

РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН  
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ-  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

НАВОЙСКИЙ ГОРНО – МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ  
КОМБИНАТ

НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ  
ИНСТИТУТ



Кафедра «Химическая технология»

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

ПО ДИСЦИПЛИНЕ

«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

II-ЧАСТЬ

для направления бакалавриата  
5320400 «Химическая технология»



Данные методические указания являются учебно-методической вспомогательной литературой при выполнении лабораторных работ по предмету «Физическая и коллоидная химия» II-часть.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 5320400 «Химическая технология».

Методические указания рассмотрены и обсуждены на заседании кафедры «Химическая технология» Навоийского Государственного Горного Института, протокол № \_\_\_\_\_ 2018г

Методические указание рассмотрены и рекомендованы методическим советом НГГИ к размножению для внутривузовского использования, протокол № \_ от \_\_\_\_\_ 2018 года.

**Составители:**

доц.кафедры «Химической технологии»НГГИ  
К.Ш. Хусенов

к.х.н., н.с. ИХП им. А.А. Чуйко НАНУ Л.С.Андрийко  
ст. преп. кафедры «Химической технологии»

НГГИТ.Б.Алиев

ст.преп. кафедры «Химической технологии»

НГГИМ.Н. Муратова

**Рецензенты:**

доцент кафедры «Металлургия» НГГИФ.Э. Умиров  
к.х.н.,с.н.с. ИХП им. А.А. Чуйко НАНУ Т.В.Крупская

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	4
<b>1.Лабораторная работа № 1.</b> Адсорбция на поверхности «раствор - воздух».....	5
<b>2.Лабораторная работа № 2.</b> Изучение адсорбции на поверхности различных твердых тел.....	9
<b>3.Лабораторная работа № 3.</b> Получение коллоидных растворов и их очистка методом диализа.....	16
<b>4.Лабораторная работа № 4.</b> Определение порога коагуляции золя и сходство с законом Шульц-Гарде.....	24
<b>5.Лабораторная работа № 5.</b> Седиментационные явления суспензий.....	34
<b>6.Лабораторная работа № 6.</b> Микрогетерогенные системы, получение и изучение свойств эмульсии.....	39
<b>7.Лабораторная работа №7.</b> Исследование кинетики набухания высокомолекулярных соединений (ВМС).....	48
<b>8. Лабораторная работа№8.</b> Определение молярной массы (ВМС) вискозиметрическим методом.....	52
<b>9. Список литературы</b> .....	58

## **Введение**

Данные методические указания являются учебно-методической вспомогательной литературой при выполнении лабораторных работ по предмету «Физическая и коллоидная химия» II-часть.

В методических указаниях приведены краткие изложения теории, которые при самостоятельной подготовке должны помочь сознательному выполнению предложенных работ. В каждой лабораторной работе сформулирована ее цель, дано описание аппаратуры, указан порядок выполнения работы, приведены методы расчета экспериментальных данных и порядок оформления лабораторных работ. Приведены вопросы для самоконтроля усвоенного материала.

Работы в пособии подобраны так, чтобы время их выполнения не превышало двух часов. Число работ, включенных в пособие, больше, чем предусмотрено программой. В некоторых случаях приводится 2-3 варианта работ, чтобы преподаватель мог разнообразить индивидуальные задания учащимся или выбрать, исходя из наличия лабораторного оборудования и реактивов.

# Лабораторная работа №1

## Тема: Адсорбция на поверхности «раствор - воздух».

**Цель работы:** Изучить зависимость поверхностного натяжения водных растворов спиртов от концентрации, построить изотермы адсорбции спиртов на поверхности «раствор - воздух», вычислить толщину плотного адсорбционного монослоя молекул спирта и площадку, приходящуюся на одну молекулу спирта в плотном монослое.



Рис.1.1. Сталагмометр СТ-2 предназначен для определения поверхностного натяжения растворов.

### Теоретическое введение

На поверхности межфазного раздела «жидкость - газ» концентрируются (адсорбируются) поверхностно-активные вещества (ПАВ). Поверхностно-активными по отношению к разделу фаз «раствор - воздух» являются вещества с дифильным строением молекул, состоящие из полярной (гидрофильной) части и неполярного (гидрофобного) углеводородного радикала, например, спирты, аминокислоты, белки, органические кислоты, амины. Адсорбируясь, ПАВ снижает поверхностное натяжение раствора ( $\sigma$ ) по сравнению с чистым растворителем, имеющим поверхностное натяжение  $\sigma_0$ . Снижение  $\sigma$  тем больше, чем больше концентрация ПАВ в растворе. Поверхностное натяжение идеального

раствора связано с величиной

избыточной гиббсовской адсорбции ПАВ уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (1.1)$$

$\Gamma = -\sigma(1.1)$  где  $\Gamma$ ,  $c$  – равновесная адсорбция и объемная концентрация растворенного вещества. Следовательно, имея зависимость  $\sigma=f(c)$  – изотерму поверхностного натяжения, можно получить зависимость  $\Gamma=f(c)$  – изотерму адсорбции ПАВ на поверхности «раствор - воздух». Изотерма адсорбции на границе «раствор - воздух» может быть описана также уравнением Ленгмюра:

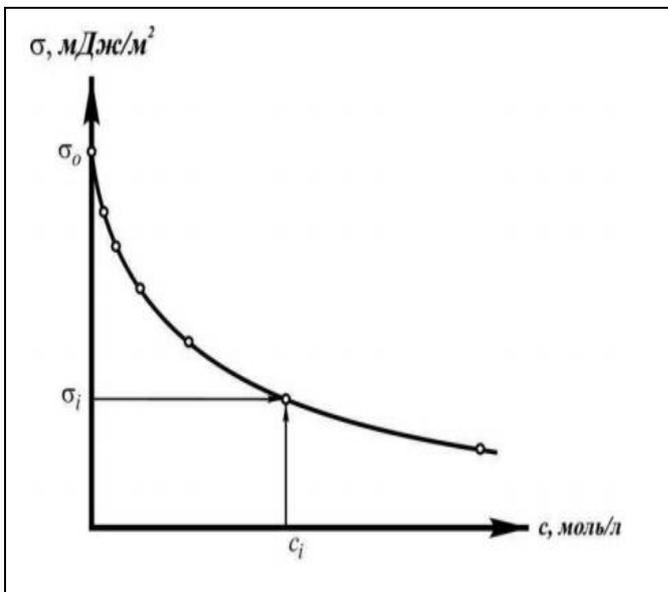


Рис.1.2.Изотерма поверхностного натяжения-водногорастворовПАВ мДж/м<sup>2</sup>

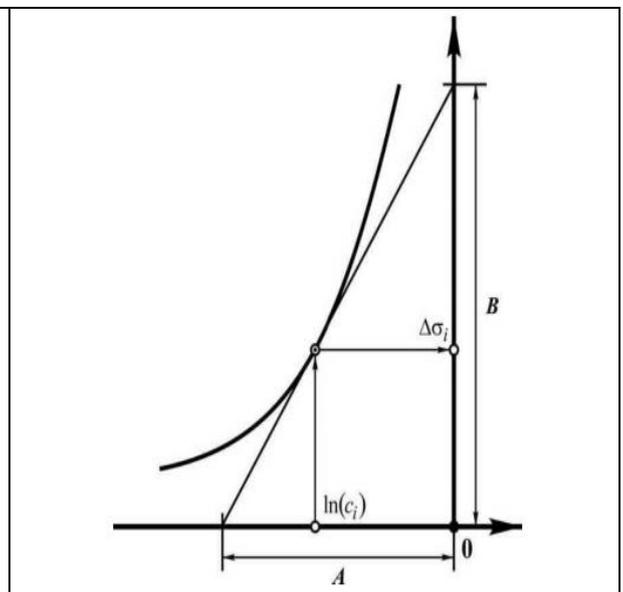


Рис.1.3.Изотермаповерхностного натяжения в координатах  $\Delta\sigma$ -  $\ln C$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (1.2)$$

$\Gamma_{\infty}$ (1.2) где  $c$  – равновесная концентрация ПАВ в растворе,  $K$  – константа адсорбционного равновесия, численно равная отношению константы скорости адсорбции к константе скорости десорбции,  $\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция, соответствующая образованию на поверхности плотного моно-молекулярного слоя вертикально ориентированных молекул ПАВ. Несложными преобразованиями уравнение (1.2) можно привести к виду

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K c} = b + a \frac{1}{c} \quad (1.2^*)$$

Сталагмометр СТ-2 предназначен для определения поверхностного натяжения растворов ПАВ методом определения объёма капель, выдавливаемых на границах: раствор – ПАВ - анти полярная жидкость или раствор ПАВ – воздух.

Основной частью являются микрометр 1 (рисунок 1.4.) определяющий объём выдавливаемой капли. Микрометр прикреплён к корпусу 2, который должен свободно передвигаться по стойке 3. Положение микрометра фиксируется винтом 4. К корпусу 2 прикрепляется корпус медицинского шприца 5, верхний конец которого прикреплён к пружине 6, благодаря чему исключается самопроизвольное перемещение поршня. На шприц надевается игла, которая вводится в капилляр. Игла подбирается с таким внешним диаметром, чтобы посадка на неё капилляра была скользящей. Поверхность капилляра, соприкасающаяся со шприцом, должна быть идеально

отполирована. Принцип действия сталагмометра: при вращении микрометра наконечник 7 оказывает давление на подвижный шток поршня, который выдавливает из шприца по капилляру жидкость в виде капли.

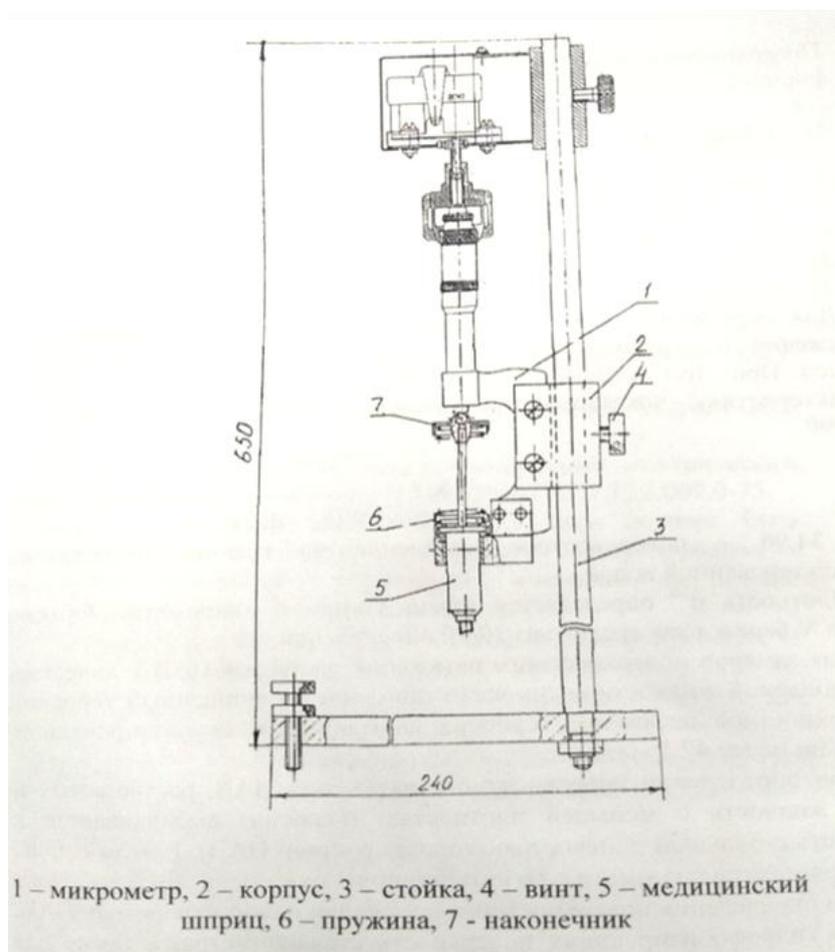


Рис. 1.4. Сталагмометр СТ – 2

Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей определяется по формуле:

$$G = k \cdot V(d_1 - d_2) \quad (1.3)$$

Где,  $G$  – поверхность натяжения, эрг/см<sup>2</sup>;

$k$  – Постоянная капилляра;

$V$  – объем выдавливаемой капли;

$d_1$  – плотность воды;

$d_2$  – плотность криоскопического бензола.

Для определения постоянной капилляра измеряют поверхностное натяжение. При этом криоскопический бензол должен иметь следующую характеристику: показатель преломления-1,501 плотность  $d^{20}$  - 0,8790.

$$K = \frac{34,96}{V \cdot (d_1 - d_2)} \quad (1.4)$$

где 34,96- поверхностное натяжение на границе бензола с дистиллированной водой.

Плотность  $d^{20}$  определяется взвешиванием в пикнометре. Объем капли  $V$  берется как среднее из 10-20 определений.

### Опыт 1.

Для измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ в качестве антиполярной жидкости очень часто применяется очищенный керосин. Поверхностное натяжение керосина на границе с дистиллированной водой не менее  $47,5 \text{ эрг/см}^2$ .

При определении поверхностного натяжения ПАВ, растворимых в воде, жидкость с меньшей плотностью (водный раствор ПАВ). В этом случае применяется сталагмометр с загнутым кончиком.

Для определения поверхностного натяжения водорастворимых ПАВ, сильно гидрофобизирующих поверхность сталагмометра, а также для ПАВ, не растворимых в воде, используется сталагмометр с прямым кончиком. При этом водный раствор ПАВ (или вода) помещается в шприц и выдавливается в керосин или керасиновый раствор ПАВ.

Для определения поверхностного натяжения растворов ПАВ на с воздухом используется капилляр с прямым кончиком.

Каждый раз по окончании работы с устройством необходимо:

- ✓ вымыть и вытереть насухо устройство;
- ✓ шприц промыть горячей водой и спиртом;
- ✓ капилляр промыть горячей водой, подержать в хромовой смеси и высушить спиртом. Просушить в сушильном шкафу.

**Таблица 1.1. Экспериментальные данные и результаты расчетов поверхностного натяжения растворов.**

Исследуемое ПАВ \_\_\_\_\_

Температура опыта \_\_\_\_\_

Концентрация ПАВ, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$h_1$ , мм	$h_2$ , мм	$P$ , мм вод.ст.	$\sigma$ , дн/см
0				
0,05				
0,1				
0,2				
0,3				
0,5				

Для дальнейших расчетов уравнение Гиббса (1.1) можно представить в более удобном виде:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{d\Delta\sigma(c)}{d(\ln c)} \quad (1.1^*)$$

$\Gamma = \Delta\sigma(1.1^*)$  Для расчета гиббсовской адсорбции по уравнению (1.1\*) изотерму адсорбции представляют как зависимость  $\Delta\sigma = f(\ln c)$  (рис. 1.2). Произвольно выбирают на графике не менее пяти значений  $\ln(c)$ , при которых строят касательные. Значения производной в точках касания определяют, как найденные значения производной подставляют в уравнение (1.1\*), в котором

$T = t + 273,15$  – температура эксперимента (K),  $R = 8,314 \cdot 10^3$  мДж/моль K – газовая постоянная. Результаты расчетов записывают в таблицу 1.2.

**Таблица 1.2. Результаты расчета гиббсовской адсорбции**

$\ln(c)$ (в точках касания)	$c$ , моль/л	$A$	$B$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\frac{d\Delta\sigma(c)}{d\ln(c)} = \frac{B}{A}$	$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{B}{A}$ , моль/м <sup>2</sup>	$1/c$ , л/моль	$1/\Gamma$ , м <sup>2</sup> /моль
...	...	...	...	...	...	...	...
$\ln(c_i)$	$c_i$	...	...	...	$\Gamma_i$	$1/c_i$	$1/\Gamma_i$
...	...	...	...	...	...	...	...

На основании представленных в таблице 1.2 данных строят изотерму адсорбции  $\Gamma(c)$ . Для определения констант  $\Gamma_\infty$  и  $K$  уравнения Ленгмюра строят по данным таблицы 1.2 график зависимости величины  $1/\Gamma$  от  $1/c$ .

По уравнению (1.3) рассчитывают поверхностное натяжение растворов, для которых определялись экспериментальные значения  $\sigma$  (см. табл. 1.1).

**Таблица 1.3. Экспериментальные данные и результаты расчетов поверхностного натяжения растворов.**

Исследуемое ПАВ \_\_\_\_\_  
Температура опыта \_\_\_\_\_

Концентрация ПАВ, моль · л <sup>-1</sup>	h <sub>1</sub> , мм	h <sub>2</sub> , мм	P, мм вод.ст.	σ, дн/см
0				
0,05				
0,1				
0,2				
0,3				
0,5				

### **Выводы**

В выводах по работе обсуждают закономерности изменения приведенных в табл. 1.1-1.3 величин в гомологических рядах спиртов, указывают, согласуются ли полученные данные для всех спиртов с предположением о мономолекулярном характере их адсорбции на границе раздела фаз «раствор - воздух», сопоставляют значения  $\sigma_0$  с площадью поперечного сечения гидроксильной группы (20÷22) и указывают, как они ориентированы.

### **Контрольные вопросы:**

1. В чем проявляется особенность поверхностного слоя на границе раздела фаз? Что такое адсорбция?
2. В каких единицах измеряется адсорбция?
3. Какие вещества называют поверхностно-активными (ПАВ)? Приведите примеры.
4. Каково строение молекулы ПАВ?
5. По какому уравнению можно рассчитать адсорбцию на границе раздела «раствор – воздух»?
6. Как определить, толщину адсорбционного слоя ( $\Gamma_{\max}$ ) и площадь, занимаемую одной молекулой на границе «раствор – воздух»?

### **Лабораторная работа №2**

**Тема: Изучение адсорбции на поверхности различных твердых тел.**

**Цель работы:** Изучить определение предельной адсорбции ПАВ из водного раствора на угле; вычисление удельной поверхности адсорбента.

### **Теоретическая часть**

Адсорбция на твердой поверхности из растворов процесс более сложный, чем адсорбция газов, т.к. надо учитывать не только силовое поле твердой фазы, но и межмолекулярные взаимодействия в жидкой фазе, которые становятся преобладающими. Этот вид адсорбции лежит в основе

таких важнейших явлений в коллоидной химии, как образование и разрушение лиозолей, а также их устойчивость.

При рассмотрении адсорбции из растворов на твердых адсорбентах принято различать 2 случая:

- адсорбцию неэлектролитов, когда адсорбируются молекулы адсорбтива (молекулярная адсорбция);
- адсорбцию электролитов, когда избирательно адсорбируется один из ионов электролита.

#### *Молекулярная адсорбция из растворов*

Общих уравнений изотермы адсорбции из растворов для этого вида адсорбции пока не существует. Количество адсорбированного вещества можно вычислить по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V}{m}, \quad (2.1.)$$

Где  $C_0$  – начальная,  $C_1$  – равновесная концентрация адсорбтива (моль/л);  $V$  – объем раствора из которого происходит адсорбция (л);  $m$  – масса адсорбента (г).

Для достаточно разбавленных растворов адсорбцию можно описать эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = \frac{X}{m} = \beta \cdot C^{1/n}, \quad (2.2.)$$

где  $X$  – количество адсорбированного вещества в моль;  $m$  – масса адсорбента;  $\beta$  – константа уравнения;  $C$  – равновесная концентрация;  $1/n$  – константа, характеризующая степень приближения изотермы к уравнению Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{kC}{1 + kC} \quad (2.3.)$$

Величину адсорбции можно также выразить через мольные доли:

$$\Gamma = \frac{n(N_0 - N)}{m \cdot S_{уд}} \quad (2.4.)$$

где  $n$  – общее число молей в растворе;  $N_0$  – мольная доля адсорбтива до адсорбции;  $N$  – мольная доля адсорбтива в состоянии равновесия,  $m$  – масса адсорбента,  $S_{уд}$  – удельная поверхность адсорбента.

Молекулярная адсорбция различных веществ из растворов на твердых адсорбентах зависит от природы растворенного вещества, структуры твердой поверхности, природы (полярности) твердой поверхности и жидкости, из которой происходит адсорбция, т.е. от природы растворителя.

## Влияние природы растворителя

При адсорбции из раствора молекулы адсорбтива и растворителя являются конкурентами и, следовательно, чем хуже адсорбируется растворитель на адсорбенте, тем легче происходит адсорбция растворенного вещества.

Адсорбция растворенного вещества будет происходить лучше из растворителей, плохо смачивающих поверхность адсорбента, т.е. из растворителей с большим поверхностным натяжением ( $\sigma$ ).

И наоборот, если растворитель хорошо смачивает поверхность адсорбента, т.е. его поверхностное натяжение небольшое, тогда молекулы растворителя будут сильнее конкурировать с молекулами растворенного вещества и будут больше адсорбироваться поверхностью адсорбента, чем молекулы растворенного вещества. Поэтому все полярные гидрофильные поверхности адсорбируют ПАВ из неполярных и слабополярных жидкостей. Неполярные сорбенты, такие как уголь или некоторые полимерные материалы, наоборот, хорошо адсорбируют ПАВ из полярных жидкостей. Следовательно, адсорбция растворенного вещества на твердой поверхности будет тем больше, чем больше разность полярностей между растворителем и твердым адсорбентом.

И наоборот, чем ближе по своей природе адсорбент к растворителю, тем меньше адсорбируется вещество из этого растворителя на данном адсорбенте. Это правило называется **правилом уравнивания полярностей Ребиндера**. Согласно правилу Ребиндера при адсорбции ПАВ разность полярностей между адсорбентом и растворителем уменьшается.

На адсорбцию ПАВ из растворов существенное влияние оказывает пористость сорбента. Влияние пористости определяется соотношением размеров пор и молекул ПАВ. С уменьшением размеров пор адсорбция небольших молекул ПАВ, как правило, возрастает. Однако это наблюдается в том случае, если молекулы ПАВ имеют размеры, позволяющие проникнуть в поры адсорбента.

Кроме общих закономерностей существует ряд частных правил. Например, способность вещества адсорбироваться возрастает с увеличением молекулярного веса. Поэтому ароматические соединения адсорбируются лучше алифатических, а непредельные – лучше, чем предельные.

После введения адсорбента в водный растворитель ПАВ в системе устанавливается равновесие между количеством молекул ПАВ, перешедших на поверхность сорбента ( $A$ ), и их объемной равновесной концентрацией ( $C$ ). Это равновесие можно описать уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{kC}{1 + kC}, \quad (2.5.)$$

где  $\Gamma_{\infty}$  – емкость монослоя или предельная адсорбция.

Для определения величины  $\Gamma_{\infty}$  – уравнение Ленгмюра записывают в линейной форме:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot kC} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \quad (2.6.)$$

Строят график в координатах  $1/\Gamma=f(1/C)$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя ( $1/\Gamma_{\infty}$ ). Тангенс угла наклона прямой позволяет найти константу адсорбционного равновесия  $k$ .

Величину адсорбции  $\Gamma$  для ПАВ рассчитывают, определяя концентрацию раствора до и после адсорбции.

$$\Gamma \cong \Gamma = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V, \quad (2.7.)$$

где  $C_0, C$  – начальная и равновесная концентрации ПАВ в растворе;  $m$  – масса адсорбента;  $V$  – объем раствора ПАВ, в который введен адсорбент.

Концентрацию ПАВ после адсорбции можно определять по изменению поверхностного натяжения раствора ПАВ.

Определив  $\Gamma_{\infty}$ , можно рассчитать удельную поверхность адсорбента  $S_{уд}$ , т.е. поверхность, приходящуюся на единицу массы адсорбента, по формуле:

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0,$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $S_0$  – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Приборы и реактивы

Весы с разновесами, конические колбы емкостью 50 мл, воронки и фильтровальная бумага, бюретки и пипетки емкостью 25, 10, 5 мл градуированные, активированный уголь или другой неполярный сорбент, 0,3 М раствор этилового, пропилового или бутилового спиртов (по заданию преподавателя).

### 2.2. Приготовление исследуемых растворов

Приготовить 6 растворов заданного спирта различных концентраций путем разбавления водой исходного раствора спирта с концентрацией 0,3 моль/л до получения следующих концентраций:

**Таблица 2.1. Концентрации исследуемых растворов**

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Спирт, мл	50	35	25	15	10	7
Вода, мл	0	15	25	35	40	43
Концентрация раствора, моль/л	0,3	0,21	0,15	0,09	0,06	0,04

### 2.3. Порядок выполнения работы

1. Из каждой колбы отобрать пипеткой по 25 мл раствора, перелить их в 6 пустых колб, всыпать в каждый раствор по 1 г активированного угля и оставить на 1-1,5 часа, периодически взбалтывая, для установления адсорбционного равновесия в системе.

2. Определить поверхностное натяжение ( $\sigma_n^0$ ) для каждого раствора до адсорбции по формуле:

$$\sigma(\text{раствора}) = \sigma(H_2O) \cdot \frac{n(H_2O) \cdot d(\text{раствора})}{n(\text{раствора}) \cdot d(H_2O)}. \quad (2.8.)$$

3. По результатам этих определений построить калибровочную кривую  $\sigma=f(C_{\text{ПАВ}})$  (рис. 10).

4. Определить поверхностное натяжение растворов после адсорбции ( $\sigma_n^1$ ), на сталагмометре предварительно отфильтровав уголь.

5. По калибровочной кривой ( $\sigma=f(C_{\text{ПАВ}})$ ) определить концентрации ПАВ после адсорбции (рис. 2.4.).

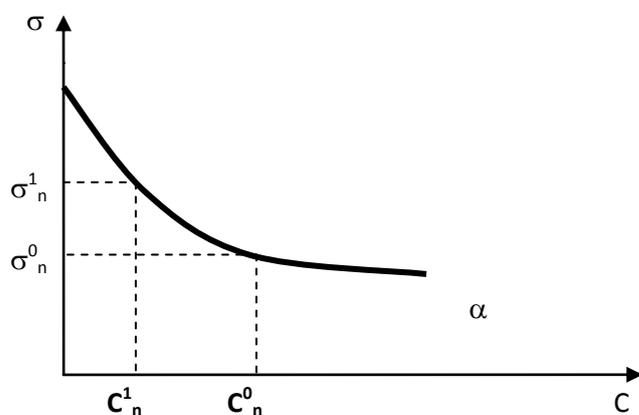


Рис. 2.4. Калибровочная кривая  $\sigma=f(C_{\text{ПАВ}})$

**Таблица 2.2. Экспериментальные данные для определения  $\sigma$  раствора до и после адсорбции**

№ колбы	До адсорбции				После адсорбции			
	Конц-ия р-ра $C_n^0$ , моль/л	число капель, n	среднее число капель $n_{\text{ср}}$	Пов.-ое натяжение раствора $\sigma_n^0$ , Дж/м <sup>2</sup>	Конц-ия р-ра $C_n^1$ , моль/л	число капель, n	среднее число капель $n_{\text{ср}}$	Пов.-ое натяжение р-ра $\sigma_n^1$ , Дж/м <sup>2</sup>
1.								
2.								
3.								

7. Для каждого раствора рассчитать адсорбцию ПАВ на адсорбенте по разности между начальной  $C_n^0$  и конечной  $C_n^1$  концентрацией растворов по формуле:

$$\Gamma = \frac{C_n^0 - C_n^1}{m} \cdot V \quad (2.9.)$$

8. Построить изотерму адсорбции в координатах  $\Gamma=f(C)$ .

9. Для определения предельного значения адсорбции уравнение Ленгмюра записать в виде:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot b} \quad (2.10.)$$

и решить графически. Для этого рассчитать значения  $1/\Gamma$  и  $1/C$  и записать их в табл.2.3.

10. Построить график в координатах  $1/\Gamma=f(1/C)$  (рис.2.5).

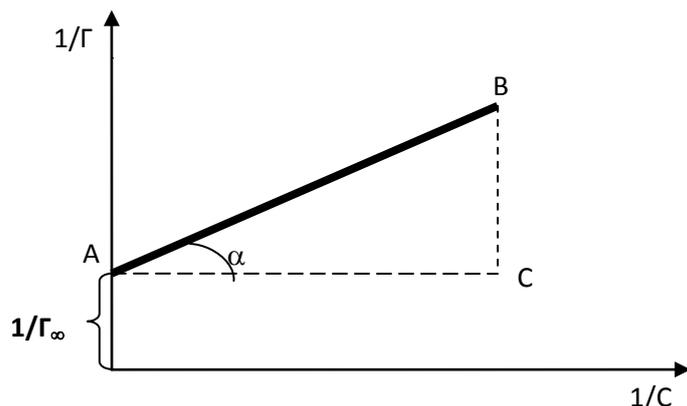


Рис. 2.5. Графическое определение  $\Gamma_\infty$  и  $b$ .

По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, определить емкость монослоя ( $\Gamma_\infty$ ), а по тангенсу угла наклона прямой определить константу адсорбции ( $b$ ).

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot b}; \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{BC}{AB}; \quad b = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha \cdot \Gamma_\infty}.$$

10. Рассчитать удельную поверхность адсорбента  $S_{уд}$ :

$$S_{уд} = \Gamma_\infty \cdot N \cdot S_0 \quad (\text{м}^2/\text{кг}), \quad (2.11)$$

где  $S_0$  – величина посадочной площадки молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое;  $S_0$  (бутилового спирта) =  $30 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 = 0,3 \text{ Нм}^2$ .

12. По результатам полученных данных сделать вывод.

## Опыт 2.2. Изучение адсорбции различных веществ активированным углем

**Приборы и реактивы:** 6 колб на 250 мл с корковыми пробками, шесть конических колб на 150 мл, шесть воронок для фильтрования, фильтровальная бумага, активированный уголь, растворы 2 н  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,1 н  $\text{NaOH}$ , фенолфталеин.

## Порядок проведения эксперимента

Приготовить исходный 0,4 н раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и оттитровать его 0,1н  $\text{NaOH}$  с фенолфталеином. Приготовить разбавлением исходного раствора по 100 мл растворов следующих концентрации (г-экв/л): 0,2; 0,1; 0,05; 0,025 и 0,0125. В шесть сухих пронумерованных колб с пробками отвесить по 1,5 г активированного угля на технических весах. В каждую колбу влить по 50 мл приготовленных растворов кислоты. Интенсивно взболтать и оставить стоять на 20-30 мин, чтобы установилось равновесие. Взбалтывать растворы каждые 3-5 мин.

Приготовить шесть сухих колб с воронками, в которые поместить складчатые фильтры. Растворы отфильтровать, отбрасывая первые порции фильтрата (3-5 мл), и фильтрат оттитровать. Титровать каждый раствор до и после адсорбции 2-3 раза, используя одинаковые объемы кислоты. Из первых двух растворов с большей концентрацией взять для титрования по 10 мл кислоты, а из последних трех – по 20 мл. Результаты занести в таблицу 2.4. по форме:

**Таблица 2.4. Результаты титрования**

До адсорбции			После адсорбции		
Объем кислоты, мл	Объем щелочи, мл	Концентрация кислоты, С, моль/л	Объем кислоты, мл	Объем щелочи, мл	Концентрация кислоты, С, моль/л

Массу адсорбированной кислоты рассчитать по формуле

$$A = \frac{c_1 - c_2}{m} \nu \cdot 1000, \quad (2.11)$$

где  $c_1$  – исходная концентрация кислоты, моль/л;  $c_2$  – равновесная концентрация кислоты, моль/л;  $\nu$  – объем раствора, взятый для адсорбции, л;  $m$  – масса адсорбента, г.

Вычислить  $\lg A$  и  $\lg c$  и построить график, откладывая  $\lg A$  на оси ординат, на  $\lg c$  – на оси абсцисс. Рассчитать и записать значения  $k$  и  $n$ .

### Опыт 2.3. Адсорбция и десорбция. Избирательность адсорбции

**Цель работы:** качественно проследить адсорбцию нескольких слабоокрашенных растворов и возможность обратного процесса десорбции; избирательность адсорбции.

**Приборы и реактивы:** пробирки, воронки, фарфоровые ступки с пестиком, фильтры, активированный уголь, разбавленные растворы фуксина 90,05 %-ный), метиленового синего, сульфата меди, дихромата калия,

Fe(OH)<sub>3</sub>, берлинской лазури, эозина (или флуоресцеина); 2М растворы HCl, NaOH; этиловый спирт, каолин, шерсть.

### Порядок проведения эксперимента

Для каждой концентрации адсорбата (при данной температуре) существует адсорбционное равновесие адсорбция ↔ десорбция

В пробирки наливают по 5 мл сильно разбавленных окрашенных растворов фуксина, метиленового синего, сульфата меди, дихромата калия, гидроксида железа, берлинской лазури и т.д. В каждую пробирку вносят по 0,25 г растёртого активированного угля. После взбалтывания в течение 5-10 мин смеси фильтруют через обыкновенные фильтры. Получают бесцветные фильтраты, если растворы не были слишком концентрированными.

Часть угля с фильтра, через который отфильтровывалась смесь угля с фуксином, переносят в пробирку с водой, а другую часть – в пробирку со спиртом и взбалтывают. Вода в первой пробирке остаётся бесцветной, во второй – спирт окрасится. Таким образом, фуксин сохранился на поверхности угля, откуда и был извлечен подходящим растворителем; произошла десорбция фуксина.

Избирательность адсорбции можно проследить на адсорбции кислых и основных красок каолином. Для этого в пробирки соответственно наливают по 5 мл разбавленных растворов эозина (или флуоресцеина) и метиленового синего. В каждую пробирку вносят по 0,5 г каолина, взбалтывают и фильтруют. Эозин (или флуоресцеин) не адсорбируется каолином, а метиленовый синий – адсорбируется. Окрашивание шерсти в разных средах может служить также примером избирательной адсорбции.

В три пробирки наливают соответственно по 10 мл 0,05 %-ого раствора метиленового синего, только во вторую прибавляют по 10 капель 2 М раствора HCl, а в третью – 10 капель 2 М раствора NaOH. В каждую пробирку вносят по несколько белых шерстяных ниток, оставляют их на 20-30 мин при комнатной температуре, а затем нити тщательно отполаскивают в воде. Шерсть интенсивно окрашивается в щелочном растворе, слабо – в нейтральном и не окрашивается в кислом. Что происходит с шерстью?

### Контрольные вопросы:

1. Дайте характеристики коллоидным ПАВ. Какие факторы влияют на условия равновесия в их растворах?
2. Что такое критическая концентрация мицеллообразования? Назовите методы равновесия в их растворах?
3. Как составляется изотерма адсорбции Фрейндлиха
4. Как определяется константа изотермы адсорбции Фрейндлиха
5. Как определяют константы изотермы Лэнгмюра
6. Как составляется график изотермы Гиббса?

## Лабораторная работа №3

**Тема: Получение коллоидных растворов и их очистка методом диализа.**

**Цель работы:** Ознакомление с методами конденсации и пептизации.

**Приборы и реактивы:** колбы на 100 мл, воронки, фильтры; насыщенный спиртовой раствор серы; 2 %-ный раствор канифоли или парафина в спирте; 2 %-ный и 5 %-ный раствор  $\text{FeCl}_3$ , 0,1 %-ные растворы  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ; 1 %-ный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 1,5 %-ный раствор  $\text{KMnO}_4$ , мешочек для диализа.

Перед проведением работы учащемуся необходимо выяснить у преподавателя, какие именно золи он будет получать.

Приготовление золи, которые в дальнейшем могут быть использованы для исследования их свойств!

В отчете указать способ получения золя, реакцию получения трудно растворимого соединения и формулу мицеллы, учитывая экспериментально найденный знак заряда коллоидной частицы.

### Теоретическая часть

Коллоидные системы представляют собой пример так называемых дисперсных систем. Свойства дисперсных систем и основные закономерности, которым они подчиняются, изучаются в разделе физической химии, выделившимся в самостоятельную науку – *коллоидную химию*.

Коллоидная химия – как самостоятельная дисциплина изучает особые свойства ультрамикрорегетерогенных систем и протекающих в них процессы.

Помимо свойств типичных коллоидных систем, коллоидная химия изучает свойства микрогетерогенных, грубодисперсных систем, а также свойства истинных растворов высокомолекулярных соединений, поэтому термин «Коллоидная химия» является несколько условным.

*Диспергирование* – это дробление одного вещества в другом, в результате которого получается дисперсная система, состоящая из частиц этого вещества, распределенных в однородной среде другого вещества, т.е. гетерогенная система.

Под коллоидной системой понимают такие дисперсные системы, кинетической единицей которых является не ион и не молекула, а крупные агрегаты, состоящие из большого (до сотни и тысячи) числа молекул. Крупные частицы – агрегаты – называют *дисперсной фазой*, а среду, в которой они находятся – *дисперсионной средой*.

Частицы коллоидных систем из большого числа молекул, и являются отдельной фазой. Молекулы среды, в которой распределены коллоидные частицы, образуют другую фазу. Необходимым условием существования коллоидной системы является нерастворимость вещества одной фазы в

другой и, следовательно, всякая коллоидная система является многофазной гетерогенной (как минимум двухфазной)

Степень раздробленности дисперсной системы может быть охарактеризована или поперечном размером частиц  $a$ , или обратной величиной  $1/a$  называется дисперсностью. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность и больше удельная поверхность системы.

Дисперсные системы с частицами коллоидных размеров, принято называть золями. Системы с газовой дисперсной средой, независимо от природы газа, называются аэрозолями. В зависимости от природы жидкости лиозоли делят на гидрозоли, бензозоли и т.п.

По размеру частиц золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами – порошками, суспензиями, эмульсиями. Поэтому все методы получения коллоидных систем, является на две основные группы:

1. Метод диспергирования – дробление крупных частиц, грубодисперсных систем до коллоидной дисперсности:
2. Метод конденсации – соединение атомов, ионов или молекул в более крупные частицы (агрегаты) коллоидных размеров.

Коллоидные растворы и суспензии по интенсивности взаимодействия частиц с дисперсной средой делятся на две группы: лиофобные и лиофильные. Леофобные коллоидные частицы плохо взаимодействуют с дисперсной средой, и поэтому такие системы термодинамически неустойчивы. Устойчивость таких систем можно повысить, добавляя стабилизатор, чаще всего – электролит, образующего на поверхности частиц двойной электрический слой.

Леофильные коллоидные растворы могут быть термодинамически устойчивы. Удельная свободная поверхностная энергия у этих систем мала, значительна меньше величины средней кинетической энергии теплового движения частиц:

$$\sigma_{12} \leq v \frac{kT}{a^2} \quad (3.1)$$

Где:  $v$  – безразмерный множитель;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютная температура,  $a$  – средний размер частиц.

### **Методы получения коллоидных систем**

Получение коллоидных систем в не растворяющей среде требует дробления вещества до коллоидной степени дисперсности и наличия стабилизатора. Золи получают диспергированием и конденсацией.

**Метод конденсации.** 1. *Метод замены растворителя* заключается в том, что истинный раствор вещества добавляется к жидкости,

смешивающейся с растворителем, но в котором само вещество слабо растворяется и выделяется в виде высокодисперсной фазы.

1. *Метод конденсации* из паров основан на одновременной конденсации паров диспергируемого вещества и растворителя на холодной поверхности.

2. *Химические методы конденсации* основаны на переводе растворенных веществ в нерастворимое состояние при помощи различных химических реакций (восстановление, гидролиз, двойной обмен и др.) с последующей агрегацией и рекристаллизацией нерастворимых частиц, образующих дисперсную фазу. Образование новой фазы происходит из пересыщенного раствора в результате роста частиц на центрах или зародышах кристаллизации. Стабилизаторами являются растворимые вещества, возникающие в результате химической реакции.

*Методы диспергирования* основаны на механическом дроблении и химическом диспергировании – пептизации. Пептизация – переход в коллоидный раствор свежеполученных осадков, образованных при коагуляции. Пептизацию можно осуществить промыванием осадка или под действием специальных веществ, называемых пептизаторами. Они могут быть и органические соединения, так например, поверхностно-активные вещества, а также неорганические.

Пептизирующие действия пептизатора связано с адсорбцией, которая может протекать по ионообменному или молекулярному механизму в зависимости от природы реагента.

*Метод очистки коллоидных растворов.* Коллоидные растворы, полученные тем или иным методом, содержат чужеродные электролиты, которые действуют на коллоидные системы стабилизирующим образом и поэтому они во многих случаях очищаются от этих веществ. Этот процесс очистки производится *диализом, электродиализом, и ультрафильтрацией*. Диализ представляет собой простейший метод очистки коллоидных растворов и суспензии от низкомолекулярных примесей. Он основан на применении полупроницаемых мембран, разделяющих коллоидный раствор и чистую дисперсионную среду. При этом коллоидные частицы задерживаются, а низкомолекулярные примеси проходят через полупроницаемую мембрану и распределяются между коллоидными растворами и чистой дисперсионной средой, в соответствии с мембранным равновесием.

Поскольку низкомолекулярные примеси в золях обычно являются электролитами, диализ можно ускорить путем наложения на диализуемую жидкость электрического поля, т.е. электродиализ.

На границе раздела твердая частица-жидкость возникает двойной электрический слой (ДЭС) из-за присутствия ионных пар на поверхности. Образование такого слоя возможно двумя путями. Первый путь – преимущественная адсорбция одних из присутствующих в растворе ионов, входящего в состав твердой фазы, или изоморфных с ней. Второй путь

образования двойного электрического слоя на границе раздела твердое тело (диэлектрик) – жидкость, т.е. диссоциация поверхностных молекул твердого тела с образованием ионов определенного знака в растворе. Ионы, сообщающие заряд твердой фазе, называются потенциалопределяющими, а ионы, остающиеся в растворе – противоионами.

Каждая частица дисперсной фазы представляет собой агрегат молекул ультрамикроскопических размеров и называется агрегатом. Агрегат вместе с двойным электрическим слоем из потенциалопределяющих ионов и противоионов образует мицеллу. Часть мицеллы, состоящая из агрегата и потенциалопределяющих ионов, называют ядром мицеллы. Под действием электростатического притяжения противоионы стремятся расположиться как можно ближе к ионам, адсорбированным на поверхности. В предельном случае образуется два слоя ионов, из которых один расположен на твердой поверхности – внутренняя обкладка двойного слоя, другой, заряженный противоположно, расположен в растворе на расстоянии ионного диаметра – внешняя обкладка его. Такой двойной слой представляет собой как бы плоский конденсатор с толщиной  $\delta$  порядка диаметра молекулы. Это двойной электрический слой по Гельмгольцу (рис.3.1).

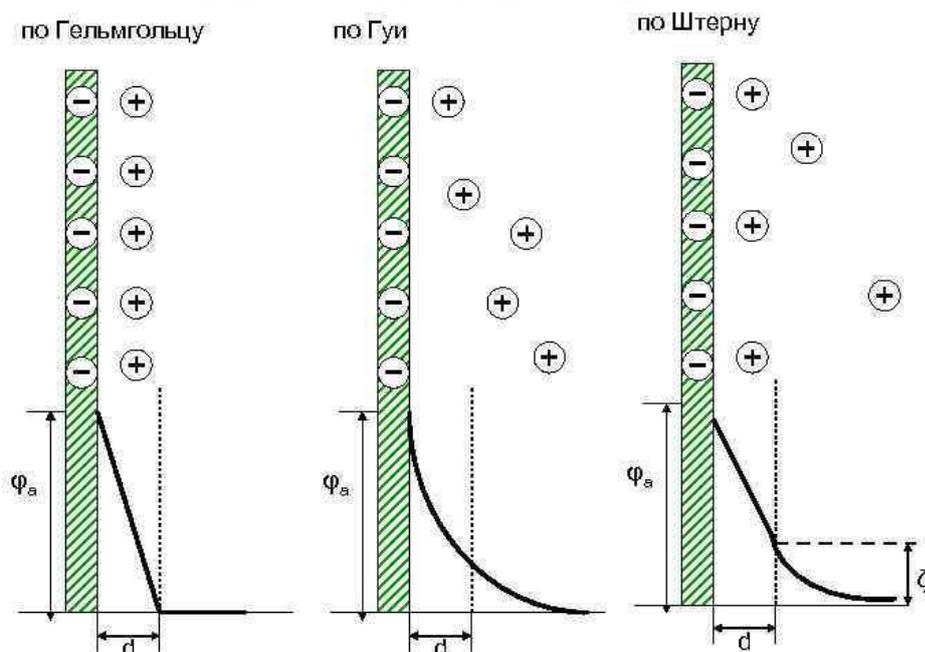
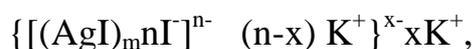


Рис.3.1. Двойной электрический слой

В результате теплового движения ионы внешней обкладки с большей кинетической энергией уходят в объем раствора. следствие этого в сильно разбавленных растворах создается объемный заряд по Гельмгольцу, плотность которого убывает с удалением от поверхности раздела. Слой, в котором распределены противоионы, образующие этот заряд, называется диффузным слоем по Гуи (см. рис.3.1). Толщина его  $\delta_1$ , т.е. расстояние, на котором еще сказывается влияние заряда поверхности, тем меньше, чем больше концентрация раствора.

В растворах средних концентраций часть противоионов соприкасается с потенциалопределяющими ионами, образуя гельмгольцевский двойной слой. Эти противоионы прочно связаны с ядром мицеллы за счет адсорбционных и электростатических сил и образуют адсорбционный слой противоионов. Они расположены на расстоянии  $\delta$  с потенциалом  $\varphi_1$ . Другая часть противоионов образует диффузный слой противоионов с потенциалом  $\xi$ , удерживаемых около ядра только электростатическими силами. Ядро мицеллы вместе с адсорбционным слоем противоионов называется коллоидной частицей. При разбавлении золя структура слоя Гуи, а при повышении концентрации – к структуре слоя Гельмгольца.

Рассмотрим строение двойного электрического слоя на частице золя AgI в растворе KI; из раствора преимущественно адсорбируются ионы  $I^-$ , так что частицы несут отрицательный заряд, а противоионы  $K^+$  располагаются частично в адсорбционном, а частично в диффузном слое. На основании приведенных представлений можно составить формулу. Для золя иодида серебра она имеет вид



где  $(AgI)_m x$  агрегат;

$[(AgI)_m n I^-]$  – ядро;

$n I^-$  - потенциалопределяющие ионы;

$(n-x) K^+ x$  адсорбционный слой противоионов.

## Экспериментальная часть

### Опыт 3.1. Получение золя серы (метод замены растворителя)

**Выполнение опыта.** Предварительно готовят насыщенный спиртовой раствор серы. Не растворившуюся серу отфильтровывают.

В пробирку наливают 10-15 мл воды и добавляют по каплям (не больше 1 мл) спиртовой раствор серы. Опишите свойства полученного гидролиза (его цвет в проходящем и боковом освещении). Роль стабилизирующего вещества выполняют, по-видимому, ничтожные примеси, имеющиеся в сере. Напишите возможную формулу мицеллы, если стабилизатором является сернистая кислота.

### Опыт 3.2. Получение золя канифоли или парафина (метод замены растворителя)

**Выполнение опыта.** Предварительно готовят 2 %-ный раствор канифоли или парафина в спирте, затем по каплям (не больше 0,5 мл) прибавляют его к 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор энергично перемешивают. Образуется опалесцирующий золь, который

можно отфильтровать от грубых частиц, пропуская его через фильтр, смоченный водой.

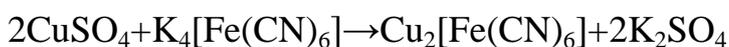
### **Опыт 3.3. Получение золя гидроксида железа (реакция гидролиза)**

**Выполнение опыта.** В конической колбе нагревают до кипения 95 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы, выключают обогрев и небольшой струёй вливают пипеткой в кипящую воду 5 мл 2 %-ого раствора хлорида железа.

Образуется гидрозоль гидроксида железа интенсивного красно-коричневого цвета, стабилизированный хлоридом железа. Золь должен быть совершенно прозрачным в проходящем свете. Сравните цвет золя с цветом исходного раствора хлорида железа. Напишите формулу мицеллы.

### **Опыт 3.4. Получение золя железисто-синеродистой меди - гексацианоферрат (II) меди (реакция двойного обмена).**

**Выполнение опыта.** К 20 мл 0,1 %-ого раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  приливают 1 мл 1 %-ого  $CuSO_4$ . Полученный золь имеет коричнево-красный цвет:



Напишите формулы мицелл, если в избытке  $CuSO_4$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

### **Опыт 3.5. Получение золя диоксида марганца (реакция восстановления)**

**Выполнение опыта.** Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до диоксида марганца:



В коническую колбу пипеткой вносят 5 мл 1,5 %-ого раствора перманганата калия и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Затем в колбу добавляют по каплям 1,5-2,0 мл 1 %-ого раствора тиосульфата натрия. Получается вишнёво-красный золь диоксида марганца.

Напишите формулу мицеллы (стабилизатор  $KMnO_4$ ).

### **Опыт 3.6. Диализ золя крахмала**

Отвешивают на технических весах 2 г крахмала, переносят в фарфоровую чашечку, наливают 5-10 мл воды и тщательно размешивают стеклянной палочкой.

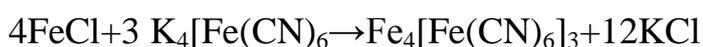
Быстро заливают взмученный в воде крахмал в 100 мл кипящей дистиллированной воды тщательно помешивают. Получают прозрачный золь крахмала. В полученный золь добавляют немного 1 н раствора  $K_2SO_4$  и все вливают в мешочек из коллодия, опущенный в воду или диализатор.

Через 30-60 минут отбирают жидкость из диализатора и делают пробу на ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и на крахмал.

### **Опыт 3.7. Получение золя берлинской лазури [гексацианоферрат (II) железа (III)] (методом пептизации)**

**Выполнение опыта.** К 5 мл 2 %-ого раствора хлорида железа прибавляют 1 мл насыщенного раствора гексацианоферрат (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

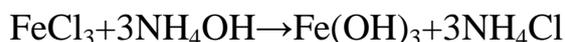
Полученный осадок берлинской лазури отфильтровывают и промывают дистиллированной водой. Затем осадок на фильтре обрабатывают 0,1 М щавелевой кислотой. Фильтрат собирают. При получении берлинской лазури протекают реакции:



Напишите формулу мицеллы берлинской лазури, учитывая преимущественную адсорбцию многовалентного иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

### **Опыт 3.8. Получение золя гидроксида железа (методом пептизации).**

**Выполнение опыта.** В колбу наливают 20 мл 5 %-ого раствора хлорида железа, 10 мл дистиллированной воды и добавляют раствор аммиака до полного осаждения гидроксида железа. Полученную взвесь отфильтровывают (если фильтрат непрозрачный, то добавляют на фильтр несколько капель раствора аммиака). Осадок промывают дистиллированной водой до исчезновения запаха аммиака. Затем осадок снимают лопаточкой с фильтра и переносят в стакан или колбу, добавляют 80 мл воды, взбалтывают до получения однородной взвеси и разливают по 20 мл в три пронумерованные колбы. В первую колбу приливают 10 мл 2 %-ого раствора хлорида железа, во вторую – 10 мл 0,1 М  $\text{HCl}$ . Третья служит для сравнения. Содержимое первой и второй колб нагревают на водяной бане при  $40^{\circ}\text{C}$ – $50^{\circ}\text{C}$  15-20 мин, периодически взбалтывая. После этого содержимое всех колб отфильтровывают в отдельные пробирки, обращая внимание на цвет фильтрата:



Напишите формулу мицеллы (стабилизатор  $\text{FeCl}_3$ ).

### **Опыт 3.9. Получение гидрофильных золь. Золь крахмала.**

Лиофильные золи получают путем растворения ВМС в соответствующем растворителе: белков – в воде, каучука – в бензоле, целлюлозы – в эфире и т.д.

Лиофильные золи обладают значительно большей устойчивостью по сравнению с лиофобными, поэтому они могут быть получены в сравнительно высоких концентрациях и обладают большой вязкостью и осмотическим давлением. Повышение концентрации лиофильных золь приводит к их застудневанию – переходу в гели.

0.5 г крахмала тщательно растирают в фарфоровой ступке, переносят в фарфоровую чашечку и перемешивают с 10 мл дистиллированной воды, после чего добавляют еще 90 мл воды. Затем при постоянном помешивании доводят полученную смесь крахмала в воде до кипения. После нескольких вскипаний получается 0.5% опалесцирующий золь крахмала. Золь сохраняют для дальнейшей работы.

### Очистка коллоидных растворов методом диализа

Зачастую в коллоидных растворах содержатся низкомолекулярные примеси, которые понижают устойчивость системы. Поэтому золи необходимо от них очищать с помощью диализа, электродиализа или ультрафильтрации.

Метод диализа основан на свойствах полупроницаемых мембран пропускать молекулы низкомолекулярных соединений и задерживать коллоидные частицы. Диализатор представляет собой мешочек из полупроницаемой мембраны, в которой помещается диализуемый раствор (рис 3.2). Этот мешочек опускается в сосуд с водой. Частая смена воды способствует вымыванию низкомолекулярных примесей и очистке золя.

В сосудик для диализа наливают золь гидроксида железа и погружают его в сосуд с дистиллированной водой. Спустя некоторое время в отдельной порции воды из наружного сосуда определяют наличие хлорид-ионов по реакции с  $\text{AgNO}_3$ .

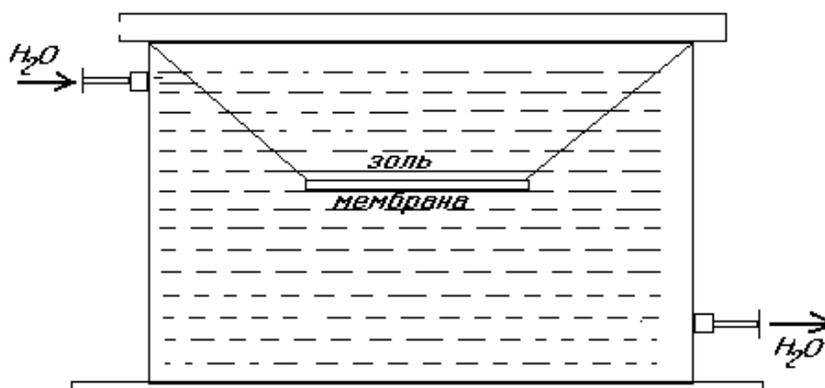


Рис. 3.2. Схема диализа.

### Контрольные вопросы

1. Что называется дисперсной системой?
2. Чем отличаются дисперсные системы от истинных растворов?
3. Какие основные признаки дисперсных систем?

4. Назовите методы получения дисперсных систем.
5. В чём заключается метод диспергации дисперсных систем?
6. Объясните метод физической конденсации дисперсных систем.
7. Напишите реакцию получения дисперсных систем методом химической конденсации.
8. Как очищаются дисперсные системы от примеси низкомолекулярных веществ?
9. Суть очистки методом диализа.
10. Что такое ультрафильтрация и на чём она основана?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

**Тема: Определение порога коагуляции золя и сходство с законом Шульц-Гарде.**

**Цель работы:** изучить причины и факторы термодинамической неустойчивости коллоидных систем; наблюдать проявление правила значимости для ионов коагулирующих электролитов; освоить метод определения порога коагуляции золя электролитом.

Определить знак заряда коллоидных частиц и определить пороги коагуляции золя (по указанию преподавателя) при действии ионов различного заряда, проверить правило Шульце-Гарди.

**Приборы и реактивы:** Коническая колба, пипетка, электрическая плитка, складчатый фильтр, пробирки. раствор хлорида железа (III), раствор желтой кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  ( $C = 0,0005$  моль/л), дистиллированная вода, раствор хлорида калия  $KCl$  ( $C = 3,0$  моль/л), ( $C = 1,0$  моль/л), раствор сульфата калия  $K_2SO_4$  ( $C = 0,005$  моль/л), раствор хлорида кальция  $CaCl_2$  ( $C = 0,03$  моль/л), раствор хлорида алюминия  $AlCl_3$  ( $C = 0,003$  моль/л).

### Теоретическая часть

Коллоидные системы обладают различной устойчивостью, один из них существуют доли минуты, другие сохраняют устойчивость годами. По своей природе коллоидные системы агрегативно неустойчивы.

Под *устойчивостью дисперсной системы* понимают способность её фазы сохранять состояние равномерного распределения в дисперсионной среде неограниченно долгое время и этот вопрос об устойчивости высокодисперсных систем и о факторах, ведущих к её нарушению, является одним из центральных вопросов коллоидной химии как в силу своего большого теоретического интереса; так и вследствие того исключительного значения, которое он имеет для техники и других прикладных областях знания.

Обобщение существующих представлений о природе устойчивости дисперсных систем стало возможным в настоящее время благодаря

значительным успехам, достигнутым в этой области. Современные воззрения на природу агрегативной устойчивости коллоидных систем могут быть сведены к пяти основным группам, различающимися своими представлениями о факторах, регулирующих коагуляционные взаимодействия.

1. Первый исходит из теории ионно-стабилизированных дисперсных систем, согласно которой между частицами действуют Ван-дер-вальсовы силы притяжения и электростатическое отталкивание. Агрегативная устойчивость обусловлена энергетическим силовым барьером, возникающим на пути сближения частиц, вследствие перекрытия окружающих их диффузионных слоев.

2. Представление о структурно – механическом факторе устойчивости объясняет устойчивость дисперсных систем образованием на поверхности частиц гелеобразного слоя, обладающего значительным сопротивлением деформации, которое препятствует сближению частиц до расстояния эффективного для Ван-дер-вальсовых сил.

3. Теории, относящиеся к третьей группе, учитывают влияние полимолекулярных граничных слоев жидкости, обладающих особой структурой и свойствами. Устойчивость лиофильных дисперсных систем обеспечивается молекулярной слагающей расклинивающего давления этих слоев и сопротивлением их утоньшению при сближении частиц.

4. Воззрение четвертой и пятой группы связано с термодинамическим подходом к проблеме. Агрегативная устойчивость двухфазных дисперсных систем имеет термодинамический смысл, если удельная межфазная поверхностная энергия настолько мала, что при диспергировании веществ, общий запас свободной энергии (несмотря на увеличение суммарной поверхности дисперсной фазы) не изменяется или даже уменьшается вследствие увеличения энтропии.

5. Согласно представлению о стерическом факторе устойчивые коллоидные системы могут образоваться в результате формирования на поверхности дисперсной фазы адсорбционных слоев стабилизатора предотвращающих контакт между частицами. При взаимном перекрытии адсорбционных слоев свободная энергия системы возрастает и это приводит к отталкиванию. Если стабилизатор представляет собой полимер, то отталкивание имеет энтропийную природу – при сближении частиц число возможных информации молекулярной цепи уменьшается, авторы, развивающие представления о стерическом факторе устойчивости, учитывают также возможное уменьшение эффективности Ван – дер – вальсовых сил притяжения в результате образования полимолекулярных адсорбционных граничных слоев.

Потеря агрегативной устойчивости выражается в укрупнении частиц путем *коагуляции*, т.е. слипания их между собой с образованием крупных агрегатов. Далеко зашедшая коагуляция приводит к потере кинетической устойчивости, т.е. неспособности укрупнившихся коллоидных частиц

равномерно распределяться по всему укрупнившимся коллоидных частиц равномерно распределяться по всему объему; эти частицы либо будут всплывать, либо оседать (седиментация).

Все электролиты способны коагулировать коллоидные системы в определенных концентрациях. Необходима минимальная концентрация электролита (порог коагуляции), вызывающая коагуляцию через определенное время. Коагулирующим является ион, по знаку противоположный заряду частицы; чем выше его заряд, тем сильнее коагулирующее действие (правило Шульце – Гарди). Выпадающий коагулянт всегда содержит коагулирующие ионы.

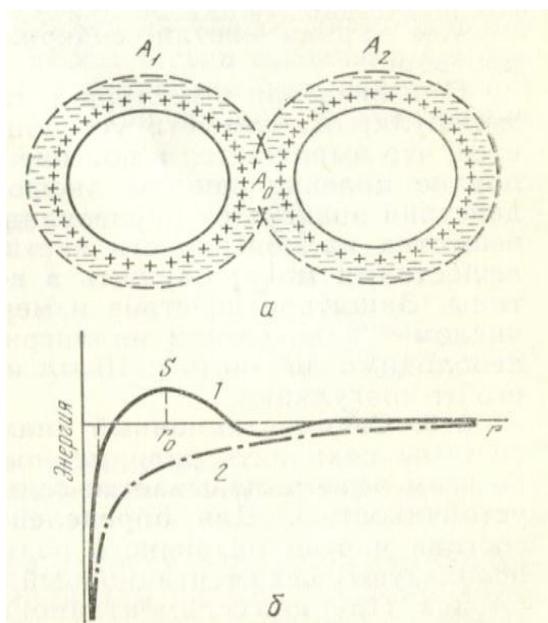


Рис.4.1 Перекрывание ионных атмосфер двух коллоидных частиц (а) и энергия взаимодействия двух коллоидных частиц в зависимости от расстояния  $r$  между их поверхностями (б).  $A_0$  – зона перекрывания;  $A_1$  и  $A_2$  – ионные атмосферы.

Соотношение порогов коагуляции и коагулирующих ионов обратно пропорционально соотношению их зарядов в шестой степени ( $Z^6$ ).

Коагуляция наступает при значениях, лежащих некоторой величины  $\zeta$  - потенциала (около 30 мВ). Это так называемый *критический потенциал*. Различают *концентрационную* коагуляцию при действии ионов с зарядами, равными 1, когда изменяется ионная сила раствора, и *нейтрализационную* коагуляцию ионами с зарядами более 1, когда заметно снижается  $\phi$ -потенциал. Физическая теория нарушения агрегативной устойчивости основана на представлении о соотношении сил притяжения и отталкивания при сближении одноименно заряженных коллоидных частиц. При столкновении коллоидных частиц в результате броуновского движения на них действуют взаимное молекулярное притяжение, обусловленное Ван-дер-

вальсовыми силами. Сближению препятствуют электростатическое отталкивание, возникающее лишь при перекрытии диффузных слоев  $A_1$  и  $A_2$  коллоидных частиц область  $A_0$  на (рис.4.1, а) При малом расстоянии между частицами силы притяжения преобладают над силами притяжения преобладают над силами броуновского движения, в результате частицы слипаются. Суммарные энергии сил взаимодействия двух коллоидных частиц в зависимости от расстояния между их поверхностями выражаются так называемой потенциальной кривой  $I$  (рис.4.1,б). Положительные значения энергии соответствуют отталкиванию, отрицательные – притяжению. На больших расстояниях  $r \gg r_0$  преобладают силы притяжения. На расстояниях, соответствующих перекрытию ионных оболочек (точка  $s$ ) преобладают силы отталкивания, возникает барьер отталкивания, препятствующий сближению частиц. С повышением концентрации электролита барьер  $s$  устраняется и система неустойчива. Устойчивость коллоидной системы зависит от величины энергетического барьера:

$$C_{\text{пор}} = K/Z^6 \quad (4.1)$$

где  $C_{\text{пор}}$  – порог коагуляции;  $K$  – константа. Уравнение (4.1) хорошо согласуется с правилом Шульце-Гради, так как значения порогов коагуляции относятся, как  $1: (1/2)^6: (1/3)^6: (1/4)^6$  или как  $1:0,016:0,0013:0,00024$ .

Коагуляция возможна также при слипании двух гидрофобных золей с различными знаками зарядов частиц, называемая взаимной коагуляцией. По своей структуре двойные электрические слои коллоидных частиц этих золей имеют обратный знак, и перекрытие их ионных атмосфер приводит к притяжению коллоидных частиц. Наиболее полная коагуляция наблюдается при взаимной нейтрализации зарядов частиц. При избытке одного из золей ионы перераспределяются, образуя измененные двойные слои вокруг агрегированных частиц. В результате возникает устойчивая система со знаком заряда частиц, содержащихся в избыточном коллоидном растворе.

При введении в раствор золя небольших концентраций высокомолекулярных веществ устойчивость золей значительно повышается, что выражается в повышении порога коагуляции. На этом основано явление защиты лиофобных золей. Механизм защитного действия зависит от образования адсорбционного слоя введенного вещества на поверхности частиц гидрофобного золя. Защитными веществами могут служить в водной среде белки, углеводы, пектины. Защитное действие измеряется так называемым защитным числом – количеством миллиграммов защитного вещества, которое необходимо добавить к 10 мл исследуемого золя, чтобы защитить его от коагуляции.

Признаком коагуляции служит помутнение золя и дальнейшее образование осадка. Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную коагуляцию, называется порогом коагуляции золей (ммоль/л). Порог коагуляции зависит как от природы электролита, так и от валентности коагулирующего иона. Порог коагуляции  $\gamma$  вычисляется по формуле:

$$\gamma = \frac{c_{\text{эл}} V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}}}, \quad (4.2.)$$

где  $V_{\text{золя}}$  – объем золя, взятого для коагуляции,  $C_{\text{эл}}$  – молярная концентрация раствора электролита,  $V_{\text{эл}}$  – объем электролита, пошедшего на коагуляцию золя.

$\gamma^{\text{I}}:\gamma^{\text{II}}:\gamma^{\text{III}} = 730:11:1$  – правило Шульце-Гарди.

В три чистые пробирки наливают по 1 мл испытуемого золя. Затем в пробирки добавляют по каплям растворы следующих солей: 3н раствор KCl, 0,25 н раствор  $K_2SO_4$  и 0,001 н раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

После каждого добавления электролита пробирки с золем встряхивают, наблюдая за положением золя. Явное помутнение золя принимают за коагуляцию и определяют порог коагуляции.

Иногда знак заряда коллоидной частицы можно определить, не прибегая к электрофорезу, например, методом капиллярного анализа, используя зависимость адсорбционной способности золя от знака заряда поверхности адсорбента. При погружении в воду фильтровальной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются отрицательно, а прилегающая к ним вода – положительно. За счет сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги.

Если в воде находятся заряженные коллоидные частицы, то передвижение их вверх возможно тогда, когда они заряжены отрицательно и не притягиваются к стенкам капилляров.

В полученные ранее окрашенные золи опускают край полоски фильтровальной бумаги. Через 3-5 мин делают заключение о знаке заряда коллоидной частицы.

## Порядок проведения эксперимента

### *Получение золь при химических реакциях*

**Опыт 4.1. Получение золя гидрата окиси железа.** В конической колбе (на 250 мл) на электрической плитке нагревают до кипения 150 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы, плитку выключают и небольшой струей вливают в воду пипеткой 5 мл концентрированного раствора хлорида железа (III). (Концентрированный раствор хлорида железа (III) готовит лаборант: 50 мл дистиллированной воды и 50 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ).

Происходит гидролиз хлорида железа (III), в результате чего образуется коллоидный раствор гидрата оксида железа (III) интенсивного красно-коричневого цвета, стабилизированный хлоридом железом (III).

Полученный золь охлаждают под краном до комнатной температуры, затем фильтруют сквозь складчатый фильтр, увлажненный дистиллированной водой.

*Золь должен казаться совершенно прозрачным в проходящем свете!*

**Опыт 4.2. Получение золь берлинской лазури.** В коническую колбу (на 250 мл) наливают 25 мл дистиллированной воды и добавляют микропипетками (емкостью 1 мл и 2 мл) 0,2 мл концентрированного раствора хлорида железа (III) и 2 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли при перемешивании. Добавление концентрированного раствора хлорида железа (III) рекомендуется производить биологической пипеткой на 0,2 мл.

Результаты данной работы во многом определяются умением обращаться с пипетками.

В результате реакции обмена образуется нерастворимая в воде берлинская лазурь  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  в виде густого геля. К образовавшемуся гелю берлинской лазури добавляют 150 мл дистиллированной воды, встряхивают и фильтруют золь через складчатый фильтр, смоченный дистиллированной водой.

*Золь должен быть совершенно прозрачным в проходящем свете и иметь интенсивно-синюю окраску!*

В данном случае золь берлинской лазури, для которого стабилизатором является желтая кровяная соль, образуется в результате пептизации геля.

**Определение знака заряда золь методом капиллярного анализа**

Иногда знак заряда коллоидных частиц можно определить, не прибегая к электрофорезу или электроосмосу, например, для окрашенных золь *методом капиллярного анализа*, используя зависимость адсорбционной способности золь от знака заряда поверхности адсорбента. В качестве такой заряженной поверхности может быть использована поверхность капилляров фильтровальной бумаги. При погружении в воду фильтровальной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются отрицательно, а прилегающая к ним вода – положительно. За счет сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги.

Если в воде находятся *заряженные коллоидные частицы*, то *передвижение их вверх возможно только тогда, когда они заряжены отрицательно и не притягиваются к стенкам капилляров*. Если частицы заряжены положительно, то подъем невозможен, так как они будут оседать на стенках капилляров.

Окрашенные золи гидрата оксида железа (III) и берлинской лазури наливают приблизительно по 5-10 мл в маленькие стаканчики и опускают в них по узкой одинаковой полоске фильтровальной бумаги ( $1 \times 10 \text{ см}^2$ ). Верхний конец полосок прикалывают кнопками к деревянной планке, закрепленной в лапке штатива. (*Следить, чтобы полоска бумаги не касалась стенки стакана!*) Через 3-5 мин сопоставляют высоту поднятия воды и коллоидных частиц гидрата окиси железа и берлинской лазури. Делают заключение о заряде частиц этих золь.

### **Определение порога коагуляции золь**

После определения знака заряда коллоидных частиц золь гидрата оксида железа (III) и берлинской лазури делают вывод, какой ион электролита-коагулятора должен оказывать коагулирующее действие на золь. Сопоставление коагулирующей способности электролитов необходимо

производить при одинаковом анионе, если ионом-коагулятором является катион, и, наоборот, при одинаковом катионе, если ион-коагулятор – анион.

Чтобы определить пороги коагуляции золя гидрата оксида железа, готовят растворы электролитов с убывающей концентрацией. Для этого берут три ряда пробирок по шесть штук. Пробирки, применяемые в данной работе, должны быть из бесцветного стекла и одинакового диаметра. В определенную пробирку каждого ряда наливают из бюретки (на 25 мл) заданный объем дистиллированной воды и растворы электролитов в соответствии с табл. 4.1. Растворы электролитов отмеряют пипеткой (объемом 5 мл).

Разведение раствора любого электролита в трех рядах одинаково, поэтому, чтобы рационально использовать время, рекомендуется заполнять пробирки следующим образом: *взяв в руку одновременно*, например, вторые пробирки всех трех рядов, наливают в них по 1 мл дистиллированной воды; в третьи – по 2 мл дистиллированной воды и т. д. Затем в пробирки каждого ряда пипеткой добавляют объемы раствора заданного электролита в убывающем количестве 5; 4; 3; 2; 1 и 0,5.

Заполнение пробирок золем производится из бескрановой бюретки (объемом 100 мл), которую укрепляют в лапке штатива таким образом, чтобы можно было заполнять пробирки, не вынимая из штатива. Передвигая под бюреткой штатив с пробирками, добавляют по 5 мл золя по возможности одновременно во все пробирки каждого ряда. Содержимое пробирок перемешивают встряхиванием, записывают время начала опыта и оставляют на 30 мин для прохождения явной коагуляции.

За это время готовят: во-первых, контрольный раствор золя гидрата оксида железа (III) сливанием в пробирке 5 мл дистиллированной воды и 5 мл золя; во-вторых, производят разбавление растворов электролитов, указанных в табл. 4.2 (см. форму отчета), для определения порога коагуляции золя берлинской лазури. Методика разбавления та же. После добавления золя содержимое пробирок перемешивают встряхиванием. Записывают время начала опыта и оставляют на 30 мин. Контрольный раствор готовят сливанием 5 мл дистиллированной воды и 5 мл исходного раствора берлинской лазури.

В течение работы необходимо не пропустить момент коагуляции золя гидрата оксида железа (III).

Коагуляцию отмечают, сопоставляя *контрольную и исследуемую пробирки*, для чего их ставят на лист белой бумаги и наблюдают помутнение золя сверху через всю толщу раствора или наблюдают образование укрупненных агрегатов в проходящем свете при сопоставлении *контрольной и исследуемой пробирок*.

В табл.4.1 и 4.2 отмечают коагуляцию знаком плюс, отсутствие коагуляции – знаком минус.

**Таблица 4.1. Коагуляция золя гидрата оксида железа (III) под влиянием электролитов**

Время начала опыта ... час ... мин

Время окончания опыта ... час ... мин

Ряд Пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции $\gamma$ , ммоль/л	Номер пробирки					
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6
1	3,0 М КСl								
2	0,005 М K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>								
3	0,0005М K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]								
Объем, мл	дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5
	раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5
	золя гидрата оксида железа (III)			5	5	5	5	5	5

**Таблица 4.2. Коагуляция золя берлинской лазури под влиянием электролитов**

Время начала опыта ... час ... мин

Время окончания опыта ... час ... мин

Ряд Пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции $\gamma$ , ммоль/л	Номер пробирки					
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6
1	1,0 М КСl								
2	0.03 М CaCl <sub>2</sub>								
3	0,003 М AlCl <sub>3</sub>								
Объем, мл	дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5
	раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5
	золя берлинской лазури			5	5	5	5	5	5

**Опыт.4.3. Оптический метод определения порога коагуляции.**

**Приборы и реактивы:** фотоэлектрический колориметр, колбы на 100 мл, бюретки, песочные часы, золь Fe(OH)<sub>3</sub>, 0,0005 М раствор K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Порядок проведения эксперимента**

Для определения порога коагуляции золя гидроксида железа в колбе тщательно смешивают определенные объемы золя, воды и электролита (табл.4.3.). В качестве электролита берут 0,0005 М раствор K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Таблица 4.3. определенные объемы золя, воды и электролита**

	Номера колб						
	1	3	5	7	9	10	11
Золь Fe(OH) <sub>3</sub>							
Вода, мл	10	10	10	10	10	10	10
Раствор электролита V <sub>эл</sub> , мл	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,5	-
Оптическая плотность D	-	1,0	2,0	3,0	4,0	4,5	5,0

После смешивания растворов содержимое сразу выливают в кювету для измерения оптической плотности  $D$ . Интервал времени между прибавлениями электролита к золю и измерениями должен быть равен одной минуте.

По полученным значениям оптической плотности строят график зависимости  $D-V_{\text{эл}}$ .

Определить порог коагуляции, пользуясь подобного рода кривой, очень трудно, так как кривая не имеет четко выраженного перегиба, по которому можно найти объем электролита, соответствующий порогу коагуляции. Поэтому для более точного нахождения порога коагуляции по данным графика  $D-V_{\text{эл}}$  строят график  $dD/dV-V_{\text{эл}}$ . Значение  $dD/dV$  находят как  $\text{tgy} = dD/dV = a/b$ .

Расчет порога коагуляции проводят по формуле:

$$Y = C_{\text{исх}} V_{\text{эл}} 1000/15,$$

где  $Y$  – порог коагуляции золя моль/л,  $C_{\text{исх}}$  – исходная молярная концентрация электролита,  $V_{\text{эл}}$  – объем электролита, соответствующий порогу коагуляции (находят графически), мл. Для пересчета на литр умножают на тысячу и делят на 15 (общий объем исследуемой системы в каждой колбе).

#### **Опыт 4.4. Визуальный метод определения порога коагуляции**

**Цель работы:** определить зоны коагуляции и устойчивости смеси двух зольей с противоположно заряженными частицами

**Приборы и реактивы:** пробирки, штативы для пробирок, золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; растворы 0,005 М раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0,0003 М  $\text{K}_3\text{C}_6\text{P}_5\text{O}_7$ , 0,0002 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

#### **Порядок проведения эксперимента.**

Для определения порога коагуляции золя готовят растворы электролитов с убывающей концентрацией. Берут три ряда пробирок по 5 шт. Пробирки необходимо подобрать из бесцветного стекла и одинакового диаметра. В пробирку каждого ряда наливают из бюретки заданный объем дистиллированной воды и растворы электролитов. Рекомендуются следующие разбавления 1:4, 1:8, 1:12, 1:16, 1:20.

Из бюретки, которую укрепляют в лапке штатива таким образом, чтобы можно было заполнять пробирки, не вынимая их из штатива, наливают в каждую пробирку по 5 мл золя. После этого в каждую пробирку добавляют по 2,5 мл одного из приготовленных электролитов. Содержимое пробирок тщательно перемешивают встряхиванием и оставляют на 30 мин. За это время готовят контрольный раствор золя гидроксида железа – в пробирке сливают 5 мл золя и 2,5 мл дистиллированной воды. Через 30 мин определяют, где произошла коагуляция (помутнение, выпадение в осадок).

Коагуляцию отмечают, сравнивая контрольную и исследуемую пробирки. Результат записывают в таблицу 4.4. по образцу:

**Таблица 4.4. Определение заряда частиц**

Электролит	Ион	Разбавления				
		1:4	1:8	1:12	1:16	1:20
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,005 М						
K <sub>3</sub> C <sub>6</sub> P <sub>5</sub> O <sub>7</sub> , 0,0003 М						
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], 0,0002 М						

Если при каком-то разведении (например, 1:16) коагуляции нет, а при 1:12 есть, то эксперимент повторяют еще раз, но раствор электролита готовят с разбавлением от 1:13 до 1:16. Результат записывают в новую таблицу, составленную аналогично первой.

По полученным данным для каждого электролита вычисляют порог коагуляции по формуле:  $y = C_{исх} 1000 / 3(1+n)$ , где  $y$  – порог коагуляции золя моль/л,  $C_{исх}$  – исходная концентрация электролита до разбавления водой,  $n$  – объем воды, добавленный к 1 мл исходного электролита при приготовлении которого обнаруживают порог коагуляции, 3 – коэффициент, учитывающий, что концентрация электролита изменяется не только от разбавления водой, но и при смешивании с золем.

Вычислив отношение порогов коагуляции двух электролитов, определяют коагулирующую способность одного иона по сравнению с другими.

**Задание:** а) по результатам измерений выстроить график, откладывая по оси абсцисс логарифм числа миллилитров 0,001н раствора электролита, по оси ординат – величины, обратные значению валентности коагулирующих ионов;

б) сделать вывод о том, как с уменьшением числа зарядов коагулирующего иона изменяется количество электролита, необходимое для коагуляции золя.

#### **Контрольные вопросы:**

1. Перечислить факторы, при действии которых может наступить коагуляция зольей.
2. Определить понятия: коагуляция, седиментация, скрытая коагуляция, явная коагуляция.
3. Что такое критический потенциал? При какой величине критического потенциала коагуляция зольей будет наибольшей?
4. Что называется порогом коагуляции? Как он определяется?
5. Сформулировать «правило значности» Шульце-Гарди, привести примеры, подтверждающие его.

6. В чем проявляется особенность коагуляции золей под действием смеси электролитов? Что такое аддитивность, синергизм и антагонизм ионов, как эти явления выражаются графически?
7. Какова роль явления антагонизма ионов в жизнедеятельности организмов?
8. В чем заключается сущность явления перезарядки золей? Какие методы существуют для определения заряда частиц золей?
9. Какое явление называется привыканием золей?

## Лабораторная работа №5

### Тема: Седиментационные явления суспензий.

**Цель работы:** Исследование осаждения полидисперсной суспензии, построение интегральной и дифференциальной кривых распределения, определение дисперсионных характеристик суспензий.

#### Теоретическая часть

Седиментационный метод анализа является частным случаем дисперсионного анализа, который заключается в том, что в исследуемой системе определяется скорость осаждения (седиментации) частиц под действием силы тяжести или в центробежном поле. Целью дисперсионного анализа является получение кривых распределения, анализ которых позволяет установить относительное содержание частиц в заданных интервалах радиусов или, иначе говоря, фракционный состав системы. В зависимости от различия в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды, движения частиц будет направлено вниз или вверх. В суспензиях обычно плотность дисперсной фазы выше, поэтому частицы осаждаются на дно сосуда, а в эмульсиях, напротив, довольно распространен случай, когда больше плотность дисперсионной среды и частицы дисперсной фазы всплывают наверх. Наблюдается *обратная* седиментация. Чаще всего седиментационный анализ проводят в гравитационном поле для систем с относительно низкой степенью дисперсности. Для высокодисперсных систем седиментационный анализ проводят в центробежном поле.

В основе седиментационного анализа лежит закон Стокса, согласно которому определяется сила вязкого сопротивления среды  $f$ , противодействующая осаждению частиц. Для частицы шарообразной формы с радиусом  $r$ :

$$f = B \cdot v = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (5.1)$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды;

$v$  – скорость движения частицы;

$B = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r$  – коэффициент сопротивления движению частицы.

Осаждение частицы шарообразной формы с радиусом  $r$  в гравитационном поле происходит под действием силы тяжести  $P$ :

$$P = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g \quad (5.2)$$

где  $r$  – радиус сферической частицы;  $\rho$  – плотность дисперсной фазы;  $\rho_0$  – плотность дисперсионной среды;  $g$  – ускорение силы тяжести.

В системах с размером от 1 до 100 мкм широко используется седиментационный метод анализа, основанный на определении скорости осаждения (или всплывания) частиц в жидкой среде.

Если плотность вещества дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды, то частицы оседают и система расслаивается на два слоя – осадок и жидкость. Это наблюдается обычно в суспензиях.

Радиус частиц суспензии определяется по формуле:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}} = k\sqrt{u} \quad (5.3)$$

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} = const \quad (5.4)$$

Где  $r$  – радиус частиц;  $u$  – скорость оседания частиц;  $\eta$  – коэффициент вязкости (для воды =  $1,14 \cdot 10^{-3}$  Н·с/м<sup>2</sup>);  $\rho$  – плотность вещества частиц (для крахмала = 1500 кг/м<sup>3</sup>);  $\rho_0$  – плотность вещества жидкости (для воды = 100 кг/м<sup>3</sup>);  $g$  – ускорение свободного падения.

Если пройденный частицей путь за время  $\tau$  обозначим через  $H$  (м), то скорость оседания частицы  $u = H/\tau$ , тогда уравнение (5.4) преобразуется к виду

$$r = k\sqrt{H/\tau} \quad (5.5)$$

Для измерения скорости оседания частиц в жидкой среде пользуются приборами, называемыми седиментометрами. Они бывают разнообразных конструкций. Наиболее простым и точным является седиментометр Н.А. Фигуровского. Простейшая модель весов Фигуровского представлена на рис. 5.1

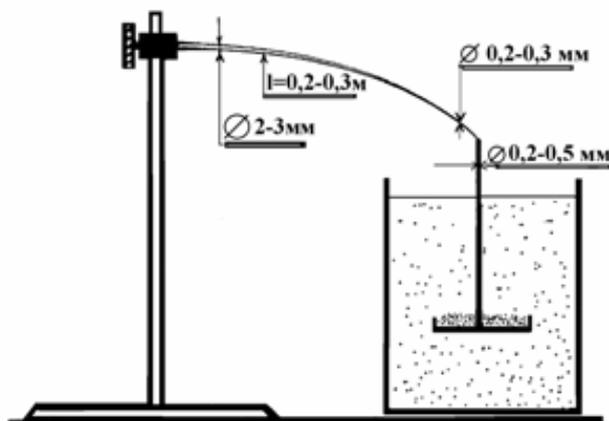


Рис. 5.1. Прибор Фигуровского

## Опыт 5.1. Определение размера частиц в суспензии методом седиментации

**Цель работы:** ознакомление с методом определения размера частиц грубодисперсной системы.

При погружении чашечки 2 в суспензию на ней накапливается осадок, в результате чего стержень 1 деформируется, прогибается. Прогиб  $m$  стержня регистрируют по отсчетной шкале 3. Деформация стержня пропорциональна массе накопившегося осадка на чашечке.

В держателе одного штатива закрепляют стержень 1, а в держателе другого – шкалу 3. Не взмучивая суспензию, подвешивают на стержень чашечку и определяют  $H$  (она должна быть 10-12 см). Передвигая шкалу 3 в держателе штатива, совмещают верхнее нулевое деление шкалы с концом стержня. Осторожно вынув чашечку, тщательно взмучивают суспензию стеклянной палочкой с резиновым наконечником и быстро, но очень аккуратно погружают чашечку в суспензию, подвешивают её на стержень и включают секундомер.

Деформацию стержня отмечают по шкале через определённые промежутки времени (1,3,5,10,15,20 мин) от начала опыта. Опыт повторяют два раза и по средним значениям строят кривую седиментации в координатах  $m-t$ .

Суспензия крахмала должна быть предварительно подготовлена лаборантом путём многократного взмучивания 12 %-ной суспензии и отстаивания в течение 20 мин (всё, что оседает за 20 мин, оставляют для проведения анализа, а не отстоявшуюся взвесь выливают). Результаты измерений записывают в таблицу по образцу:

**Таблица 5.1. Результаты измерений размера частиц в суспензии методом седиментации**

Время от начала опыта $\tau$ , мин	Деформация стержня в делениях шкалы $m$		$m_{cp}$
	I	II	

По экспериментальным данным строят график (кривая осадения полидисперсной системы). По полученной кривой определяют время оседания крупных и мелких частиц, а также процентное содержание фракций.

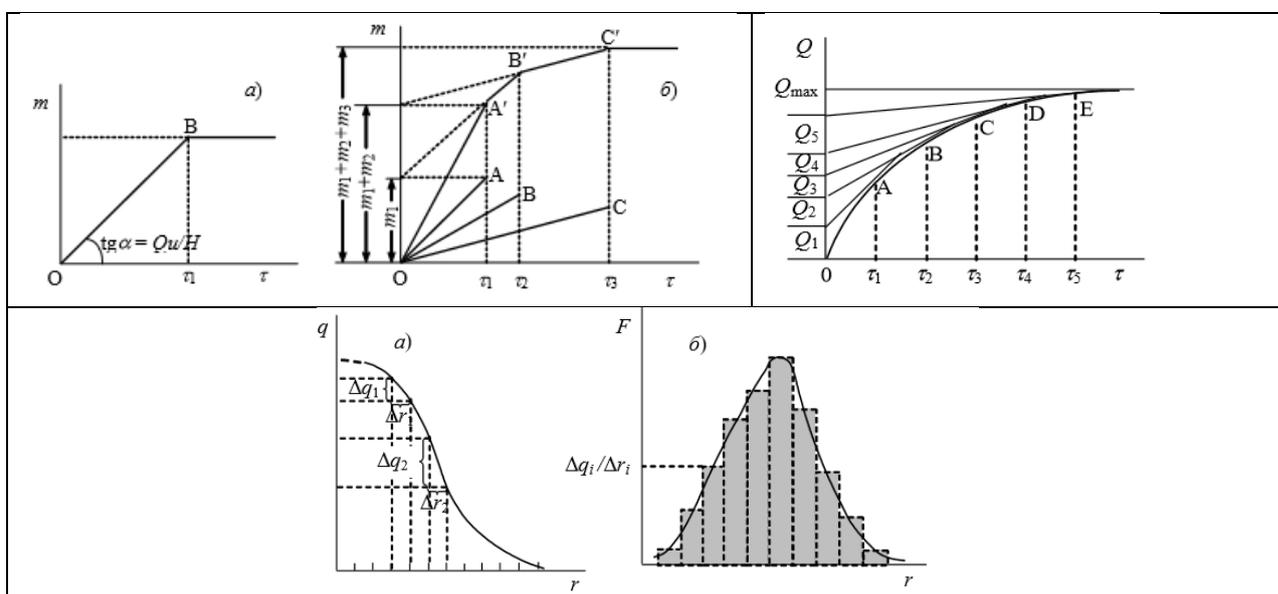


Рис. 5.2. Кривые седиментации. а) для бидисперсной системы; б) для полидисперсной системы; в) кривая распределения

Для определения времени оседания самых крупных частиц через начало координат проводят касательную к кривой седиментации, точка отрыва касательной от кривой (точка D) характеризует время полного оседания фракции самых крупных частиц с радиусом  $r_{max}(\tau_{min})$ .

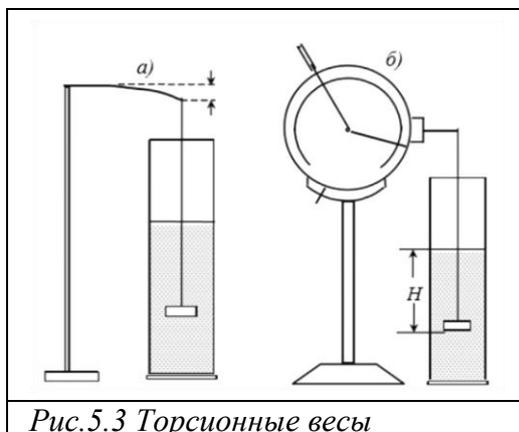
Отрезок AO на оси ординат, полученный продолжением горизонтального отрезка BC кривой седиментации до пересечения с осью ординат, соответствует массе всего осевшего вещества. Абсцисса точки B соответствует времени полного оседания самых мелких частиц с радиусом  $r_{min}(\tau_{max})$ .

Радиус частиц различных фракций рассчитывают по формулам (5.3).

Результаты, полученные при обработке кривой седиментации, записывают в таблицу по образцу:

**Таблица 5.2.**

№ фракции	Длина отрезка по ординате	Содержание фракции Q, %	Радиус частиц r, мкм	$\Delta r$	$Q/\Delta r$



*Рис.5.3 Торсионные весы*

На основании данных этой таблицы строят кривую распределения, откладывая по оси абсцисс значения радиусов частиц  $r_{\min}$  до  $r_{\max}$ , а по оси ординат значения  $Q/\Delta r$  для каждой фракции.

Тогда  $\frac{Q}{\Delta r} \Delta r = Q$ , т.е. процентное содержание каждой фракции выразится площадью соответствующего прямоугольника. Построив такие

прямоугольники для всех фракций и соединив плавной линией точки их верхних сторон, получают кривую распределения.

Седиментационный анализ можно проводить с помощью торсионных весов (рис.5.3). Все операции на них проводят в определенной последовательности.

1. Определяют массу чашечки в оде  $P_0$ . Для этого при закрытом арретире б на крючок 1 коромысла весов подвешивают чашечку и опускают ее в не замученную суспензию, следя за тем, чтобы она не касалась стенок сосуда.
2. Переводят арретир на положение «открыто», при этом нижняя контрольная стрелка 4 отклоняется влево, поворотом рычага 3 добиваются совмещения стрелки с риском шкалы 5.
3. Измеряют расстояние от поверхности жидкости до дна чашечки  $H$ .
4. Переводят арретир в положение «закрыто» и снимают чашечку с крючка коромысла весов.
5. Исследуют суспензию тщательно размешивают, опускают в нее чашечку, подвешивая ее на крючок коромысла. Переводят арретир в положение «открыто» и включают секундомер.
6. Через 1,2,3,5,7,10,12,15,20 мин от начала опыта отмечают массу чашечки с оседающими на нее частицами.
7. По окончании измерений необходимо арретировать весы, снять чашечку и смыть осадок в исследуемую суспензию.

Опыт повторяют два раза. Результаты наблюдений сводят в таблицу  
 Масса чашечки  $P_0 = \dots\dots\dots$  мг; расстояние  $H = \dots\dots\dots$  м

**Таблица 5.3**

Время начала опыта, $\tau$ , мин	Показания весов ( $P_0 + P$ )				$P_{cp}$
	масса осадка $P$ , мг				
	I	II	I	II	

По данным таблицы строят кривую седиментации в координатах  $P - \tau$ . Обработку полученной кривой седиментации и построение затем кривой распределения проводят по методике, приведенной выше

### Контрольные вопросы

1. Что такое седиментация?
2. Какому виду устойчивости дисперсных систем относится седиментация?
3. На чем основан седиментационный метод анализа?
4. Как определить по графику (кривой осаждения время оседания самых крупных и самых мелких частиц?
5. Что такое седиментационная устойчивость?
6. Какое практическое значение имеет явление седиментации.
7. Для каких дисперсных систем применяется седиментационный анализ в гравитационном поле?
8. Каков порядок расчета радиусов частиц?
9. Какие системы называются монодисперсными, а какие полидисперсными? Что служит характеристикой полидисперсности системы?
10. Что характеризуют интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам? Как будет меняться вид кривых распределения по мере приближения полидисперсной системы к монодисперсной?
11. Как по интегральной и дифференциальной кривым распределения определить процентный состав фракции частиц с радиусами от  $r_1$  до  $r_2$ ?
12. Для какой системы применяется седиментационный анализ в центробежном поле? Как изменяется скорость оседания частиц в центробежном поле в процессе седиментации?

### Лабораторная работа № 6

**Темы: Микрогетерогенные системы. Получение и свойства эмульсий.**

**Цель работы:** Освоить методы получения и определения типа прямых и обратных, разбавленных и высококонцентрированных эмульсий

## Теоретический часть

Микрогетерогенные системы – это дисперсные системы с размером частиц дисперсной фазы  $10^{-7}$  -  $10^{-5}$  м. По своим свойствам микрогетерогенные системы близки коллоидным растворам, но, вследствие большего размера частиц, имеют некоторые особенности. Микрогетерогенные системы классифицируют в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды:

- 1) жидкая дисперсионная среда: а) суспензии (дисперсная фаза – твердая, дисперсная среда жидкая) б) эмульсии (дисперсная фаза – жидкая, дисперсная среда – жидкая) и т.п.
- 2) Наименее изученными, несмотря на свое огромное практическое значение, являются системы с твердой дисперсионной средой (**твердые золи**).

Эмульсии представляют собой системы из двух несмешивающихся жидкостей, в которых одна тонко диспергирована в другой. Различают прямые эмульсии – масла в воде (м/в) и обратные – вода в масле (в/м). Термином «масло» обозначают любую жидкость, несмешивающуюся с водой. Тип эмульсии легко различить, определив свойства её дисперсионной среды:

- 1) эмульсия легко смешивается с жидкостями, которые составляют её дисперсионную среду;
- 2) легко окрашивается красителями, растворимыми в дисперсионной среде;
- 3) прямые эмульсии показывают значительно большую электропроводность по сравнению с обратными.

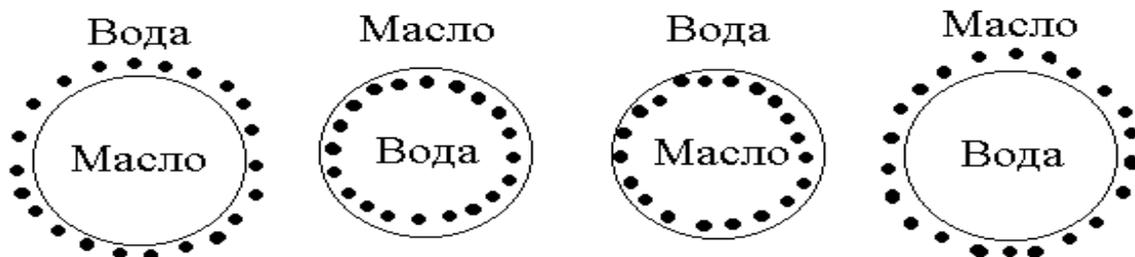


Рис.6.1. Виды типа эмульсий

Эмульсии получают механическим встряхиванием составляющих её жидкостей, совместной дистилляцией их, смешением спиртовых или ацетоновых растворов «масла» с водой. Размеры капелек эмульсии порядка  $1 - 50$  мк ( $10^{-6}$  м). Эмульсии очень неустойчивы, особенно при больших концентрациях дисперсионной фазы.

Различают разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные эмульсии. К разбавленным относят эмульсии с концентрацией до 0,1%. Они образуются без добавления третьего компонента.

К концентрированным эмульсиям относят эмульсии, содержащие более высокие концентрации дисперсионной фазы – до 74%. Они хорошо различимы в микроскопе и являются микрогетерогенными системами.

Высококонтрированные эмульсии представляют собой системы с содержанием дисперсной фазы свыше 74%. В них глобулы деформированы в многогранники с тонкой межфазной пленкой, предупреждающей слияние капелек.

Концентрация высококонтрированных эмульсий, содержащих 95% и больше дисперсной фазы, ограничена некоторым пределом. Превышение предельной концентрации снижает толщину пленок дисперсионной среды до критической величины, ниже которой пленка теряет прочность, и эмульсия разрушается. Эмульсии, стабилизированные защитными слоями критической толщины, Кремнев назвал предельно-контрированными.

Для повышения устойчивости эмульсии или для возможности их получения добавляют эмульгаторы, которые располагаются на границе раздела фаз. Различают три класса эмульгаторов:

- 1) коллоидные электролиты,
- 2) растворы высокомолекулярных веществ;
- 3) мелкораздробленные порошки.

К коллоидным электролитам относят щелочные мыла, щелочные и аммонийные соли нафтеновых кислот и сульфокислот. Они стабилизируют эмульсии м/в, а также эмульсии в/м при замене катионов эмульгаторов на ионы щелочно-земельных и тяжелых металлов. Следовательно, характер эмульгатора определяет тип получаемой эмульсии. Если эмульсию м/в со щелочным мылом в качестве эмульгатора встряхнуть с раствором  $\text{CaCl}_2$ , то получится эмульсия в/м. При встряхивании этой эмульсии со щелочью снова образуется эмульсия м/в. Это явление получило названием *обращения фаз эмульсий*.

**Тип эмульсии можно установить различными методами:**

1. метод слияния капли эмульсии с каплей воды или неполярной жидкости. На одно предметное стекло наносят рядом каплю эмульсии и каплю воды, на другое – каплю эмульсии и каплю неполярной жидкости. Наклоняя стекло, наблюдают, сольются ли обе капли в одну при соприкосновении. Слияние капель – признак того, что взятая жидкость представляет дисперсионную среду эмульсии;
2. метод окрашивания основан на использовании красителей, растворимых в масле или воде. Масло хорошо окрашивается красителем нерастворим в масле. Для определения типа эмульсии берут две пробирки (или колбы), наливают эмульсию, в одну пробирку добавляют Судан III, краситель метиленовый синий хорошо растворим в воде и нерастворим в масле. Для определения типа эмульсии берут две пробирки (или колбы), наливают эмульсию, в одну пробирку добавляют Судан III, в другую – метиловый синий. После энергичного взбалтывания каплю эмульсии из первой и второй пробирок рассматривают при помощи микроскопа. Если эмульсия м/в – из первой пробирки дисперсная среда не окрашена, будут видны

оранжевые капельки, из второй пробирки на голубом фоне (дисперсионная среда) будут видны капли масла;

3. по электрической проводимости. Если электрическая проводимость сравнительно высока, то это эмульсия м/в; вода – хороший проводник электричества. Если электрическая проводимость будет мала, то это эмульсия в/м.

### **Опыт 6.1. Получение эмульсий прямого и обратного типа**

**Приборы и реактивы:** две пробирки с пробками; керосин; дистиллированная вода; измельченное мелкой стружкой хозяйственное мыло (олеат натрия); две пипетки на 5 мл; секундомер, пипетка, стеклянная палочка, микроскоп, фильтровальная бумага.

#### **Порядок проведения эксперимента**

Для получения эмульсии прямого типа («масло в воде») в две пробирки влить по 2,5 мл воды и внести по 1-2 стружки мыла. Добавить в обе пробирки по 0,5 мл керосина, хорошо встряхнуть до образования высокодисперсной эмульсии. Наблюдать за поведением частиц эмульсии без стабилизатора и в его присутствии. Определить время жизни эмульсии (промежуток времени от образования эмульсии до ее полного расслоения на две несмешивающиеся фазы). Для получения эмульсии обратного типа («вода в масле») керосина взять 2,5 мл, а воды – 0,5 мл. Просмотрите явления в микроскопе.

**Задание:** сделать вывод о времени жизни прямой и обратной эмульсий без стабилизатора и в его присутствии.

### **Опыт 6.2. Определение типа эмульсии методом слияния капель**

**Приборы и реактивы:** пробирки с притертыми пробками; стеклянные палочки; бензол; 2%-ный и 5%-ный растворы олеата натрия; 10%-ный раствор хлорида кальция (или бария); краситель судан III; стеклянные пластинки, микроскоп.

#### **Порядок проведения эксперимента**

Приготовить эмульсии прямого и обратного типов. Бензол для наглядности окрасить суданом III в красный цвет. Для получения эмульсии прямого типа в пробирку налить 5 мл 2%-ного раствора олеата натрия и 1 мл окрашенного бензола, закрыть пробирку пробкой и встряхнуть ее до образования однородной эмульсии. Для получения эмульсии обратного типа к 5 мл окрашенного бензола добавить 0,5 мл 5%-ного раствора олеата натрия и 1 мл 10%-ного раствора хлорида кальция (или бария).

На стеклянную пластинку поместить 2 капли воды в 4-5 см друг от друга. Рядом с одной каплей воды поместить такого же размера каплю эмульсии прямого типа (стабилизатор – олеат натрия), рядом с другой каплей воды – каплю эмульсии обратного типа (стабилизатор – олеат кальция). Стеклянными палочками приводят в соприкосновение капли воды и соответствующей эмульсии. Просмотрите явления в микроскопе.

**Задание:** описать и объяснить наблюдаемые явления, сделать вывод о возможности определения типа эмульсий.

### Опыт 6.3. Получение и изучение свойств разбавленных эмульсий

**Приборы и реактивы:** машинное масло; ацетон; пипетка на 1 мл; дистиллированная вода; пробирки; растворы электролитов; 0,1N раствор NaCl; 0,05N раствор BaCl<sub>2</sub>; 0,001N раствор AlCl<sub>3</sub>, микроскоп.

#### Порядок проведения эксперимента

Приготовить 1%-ный раствор машинного масла в ацетоне (образуется истинный раствор). К 30 мл воды добавить по каплям 0,5 мл этого раствора, интенсивно встряхивая. Масло в воде не растворяется и образует коллоидный раствор (эмульсию). Разлить его в три пробирки и оттитровать соответственно растворами 0,1N NaCl; 0,05N BaCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub> до помутнения.

Определить пороги коагуляции для каждого раствора. Проверить выполнение правила Шульце-Гарди.

**Задание:** получить разбавленную эмульсию описанным выше методом замены растворителя; изучить влияние электролитов на устойчивость эмульсий.

### Опыт 6.4. Получение и изучение свойств высококонцентрированных эмульсий

**Приборы и реактивы:** градуированный цилиндр на 10 мл; керосин; 1%-ный раствор желатина; 5%-ный раствор олеата натрия; бюретка; штатив; проволочная спираль; микроскоп; предметное стекло, пипетка, стеклянная палочка, микроскоп, фильтровальная бумага.

#### Порядок проведения эксперимента

Ввести в градуированный цилиндр 0,5 мл 1%-ного раствора желатина или 0,5 мл 5%-ного раствора олеата натрия. Эмульгируемую жидкость (керосин), подкрашенную суданом III, добавлять из бюретки по каплям в цилиндр так, чтобы она стекала по стенкам. Вспенивать раствор равномерным возвратно-поступательным движением проволочной спирали.

Перемешивание и скорость подачи керосина производить так, чтобы обеспечить непрерывное диспергирование. Керосин не должен накапливаться на поверхности эмульсии. Когда объем добавленного керосина достигнет 1 мл, рассмотреть каплю полученной эмульсии под микроскопом. Продолжать добавлять керосин, пока последняя порция перестанет эмульгироваться. Записать объем керосина, диспергированного 0,5 мл эмульгатора. Рассчитать объемную концентрацию (C<sub>об</sub>) полученной эмульсии по уравнению:

$$C_{об} = [v/(v+0,5)] \cdot 100\%.$$

**Задание:** получить высококонцентрированную эмульсию; определить ее тип и объемную концентрацию.

**ВНИМАНИЕ!** Отмеривание толуола и других летучих органических жидкостей, а также растворов на их основе производить только под вытяжкой. Отработанные органические жидкости следует выливать **не в раковину**, а только в специальные сосуды, находящиеся в вытяжном шкафу. Используемые в данной работе органические красители и масла могут оставить на одежде трудноудаляемые пятна, поэтому при работе с ними следует соблюдать осторожность.

## ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТОВ. ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

### Опыт 6.5. Метод диспергирования

В две чистые пробирки налить по 5 мл дистиллированной воды и добавить по 10 капель масла (или другой неполярной жидкости по указанию преподавателя). В одну из пробирок прилить 1 мл 10%-ного раствора КОН. Обе пробирки энергично встряхивать 0,5 мин, после чего поставить в штатив и наблюдать за скоростью их расслаивания в течение 10 мин. Убедиться в большей устойчивости эмульсии с добавлением КОН.

### Опыт 6.6. Метод замены растворителя

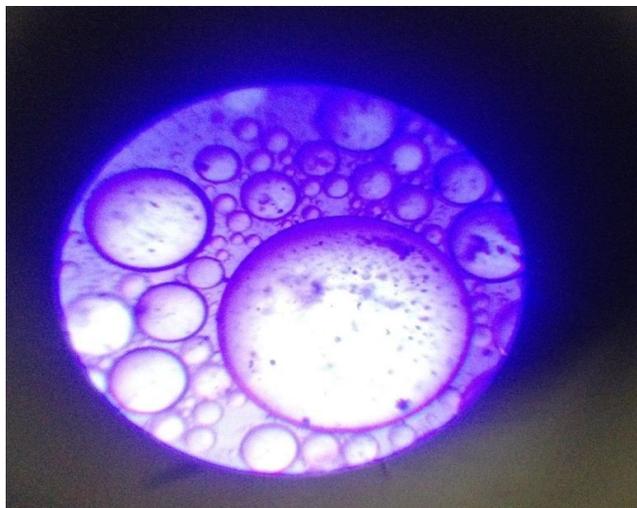
Налить в пробирку 10 мл дистиллированной воды и по каплям добавить при энергичном встряхивании 2 - 3 мл 1%-ного раствора масла в ацетоне. Образуется тонкодисперсная устойчивая эмульсия.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ЭМУЛЬСИИ

### Опыт 6.7. Метод окрашивания

Эмульсию, полученную в опыте с КОН, разделить на две части. К одной из них из капельницы добавить толуольный раствор судана-III (гидрофобный краситель), к другой – водный раствор метилового фиолетового (гидрофильный краситель) и энергично перемешать.

Стеклянной палочкой нанести по капле обеих эмульсий на чистое предметное стекло и рассмотреть их под микроскопом. Сделать вывод о типе эмульсии. Схематически зарисовать в цвете эмульсии, окрашенные разными красителями.



Рассматриваем каплю эмульсии в микроскоп и определяем тип эмульсии.



Наносим каплю, с помощью стеклянной палочки, эмульсии с толуольным раствором судана-III на чистое предметное стекло.



Рассматриваем каплю под микроскопом и определяем тип эмульсии.

#### **Опыт. 6.8. Метод слияния с каплей воды**

Каплю эмульсии, например, полученной в опыте с желатозой, стеклянной палочкой нанести на чистое сухое стекло. Рядом нанести каплю дистиллированной воды. Осторожно наклоняя стекло, привести капли в соприкосновение друг с другом.

По слиянию капель или по отсутствию его сделать вывод о типе эмульсии.



Смотрим на то, как капли соприкоснулись или слились и делаем вывод о типе эмульсии.

### **Опыт6.9. Метод смачивания гидрофобной поверхности**

На парафинированную стеклянную пластинку палочкой нанести небольшую (диаметром 2-3 мм) каплю эмульсии и рассмотреть её сбоку. Определить, является ли краевой угол смачивания острым. Сделать заключение о типе эмульсии. Схематически зарисовать изображение капли и показать на этом рисунке краевой угол

Наносим стеклянной палочкой каплю эмульсии на парафинированную стеклянную пластинку.



Рассматриваем стекло с боку и делаем вывод о типе эмульсий.

### **Опыт6.10. Метод впитывания фильтровальной бумагой**

На небольшой листок фильтровальной бумаги стеклянной палочкой нанести каплю эмульсии. По характеру её поведения сделать вывод о типе эмульсии. Схематически зарисовать наблюдаемую картину

Наносим стеклянной палочкой каплю эмульсии на небольшой листок фильтровальной бумаги.

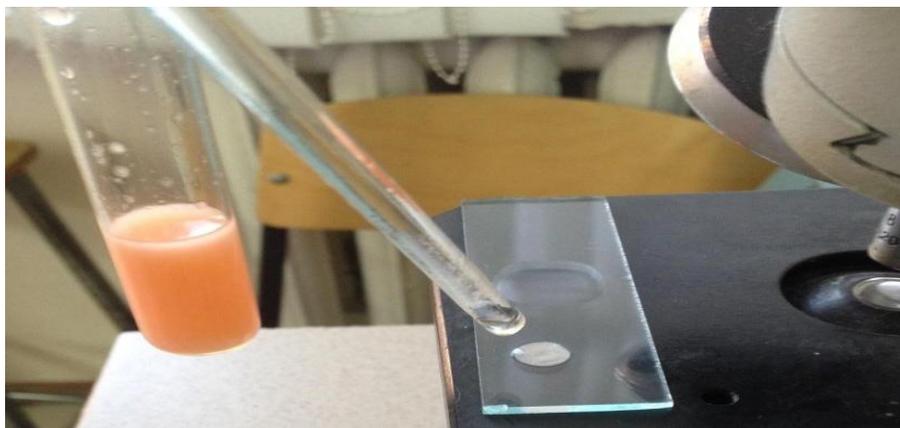
## **СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ**

### **Опыт6.11. Обращение фаз**

Налить в пробирку 2 мл 2%-ного раствора стеарата натрия и 2 мл растительного масла (или другой неполярной жидкости по указанию

преподавателя), добавить 3 капли раствора красителя судан-III в толуоле. Интенсивно встряхивать в течение 0,5 минуты. Каплю полученной эмульсии палочкой нанести на стекло и рассмотреть под микроскопом. Определить тип эмульсии и зарисовать видимую картину.

К оставшейся в пробирке эмульсии добавить несколько капель 2%-ного раствора  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  или другой соли двухвалентного металла и снова интенсивно встряхивать в течение 0,5 мин. Каплю эмульсии нанести на предметное стекло и вновь рассмотреть под микроскопом. Определить тип эмульсии и зарисовать видимую картину.



Полученную эмульсию наносим на чистое предметное стекло при помощи стеклянной палочки.



Рассматриваем каплю под микроскопом и делаем вывод о типе эмульсии.



К оставшейся в пробирке эмульсии добавить несколько капель 2%-ного раствора CaCl<sub>2</sub> и интенсивно встряхиваем.



Наносим каплю эмульсии на чистое предметное стекло.



Рассматриваем эмульсию под микроскопом и определяем тип эмульсии

## 2. Коагуляция и коалесценция.

В три пробирки налить по 10 мл дистиллированной воды. В каждую из них добавить по каплям по 0,5 мл 1%-ного раствора масла в ацетоне и интенсивно встряхивать не менее 0,5 мин. Полученные эмульсии оттитровать растворами электролитов до явно наблюдаемого начала расслоения:

№ пробирки	1	2	3
Электролит	NaCl	BaCl <sub>2</sub> или CaCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>
Концентрация	0,1 н.	0.05 н.	0.001 н.

Рассмотреть расслаивающуюся эмульсию на предметном стекле под микроскопом. При этом можно увидеть слияние капель коалесценцию.

Рассчитать пороги коагуляции для каждого электролита. Сделать вывод о заряде частиц эмульсии и о применимости к данному случаю правила Шульце-Гарди.

### Контрольные вопросы

1. Какие дисперсные системы называются эмульсиями? Любые ли жидкости могут образовывать эмульсию?
2. Как классифицируются эмульсии? Их практическое применение.
3. Какие вещества называются эмульгаторами? Каким путем эмульгаторы стабилизируют эмульсии?
4. Методы получения эмульсий.
5. Что такое обращение фаз эмульсий? При каких условиях оно происходит?
6. Какие существуют способы разрушения эмульсий? На чем они основаны?
7. Почему из сита (диаметр отверстий 1 мм), покрытого тонким слоем парафина, не вытекает налитая в него вода?
8. В чем состоит сущность теории моющего действия эмульсией?
9. Какие физико-химические процессы происходят при замачивании белья?
10. В чем преимущество новых моющих средств перед мылами?

### Лабораторная работа №7

**Тема:** Исследование кинетики набухания высокомолекулярных соединений (ВМС).

**Цель работы:** Исследование кинетики набухания вулканизированного каучука в бензине: определение кинетического порядка и константы скорости процесса набухания.

## Теоретическая часть

*Процесс набухания* – поглощение низкомолекулярного вещества полимером, которая может сопровождаться увеличением его массы, объема или длины и, связанные с этим, изменения структуры. При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости проникают между элементами структуры полимера, вызывая *межмолекулярное набухание*, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы, вызывая *внутримолекулярное набухание*. Различают ограниченное и неограниченное набухание.

1. *Неограниченное набухание* – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Этот процесс аналогичен неограниченному смешению жидкостей.

2. *Ограниченное набухание* – процесс взаимодействия полимеров с НМ жидкостями, ограниченный только стадией их поглощения полимером. Здесь самопроизвольного растворения полимера не происходит, образуются две соответствующие фазы: первая представляет собой раствор НМ жидкости в полимере, вторая – чистую НМ жидкость или разбавленный раствор полимера в НМ жидкости.

### Степень и кинетика набухания.

На практике необходимо знать способность полимеров к набуханию в различных жидких средах. Эта способность оценивается по степени набухания, которая выражается количеством поглощенной полимером жидкости, отнесенным к единице массы или объема полимера.

На приборе Догадкина получают зависимость объёма бензина, поглощенного каучуком, от времени набухания  $t$ . Вычисляют степень набухания  $\alpha$  каучука в каждый момент времени. Полученные данные вводят в ЭВМ и методом наименьших квадратов в предположении о кинетике первого порядка находят константу скорости набухания  $k$ .

Строят графики в координатах  $\alpha = f(t)$  и  $\ln(\alpha / \alpha - \alpha_{\infty}) = f(t)$ , где  $\alpha_{\infty}$  – максимальная (предельная) степень набухания каучука. Через опытные точки на графике  $\ln(\alpha / \alpha - \alpha_{\infty}) = f(t)$  проводят прямую, определяют тангенс угла наклона  $tg \beta = k$  прямой и сравнивают полученное значение  $k$  с вычисленным на ЭВМ.

Машинную распечатку и графики вклеивают в отчет, делают выводы по работе.

Скорость растворения веществ друг в друге определяется скоростью взаимной диффузии. Растворение полимеров обычно протекает очень медленно. Медленность установления равновесия в системе полимер – растворитель обуславливает существование явления, характерного только для полимеров – набухания.

Набухание – это поглощение полимером низкомолекулярной жидкости или её пара, сопровождающееся увеличением объёма полимера и изменением конформации (формы) его макромолекул.

Коэффициенты диффузии макромолекул полимера и молекул растворителя различаются в тысячи раз. Поэтому при соприкосновении полимера с

низкомолекулярным растворителем молекулы жидкости быстро проникают в фазу полимера, а огромные макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя, т.е. прежде чем раствориться, полимер набухает. Следовательно, набухание – это как бы одностороннее смешение, при котором полимер играет роль растворителя, а вещество, в котором он набухает – растворенного вещества.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. Неограниченное набухание – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Оно аналогично неограниченному смешению жидкостей, например, воды и этилового спирта. Так неограниченно набухает каучук в бензине (образуется резиновый клей).

При ограниченном набухании самопроизвольного растворения полимера не происходит, т. е. макромолекулы полностью не отделяются друг от друга. Образуются две сосуществующие фазы: раствор низкомолекулярной жидкости в полимере и чистая низкомолекулярная жидкость (если полимер совсем не растворяется) или разбавленный раствор полимера в жидкости. Эти фазы отделены друг от друга явно видимой поверхностью раздела и находятся в равновесии.

Следует различать ограниченное набухание полимеров линейного и сетчатого строения. Для линейных полимеров этот процесс аналогичен ограниченному смешению жидкостей: при определенных условиях (температура, концентрация компонентов) набухание ограниченное, но при изменении условий оно может стать неограниченным. Например, желатин при комнатной температуре ограниченно набухает в воде, а при нагревании до 35°C растворяется неограниченно.

Если в полимере имеется пространственная сетка, образованная химическими связями, то макромолекулы не могут быть разделены (без деструкции) друг от друга. Поэтому сетчатые полимеры могут набухать лишь ограниченно, образуя студни и гели.

Состояние набухшего полимера характеризуют степенью набухания  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (7.1.)$$

где  $m$  – масса набухшего полимера,  $m_0$  – масса исходного образца до набухания. Следовательно,  $\alpha$  численно равна массе жидкости, поглощенной одним граммом полимера. Для определения степени набухания необходимо измерить массу жидкости  $g$ , поглощенную полимером массой  $m_0$  :

$$\alpha = \frac{g}{m_0} 100\% = \frac{\rho V}{m_0} \quad (7.2.)$$

Здесь  $V$  – объём поглощенной жидкости,  $\rho$  – плотность жидкости. В процессе набухания  $\alpha$  изменяется во времени.

При ограниченном набухании  $\alpha$  достигает предельного значения и далее не изменяется. Максимальная или равновесная степень набухания  $\alpha_{\infty}$  определяется природой полимера и растворителя (сродством между ними) и частотой пространственной сетки полимера (если она имеется).

Скорость набухания лимитируется скоростью диффузии растворителя в фазу полимера и для полимеров, находящихся в исходном высокоэластическом состоянии, может быть описана кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\infty} - \alpha), \quad (7.3.)$$

где  $k$  – константа скорости набухания,  $\alpha$  – степень набухания в момент времени  $t$ .

Интегрирование уравнения (7.3) дает

$$\ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha} = kt \quad (7.4.)$$

Таким образом, опытные точки по зависимости  $\alpha$  от времени в координатах  $\ln[\alpha_{\infty}/(\alpha_{\infty} - \alpha)] = f(t)$  должны группироваться вдоль прямой с тангенсом угла наклона, равным  $k$ .

### Приборы и методика измерений

Исследование кинетики набухания проводят на приборе Догадкина. Прибор представляет собой U-образную трубку с двумя резервуарами - 1 и 2. Колена трубки проградуированы в кубических сантиметрах. Пробка 3 полая внутри, в стенках пробки и шлифа 4 имеются отверстия, которые могут совмещаться при повороте пробки, резервуар 1 при этом сообщается с атмосферой.

Образец полимера подвешивают на крючок 5. Растворитель, в котором осуществляют набухание полимера, наливают в трубку и отмечают исходный уровень жидкости  $h_0$  по шкале на колене трубки.

Затем пробку устанавливают так, чтобы отверстия в пробке и шлифе совпали. Нагнетая воздух, при открытом кране 6, перемещают растворитель из резервуара 2 в резервуар 1 так, чтобы полимер был полностью покрыт жидкостью. Поворачивают пробку, отсоединяя резервуар 1 от атмосферы, и закрывают кран 6.

Через заданный интервал времени вновь открывают кран 6, совмещают отверстия в пробке и шлифе и перепускают растворитель из резервуара 1 в резервуар 2. Измеряют уровень жидкости  $h$  по шкале на стенке трубки. Степень набухания вычисляют по уравнению, определяя объём жидкости  $V$  как разность ( $h_0 - h$ ).

## Порядок выполнения работы

**Опыт1.** В прибор Догадкина наливают жидкость, в которой планируют провести набухание полимера (бензин, толуол и др.), в таблицу 7.1 записывают исходное значение уровня жидкости  $h_0$ . Образец полимера – вулканизированный каучук массой  $m_0$  подвешивают на крючок 5. Далее определяют объём растворителя -  $V$ , поглощенный за время  $t$ , так, как это описано в разделе . Измерения  $V$  проводят через 5-10 мин, увеличивая промежутки времени по мере набухания до 20-30 мин. Результаты измерений записывают в табл.7.1. Опыт заканчивают, когда объём жидкости перестаёт изменяться (набухание завершилось). Достигнутая при этом степень набухания и есть  $\alpha_\infty$ .

По уравнению (7.2) вычисляют степень набухания  $\alpha$  в каждый момент времени. Полученные данные вводят в ЭВМ и рассчитывают опытные значения  $[\alpha_\infty / (\alpha_\infty - \alpha)]$  и  $\ln[\alpha_\infty / (\alpha_\infty - \alpha)]$ . Методом наименьших квадратов определяют константу скорости набухания  $k$ , а затем – расчетные значения  $\ln[\alpha_\infty / (\alpha_\infty - \alpha)]_{\text{эвм}}$ .

Строят графики в координатах  $\alpha = f(t)$  и  $\ln[\alpha_\infty / (\alpha_\infty - \alpha)] = f(t)$ . На последний график наносят опытные значения  $\ln[\alpha_\infty / (\alpha_\infty - \alpha)]$  в виде точек, а через расчетные значения (достаточно нанести две точки) проводят прямую линию. Определяют тангенс угла наклона  $\text{tg } \beta = k$  прямой и сравнивают полученное значение  $k$  с вычисленным на ЭВМ.

**Таблица 7.1** Результаты исследования кинетики набухания полимера

Время измерения $t$ , мин	Уровень жидкости $h$ , мм	Объём поглощенной жидкости $V$ , см <sup>3</sup>	Степень набухания $\alpha$ , %

### Лабораторная работа №8.

**Тема:** Определение молярной массы (ВМС) вискозиметрическим методом.

**Цель работы:** Определение средней молярной массы поливинилового спирта вискозиметрическим методом.

#### Теоретическое обоснование

В силу особенностей процесса синтеза макромолекул и возможности их случайной деструкции большинство синтетических полимеров являются

полимолекулярными (полидисперсными), т.е. состоят из макромолекул различной молярной массы (длины).

Макромолекулы, состоящие из одинаковых химических звеньев, но имеющие разную длину, называют полимер-гомологами. С увеличением молярной массы различие в свойствах полимер-гомологов сглаживаются, они теряют свою индивидуальность. Поэтому разделить смесь высокомолекулярных полимер-гомологов на индивидуальные вещества с определенной молярной массой практически невозможно. Такие полимеры обычно характеризуют некоторой средней молярной массой  $M$ .

В зависимости от типа усреднения различают среднечисловую, среднемассовую и средневязкостную молярные массы.

Одним из наиболее простых методов определения молярной массы полимеров является вискозиметрический метод. Помимо молярной массой  $M$  этот метод позволяет получить такие важные характеристики макромолекул, как размеры и коэффициент набухания макромолекулярного клубка, степень полидисперсности макромолекул и т.д. Метод основан на измерении вязкости  $\eta$  разбавленных растворов полимеров различной концентрации. Растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями: даже в разбавленном растворе макромолекулы, находясь в ламинарном потоке растворителя, разными своими частями оказываются в слоях, движущихся с разными скоростями. В результате молекулярные клубки испытывают действие момента сил, который заставляет их вращаться в потоке, что приводит к дополнительной затрате энергии и к повышенной вязкости.

Определяют  $\eta$  маловязких жидкостей (сильно разбавленные растворы полимеров) чаще всего с помощью капиллярных вискозиметров. Для этого измеряют время истечения через тонкий капилляр определённого объёма исследуемой и стандартной (с известной вязкостью) жидкостей.

Определяют обычно не абсолютную вязкость, а относительную, т.е. отношение вязкости раствора полимера  $\eta$  к вязкости чистого растворителя  $\eta_0$ , которое при условии, что плотности разбавленного раствора и чистого растворителя близки друг к другу, равно

$$\eta_{отн} = \eta / \eta_0 = t / t_0, \quad (8.1)$$

где  $t$  и  $t_0$  - время истечения раствора и чистого растворителя. Удельная вязкость

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{c} = \eta_{отн} - 1 \quad (8.2)$$

определяет относительный прирост вязкости из-за введения в растворитель полимера.

Отношение  $\eta_{уд}/C$  называют приведенной вязкостью  $\eta_{пр}$ . Если бы вязкость растворов с увеличением концентрации полимера увеличивалась пропорционально  $C$ , то  $\eta_{пр}$  для растворов любой  $C$  была бы постоянной

величиной. На самом деле вязкость с увеличением концентрации растет в большей степени, чем  $C$ , и величина  $\eta_{sp}$  увеличивается с ростом  $C$ . Это происходит вследствие взаимодействия макромолекул друг с другом - образования структуры.

Постоянная  $K = 10^{-2}-10^{-5}$  зависит от температуры и природы полимера и растворителя. Показатель  $\alpha$  связан с конформацией (формой) макромолекул в растворе, он зависит от природы полимера и растворителя. Для компактных непроницаемых для растворителя клубков макромолекул (растворы глобулярных белков)  $\alpha = 0$ . Для гибких макромолекул в хороших растворителях в зависимости от плотности клубков  $\alpha$  может меняться от 0.6 до 0.8; для жесткоцепных макромолекул, т.е. проницаемых клубков  $\alpha = 1.0-1.5$ ; для предельно жестких - частиц  $\alpha = 2$ . Таким образом, в общем случае значение  $\alpha$  изменяется в пределах 0-2. Константы  $K$  и  $\alpha$  для ряда полимеров в различных растворителях приведены в табл. 8.1.

### Содержание работы

На капиллярном вискозиметре Оствальда измеряют время истечения чистого растворителя (воды) и водных растворов поливинилового спирта различной концентрации. Рассчитывают удельную  $\eta_{уд}$  и приведенную  $\eta_{sp}$  вязкости исследованных растворов. Полученные данные вводят в ЭВМ и методом наименьших квадратов вычисляют константы  $[\eta]$  и  $B$  уравнения Хаггинса. Из полученного значения  $[\eta]$  – характеристической вязкости системы растворитель - полимер по уравнению (8.1) рассчитывают молярную массу поливинилового спирта –  $M$ . Результаты вычислений выводят на печать.

Строят график в координатах  $\eta_{sp} = f(C)$ , на нем в виде точек наносят опытные значения  $\eta_{sp}$ , проводят прямую, отсекающую на оси ординат отрезок –  $[\eta]$ . Сравнивают полученное значение  $[\eta]$  с приведенным на распечатке.

Распечатку и график вклеивают в отчет, делают выводы по работе.

**Таблица 8.1. Константы  $K$  и  $\alpha$  для ряда полимеров и растворителей при 298 К**

Полимер	Растворитель	$K$	$\alpha$
Полистирол	Бензол	$4.2 \times 10^{-5}$	0.77
Полиизобутилен	Толуол	$8.7 \times 10^{-4}$	0.56
Поливиниловый спирт	Вода	$59 \times 10^{-4}$	0.67
Каучук	Толуол	$5.0 \times 10^{-2}$	0.67
Желатин	Вода (308 К)	$1.7 \times 10^{-3}$	0.88

Зная  $[\eta]$ ,  $\alpha$  и  $K$  раствора по уравнению (8.1) можно вычислить молярную массу полимера  $M$  (вискозиметрический метод определения средневязкостной молярной массы полимеров).

### Опыт.8.1.

Вязкость разбавленных растворов полимеров обычно измеряют в капиллярном вискозиметре Оствальда. Раствор заливают в вискозиметр через широкую трубку  $A$ , затем его засасывают через трубку  $B$  выше метки  $C$ . Определяют время истечения чистого растворителя. Для этого с помощью секундомера измеряют время, за которое жидкость опустится от метки «с» до метки «d» капилляра - 3 вискозиметра. Аналогичные измерения производят с исследуемыми жидкостями. Далее по уравнениям (8.1) и (8.2) рассчитывают относительную и удельную вязкости растворов.



Рис. 8.1. Вискозиметр для определения вязкости жидкостей.

### Порядок выполнения работы

Сначала измеряют время истечения чистого растворителя (в данной работе – воды). Для этого в широкое колено вискозиметра заливают с помощью пипетки  $10 \text{ см}^3$  воды. Приливать жидкость следует по стенке трубки во избежание образования пены. Затем через трубку  $B$  засасывают воду в верхний резервуар выше метки 'с' (осторожно, без образования фонтана) и дают ей возможность вытечь через капилляр. Когда уровень вытекающей жидкости достигнет метки «с» включают секундомер, когда жидкость опустится до метки «d» выключают секундомер, время истечения воды  $t_0$  записывают в таблицу (8.2). Повторяют измерение  $t_0$  ещё два раза, записывают в таблицу (8.2) и вычисляют среднее значение (среднее арифметическое)  $\bar{t}_0$ .

Вискозиметр вынимают из штатива, держа за металлическую рамку, выливают воду и ополаскивают раствором полимера (поливинилового спирта) наименьшей концентрации (2%). Заливают  $10 \text{ см}^3$  указанного

раствора, трижды измеряют время истечения раствора  $t$ , вычисляют среднее значение  $\bar{t}$ . Измерения, аналогичные описанным, проводят со всеми растворами поливинилового спирта различной концентрации  $C$  от 2 до 10%.

По уравнению (8.1) вычисляют относительную вязкость  $\eta_{отн}$  растворов поливинилового спирта и далее, по уравнению (8.2) – удельную вязкость  $\eta_{уд}$ .

Рассчитывают приведенную вязкость  $\eta_{уд}/C$  (концентрация в %). Результаты вычислений заносят в табл. (8.2), вводят в ЭВМ и методом наименьших квадратов вычисляют константы  $[\eta]$ . С найденными значениями констант по уравнению рассчитывают вычисленные значения приведенной вязкости  $(\eta)_{выч}$  при всех  $C$ .

По уравнению (8.2) и найденному значению  $[\eta]$  определяют молярную массу полимера. При этом принимают, что для поливинилового спирта в воде  $K = 5.9 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.67$ . Результаты вычислений выводят на машинную распечатку.

Строят график в координатах  $(\eta_{уд}/C) = f(C)$ , на котором в виде точек наносят опытные значения  $(\eta_{уд}/C)$ , через вычисленные значения  $(\eta)_{выч}$  проводят прямую линию (достаточно отложить 2 точки). График и распечатку вклеивают в отчет. Делают выводы по работе.

**Таблица 8.2. Результаты измерений и расчетов вязкости растворов поливинилового спирта**

C, %	Время истечения, с				$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{пр} = \eta_{уд}/C$
	t1	t2	t3	$\bar{t}$			

Результаты измерений и расчетов вязкости растворов поливинилового спирта записывают в таблицу 8.2 и пишут отчет.

## Список литературы

1. Atkins, Peter W.; de Paula, Julio (2010). Physical Chemistry (9th ed.). Oxford University Press. ISBN 978-0-19-954337-3.
2. Atkins, Peter W.; de Paula, Julio (2011). Physical Chemistry for the Life Sciences (2nd ed.). W.H. Freeman & Company. ISBN 978-1-4292-3114-5.
3. Raymond Chang, Jonn W.Thoman, JR, Physical Chemistry for the chemical sciences, 2014, Universiry Science Books.
4. Drew Mer. Surfaces, interfaces and colloids. 1999. John Weley and Sons, New York, 492 p.
5. Terence Cosgrove. Colloid Science:Principles, methods and applications, 2010
6. Воюцкий С.С. «Курс коллоидной химии» Москва, «Химия». 1976г.
7. Фролов Ю.Г. «Курс коллоидной химии» (Поверхностные явления и дисперсные системы), Москва, «Химия». 1989г.
8. Дублицкая Р.А.. Р.И. Фельдман «Практикум по физической и коллоидной химии», Москва, «Высшая школа», 1978г.
9. Рыбакова. Ю.С «Лабораторные работы по физической и коллоидной химии». М. «Высшая школа», 1982г
10. «Практикум по физической и коллоидной химии» Под редакцией проф. К.И. Евстратовой. М: «Высшая школа», 1990г.
11. Агафонова Е.И., Карпенко П.Г., Рябина Л.В. «Практикум по физической и коллоидной химии». М: «Высшая школа», 1985г.
12. Фридрихсберг Д.А.. “Курс коллоидной химии”, Л., Химия, 1984, с.22-26.
13. Лавров И.Г.. Практикум по коллоидной химии, М., Высшая школа, 1983. с.
14. Фролов Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии, М, Химия, 1986, с.
15. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р. Коллоид химия,Тошкент :“Узбекистон”,1992.-261б.
16. Рахимов Х.Р. Физик ва коллоид химия,Тошкент:Уқитувчи,1978.-571 б.
17. Базезин С.А.Практикум по физической коллоидной химии.М.:“Просв-е”,1972.-278с.
18. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии./Под.ред.Ю.Г.Фролова М.:“Химия”,1986.-215с.
19. Дулицкая Р.А.,Фельдман Р.И.Практикум по физической и коллоидной химии, М.:“Высшая школа”,1978.-296с.
20. Т.М. Бобоев, Х.Р. Рахимов«Физикавий ва коллоид киме», Т. «УАЖБНТ»Марказий,2004. 504 б
21. Фролов Ю.Г. «Курс коллоидной химии», М. «Химия».1992
22. Рахмонбердиев Г.. Т. Дустмуродов, М.Н. Мавлонова «Физик ва коллоид кимё фанидан бакалавриат йуналиши талабалари учун услубий кулланма»Т.2002 – 203б

### Internet сайты

1. [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz), [www.bilimdon.uz](http://www.bilimdon.uz), [www.tcti.uz](http://www.tcti.uz)
2. [www.omgtu.ru](http://www.omgtu.ru), [www.dpo-msu.ru](http://www.dpo-msu.ru), [www.xumuk.ru](http://www.xumuk.ru)
3. <http://www.chemistry-chemists.com/fizicheskaya-ximiya>
4. [www.amozonka.com](http://www.amozonka.com); <http://www.chem.msu.su>;  
<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1671.html>