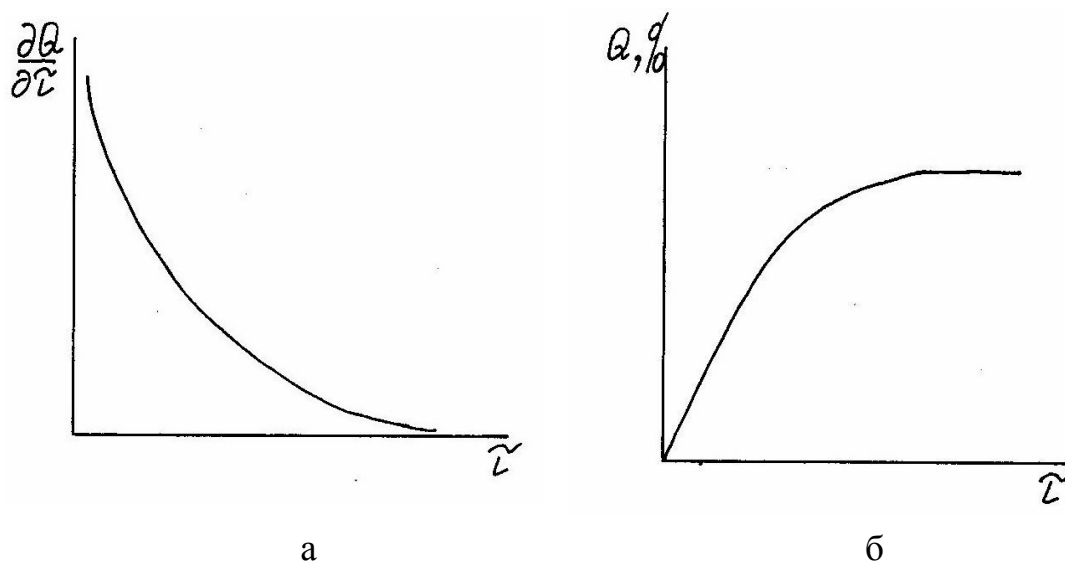


Рис. 48. Кинетические кривые процесса набухания:

а - дифференциальная кривая; б - интегральная кривая

Важнейшей количественной характеристикой высокомолекулярного вещества является молекулярная масса. Однако ввиду больших размеров молекул высокомолекулярных соединений (ВМС) обычные методы определения молекулярной массы (по понижению точки замерания или по повышению точки кипения раствора) к ним неприменимы, так как соответствующие эффекты очень малы. Наиболее надёжные результаты можно получить осмометрическим методом, при этом получается среднечисловое значение молекулярной массы.

Для линейных высокополимеров можно воспользоваться вискозиметрическим методом определения молекулярной массы.

Молекулярная масса, найденная вискозиметрическими методами, отличается от среднечисленной и средневесовой. Поэтому её иногда называют

средневязкостной M_η . Для смеси полимергомологов она находится по формуле

$$M_\eta = [(\sum n_i M_i^{1+\alpha}) / (\sum n_i M_i)]^{1/\alpha}, \quad (67)$$

где α - постоянная в пределах одного гомологического ряда, характеризующая свёртывание макромолекул в растворе.

Вискозиметрические методы дают возможность оценить форму макромолекул в растворе. У гибких молекул, легко сворачивающихся в клубки, $\alpha = 0,64 - 0,68$, у очень жёстких молекул нитроцеллюлозы в ацетоновом растворе $\alpha=1$.

При изучении раздела ВМС надо выделить отличие растворов ВМС от коллоидных растворов.

1. Растворение ВМС протекает самопроизвольно и сопровождается соответствующими тепловыми эффектами. При коллоидном растворении (при образовании коллоидов) требуется затратить энергию: тепловую, механическую, электрическую.

2. Коллоиды – гетерогенные системы. Растворы ВМС гомогенны.

3. Коллоидные растворы термодинамически неустойчивы. Растворы ВМС – термодинамически устойчивые системы.

4. Коллоидные – устойчивы только в присутствии стабилизаторов. Без стабилизаторов коллоидные растворы самопроизвольно разрушаются – коагулируют. Растворы ВМС устойчивы без стабилизаторов.

5. Разрушение коллоидов – коагуляция – происходит при действии иона-коагулянта в концентрации, равной пороговой. В лиотропном ряду ионов $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ коагулирующее действие растёт. Выделение ВМС из раствора или уменьшение растворимости – разделение на две фазы происходит только в концентрированном растворе электролита, при концентрациях, значительно превосходящих пороговые концентрации. Это явление называется высаливанием. Высаливающее действие в лиотропном ряду от

лития к цезию уменьшается, так как уменьшаются гидратные оболочки ионов.

Механизм коагуляции и высаливания различен. Коагулирующее действие электролитов заключается в сжатии диффузной части двойного ионного слоя, что приводит к уменьшению ξ - потенциала, а, следовательно, и устойчивости золя.

Высаливающее действие электролитов связано со способностью ионов гидратироваться, поэтому высаливающим действием обладают одновременно и катионы, и анионы. Способность ионов к гидратации приводит к кажущемуся повышению концентрации ВМС в растворе, кажущемуся понижению температуры (в связи с упорядочением молекул воды) и снижению растворимости ВМС (полиэлектролита) за счёт подавления ионизации.

6. При структурировании коллоидной системы образуется двухфазная гетерогенная система. При структурировании растворов ВМС образуется студень – однофазная система.

Отличия геля от студня следующие:

- 1) студень – однофазная система; гель – система двухфазная;
- 2) гелеобразование – самопроизвольный процесс; студнеобразование происходит под действием каких-либо факторов;
- 3) при застудневании образуются связи между любыми участками молекул; при гелеобразовании – между гидрофобными участками (выступы, рёбра, где тонки сольватные оболочки и двойной ионный слой);
- 4) гели тиксотропны. Большинство студней нетиксотропны. Тиксотропия наблюдается у некоторых студней только при особых условиях, например: при сильном разбавлении или в начальной стадии студнеобразования.

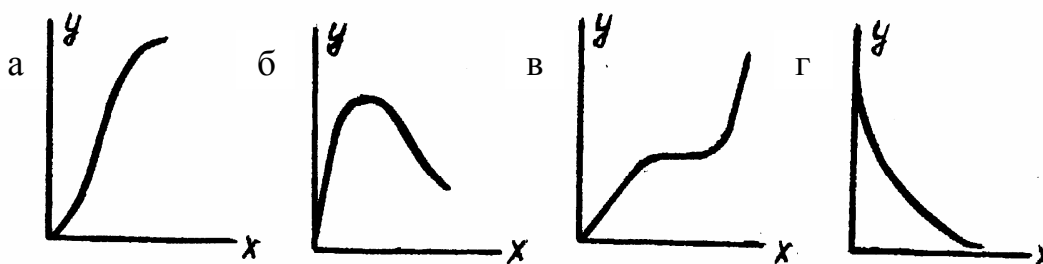
Вопросы для самоподготовки

1. Зависимость свойств ВМС от строения. Количественные характеристики гибкости макромолекул. Молекулярная масса и методы её определения.
2. Эластичность и пластичность ВМС. Термомеханическая кривая.
3. Растворение ВМС. Набухание ВМС. Кинетика и типы кинетических кривых процесса набухания.

Типовой вариант программированного контроля к теме 10

(лабораторные работы № 26 - 29)

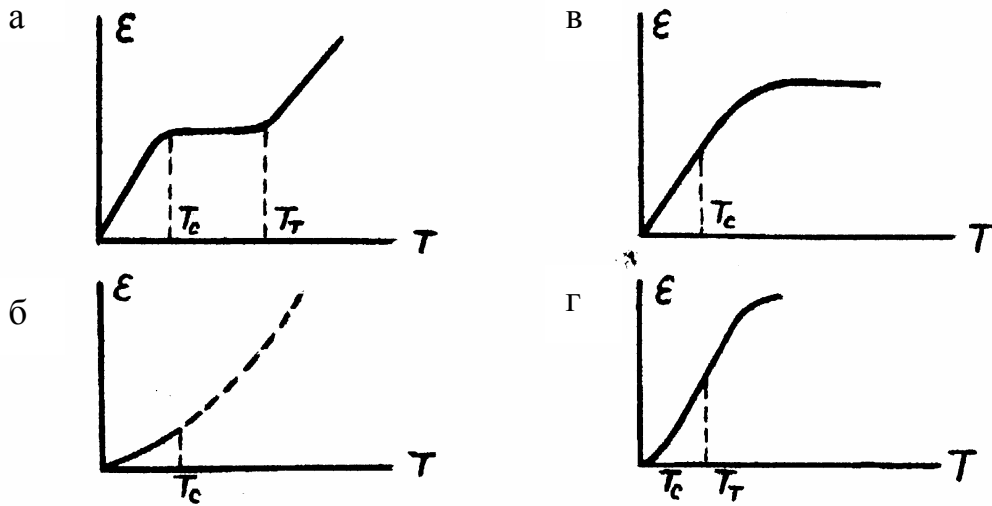
1. Как выглядит кривая распределения фракций высокомолекулярных соединений по массе частиц?



2. Какими методами можно проводить фракционирование ВМС?
 - а) Растворением; б) осаждением;
 - в) вымачиванием; г) методом диализа.
3. Какие методы наиболее рациональны при определении молекулярной массы ВМС, в молекулах которых имеется известное, строго определённое число реакционных групп?
 - а) Термодинамические методы; б) химические методы;
 - в) молекулярно-кинетические методы; г) оптические методы.
4. Какому соотношению удовлетворяют свойства ВМС, фракционный состав которого "монодисперсен"?

а) $M_n < M_G$; б) $M_n > M_G$; в) $M_n = M_G$; г) M_n / M_G .

5. Какая из представленных термомеханических кривых характеризует высокополимер, обладающий свойствами как эластичности, так и пластичности?



T_c - температура стеклования, T_f - температура текучести.

Лабораторные работы № 26 – 29

Лабораторная работа № 26

Исследование кинетики процесса набухания объёмным методом

Задание: исследовать скорость процесса ограниченного набухания каучука в углеводороде, определить константу скорости.

Ход работы

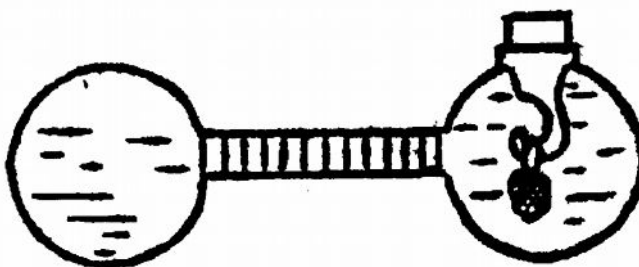


Рис. 49. Прибор ЛГУ в горизонтальном положении

1. Исследование кинетики процесса набухания объёмным методом проводят, пользуясь прибором ЛГУ, изображённым на рисунке 49.

Прибор представляет собой два стеклянных полых шара, соединённых градуированной стеклянной трубкой. Один шар соединяется только с трубкой, а другой имеет ещё одно отверстие, закрываемое пробкой. Через это отверстие в прибор заливается такое количество углеводорода (углеводород берётся в соответствии с заданием преподавателя), чтобы при вертикальном положении прибора уровень жидкости находился примерно посередине градуированной трубки.

Отмечают это деление (V_0). Взвешивают на теххимических весах кусок каучука (0,3 - 0,6 г), с помощью проволоки подвешивают его на крючке пробки, пробку с образцом помещают в шар, плотно "притирают". Переворачивают прибор таким образом, чтобы образец каучука оказался погружённым в растворитель (горизонтально). Засекают время. Через 1 минуту опять

переворачивают прибор глухим шаром вниз и отмечают новый уровень жидкости (V_i).

Разность $V_0 - V_i$ соответствует количеству жидкости, поглощённой за это время.

Сделав отсчёт, снова быстро переворачивают прибор в горизонтальное положение и включают секундомер. Через интервал в 1, 2, 5 минут и т.д. измеряют V_i . Результаты наблюдений вносят в таблицу (см. табл. 40).

Таблица 40

τ , мин	V_0 , мл	V_i , мл	$\Delta V = V_0 - V_i$, мл	Q , %
--------------	------------	------------	-----------------------------	---------

Для каждого замера и ΔV Q рассчитывается по формуле:

$$Q = (\Delta V \times \rho \times 100) / m (\%),$$

где m - исходный вес каучука, г, кг;

ρ - плотность растворителя, г/см³, кг/м³.

2. Построить кривые в координатах $Q \div \tau$, $\lg \frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q_{\tau}} \div \tau$.

3. Графическим или аналитическим методом (в соответствии с заданием) определить константу скорости процесса набухания (K).

Лабораторная работа № 27

Исследование кинетики набухания весовым методом

Задание: исследовать скорость процесса ограниченного набухания резины в углеводороде.

Ход работы

1. Отрезать кусочек резины (0,2 г), закрепить на рычаге торсионных весов, взвесить (определить P_0).
2. Не снимая резину с подвески, подставить снизу стакан с углеводородом, чтобы резина погрузилась в него (при открытом арретире) и включить секундомер. Через 0,5 -1 минуту при помощи рычага стрелку весов совместить с контрольной меткой и записать новый вес образца P_τ . Не вынимая образца из углеводорода, фиксировать вес набухшей резины через определённые интервалы времени до тех пор, пока вес образца не примет постоянное значение (P_{\max}) для случая ограниченного набухания или начнёт уменьшаться при растворении ВМС. Данные опыта свести в таблицу (см. табл. 41).

Таблица 41

Интервал времени, мин	Суммарное время, мин	Вес набухшей резины, P_τ , мг	Общий привес, мг $\Delta P = P_\tau - P_0$	Общий привес на 1 г резины $\Delta P / P_0$
-----------------------	----------------------	------------------------------------	---	--

3. Построить графики: а) общий привес на 1 г резины ÷ суммарное время; б) $\lg \frac{P_{\max}}{P_{\max} - P_\tau} \div \tau$, где P_{\max} – максимальный вес образца с поглощённым углеводородом; P_τ - вес образца к моменту времени τ .
4. Определить К.

Лабораторная работа № 28

Определение молекулярной массы ВМС вискозиметрическим методом

Задание: определить молекулярную массу ВМС по вязкости его растворов.

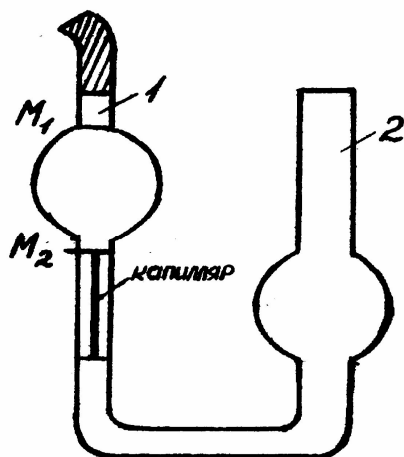


Рис. 50. Капиллярный вискозиметр Оствальда

При определении молекулярной массы вискозиметрическим методом пользуются капиллярным (рис. 50) или ротационным вискозиметрами.

Исследуемая жидкость наливается пипеткой (или через воронку) в широкое колено вискозиметра 2, затем при помощи груши всасывается в капиллярное колено 1 выше метки M_1 , и резиновая трубка зажимается зажимом.

Экспериментально требуется определить время истечения раствора от метки M_1 до M_2 .

Открывается зажим, и, как только мениск исследуемой жидкости дойдёт до метки M_1 , включается секундомер. Когда мениск жидкости дойдёт до отметки M_2 , секундомер выключается. Эксперимент повторяется трижды с каждым раствором, для расчётов берётся средний результат.

Вычисляется вязкость растворителя η_0 и разбавленных растворов полимера η . При обработке экспериментальных данных используются следующие величины:

$$\text{относительная вязкость } \eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0;$$

$$\text{удельная вязкость } \eta_{\text{уд}} = (\eta - \eta_0) \eta_0;$$

$$\text{приведённая вязкость } \eta_{\text{прив}} = \eta_{\text{уд}}/C, \text{ где } C - \text{концентрация};$$

характеристическая вязкость – предел приведённой вязкости при концентрациях полимера, стремящихся к 0: $[\eta] = \lim \eta_{пр} = KM^\alpha$, где K, α - константы.

Ход работы

1. Из исходного 0,4% - ного раствора ВМС приготовить следующие растворы согласно табл. 42.

Таблица 42

Раствор ВМС, мл	0	6,0	12	18,5	25	37	50
Вода, мл	50	44	38	31,5	25	13	0
Концентрация, %	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4

Таблица 43

C	C ₁ (0)	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
τ_1							
τ_2							
τ_3							
$\tau_{ср}$							
$\eta_{уд}$							
$\eta_{прив}$							

2. Измерить время истечения жидкости в вискозиметре, начиная с измерения растворов меньшей концентрации. Данные внести в таблицу (см. табл. 43).

3. Рассчитать вязкость растворов ВМС по формуле $\eta = \eta_0 \frac{\tau_x \rho_x}{\tau_0 \rho_0}$,

где ρ_0 – плотность воды при данной температуре (справочные данные);
 ρ_x – плотность исследуемой жидкости (справочные данные); τ_x – время истечения исследуемой жидкости; τ_0 – время истечения воды; η - вязкость исследуемой жидкости; η_0 – вязкость чистой воды (справочные данные).

4. Рассчитать удельную и приведённую вязкости:

$$\eta_{уд} = (\eta - \eta_0) \eta_0; \quad \eta_{прив} = \eta_{уд}/C.$$

5. Построить график $\eta_{\text{прив}} \div C$, обработать прямую методом наименьших квадратов, определить характеристическую вязкость, равную $[\eta] = KM^\alpha$ (см. рис. 51).

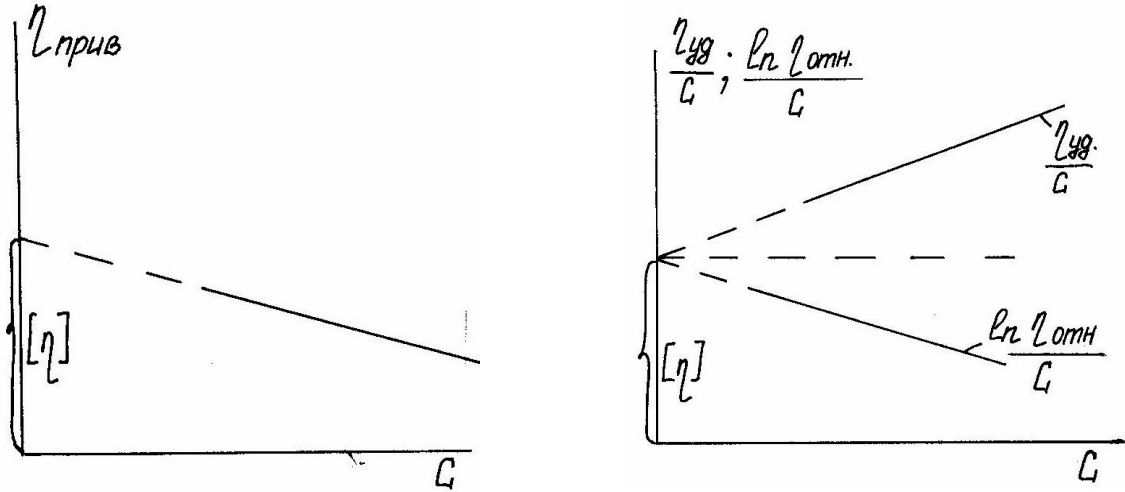


Рис. 51. Способы определения характеристической вязкости

Логарифмирование уравнения даёт: $\alpha \lg M = \lg[\eta]/K$ или $\lg M = \lg([\eta]/K)/\alpha$. Постоянные α и K для некоторых полимеров в различных растворителях представлены в табл. 44.

Характеристическую вязкость можно вычислить также путём экстраполяции зависимости логарифмической приведённой вязкости $\ln \eta_{\text{отн}}/C$ от концентрации C (рис. 51).

Таблица 44

Полимер	Растворитель	Температура опыта, °С	$K \times 10^4$	α	Область молекулярных масс, $M \times 10^{-5}$
Полистирол	Толуол	30	3,7	0,62	2,0 – 18,0
Полиметилметакрилат	Хлороформ	20	0,49	0,82	0,56 – 9,8
Поливинилацетат	Ацетон	50	2,8	0,67	0,77 – 8,5
Полиизопрен (натуральный каучук)	Толуол	-	5,02	0,67	0,4 – 15,0
Поливиниловый спирт	Вода	30	5,9	0,67	0,4 – 1,1

Лабораторная работа № 29

Исследование вязкости растворов ВМС разной концентрации

Задание: приготовить растворы ВМС (по заданию преподавателя), определить время истечения при разных температурах.

Ход работы

Опыт 1

1. В тщательно промытый вискозиметр пипеткой наливают дистиллированную воду до метки. Определить время истечения воды 3 раза и, получив совпадающие результаты, перейти к измерению вязкости растворов ВМС.

Приготовить путём разбавления исходного 1%-ного раствора ВМС растворы следующих концентраций: 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8%. Для этого в ряд пробирок наливают указанные в табл. 45 объёмы исходного раствора ВМС и дистиллированной воды.

Таблица 45

№ пробирки	1	2	3	4	5
Раствор ВМС, мл	2	4	8	12	16
Вода, мл	18	16	12	8	4

2. Определить время истечения растворов, начав опыт с разбавленных растворов. Так как взятые для опыта растворы имеют очень малые концентрации, можно считать их плотность равной плотности воды, что упрощает расчётную формулу $\eta_x = \eta_0 \times (\tau_x / \tau_0)$.

3. Полученные данные свести в табл. 46, построить график зависимости $\eta \div C$.

Таблица 46

Концентрация растворов ВМС, %	Время истечения τ_x				η , сПз
	1	2	3	τ_{cp}	
0,0					
0,1					
0,2					
0,4					
0,6					
0,8					
1,0					

Опыт 2

Определяют влияние температуры на вязкость. Опыт проводят с одним из приготовленных в предыдущей работе растворов ВМС (по указанию преподавателя).

1. Вискозиметр поместить в термостат. Время истечения определить при 3 - 4 температурах и интервале 20 - 60°C (можно исследовать 20, 40, 60°C). Измерения при каждой температуре повторить трижды. Для расчёта вязкости взять среднюю величину времени истечения.

При расчёте вязкости по формуле $\eta_x = \eta_0 \times (\tau_x / \tau_0)$ можно сравнивать данные для разных температур. Результаты опыта сводят в табл. 47.

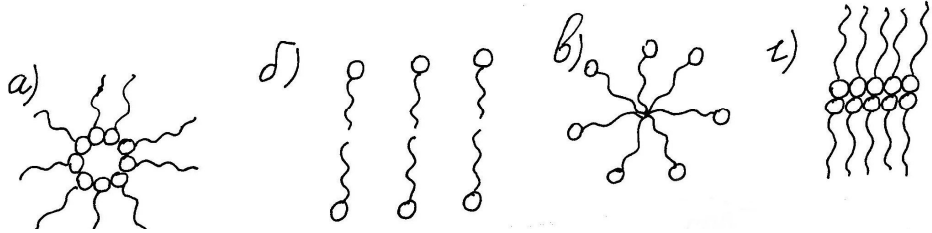
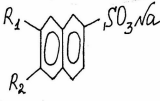
Таблица 47

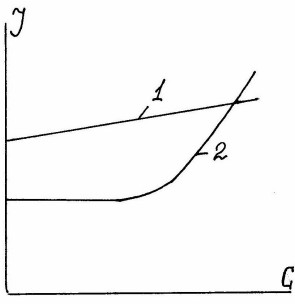
Температура, °С	Время истечения τ_x				η , сПз
	1	2	3	τ_{cp}	

2. Построить график зависимости вязкости от температуры ($\eta \div t^{\circ}\text{C}$).

Карточки опроса по темам
"Коллоидные ПАВ", "Высокомолекулярные соединения
и их растворы"

№	Вопросы
1	<p>1) Изобразите схему мицелл Гартли и Мак-Бена коллоидного ПАВ (водорастворимого).</p> <p>2) Каким методом можно определить ККМ в водном растворе неионогенного ПАВ: а) кондуктометрическим; б) по солюбилизации; в) по изменению поверхностного натяжения? Поясните выбор метода.</p> <p>3) Поясните механизм солюбилизации.</p> <p>4) Назовите и охарактеризуйте стадии растворения высокополимера.</p> <p>5) Охарактеризуйте термодинамическую возможность самопроизвольного растворения высокополимеров и относительную роль различных факторов.</p>
2	<p>1) Даны формулы ПАВ. Укажите, какие из них относятся к классу неионогенных ПАВ: $C_{17}H_{35}COOH$, $C_6H_5NH_2$, $[C_{18}H_{37}(CH_3)_3N]Br$, $C_{12}H_{25}(CH_2-CH_2O)_{10}OH$, $C_5H_{11}OH$. Объясните Ваш выбор.</p> <p>2) Изобразите схему мицеллы коллоидного ПАВ (маслорастворимого).</p> <p>3) Как по величине солюбилизации определить ККМ?</p> <p>4) Как изменяется высаливающее действие в ряду щелочных катионов?</p> <p>5) Изобразите графически возможные типы кинетических кривых набухания.</p>

3	<p>1) Дано несколько поверхностно-активных веществ: $C_{17}H_{33}COONa$, $[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N]Br$, $C_{18}H_{37}NH_3Cl$. Какие из них являются анионактивными? Какими свойствами они отличаются от катионактивных ПАВ?</p> <p>2) Даны модели мицелл коллоидных ПАВ. Какая из них соответствует водному раствору? углеводородному раствору с большой концентрацией ПАВ?</p>  <p>3) Коллоидные ПАВ хорошо стабилизируют суспензии. Объясните это их свойство.</p> <p>4) Как изменяется высаливающее действие в ряду анионов?</p> <p>5) Какие явления определяет светорассеяние в растворах ВМС?</p>
4	<p>1) Назовите факторы, влияющие на ККМ.</p> <p>2) Кратко охарактеризуйте преимущества сульфомыл перед обычными мылами.</p> <p>3) Дан ряд коллоидных ПАВ: $[C_{18}H_{37}(CH_3)_3N]Cl$, $C_{17}H_{33}COONa$, , $C_{12}H_{25}SO_3Na$, $C_{12}H_{25}(CH_2-CH_2O)_{10}OH$. Укажите, какие из них относятся к ионогенным? Какими методами можно определить ККМ ионогенных ПАВ?</p> <p>4) Охарактеризуйте изменение состояния высокополимеров при изменении температуры (привести термомеханическую кривую).</p> <p>5) Какой знак теплового эффекта (в термодинамической системе знаков) характеризует процесс набухания полярного полимера в полярном растворителе?</p>

5	<p>1) На рисунке дана зависимость светорассеяния (J) от концентрации раствора. Какая из кривых относится к раствору коллоидного ПАВ? Объясните выбор.</p>  <p>2) Качественно в виде рисунка охарактеризуйте явление солубилизации.</p> <p>3) Дайте определение ККМ.</p> <p>4) От чего зависит длина сегмента? Как изменяется гибкость высокополимера с увеличением длины сегмента?</p> <p>5) Как изменяется осмотическое давление (π) с увеличением концентрации: а) низкомолекулярного вещества; б) слабого электролита; в) высокомолекулярного вещества? Почему?</p>
6	<p>1) Как зависит поверхностное натяжение раствора коллоидного ПАВ от его концентрации? Нарисуйте график $\sigma \div f(C)$. Можно ли определить ККМ по этой зависимости?</p> <p>2) Какое из указанных ПАВ будет хорошо стабилизировать пену на границе водный раствор-воздух? C_2H_5OH, CH_3OH, $C_{17}H_{33}COONa$, $C_8H_{17}OH$. Обоснуйте свой выбор.</p> <p>3) Назвать все процессы, в которых заключается моющее действие мыл.</p> <p>4) Обладающие каким строением высокополимеры лучше растворяются? Дайте ответу термодинамическое обоснование.</p> <p>5) Дайте определение поворотных изомеров. Приведите примеры.</p>

7	<p>1) Как зависит ККМ от строения углеводородной части молекул ПАВ?</p> <p>2) При какой концентрации возможна солюбилизация?</p> <p>3) Как графически определить ККМ, имея зависимость свойство-состав?</p> <p>4) Охарактеризуйте состояние высокополимера в интервале температур (температура стеклования $T_{ст}$ - температура текучести T_T). Какие факторы влияют на величину интервала $T_{ст} - T_T$ для высокополимера?</p> <p>5) Как изменяется температура каучука при снятии нагрузки? Приведите термодинамическое обоснование.</p>
8	<p>1) Как зависит ККМ от полярной части коллоидного ПАВ?</p> <p>2) Каким явлением можно объяснить усвоение живыми организмами животных жиров из пищи?</p> <p>3) Дайте определение гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ).</p> <p>4) Как при набухании полярного высокополимера изменяется объём всей системы? Почему?</p> <p>5) Рассмотрите с точки зрения термодинамики форму молекул при: а) $T \rightarrow 0$; б) при средних и высоких температурах.</p>
9	<p>1) Как изменяется ККМ: а) с изменением температуры; б) с изменением типа растворителя?</p> <p>2) Охарактеризуйте схематически явление обратной солюбилизации.</p> <p>3) Какая длина углеводородной цепочки характеризует обычные мыла? Почему?</p> <p>4) За счёт чего происходит изменение энтропийного фактора при растворении ВМС?</p> <p>5) Назовите количественные характеристики гибкости высокополимера.</p>

10	<ol style="list-style-type: none">1) Охарактеризуйте строение мицелл олеата натрия в разбавленном и концентрированном водном растворе. Сравните со строением мицелл гидрозоль иодида серебра.2) Как изменяется электропроводность коллоидного ПАВ с ростом его концентрации? Как в этом случае определить ККМ?3) Какие системы называют лиофильными? Приведите примеры. В каких условиях образуются мицеллы в растворах коллоидных ПАВ?4) Назовите методы определения молекулярных масс высокополимеров: а) среднечисленных – \bar{M}_n; б) средневесовых – \bar{M}_g; в) средневязкостных – \bar{M}_η.5) Чем отличается структурирование ВМС от структурирования коллоидных дисперсий? Назовите основные отличия геля от студня.
----	---

Тема 10

Полиэлектролиты

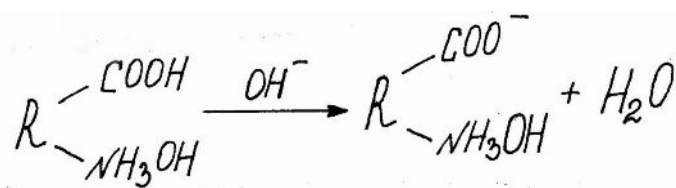
План проработки теоретической части

1. Представители высокомолекулярных электролитов. Катиониты. Аниониты. Амфолиты.
2. Влияние pH среды и присутствия посторонних индифферентных и неиндифферентных электролитов на форму молекул и свойства растворов белка.

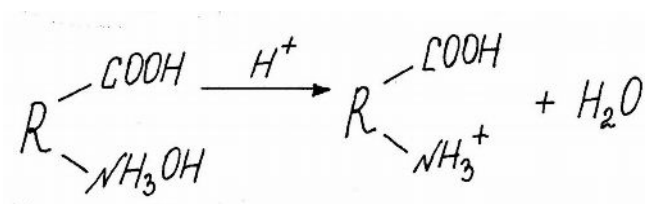
Некоторые ВМС, содержащие ионогенные группы в молекуле, ведут себя как электролиты, т.е. их растворы проводят электрический ток.

Типичными представителями высокомолекулярных электролитов являются белки. Молекулы белков, построенные из аминокислот, содержат одновременно основные группы HONH_2 - и кислотные $-\text{COOH}$, поэтому они являются амфотерными полиэлектролитами.

В щелочной среде молекулы белка диссоциируют как кислота и заряжаются отрицательно:



В кислой среде белок диссоциирует как основание, заряжаясь положительно:



При определении рН раствора, когда количество ионизированных кислотных групп равно количеству ионизированных основных, молекулу можно считать не имеющей электрического заряда (изоэлектрическое состояние).

Значение рН, отвечающее изоэлектрическому состоянию, называется изоэлектрической точкой. В изоэлектрической точке полиионы, имеющие наименьший заряд, находятся в максимально изогнутой (клубкообразной) форме и оказывают наименьшее сопротивление течению. Вследствие этого в изоэлектрической точке растворы белков имеют минимальную вязкость.

*Типовой вариант программированного контроля к теме 10
(лабораторная работа № 30)*

1. Назовите, какие ионогенные группы соответствуют полиэлектролитам, ведущим себя :

а) как кислота; б) как основание; в) как амфотерное соединение.

1) $-\text{COO}^-$; 2) $-\text{OSO}_3^-$; 3) $-\text{NH}_3^+$; 4) $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}^-$.

2. Охарактеризуйте поведение амфотерного полиэлектролита (белка):

а) в кислой среде; б) в щелочной среде (NaOH); в) при избытке кислоты (HCl); г) при избытке щёлочи (NaOH).

1) $\text{ClNH}_3 - \text{R} - \text{COOH}$, соль сильной кислоты и слабого основания;

2) $\text{OHNH}_3 - \text{R} - \text{COONa}$, соль сильного основания и слабой кислоты;

3) $\text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{COOH}$, основание;

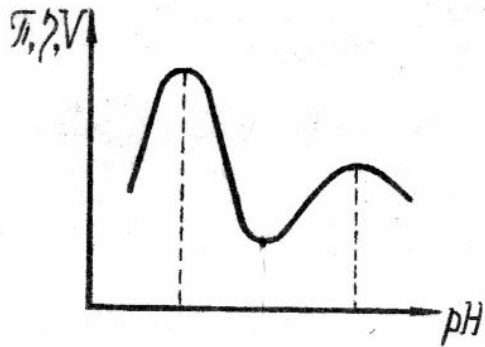
4) $\text{HO} - \text{NH}_3 - \text{R} - \text{COO}^-$, кислота.

3. Как влияют на форму молекул амфотерного полиэлектролита:

а) рН (очень маленькие и большие рН, изоэлектрическая точка);

б) индифферентный электролит (разбавленные и концентрированные растворы)?

- 1) Молекула распрямляется;
- 2) молекула ВМС приобретает наиболее вероятную конформацию;
- 3) молекула сворачивается в очень плотные молекулярные клубки.



4. Охарактеризуйте вид зависимости: а) вязкости; б) осмотического давления; в) объёма студня ВМС; г) электропроводности от рН раствора. Объясните характер особых точек на графике.

Лабораторная работа № 30

Определение изоэлектрической точки амфотерного полиэлектролита

Задание: Определить изоэлектрическую точку желатина вискозиметрическим и фотоколориметрическим методами.

Опыт 1

1. Приготовить ряд растворов (по заданию преподавателя) согласно табл. 48 и табл. 49.

Таблица 48

№ смеси	Раствор, мл	1% желатин, мл
1	HCl 0,2 Н, 15	15
2	HCl 0,01Н, 15	15
3	H ₂ O дист., 15	15
4	NaOH 0,02 Н, 15	15
5	NaOH 0,2 Н, 15	15

2. Измерить рН, вязкость полученных смесей или оптическую плотность.

3. Построить график зависимости $\eta \div \text{pH}$ или $D \div \text{pH}$.

Таблица 49

№ смеси	1	2	3	4	5	6	7
CH ₃ COOH 0,2 М, мл	9	8	7	5	3	2	1
CH ₃ COONa 0,2 М, мл	1	2	3	5	7	8	9
Желатин, мл	5	5	5	5	5	5	5

Опыт 2

Коагуляция желатина путём дегидратации его спиртом в изоэлектрической точке.

1. Приготовить ряд растворов соответственно табл. 50.

Таблица 50

№ смесей	1	2	3	4	5
0,1 Н CH_3COOH , мл	18	14	10	6	2
0,1 Н CH_3COONa , мл	2	6	10	14	18
0,5 % желатин, мл	10	10	10	10	10
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, мл	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0

2. Через 15 минут измерить оптическую плотность и рН приготовленных смесей.

3. Построить график $D - \text{pH}$, определить изоэлектрическую точку. Объяснить влияние этилового спирта на фактор устойчивости лиофильного коллоидного золя желатина.

Тема 11

Латексы

1. Латексы как коллоидные дисперсии

Латексы бывают натуральные и синтетические. Синтетические латексы находят широкое применение в самых различных областях техники.

В резиновой промышленности из латексных смесей методами макания, ионного отложения, желатинирования получают оболочки для радиозондов, резиновую обувь, перчатки, резинотрикотажные изделия и многое другое. Желатинированием и вулканизацией вспененных латексных смесей готовят губчатые изделия. В шинной промышленности латексом пропитывают корд. На основе латекса получают водоразбавляемые краски. Широко используются латексные клеи. Из латекса делают изолирующие и защитные покрытия, им пропитывают бумагу, отделывают кожу. Известны различные цементно-латексные смеси.

Натуральный и синтетический латексы являют собой типичный пример коллоидного состояния полимеров. Важное место в коллоидной химии занимает проблема их агрегативной устойчивости и коагуляции. При коагуляции разрушается коллоидная система, и каучук выделяется из латекса в макроскопическом состоянии. Во многих случаях каучук образует при этом плёнки различной толщины. Плёнки часто бывают многокомпонентными и сложными по составу. В тех случаях, когда латекс – полупродукт производства, коагулируют его в крупных масштабах в промышленности синтетического каучука. Выделяющийся из латекса каучук образует хлопья или зёрна, быстро сливающиеся в большой каучуковый монолит. Сформированный в брикеты или ленты каучук поступает, например, в шинную промышленность.

Агрегативная устойчивость синтетических латексов обусловлена существованием на поверхности латексных частиц (глобул) адсорбционного слоя поверхностно-активного вещества (ПАВ). От состояния и свойств этого слоя зависят условия взаимодействия латексных частиц. Нарушение устойчивости

и коагуляция латексов могут быть вызваны различными способами – введением электролитов, механическим воздействием, замораживанием и др.

Если адсорбционный слой образован поверхностно-активным веществом, способным диссоциировать на ионы, то латексные частицы несут на своей поверхности электрический заряд и окружены диффузным двойным электрическим слоем ионов.

Вопрос о структуре и свойствах стабилизирующих адсорбционных слоёв ПАВ имеет важнейшее значение в коллоидно-химической характеристике латексов.

2. Адсорбционное титрование латексов

Адсорбционная насыщенность латексов эмульгатором является критерием их устойчивости.

Адсорбционным титрованием латексов эмульгаторами определяют степень адсорбционной насыщенности и средние радиусы латексных частиц.

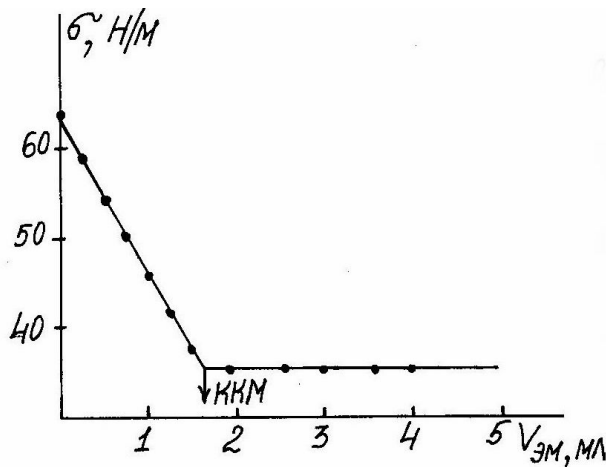


Рис. 52. Тензиометрическая кривая титрования латекса

Метод разработан Мароном и сотрудниками и основан на следующих соображениях.

Если вводить в адсорбционно насыщенный латекс дополнительно эмульгатор и измерять при этом поверхностное натяжение, то можно получить кривую адсорбционного титрования, подобную представленной на рис. 52.

Наблюдаемую зависимость объясняют следующим образом. Концентрация свободного эмульгатора в водной фазе адсорбционно насыщенного латекса очень мала и не достигает критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Иными словами, эмульгатор находится в водной фазе такого

латекса в виде отдельных молекул или ионов и не образует мицелл. При адсорбционном титровании подавляющая часть вводимого в латекс эмульгатора адсорбируется на поверхности частиц, и степень насыщения адсорбционных слоёв растёт. Вместе с тем постепенно возрастает концентрация свободного эмульгатора в водной фазе латекса, и поверхностное натяжение латекса снижается. Наконец, происходит полное насыщение адсорбционных слоёв на поверхности частиц. Лишь после этого становится возможным образование мицелл эмульгатора в водной фазе латекса. Этому отвечает излом на кривой титрования (на рис. 54 отмечен стрелкой). При дальнейшем введении эмульгатора поверхностное натяжение латекса практически уже не меняется. Таким образом, конечная точка титрования соответствует ККМ эмульгатора в водной фазе латекса.

Адсорбционная насыщенность исследуемого латекса (P , %) может быть определена из соотношения

$$P = \frac{S_0}{S_0 + S} \times 100, \quad (68)$$

где S_0 – первоначальное содержание эмульгатора в латексе на 1 г каучука;

S – количество эмульгатора, адсорбированного при титровании на поверхности частиц 1 г каучука в латексе.

Таким образом, чтобы определить степень адсорбционной насыщенности поверхности латексных глобул, необходимо знать первоначальное количество эмульгатора, содержащееся в латексе, и количество его, адсорбированное при титровании на поверхности частиц до полного насыщения. Первая величина может быть определена одним из методов – кондуктометрическим или оптическим, вторая – по данным адсорбционного титрования.

Рассмотрим способ нахождения этой второй величины.

Необходимо прежде всего иметь в виду, что величину S нельзя определить по общему расходу эмульгатора, отвечающему конечной точке титрования (см. рис. 54). Как было сказано выше, некоторая часть эмульгатора, вво-

димого в латекс при титровании, не адсорбируется на поверхности частиц, а остаётся в водной фазе латекса. В конечной точке титрования концентрация свободного эмульгатора достигает ККМ. Таким образом, из общего расхода эмульгатора необходимо исключить часть, остающуюся свободной. Способ учёта количества эмульгатора, введённого при титровании, но оставшегося в водной фазе латекса, заключается в следующем.

Пусть адсорбционно насыщенный латекс содержит C_0 молей эмульгатора и m г полимера. Допуская, согласно общепринятым представлениям, что в таком латексе свободный эмульгатор составляет очень малую часть (доли

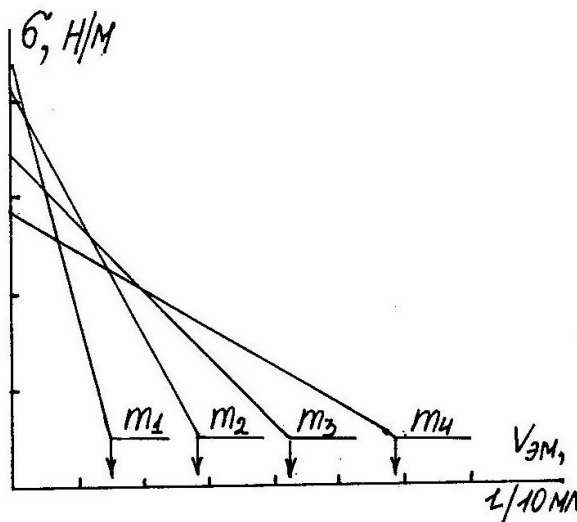


Рис. 53. Титрование латексов одной насыщенности, содержащих разное количество полимера m ($m_1 < m_2 < m_3 < m_4$)

определяют по точкам излома кривых "поверхностное натяжение – концентрация эмульгатора" количества последнего (C_1, C_2, C_3, \dots), необходимые для полного насыщения латексных частиц и достижения ККМ (рис. 53).

В каждом отдельном случае общий расход эмульгатора $C_{\text{общ}}$ представляет собой сумму

$$C_{\text{общ}} = C + C_{\text{ККМ}}, \quad (69)$$

процента) от общего содержания в латексе, можно найти $S_0 = C/m$ – число молей эмульгатора, первоначально адсорбированного на поверхности частиц, содержащихся в 1 г полимера. Тогда $S = C/m$ – число молей эмульгатора, дополнительно адсорбируемого при титровании 1 г полимера до полного насыщения поверхности латексных частиц.

Титруя латексы с различным содержанием полимера (m_1, m_2, m_3, \dots) в заданном объёме,

где C – количество эмульгатора, адсорбированного частицами при титровании вплоть до полного насыщения; $C_{\text{ККМ}}$ – количество эмульгатора, добавленного в водную фазу латекса до достижения ККМ.

На рис. 54 представлена зависимость общего расхода эмульгатора $C_{\text{общ}}$ при титровании от концентрации полимеров в латексе. Обычно эти зависимости имеют линейный вид и могут быть представлены уравнением

$$C_{\text{общ}} = (C/m) \times m + C_{\text{ККМ}}. \quad (70)$$

В этом случае отрезок $C_{\text{ККМ}}$, который отсекает прямая при экстраполяции

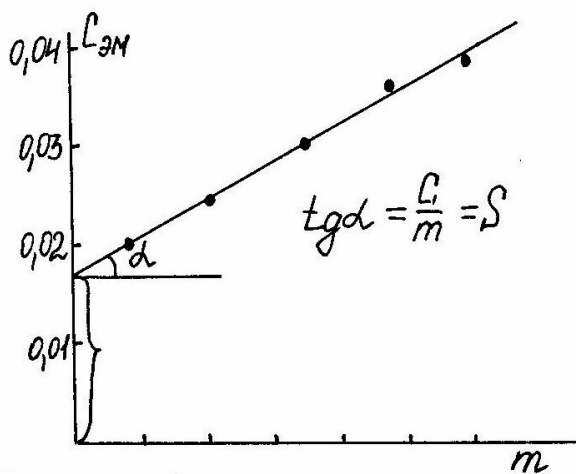


Рис. 54. Зависимость расхода $C_{\text{эм}}$ эмульгатора до ККМ при титровании от содержания (m) полимера в латексе

на ось ординат, определяет ККМ эмульгатора в воде: $C_{\text{ККМ}} = \text{ККМ}$. Таким образом, при $m=0$ мыло может быть израсходовано лишь на достижение ККМ его в водной фазе.

Далее из уравнения (70) следует, что тангенс угла наклона кривой (рис. 54) определяет количество эмульгатора, адсорбированного при титровании на поверхности частиц 1 г полимера в латексе (S_a).

Таким образом, величина $\text{tg} \alpha = C/m$ определяет значение S_a в уравнении (69), с помощью которого вычисляется адсорбционная насыщенность латекса.

На рис. 55 представлены кривые расхода эмульгатора при титровании $C = f(m)$ для нескольких образцов одного и того же латекса, содержащих различные количества эмульгатора, т.е. имеющих разную адсорбционную насыщенность P

$$P = \frac{S_i}{S_i + S_a} \times 100\%, \quad (71)$$

где S_1 – исходная насыщенность латекса, т.е. количество эмульгатора на 1 г латексных частиц (для ионогенных ПАВ может быть определена кондуктометрически).

При увеличении адсорбционной насыщенности латекса угол наклона кривой уменьшается, что подтверждается рис. 55. Очевидно, что чем выше адсорбционная насыщенность ла-

текса, тем меньше эмульгатора надо ввести в него при титровании до достижения 100% адсорбционной насыщенности. Этому и отвечает уменьшение наклона кривой, определяющего количество $C/m = S$ эмульгатора, адсорбируемого при титровании.

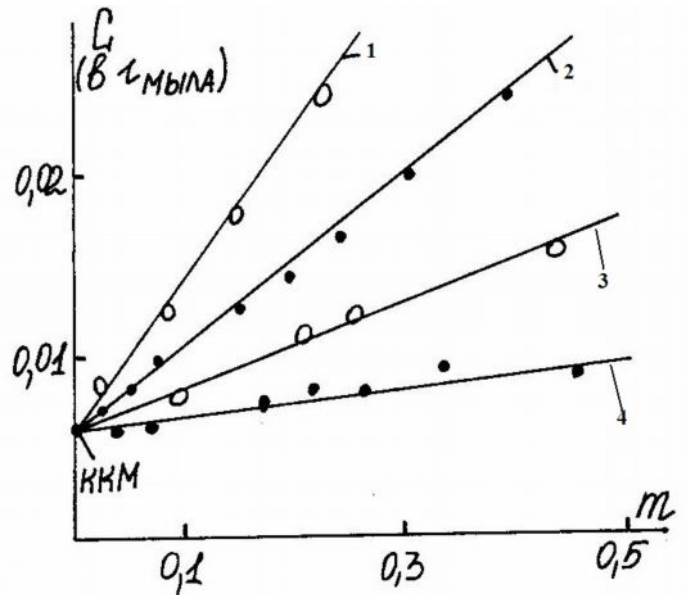


Рис. 55. Кривые титрования образцов одного и того же латекса, имеющих адсорбционную насыщенность, %: 1 – 37; 2 – 63; 3 – 85; 4 – 90

3. Определение среднего радиуса латексных глобул и площади A , занимаемой молекулой эмульгатора в насыщенном адсорбционном слое

Результаты титрования позволяют определить средний радиус глобул латекса r и величину поверхности A , приходящуюся на одну молекулу эмульгатора в насыщенном адсорбционном слое. Для определения r необходимо независимым методом определить A . Аналогично для расчёта A нужно определить независимым методом r . В обоих случаях необходимо располагать данными о количестве V эмульгатора, адсорбированного поверхностью частиц 1 г полимера при полном адсорбционном насыщении латекса.

Вывод формулы, связывающей r , A и V основан на следующих соображениях. Из обычных геометрических соотношений вытекает, что общий объём

ём (V) 1 г полимера в латексе со сферическими частицами, суммарная поверхность S_{Σ} всех полимерных частиц и средний радиус частицы r связаны соотношением

$$V/S_{\Sigma} = r/3, \quad (72)$$

поскольку $V = 4/3\pi r^3 n$, $S_{\Sigma} = 4\pi r^2 n$, где n – число частиц в 1 г полимера.

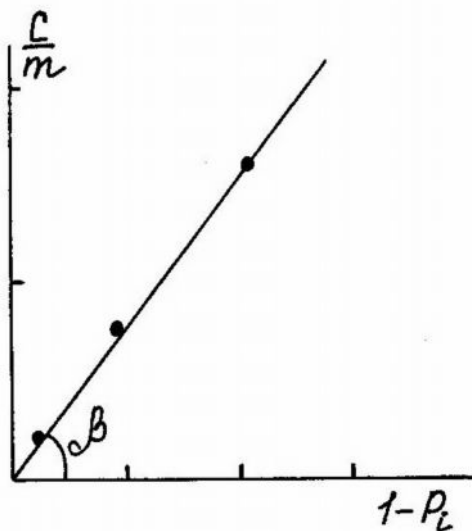
Суммарная поверхность, занимаемая всеми молекулами эмульгатора в адсорбционном слое на поверхности частиц 1 г полимера:

$$S_{\Sigma} = B \times A \times N_A, \quad (73)$$

где B – число моль эмульгатора, адсорбированного на поверхности частиц 1 г полимера; N_A – число Авогадро.

С другой стороны, объём, занимаемый 1 г полимера:

$$V = 1/\rho,$$



(74)

где ρ – плотность полимера, г/см³.

Подставив значения V и S_{Σ} в выражение (70), получим уравнение для расчёта A или r

$$1/(B \times A \times \rho \times N_A) = r/3.$$

(75)

Величину B в уравнении (68) можно определить как сумму

исходного S_0 и адсорбированного S мыла при титровании одного образца латекса:

$$B = S_0 + S. \quad (76)$$

Другой способ определения V основан на результатах титрования нескольких образцов одного и того же латекса, обладающих разной адсорбционной насыщенностью.

Рассуждают следующим образом. Если все участки поверхности латексных частиц равноценны по их адсорбционной активности и если в процессе титрования не происходит каких-либо изменений (например, агрегации частиц), то количество эмульгатора, необходимое для донасыщения поверхности частиц, должно быть пропорционально доле свободной поверхности. Зависимость количества адсорбированного эмульгатора $S = C/m$ от свободной поверхности $(1 - P)$ представляет собой прямую, идущую от начала координат (рис. 56). Она описывается уравнением

$$C/m = K \times (1 - P). \quad (77)$$

Очевидно, что коэффициент K представляет собой число молей эмульгатора, адсорбированных на поверхности частиц 1 г полимера, т.е. $K = V$. Количественно величину K определяет тангенс угла наклона прямой: $\operatorname{tg} \alpha = K = V$.

Лабораторная работа № 31

Адсорбционное титрование латексов

Задание: Определить адсорбционную насыщенность латекса.

Ход работы

1. Исходный латекс разбавить дистиллированной водой и приготовить 5 - 6 образцов латекса разной концентрации (разбавление производят по заданию преподавателя).

2. Измерить поверхностное натяжение приготовленных растворов латекса методом отрыва кольца или методом Ребиндера (см. раздел 2.1, тема «Адсорбция. Адгезия»). Другие методы наименее удобны из-за возможного загрязнения капилляров каучуковой плёнкой.

2.1. В шесть мерных колб налить по 5 мл латекса данной концентрации, добавить различные объёмы эмульгатора и довести дистиллированной водой до метки все образцы титруемой серии (с данной концентрацией латекса). При этом поддерживать рН растворов в пределах 9 - 10, вводя соответствующее число капель 0,1 Н едкой щёлочи (калиевой или натриевой). Поверхностное натяжение измерить не ранее чем через 12 часов после введения эмульгатора в латекс, что необходимо для установления адсорбционного равновесия. Результаты измерения поверхностного натяжения заносят в таблицу (см. табл. 51).

Таблица 51

№ обр.	объём латекса, мл	объём эмульгатора, мл	объём воды, мл	Сила отрыва кольца, мг F				σ, Дж/м ²
				1	2	3	ср.	

Построить кривую титрования в координатах объём эмульгатора ÷ σ (рис. 57). По точке излома кривой определяют расход эмульгатора при тит-

ровании, соответствующий полному насыщению поверхности частиц и началу образования мицелл в водной фазе латекса ($C_{\text{ККМ}}$). Величину $C_{\text{ККМ}}$ выражают в граммах эмульгатора, отнесённых к определённому объёму латекса или общему объёму системы. Рассчитывают количество полимера в том же объёме, выражая его также в граммах.

2.2. В результате серии опытов получить данные об общем расходе эмульгатора $S_{\text{общ}}$ при титровании до адсорбционного насыщения и достижения ККМ в водной фазе ряда образцов латекса, содержащих различные количества каучука. Эти данные можно представить в виде итоговой таблицы (см. табл. 52).

Таблица 52

№	Содержание каучука в латексе, г/10 мл (x)	Общий расход эмульгатора до достижения ККМ, г/10мл

Примечание: (x) – общий объём системы.

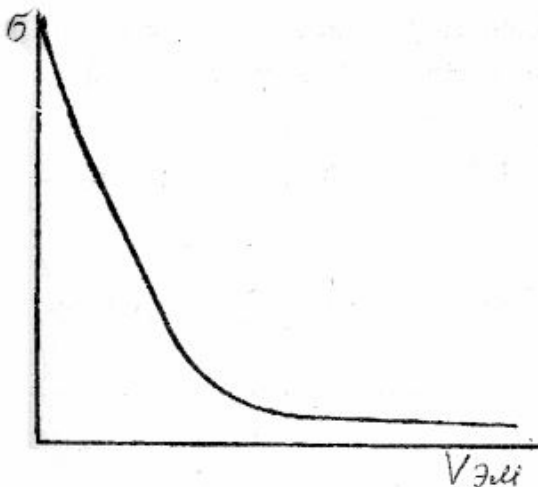


Рис. 57. Кривая титрования латекса СКС – 30А (эмульгатор – дрезинат калия, концентрация каучука 19,2%)

2.3. Приготовление и титрование латексов разной насыщенности.

Латексы с разной насыщенностью, промежуточной между P_0 исходного диализованного латекса, определённой выше, и $P = 100\%$ готовить, вводя различные дополнительные количества достаточно концентрированного (чтобы избежать значительного разбавления латекса) раствора эмульгатора в исходный диализованный латекс. Добавки рассчитывают на основе кривой

титрования (рис. 59) образца латекса с наибольшим содержанием каучука.

Для этого в каждой пробе, отвечающей одной из точек кривой титрования, рассчитать общее $S_{\text{общ}}$ содержание эмульгатора. $S_{\text{общ}}$ – сумма исход-

ного эмульгатора в латексе и эмульгатора добавленного $C_{доб}$ до некоторой промежуточной степени насыщения, отвечающей данной точке кривой титрования. Рассчитывают также $C_{общ}$ в пробе, соответствующей точке излома кривой $\sigma=f(C)$ (рис. 57), где $P = 100\%$. Приблизительная (расчёт приближен, т.к. не учитывает поправки на свободный эмульгатор) адсорбционная насыщенность в каждой точке кривой титрования получается от деления $C_{общ}$ данной пробы на $C_{общ}$ пробы, где $P = 100\%$.

В таблице 50 приведён конкретный пример подобных расчётов, взятый из опытных данных (см. рис. 57).

Таблица 50 содержит исходные данные для приготовления латексов разной насыщенности из 5 мл 19,2% - ного латекса, содержащего 7,04% дрезината калия на каучук. Пример расчёта дан в табл. 53.

Таблица 53

№ проб	Добавлено при титровании		$C_{доб}$, % на каучук	$C_{общ}$, % на каучук $C_{общ} = C_{доб} + C_0$	P, %
	дрезината калия 4,2%, мл	соответствует массе дрезината К, г.			
1	0,0	0,000	0,00	7,04	37
2	0,5	0,021	2,13	9,23	48
3	1,0	0,042	4,37	11,41	59
4	1,5	0,063	6,56	13,60	71
5	2,0	0,084	8,75	15,79	82
6	2,5	0,105	10,93	17,97	93
7 ^x	2,8	0,118	12,23	19,27	100

Примечание: x – точка излома на кривой титрования (рис. 57) соответствует 2,8 мл добавленного эмульгатора $C_{ккм}$

В пробе 3 (табл. 50) к 5 мл 19,2%-ного латекса (т.е. в 5 мл пробы содержится 0,96 г каучука) прилит 1 мл 4,2%-ного дрезината калия, что соответствует 0,042 г эмульгатора. В % на каучук это составляет $0,042 \times 100 / 0,96 = 4,37\%$.

Общее содержание эмульгатора в пробе

$$C_{\text{общ}} = C_{\text{доб}} + C_0 = 7,04 + 4,37 = 11,41 \text{ \% на каучук.}$$

Приблизительное значение адсорбционной насыщенности:

$$P = 11,41 / 19,27 = 59\%.$$

Подобным образом проводят расчёт в других образцах серии. На основе полученных данных, зная приблизительно адсорбционную насыщенность в каждой пробе, можно приготовить близкие к ним по насыщенности латексы в любых необходимых объёмах. Поясним это на примере.

Нужно приготовить 300 мл латекса с $P_0 = 60\%$, имея в распоряжении 8,4%-ный раствор эмульгатора и 300 мл исходного 19,2%-ного латекса. К заданной насыщенности ближе всего латекс в пробе 3 (см. табл. 49 и предыдущий расчёт). Для получения этой насыщенности потребовалось добавить к 5 мл исходного латекса $0,042 \times 60 = 2,52$ г. Это количество эмульгатора содержится в 30 мл 8,4%-ного раствора.

Следовательно, чтобы приготовить латекс с $P = 60\%$, к 300 мл исходного латекса необходимо добавить 30 мл 8,4%-ного раствора эмульгатора. В результате общий объём латекса в рассматриваемом примере равен $300 + 30 = 330$ мл. При таком разбавлении концентрация каучука в латексе уменьшится с 19,2% в исходном до 17,4% в полученном.

Аналогичным образом рассчитывают добавки эмульгатора для приготовления латексов с другими значениями адсорбционной насыщенности.

По методике, описанной выше, титруют приготовленные образцы латексов разной насыщенности. Для достижения конечной точки при титровании высоконасыщенных латексов нужно добавить лишь немного эмульгатора. Поэтому, чтобы определение точки излома на кривых зависимости поверхностного натяжения таких латексов от количества добавленного эмульгатора было точнее, употребляют более разбавленные растворы эмульгатора.

Результаты титрования латексов, обладающих разной степенью насыщенности поверхности глобул эмульгатором, свести в таблицу (см. табл. 50)

и построить кривые $C = f(m)$ для всех образцов латекса с разной насыщенностью (рис. 55).

Вычислить тангенсы угла наклона кривых, определяющих количества адсорбированного при титровании эмульгатора $S = S_0 + S_a$.

Зная S в латексе данной насыщенности, по формуле (71) определить P приготовленных латексов.

1. Расчёт радиуса r латексных частиц или площади A , занимаемой молекулами эмульгатора в насыщенном адсорбционном слое

По формуле (75) рассчитывают радиус частиц латекса r , если известна молекулярная площадка A употребляемого при титровании эмульгатора. И наоборот, рассчитывают A , если независимым способом определён r .

Величину B в формуле (75), определяющую число молей эмульгатора, адсорбированного на поверхности частиц 1 г полимера, находят двойко. В первом варианте она равна сумме исходного S_0 и адсорбированного S_a эмульгатора при титровании одного какого-нибудь латекса (76). В другом варианте из данных адсорбционного титрования латексов разной насыщенности величину B определяют как тангенс угла наклона прямой $C_{\text{адс}}/m = f(1-P)$. Последнюю строят следующим образом. Откладывают на оси ординат тангенсы углов наклона кривых $C = f(m)$ титрования латексов разной насыщенности P , на оси абсцисс – соответствующие им доли свободной от эмульгатора поверхности $(100 - P)$ или $(1 - P)$, если 100%-ную насыщенность принять за единицу. Получают прямую, аналогичную представленной на рис. 58. Тангенс угла наклона полученной прямой и определяет число молей B эмульгатора, адсорбированного на поверхности частиц 1 г полимера в латексе.

В таблице 54 приведены молекулярные площадки A для некоторых мыл в насыщенном адсорбционном слое на поверхности латексных частиц.

Молекулярные площадки некоторых эмульгаторов в насыщенных адсорбционных слоях на поверхности латексных частиц

№	Эмульгатор	A, °A
1	Лаурат	41,4
2	Мирилат	34,1
3	Пальмитат	25,1
4	Стеарат	23,4
5	Олеат	28,2
6	Na-соль диспропорционированной канифоли	43,7
7	Некаль	45,0
8	Na-соль синтетических жирных кислот (M = 202)	38,7
	То же, M = 217	36,1
	То же, M = 222	34,4
9	Na-соляровый контакт Петрова	80,7
10	ОП-10	74,5

В технологической практике часто встречаются латексы, синтезированные с применением эмульгаторов, не являющихся индивидуальными веществами. Таковы, например, соли синтетических жирных кислот, препараты типа ОП и др. В подобных случаях молекулярные площадки в насыщенных адсорбционных слоях не могут рассматриваться как определённые физико-химические константы вещества, они представляют собой лишь некоторые эффективные величины. Однако, учитывая практику широкого применения таких эмульгаторов, не следует отказываться и от усреднённых эффективных оценок. Но, если ставится задача определения подобного эффективного значения молекулярной площадки, то необходимо проводить титрование препаратом эмульгатора, с применением которого был синтезирован латекс.

Комплекс работ, объединённых лабораторной работой № 31, позволяющий оценить агрегативную устойчивость дисперсных систем на примере латексов, взят из "Практикума по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ" под редакцией Р.Э.Неймана.

УНИФИЦИРОВАННЫЕ ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ОТЧЁТА

1. К какому разделу курса относится работа?
2. Какова её цель?
3. Какой закон лежит в основе работы? Его математическое выражение.
4. Почему данная система является объектом исследования?
5. Какова сущность метода исследования?
6. На каком приборе проводятся исследования?
7. Какие свойства системы определяются экспериментально?
8. По какой формуле производится расчёт?
9. Можно ли данную задачу решить другим методом? Каким?
10. Можно ли данным методом решить другую задачу? Какую?
11. Какими табличными данными Вы пользовались? Укажите источник.
12. Какова точность измерений?
13. Какова погрешность результата?

ИНСТРУКЦИЯ

по технике безопасности при работе в химической лаборатории

1. При работе в лаборатории необходимо руководствоваться правилами внутреннего распорядка в химических лабораториях.
2. К работам в химической лаборатории допускаются только лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности и правилам безопасной работы в химических лабораториях.
3. Работать в лаборатории разрешается только в халате.
4. Приступать к выполнению той или иной лабораторной работы студент может лишь после сдачи теоретической части и с разрешения преподавателя.
5. Собранную схему или установку разрешается включать только после проверки её преподавателем или лаборантом.
6. Работа с ядовитыми, вредными веществами должна проводиться под тягой.
7. При работе в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, тишину и порядок.
8. В лаборатории должна быть аптечка первой помощи.

Основные опасности и меры их устранения при работе в лаборатории

1. При выполнении лабораторных работ применяются установки, использующие электрический ток напряжением 220 В, который является опасным для жизни. При работе следует соблюдать следующие правила электробезопасности:

- 1) включать и выключать рубильник нужно только в резиновых перчатках;
- 2) при обнаружении неисправности проводки или другого электрооборудования немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту. В случае необходимости выключить общий рубильник;
- 3) собранные схемы, включающие в себя электроприборы, категорически запрещается включать в сеть без разрешения преподавателя или лаборанта;
- 4) при поражении электрическим током надо немедленно выключить общий рубильник, оказать первую помощь пострадавшему;
- 5) при прикосновении к нагретым электроприборам может быть ожог. Первая помощь при термическом ожоге - примочки из 2%-ного раствора питьевой соды;
- 6) лучшим средством при ожогах являются примочки 96%-ным этиловым спиртом. При более тяжёлых условиях следует немедленно отправить пострадавшего в лечебное учреждение.

2. При работе с кислотами и щелочами соблюдаются следующие правила техники безопасности:

- 1) работы с концентрированными кислотами и щелочами проводить под тягой;
- 2) переливать кислоты и щёлочи или засасывать их в пипетки можно только при помощи сифонов с грушей или других нагнетательных приборов;

- 3) сливать отработанные кислоты и щёлочи следует в специальные ёмкости;
- 4) во избежание разбрызгивания и ожогов при разведении концентрированных кислот нужно кислоту лить в воду, а не наоборот;
- 5) помните, что растворение сухой щёлочи в воде идёт с большим выделением тепла, что может привести к разбрызгиванию раствора из сосуда;
- 6) переносить бутылки с кислотами и щелочами можно в таре (корзине);
- 7) при попадании кислоты или щёлочи на кожу поражённый участок обильно промывают водой и накладывают примочку – при ожогах кислотой – из 2%-ного раствора соды, при ожогах щёлочью – из 1 - 2%-ного раствора уксусной кислоты;

3. При работе с легко воспламеняющимися жидкостями (бензин, ацетон и др.) соблюдают следующие правила:

- 1) не проводить работы с легковоспламеняющимися жидкостями вблизи от открытого огня (расстояние от нагревательных приборов не ближе 1,5 м). Работы проводить лишь под тягой;
- 2) отработанные жидкости сливать только в предназначенные для этого сосуды, а не в раковины;
- 3) необходимо хранить жидкости в толстостенных банках и следить, чтобы они были всегда закрыты.

ЗАПРЕЩАЕТСЯ

1. Находиться в лаборатории посторонним лицам.
2. Находиться в лаборатории в верхней одежде.
3. Курить.
4. Принимать пищу.
5. Выносить из лаборатории химреактивы, посуду и оборудование.
6. Переносить склянки с концентрированными кислотами и щелочами на лабораторные столы.
7. Оставлять без присмотра включенные электропотребители и газовые приборы.
8. Переносить сосуды с горячими растворами, не защитив руки полотенцем или резиновыми перчатками. Необходимо держать сосуд вдали от себя обеими руками. После окончания работ студент должен показать своё рабочее место лаборанту или преподавателю. В случае утери или порчи при боров и оборудования студент выплачивает стоимость его ремонта или восстановления в соответствии с расценками.

Лица, нарушающие данную инструкцию или не прошедшие инструктаж по технике безопасности, к работе в лаборатории не допускаются!

ИНСТРУКЦИЯ

по противопожарной безопасности

1. Не оставляйте включенных нагревательных приборов, уходя из лаборатории хотя бы ненадолго.

2. Категорически запрещается пользование электрическими нагревательными приборами, помещёнными на деревянные столы, не покрытые толстым слоем асбеста или другими теплоизоляционными материалами.

3. Следите за исправностью электропроводки. Не пользуйтесь открытыми концами проводов для включения света, приборов или моторов: искрение, возникающее при этом, может быть причиной взрыва смеси различных газов с воздухом, загорания различных жидкостей, оказавшихся поблизости. Случайное прикосновение к оголённым проводам влажными руками может привести к смертельному исходу. Не пользуйтесь штепселями вблизи мест, где в воздух могут попасть легковоспламеняющиеся газы или пары (искрение при включении вилки в штепсель).

4. При пользовании приборами нельзя допускать смачивания проводов, так как это приводит к короткому замыканию. Не переносите электроприборы, потому что случайный, даже самый слабый ожог руки может вызвать падение нагретого прибора, повреждение его и возможности ожога при загорании.

5. При прекращении подачи электрического тока выключите все нагревательные приборы.

6. Не держите возле включенных электроприборов легковоспламеняющихся жидкостей (эфир, ацетон и др.). Помните, что эфир вспыхивает, если даже находится на расстоянии 3 - 5 м от огня. Категорически запрещается подогревание водяных ванн горелками с открытым пламенем или электроплитками при экстрагировании эфиров.

7. Если случайно прольётся сколько-нибудь воспламеняющейся жидкости, то поступайте следующим образом:

- 1) немедленно погасите все горелки и выключите все электронагреватели;
- 2) закройте двери, откройте форточки или окна;
- 3) собирайте пролитую жидкость полотенцем или тряпкой, которую следует выжимать над широким сосудом, из которого затем переливать жидкость в склянку с пробкой;
- 4) прекратите проветривание только после полного исчезновения запаха пролитой в помещении жидкости.

8. Не кладите раскалённых предметов, например, тиглей, тигельных щипцов, нагретых стеклянных палочек и трубок, на стол. Помещайте их на металлические или керамические подставки;

9. В случае воспламенения горючей жидкости (при растрескивании колб и т.д.) спокойно, без паники:

- 1) погасите все горелки, выключите вентиляцию;
- 2) переставьте сосуды с огнеопасными веществами подальше от места воспламенения;
- 3) прикройте пламя полотенцем, кошмой;
- 4) если не погаснет, – засыпьте сухим песком, ни в коем случае не пользуйтесь сырым песком, он может усилить, а не ослабить загорание, будет выбрасываться влагой и увлекать за собой горючее вещество;
- 5) при загорании одежды не бегите, не делайте быстрых движений – это раздувает пламя. Для тушения одежды набросьте на пострадавшего кошму или одеяло. Даже при боли от ожога пострадавший должен оставаться на месте, пока не прекратится горение.

10. Если пламя не гаснет, воспользуйтесь огнетушителем и вызывайте пожарную команду. До прибытия команды пожарников применяйте огнетушители и воду из пожарных кранов.

11. Не оставляйте на батареях отопления для сушки органические вещества – может произойти самовозгорание. Не оставляйте в лаборатории

промасленные тряпки, они подлежат немедленному уничтожению, так как, оставаясь на воздухе, они самовозгораются.

12. Загоревшийся фосфор и щелочные металлы гасите песком.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гельфман М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2003. – 336 с.: ил.
2. Зимон А.Д. Коллоидная химия: учеб. / А.Д. Зимон, МГТА. – 4-е изд., испр. и доп. – М.: Агар, 2003. – 320 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: учеб. / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.: ил.
4. Гельфман М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – 2-е изд., стер.- СПб.: Лань, 2004. – 336 с.: ил.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учеб. для студентов вузов / Д.А. Фридрихсберг; под ред. М.П. Сидоровой. – 3-е изд., испр. – СПб.: Химия, 1995. – 400 с.: ил.
6. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии: учеб. для студентов вузов / С.С. Воюцкий; под ред. Л.Н. Ларичевой. – М.: Химия, 1975. – 512 с.: ил.
7. Щукин Е.Д. Коллоидная химия: учеб. / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.: ил.

Учебное издание

Леушина Аделаида Пантелеевна

Маханова Елена Владимировна

Поверхностные явления и дисперсные системы

Учебное пособие