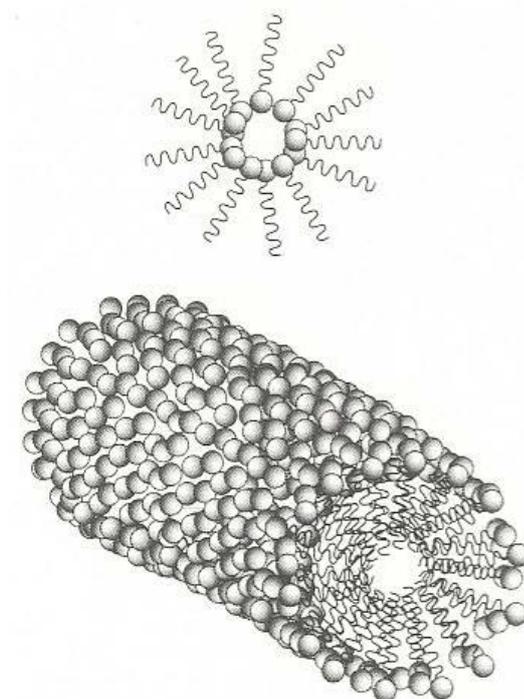


Глазачева Е.Н.

Успенская М.В.

Коллоидная химия.

**Методические указания к выполнению
лабораторных работ**



**Санкт-Петербург
2015**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Глазачева Е.Н.

Успенская М.В.

Коллоидная химия.

**Методические указания к выполнению
лабораторных работ**

Учебное пособие

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2015

Глазачева Е.Н., Успенская М.В. Коллоидная химия. Методические указания к выполнению лабораторных работ. Учебное пособие – СПб: Университет ИТМО, 2015. – 62 с.

Пособие адресовано для студентов, обучающихся по направлению 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и содержит материалы к лабораторному практикуму, сопровождающему курс лекций по коллоидной химии. Лабораторные работы, которые приводятся в настоящем методическом пособии, являются одним из этапов изучения дисциплины «Коллоидная химия». Описания работ сопровождаются кратким изложением необходимого для их выполнения теоретического материала.

Рекомендовано к печати Ученым советом факультета лазерной и световой инженерии, протокол № 3 от 10.03.2015 .



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2015

Глазачева Е.Н., 2015

Успенская М.В., 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа № 1	5
Лабораторная работа № 2	10
Лабораторная работа № 3	18
Лабораторная работа №4	24
Лабораторная работа № 5	28
Лабораторная работа № 6	37
Лабораторная работа № 7	43
Лабораторная работа № 8	48
Лабораторная работа № 9	52
Приложение А	55
О кафедре ИТТЭК Университета ИТМО	57

ВВЕДЕНИЕ

Данные работы выполняются с целью обучения студентов использовать изученные теоретические основы в практических задачах.

Поверхностные явления и дисперсные системы играют решающую роль практически в любой химической технологии. В связи с этим, практические навыки, приобретаемые студентами в лаборатории коллоидной химии, имеют особую важность.

Каждая работа состоит из теоретической и экспериментальной частей. В первой части даны теоретические основы необходимые для выполнения экспериментальных исследований, поясняющие сущность физико-химических процессов, происходящих в ходе работы. В экспериментальной части приводится цель работы, необходимые реактивы и оборудование, схема установки опыта, порядок выполнения работы.

Главной целью выполнения лабораторного практикума является приобретение студентами навыков проведения исследований дисперсных систем, изучение основных закономерностей процессов и явлений, происходящих в коллоидных системах, получение навыков обработки экспериментальных данных, а также закрепление теоретических знаний, полученных в курсе лекций по коллоидной химии.

Для проверки усвоения изложенного материала в конце каждой лабораторной работы приведены контрольные вопросы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

«Получение коллоидных систем конденсационными методами»

Теоретическая часть

Коллоидной системой называется гетерогенная система, в которой одна из фаз представлена мелкими частицами размером 10^{-9} – 10^{-5} м – дисперсная фаза, равномерно распределенными в объеме другой однородной фазы – дисперсионной среды.

Методы получения дисперсных систем

Коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами, поэтому получать их можно либо дроблением более крупных частиц (диспергированием), либо объединением молекул или ионов в агрегаты коллоидных размеров (конденсацией) с применением физических и химических методов.

Диспергационные методы представляют собой самопроизвольное растворение вещества в подходящем растворителе или механическое диспергирование в результате раздавливания, истирания, дробления и т.д. Диспергационными методами обычно не удается достичь высокой дисперсности. Для получения систем с размерами частиц порядка 10^{-6} – 10^{-7} см используют конденсационные методы. В зависимости от условий конденсации могут быть получены системы необходимой дисперсности, с частицами необходимого размера.

Получение дисперсных систем с помощью метода конденсации связано с выделением новой фазы из гомогенной системы, находящейся в метастабильном состоянии, например, кристаллизация из пересыщенного раствора, конденсация пересыщенного пара и т.п.

Физическая конденсация

В основе способа лежит конденсация молекул одного вещества – будущей дисперсной фазы, в другом веществе – будущей дисперсионной среды. Важнейшие физические методы получения дисперсных систем – конденсация из паров и замена растворителя.

Метод замены растворителя основан на изменении параметров системы, при котором химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию новой фазы. Раствор какого-либо вещества постепенно, при перемешивании, прибавляют к жидкости, в которой это вещество нерастворимо. При этом происходит конденсация молекул и образование коллоидных частиц.

Химическая конденсация

Метод химической конденсации основан на конденсационном выделении новой фазы из пересыщенного раствора. При этом вещество, образующее дисперсную фазу, появляется в результате химической реакции. Для получения коллоидных растворов данным методом необходимо, чтобы концентрация вещества в растворе превышала растворимость, т. е. раствор должен быть пересыщенным.

Получение коллоидных растворов в результате химических реакций (гидролиз, окисление, восстановление, реакции двойного обмена), в которых образуются труднорастворимые вещества, относят к химической конденсации. Стабилизатором обычно служит одно из реагирующих веществ. Размеры образующихся частиц зависят от условий проведения процесса конденсации – от соотношения между скоростями одновременно идущих процессов: образование зародышей и их роста. Чтобы образовался коллоидный раствор, а не выпал осадок, необходимо чтобы скорость образования зародышей была больше скорости их роста. Это достигается при введении достаточно концентрированного раствора одного реагента в очень разбавленный раствор другого реагента. При этом высокая концентрация первого вещества обеспечивает необходимое пересыщение и большую скорость возникновения зародышей, а малая концентрация второго вещества ограничивает скорость роста образовавшихся зародышей вследствие медленной диффузии из разбавленного раствора. Таким образом, можно сформулировать следующие необходимые условия для образования коллоидных растворов в ходе химической реакции: 1) в результате реакции должно образовываться малорастворимое соединение (обеспечивается пересыщение и выделение вещества новой фазы – агрегата); 2) раствор с большей концентрацией добавляют к раствору с меньшей концентрацией (вследствие ограничения роста частиц достигаются необходимая степень дисперсности и кинетическая устойчивость); 3) необходим небольшой избыток одного из реагентов (электролит, играющий роль стабилизатора, образует на поверхности частиц двойной электрический слой и обеспечивает их агрегативную устойчивость); 4) недопустимо присутствие посторонних электролитов и большой избыток реагента (для предотвращения коагуляции).

Метод пептизации (физико-химический метод диспергирования)

В отдельную группу выделяют метод пептизации, заключающийся в дезагрегации осадка золя (коагулята) на первичные частицы – процесс противоположный коагуляции. Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной, т.е. когда не произошло полного вытеснения прослойки дисперсионной среды между частицами и их срачивания. Различают непосредственную (прямую) и опосредованную (косвенную) пептизацию. Непосредственная пептизация происходит при добавлении к коагуляту раствора электролита, содержащего потенциалопределяющий ион (ПОИ). В результате

специфической адсорбции ПОИ на поверхности частиц их заряд увеличивается, и толщина двойного электрического слоя возрастает. Это приводит к тому, что силы отталкивания между частицами начинают преобладать над силами притяжения и происходит дезагрегация осадка из слипшихся частиц (пептизация) на отдельные коллоидные частицы. Гель переходит в золь. Косвенная (химическая) пептизация происходит при добавлении в систему вещества, химическое взаимодействие которого с коагулятом, приводит к высвобождению ПОИ. Например, коагулят гидроксида железа (III) можно перевести в золь (пептизировать) добавлением в систему либо соли железа (прямая пептизация), либо соляной кислоты (косвенная пептизация). Пептизацию можно провести с помощью поверхностно-активных веществ, а также промыванием осадка.

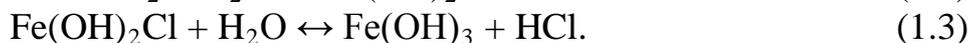
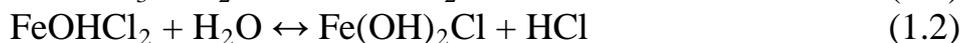
Экспериментальная часть

Цель работы изучить методы получения коллоидных систем путем физической и химической конденсации.

Оборудование и реактивы:

1. Химическая посуда;
2. Дистиллированная вода;
3. Водный раствор силиката натрия (жидкое стекло);
4. Разбавленный раствор соляной кислоты;
5. Железо треххлористое;
6. Спиртовая горелка.

Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III) посредством гидролиза соли FeCl_3 . Гидролиз соли FeCl_3 происходит по стадиям, причем скорость и степень гидролиза возрастают при повышении температуры и увеличении разведения:

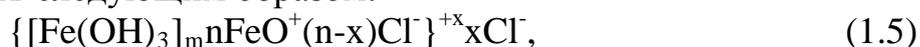


Так как на каждой ступени гидролиза выделяется HCl , то равновесие на последней стадии сдвинуто влево, т.е. гидролиз не протекает до конца и в системе присутствуют как Fe(OH)_3 , так и $\text{Fe(OH)}_2\text{Cl}$. Дигидрохлорид железа (III) при нагревании подвергается дегидратации:



Образующаяся соль FeOCl играет роль стабилизатора. Элементарная частица золя называется мицеллой. Основу мицеллы составляет нерастворимый в данной дисперсионной среде агрегат: $[\text{Fe(OH)}_3]_m$, где m - число молекул (атомов), входящих в агрегат. Поверхность агрегата может заряжаться благодаря избирательной адсорбции ионов из среды или диссоциации молекул поверхностного слоя. В соответствии с правилом

Пескова-Фаянса (Фаянса-Панета) на поверхности адсорбируются ионы, входящие в состав агрегата, либо специфически взаимодействующие с ним. Ионы, адсорбирующиеся на поверхности агрегата и придающие ему заряд, называются потенциалопределяющими (ПОИ). Заряженный агрегат составляет ядро мицеллы. В нашем примере ядро золя гидроксида железа $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m n \text{FeO}^+$ имеет положительный поверхностный заряд за счет адсорбции ионов FeO^+ из раствора, где n - число адсорбированных ионов. Заряд ядра компенсируется эквивалентным зарядом противоположных ионов (противоионов), находящихся в объеме среды. Противоионы, располагающиеся вблизи поверхности на расстояниях, близких к диаметру ионов, помимо электростатических сил испытывают силы адсорбционного взаимодействия. Поэтому они прочно связаны с ядром, практически не участвуют в тепловом движении и носят название противоионов адсорбционного слоя (их число $n-x$). Остальные противоионы образуют диффузионный слой. Толщина диффузионного слоя определяется соотношением сил электростатического взаимодействия (притяжение ПОИ и противоионов и отталкивание одинаково заряженных противоионов) и тепловым движением. Число противоионов диффузионного слоя $x = n - (n - x)$. Мицелла гидрофобного золя является электронейтральной. Формулу мицеллы золя гидроксида железа (III), полученного методом гидролиза соли FeCl_3 , можно записать следующим образом:



где $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$ - агрегат; $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m n \text{FeO}^+$ - ядро; $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m n \text{FeO}^+(n-x) \text{Cl}^-\}^{+x}$ - коллоидная частица (гранула); $n \text{FeO}^+(n-x) \text{Cl}^-$ - адсорбционный слой; $x \text{Cl}^-$ - диффузный слой; FeO^+ - ПОИ; $(n-x) \text{Cl}^-$ - противоионы адсорбционного слоя; $x \text{Cl}^-$ - противоионы диффузного слоя.

Толщина адсорбционного слоя δ (< 1 нм), толщина диффузного слоя λ существенно больше (может быть > 10 нм) и зависит от концентрации электролита и температуры. Заряд коллоидной частицы всегда совпадает со знаком заряда ПОИ (т.е. со знаком заряда ядра) и меньше по величине заряда ядра на число противоионов адсорбционного слоя. Таким образом, можно предложить следующий алгоритм написания формул мицелл лиофобных зольей:

- 1) написать уравнение химической реакции, обозначив стрелкой (или подчеркнув) формулу труднорастворимого соединения – это основа агрегата;
- 2) написать формулу реагента, взятого в избытке, определить ПОИ - ионы, либо непосредственно входящие в состав агрегата, либо родственные ему, и противоионы – ионы реагента, взятого в избытке, имеющие знак противоположный ПОИ;
- 3) написать формулу мицеллы: агрегат из m молекул нерастворимого соединения, слой ПОИ, адсорбционный и диффузный слой противоионов.

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с техникой безопасности.
2. Получение золя кремниевой кислоты методом **химической конденсации**: 2 мл водного раствора силиката натрия наливают в лабораторный стакан. К этому раствору прибавляют по каплям при перемешивании разбавленный раствор HCl до образования студня.
3. Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III) методом химической конденсации в результате гидролиза соли FeCl₃: 5 мл 2%-ного раствора хлорида железа (III) в колбе нагревают над спиртовой горелкой до изменения желтого цвета на красно-коричневый. Образуется раствор гидроксида железа (III). При охлаждении раствор приобретает первоначальный цвет.
4. К 20 каплям 2%-го раствора тиосульфата натрия добавляют 5-10 капель 2N раствора серной кислоты. Образуется гидрозоль серы.
5. К 1 мл 2%-го раствора хлорида железа (III) добавляют избыток 10 %-го раствора гидроксида натрия (0,5 мл). Осадок гидроксида железа на фильтре быстро промывают 2-3 порциями воды по 2 мл. Затем к осадку на фильтре приливают 2-3 мл раствора хлорида железа. Образуется коллоидный раствор гидроксида железа вследствие адсорбционной пептизации.
6. На основании проведенных опытов делается вывод о методах получения дисперсных систем и составляется отчет о лабораторной работе.

Требования к отчету

Отчет состоит из основных разделов: цель, задание, экспериментальная часть, вывод. В экспериментальной части указать цвет и характерные признаки коллоидной системы, привести уравнения химических реакций.

Выводы включают в себя заключение о возможностях каждого метода получения дисперсных систем, условий, при которых происходит образование коллоидных растворов.

Контрольные вопросы:

1. Что такое коллоидная система?
2. Каковы основные методы получения коллоидных систем и на чем они основаны?
3. Что представляют собой диспергационные методы получения дисперсных систем.
4. Охарактеризуйте физические конденсационные методы получения коллоидных систем.
5. Охарактеризуйте химические конденсационные методы получения коллоидных систем.

Литература:

1. Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник/ Под ред. А.П. Беляева, 2010. – 704 с.
2. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстров В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд-во: Лань, 2010. – 336 с.
3. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 352 с.
4. Назаров В. Коллоидная химия: учебное пособие. Изд-во: ДеЛи плюс, 2015. – 250 с.

Дополнительная литература:

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
2. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 240 с.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - СПб.: Химия, 1995. – 400 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

«Определение размеров дисперсных частиц (седиментационный анализ)»

Теоретическая часть

В основе седиментационного анализа лежит метод, основанный на определении скорости оседания частиц в жидкой среде под действием силы тяжести P .

Если частица шарообразной формы падает в поле земного тяготения, то сила, действующая на нее, как известно, равна:

$$P = mg = (4/3) \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g, \quad (2.1)$$

где: m – масса частицы, кг;

g – ускорение свободного падения, м/с^2 ;

r – радиус частицы, м;

ρ – плотность вещества частицы, кг/м^3 .

Закон Стокса утверждает, что в жидкой среде свободному падению частицы противодействует сила трения поверхности частицы и окружающей ее жидкости:

$$f_1 = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v, \quad (2.2)$$

где: η – динамическая вязкость среды, $\text{Па} \cdot \text{с}$;

v – скорость оседания частицы в жидкой среде, м/с .

Потеря в весе частицы, находящейся в жидкости, по закону Архимеда, составляет:

$$\Delta P = (4/3) \pi \cdot r^3 \cdot \rho_1 \cdot g, \quad (2.3)$$

где ρ_1 – плотность используемой жидкости.

В этом случае сила тяжести f_2 , под действием которой происходит оседание частицы в жидкости, определяется по формуле:

$$f_2 = P - \Delta P = (4/3) \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_1) \cdot g. \quad (2.4)$$

Оказавшись в жидкости, частица начинает двигаться с ускорением. Однако по мере увеличения скорости частицы возрастает и сила сопротивления среды f_1 . В некоторый момент времени эта сила уравнивает силу тяжести, и далее частица оседает уже с постоянной скоростью. Приравнявая эти силы ($f_2 = f_1$), получаем:

$$6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v = (4/3) \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_1) \cdot g, \quad (2.5)$$

$$\text{откуда } v = 2 r^2 \cdot g / 9 \eta, \text{ и } r = \sqrt{9 \eta \cdot v / 2 g \cdot (\rho - \rho_1)}. \quad (2.6)$$

Скорость седиментации (оседания) частицы прямо пропорциональна квадрату радиуса частицы, обратно пропорциональна вязкости среды и зависит от $(\rho - \rho_1)$. Если плотность частицы больше, чем плотность жидкости $\rho > \rho_1$, то частица оседает, а при $\rho < \rho_1$ – всплывает.

Собрав все неизменные параметры системы в одну величину K , называемую константой Стокса:

$$K = \sqrt{9 \eta / 2 g \cdot (\rho - \rho_1)}, \quad (2.7)$$

получаем зависимость: $r = K \sqrt{v}. \quad (2.8)$

Это уравнение справедливо для водных суспензий с частицами, имеющими размеры 0,1 – 100 мкм. Однако этот диапазон может меняться в зависимости от соотношения плотностей дисперсных частиц и дисперсионной среды. При сравнительно небольшой разнице этих величин в суспензии наступает так называемое диффузионно-седиментационное равновесие, при котором частицы, имеющие радиус меньше некоторого предела перестают осаждаться. Уравнение 2.8 позволяет по измерениям скорости движения частиц в жидкости определять некоторый эффективный, или эквивалентный, радиус частиц. Для системы, в которой преобладающее количество частиц имеет одинаковый размер (монодисперсная система), скорость оседания v определяется временем оседания τ :

$$v = h / \tau, \quad (2.9)$$

где h – высота столба жидкости, из которого оседают частицы.

Другим условием правильности получаемых результатов по распределению частиц по размерам, рассчитанным, исходя из закона Стокса, является наличие агрегативной устойчивости в дисперсной системе – отдельные частицы не должны слипаться. Создание агрегативно-устойчивой системы достигается подбором концентрации и поверхностного заряда частиц дисперсной фазы.

Экспериментальная часть

Цель работы определение распределения частиц суспензии по размерам и процентного содержания фракций различного размера по измерениям скорости приращения веса осевших частиц.

Оборудование и реактивы:

1. Торсионные весы;
2. Секундомер;
3. Дистиллированная вода;
4. Порошок, дисперсная система, содержащая частицы различного размера (полидисперсная система), примерно 2 г;
5. Стеклопалочка для перемешивания суспензии.

Порядок выполнения работы:

1. Под руководством лаборанта установить торсионные весы горизонтально по уровню посредством опорных винтов 1 и 2 (рисунок 2.1).
2. Определить исходный вес чашечки, погруженной в дистиллированную воду. С этой целью налить в химический стакан воду до метки и подгрузить в воду чашечку. Затем освободить коромысло весов, повернув на 180° арретир 3, и, вращая ручку 5, нагружать коромысло весов до тех пор, пока подвижная стрелка 4 не достигнет красной черты указателя равновесия. Стрелка 6 укажет на подвижной шкале вес чашечки в воде. Записать результат.
3. Измерить с помощью линейки глубину погружения чашечки h и закрепить коромысло весов арретиром 3.
4. Приготовить суспензию: для этого всыпать порошок в стаканчик с дистиллированной водой и перемешать с помощью стеклопалочки.
5. После 3–5 мин перемешивания поставить стаканчик на подставку торсионных весов.

Внимание! Одновременно с погружением чашечки весов и освобождением коромысла весов арретиром 3 включить секундомер.

6. Первый отсчет по шкале весов сделать через 15 с в момент совмещения стрелки 4 с красной чертой указателя равновесия при вращении ручки 5.
7. Скорость процесса седиментации полидисперсной суспензии максимальна в начале опыта. Поэтому первый и последующие отсчеты проводить через каждые 20 с. По мере приближения к концу опыта (через 10 – 15 мин) время между отсчетами постепенно увеличить до 1,0 – 1,5 мин. Опыт заканчивается через 20 – 30 мин.
8. Записав последний отсчет веса, закрепить коромысло весов арретиром 3. Извлечь чашечку весов и промыть ее водой.

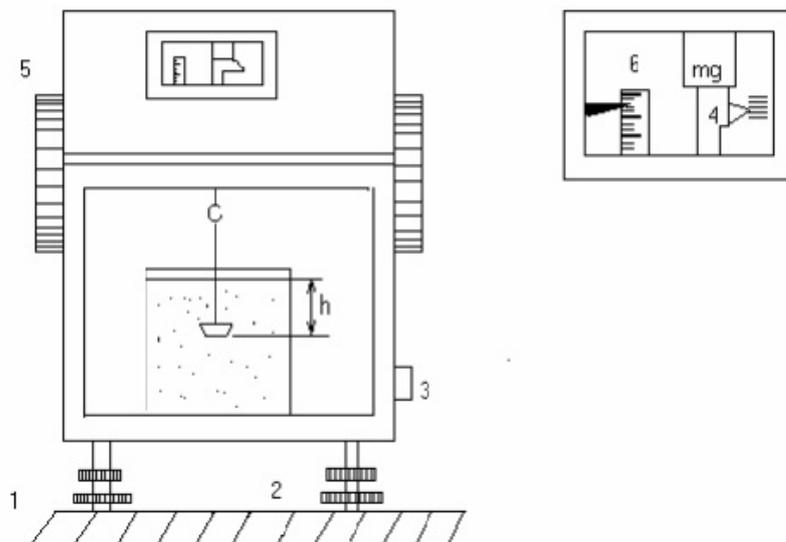


Рисунок 2.1 - Торсионные весы с чашечкой, на которой оседают частицы суспензии.

Обработка результатов

1. Данные опыта занести в таблицу 2.1.
2. По данным таблицы 1 начертить на миллиметровой бумаге кривую седиментации, то есть привеса чашечки с течением времени:
 $\Delta P = P_{\tau} - P_0 = f(\tau)$, см. рисунок 2.

Таблица 2.1 – Экспериментальные данные

Исходный вес чашечки в воде:

$P_{H_2O} =$ (мг)

Глубина погружения:

$h =$ (м)

№№ изм.	Время от начала опыта τ , с	Показания по шкале весов $P(\tau)$, мг	Вес осевших на чашечке весов частиц ΔP , мг	$1000/\tau$

3. Так как практически невозможно достичь полного осаждения всех частиц, то находят предел, к которому стремится кривая седиментации, по методу Штыхова. По данным таблицы 1 слева от графика седиментации строится еще одна кривая в координатах $\Delta P = f(A/\tau)$, где A – любое целое число, например, 1000, а τ – время, с. Участок кривой, соответствующий оседанию высокодисперсных фракций, оказывается приблизительно прямолинейным. Через несколько точек этого участка провести прямую до пересечения с осью ординат. Прямая (аб), проходящая через точку пересечения и параллельная оси абсцисс, является пределом седиментационной кривой (рисунок 2).

4. К седиментационной кривой $\Delta P = f(\tau)$ провести 5–7 касательных (рисунок 2), отсекающих на оси ординат близкие по величине отрезки

(можно заранее отложить на оси ΔP эти отрезки), и из точек касания опустить перпендикуляры на ось абсцисс.

В случае, если некоторые участки кривой седиментации оказываются прямолинейными, то при определении точки касания следует взять максимальное время, соответствующее точке отрыва касательной от кривой (рисунок 2.3).

Перпендикуляры, проведенные из точек касания на ось абсцисс, отсекают на ней отрезки $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ и т.д., соответствующие времени полного оседания различных фракций (частиц в определенном интервале радиусов, мкм).

5. По уравнениям (2.8) и (2.9) вычислить эквивалентные радиусы частиц, осевших к моментам времени $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ и т.д. (рисунок 2.2):

$$r = K \sqrt{v} = K \sqrt{h / \tau} \text{ [м]}, \quad (2.10)$$

или, переводя в мкм:

$$r = 10^6 \cdot K \sqrt{h / \tau} \text{ [мкм]}. \quad (2.11)$$

Константа K в уравнении (11) находится по такой формуле:

$$K = \sqrt{9 \eta / 2 g \cdot (\rho - \rho_1)} \text{ [м}^{0,5} \cdot \text{с}^{0,5}\text{]}, \quad (2.12)$$

где η – динамическая вязкость воды, равная $0,01$ пуаз = 10^{-3} Па · с; ρ_1 – плотность воды, равная 1000 кг/м³; ρ – плотность вещества частиц, равная $6,52$ кг / м³; $g = 9,80$ м / с².

1. Измерить длины отрезков (в миллиметрах), отсекаемых касательными на оси ординат, найти их процентную долю от длины отрезка $0a$ (рисунок 2.2). Эти величины выражают содержание частиц фракций (в процентах), имеющих размеры в соответствующих интервалах.

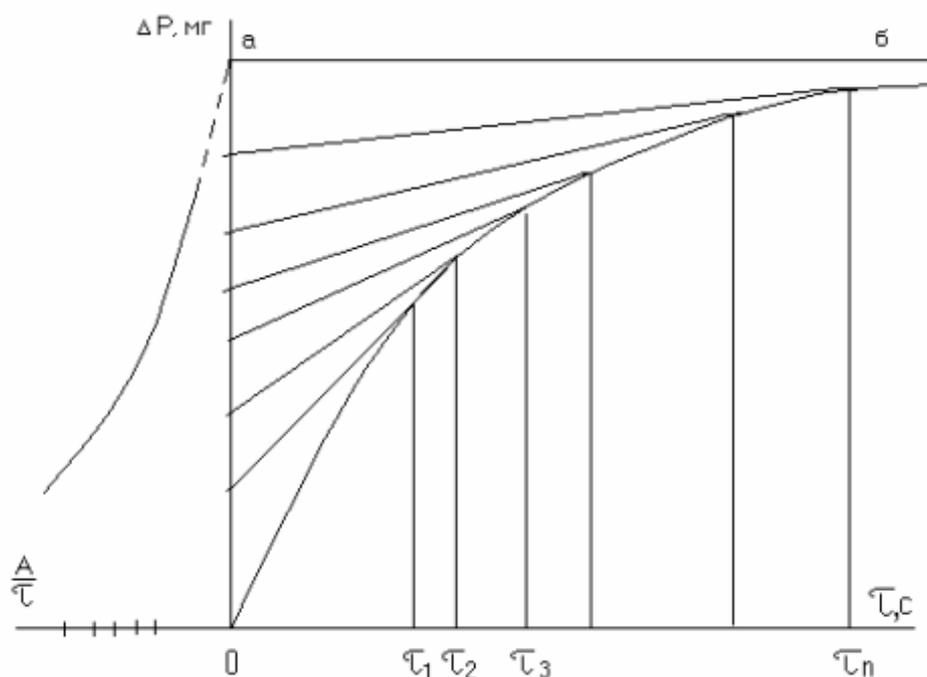


Рисунок 2.2 - Примерный вид седиментационной кривой.

Отрезок ординаты от начала координат 0 до точки пересечения первой касательной с осью ΔP , отнесенный к отрезку $0a$, соответствует процентному содержанию частиц с радиусом, большим, чем первый рассчитанный радиус. Отрезок от точки a до ближайшей к нему касательной, отнесенный к длине $0a$, выражает относительное содержание частиц с радиусом, меньшим минимального радиуса.

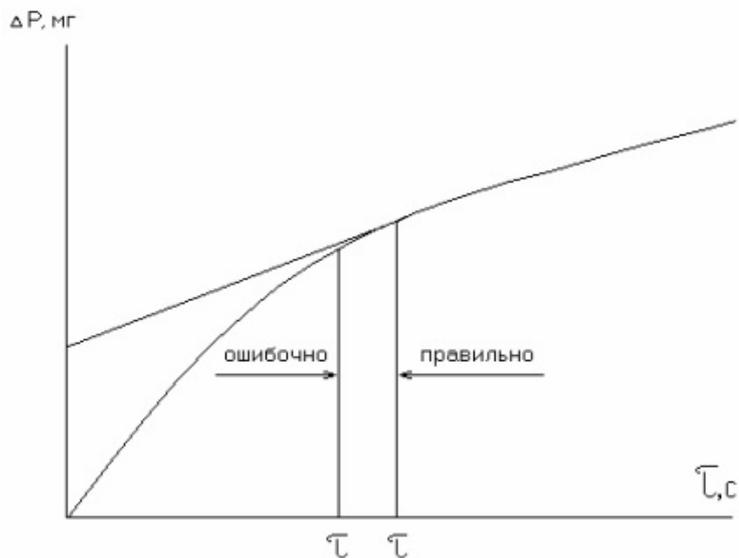


Рисунок 2.3 - Пример построения касательной к кривой.

2. Результаты обработки седиментационной кривой, свести в таблицу 2.2.

Таблица 2.2 - Пример оформления результатов.

Время оседания τ, c	Интервалы размеров частиц отдельных фракций, мкм	Длины отрезков между касательными, мм	Относительное содержание фракций $Q, \%$
550 – – 1200	$r > 7,71$	21	11,89
	7,71 – 5,22	29	16,39
1200 – – 2200	5,22 – 3,86	60	34,04
	$r < 3,86$	67	37,70
		Длина отрезка $0a = 177$	Всего: 100 %

3. Исходя из данных таблицы 2.2, построить суммарную кривую распределения: отложить по оси ординат суммарное процентное содержание фракций Q , начиная с наиболее мелких частиц; по оси абсцисс – радиусы частиц, соответствующие большему значению радиуса данной фракции. Например, если в исследуемом порошке мелкая фракция содержит частицы с радиусом менее чем 3,86 мкм и относительное количество ее в дисперсной системе 11,87 %, то по оси абсцисс следует откладывать 3,86 мкм, а по оси ординат – 11,87, если же следующая фракция лежит в пределах 3,87–5,22 мкм и относительное количество ее 16,39 %, то по оси ординат следует взять суммарное процентное содержание обеих фракций, т.е. $Q = 11,87 + 16,39 = 28,26\%$, а по оси абсцисс – 5,22 мкм и т.д.

Типичная кривая распределения представлена на рисунке 4.

На суммарной кривой распределения максимальному радиусу частиц соответствует значение $Q = 100\%$.

4. Из суммарной кривой распределения найти величины приращения процентного содержания частиц ΔQ через равные интервалы радиусов Δr . В качестве примера в таблице 2.3 приведены результаты обработки кривой распределения.

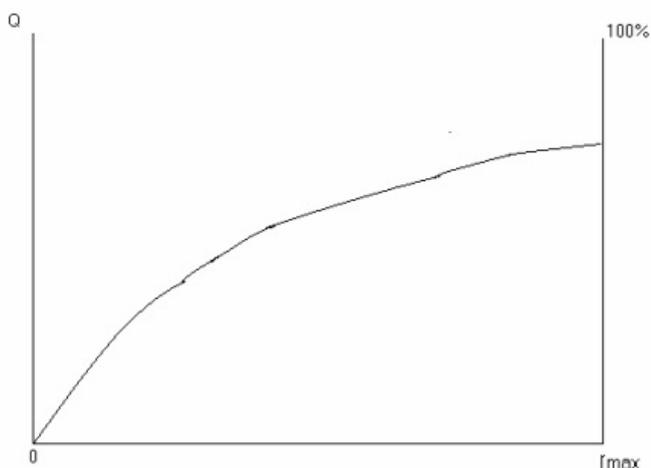


Рисунок 2.4 - Примерный вид кривой распределения частиц по размерам.

5. По данным таблицы 3 построить дифференциальную кривую распределения (рисунок 2.5), откладывая по оси ординат $\Delta Q/\Delta r$, а по оси абсцисс – радиусы. Например, в интервале радиусов от 0 до 2 мкм величина $\Delta Q/\Delta r$ равна 2,5 первый прямоугольник на рисунке 2.5. Второй прямоугольник строят в интервале радиусов от 2 до 4 мкм, и т.д. – до максимального радиуса частиц.

Если интервалы радиусов (Δr) одинаковы, то весовое содержание каждой фракции выразится площадью соответствующего прямоугольника.

Соединив плавной линией, средние точки их верхних сторон, получаем дифференциальную кривую распределения (рисунок 2.5).

Максимум на кривой распределения соответствует радиусу частиц преобладающей фракции полидисперсной суспензии.

Таблица 2.3 - Результаты обработки приведенной кривой распределения.

г, мкм	Q, %	Δr , мкм	ΔQ , %	$\Delta Q/\Delta r$, %/мкм
2	5	2	5	2,5
4	15	2	10	5,0
6	30	2	15	7,5

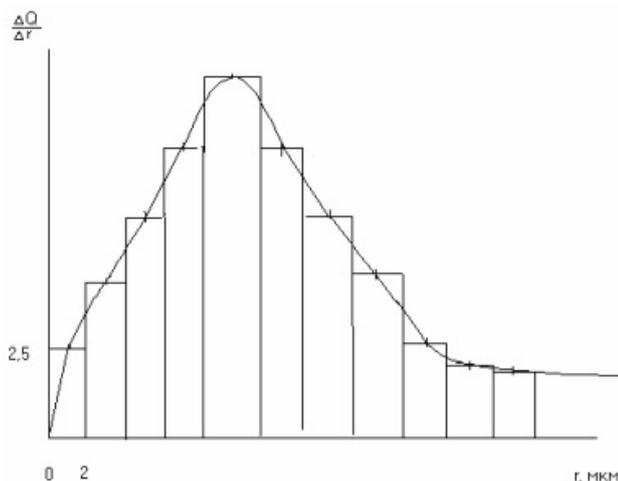


Рисунок 2.5 - Примерный вид дифференциальной кривой распределения.

Задание:

Определить радиус преобладающей фракции и ее процентное содержание в суспензии. Сформулировать выводы по работе.

Контрольные вопросы:

1. Основные методы измерения размеров дисперсных частиц?
2. Какие параметры определяют константу диссоциации?
3. Для частиц какого размера применим седиментационный анализ?
4. Принципиальное отличие седиментации твердых частиц и жидких капель?
5. Что такое седиментационно-диффузионное равновесие дисперсной системы?

Литература:

1. Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник/ Под ред. А.П. Беляева, 2010. – 704 с.
2. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстров В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд-во: Лань, 2010. – 336 с.
3. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 352 с.
4. Назаров В. Коллоидная химия: учебное пособие. Изд-во: ДеЛи плюс, 2015. – 250 с.

Дополнительная литература:

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976 г.
2. Новиков А.Ф., Успенская М.В., Методические материалы к компьютерному тестированию студентов по курсу химии. Учебное пособие. – СПб: Изд. СПбГУИТМО, 2006 г. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Химия, 1995.
3. Электронный учебник и другие учебные материалы по курсу химии, глава 8. "Растворы и другие дисперсные системы", раздел 8.1. Центр дистанционного обучения СПбГУИТМО, 2006 г. www.de.ifmo.ru

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

«Оптические методы изучения дисперсных систем»

Теоретическая часть

Дисперсные системы обладают фазовой и соответственно оптической неоднородностью. Лучи, направленные на микрогетерогенные и грубодисперсные системы, падают на поверхность частиц, отражаются и преломляются под разными углами, что обуславливает выход лучей из системы в разных направлениях. Прямому прохождению лучей через дисперсную систему препятствует также их многократные отражения и преломления при переходах от частицы к частице.

Оптические свойства дисперсных систем обусловлены взаимодействием электромагнитного излучения, обладающего определенной энергией, с частицами дисперсной фазы. Особенности оптических свойств дисперсных систем определяются природой частиц, размером частиц дисперсной фазы, соотношением длины волны падающего света и размера частиц дисперсной фазы.

В зависимости от свойств дисперсных частиц проходящий через дисперсную систему свет может поглощаться, отражаться или рассеиваться.

С явлением светорассеяния связаны два оптических эффекта – эффект Тиндаля и опалесценция. Узкий пучок света при прохождении через дисперсную систему при боковом освещении становится видимым и имеет форму конуса. Опалесценция заключается в различной окраске высокодисперсной системы в зависимости от направления пучка света. В прямом проходящем свете "белый" золь имеет красновато-желтый свет, а при боковом освещении – голубоватый оттенок. При прохождении светового луча через окрашенный золь наблюдается явление дихроизма света – наложение цветов.

В основе опалесценции лежит уравнение Рэлея:

$$I_p = I_0 \left[24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \right], \quad (3.1)$$

где I_p – интенсивность рассеянного света;

I_0 – интенсивность падающего света;

ν - концентрация частиц;
 V – объем одной частицы;
 λ – длина волны падающего света;
 n и n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, соответственно;
 θ – угол рассеяния.

Уравнение Рэлея выполняется при следующих условиях:

1. Малый размер частиц ($r \approx 0,1\lambda$). Максимальное светорассеяние наблюдается в дисперсиях с $r < 20\div 40$ нм, при размерах $r > 0,1\lambda$ преобладает отражение света.
2. Концентрация частиц мала и объем дисперсной системы небольшой.
3. Частицы не поглощают свет.
4. Частицы не электропроводны.

Одним из оптических методов изучения дисперсных систем, в основе которых лежит уравнение Рэлея является турбидиметрия.

Метод турбидиметрии основан на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему - $I_{\text{ПР}}$.

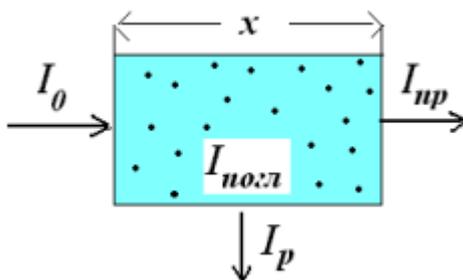


Рисунок 3.1 – Взаимодействие света с окрашенным золем.

В случае окрашенных золей взаимодействие золь с падающим световым лучом происходит согласно рисунку?

В соответствии с законом сохранения энергии $I_0 = I_{\text{ПР}} + I_{\text{П}} + I_{\text{ПОГЛ}}$.

Для неокрашенных или "белых" золей интенсивность поглощенного света $I_{\text{ПОГЛ}} = 0$. Ослабление $I_{\text{ПР}}$ при прохождении света через золь за счет светорассеяния можно рассматривать как фиктивную абсорбцию света.

В основе турбидиметрического метода лежит уравнение, аналогичное закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{ПР}}} = 2,3 A = \tau \cdot l, \quad (3.2)$$

$$\tau = 2,3 \frac{A}{l}, \quad (3.3)$$

где $A = \log \frac{I_0}{I_{\text{ПР}}}$ - оптическая плотность;

τ – мутность системы;

l – толщина слоя системы.

С увеличением размеров частиц закон Рэля перестает соблюдаться. Если размер частиц составляет $\frac{1}{10}\lambda < d < \frac{1}{3}\lambda$ и показатели преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды не сильно различаются, то можно использовать уравнения Геллера:

$$A = k\lambda^{-n}; \tau = k'\lambda^{-n},$$

где k и k' – константы, не зависящие от длины волны.

Зависимости $\log A = f(\log \lambda)$ и $\log \tau = f(\log \lambda)$ в соответствии с уравнениями Геллера представляют собой линейные зависимости:

$$\log A = \log k - n \log \lambda \text{ и } \log \tau = \log k' - n \log \lambda,$$

где $tg\alpha = -n$ - тангенс угла наклона прямой.

Показатель преломления определяется соотношением размера частицы и длины волны падающего света, характеризуемого параметром Z :

$$Z = \frac{8\pi r}{\lambda_{\text{cp}}}, \quad (3.4)$$

$$\text{где } \lambda_{\text{cp}} = \frac{\lambda_{\text{макс}} + \lambda_{\text{мин}}}{2}. \quad (3.5)$$

Экспериментальная часть

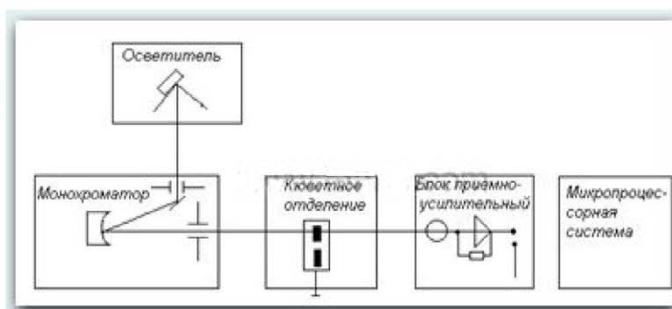
Цель работы экспериментальное определение размера частиц дисперсной системы методом турбидиметрии.

Оборудование и реактивы:

1. Спектрофотометр UNICO 2100 (рисунок 3.2);
2. Кюветы – 2 шт.;
3. Зо́ль высокодисперсный.



а)



б)

Рисунок 3.2 – Спектрофотометр UNICO 2100: а) внешний вид; б) схема устройства прибора.

Принцип работы спектрофотометра

Спектрофотометры позволяют разлагать белый свет в непрерывный спектр, выделять из этого спектра узкий интервал длин волн, в пределах которого световой пучок можно считать монохроматическим (ширина выделяемой полосы спектра 1 – 20 нм), пропускать изолированный пучок

света через анализируемый раствор и измерять с высокой степенью точности интенсивность этого пучка. Поглощение света окрашенным веществом в растворе измеряют, сравнивая его с поглощением нулевого раствора. В фотометрическом спектрофотометре сочетаются два основных прибора: монохроматор, служащий для получения монохроматического светового потока, и фотоэлектрический фотометр, предназначенный для измерения интенсивности света.

Монохроматор состоит из трех основных частей: источника света, диспергирующего устройства (устройства, разлагающего белый свет в спектр) и приспособления регулирующего величину интервала длин волн светового пучка, падающего на раствор.

Для разложения света в спектр применяются стеклянные и кварцевые призмы, а также дифракционные решетки. Призмы обладают довольно большой дисперсией и большой светосилой. Кварцевые призмы дают возможность работать в ультрафиолетовой области спектра. Очень важной деталью спектрофотометра является щель, с помощью которой можно регулировать интенсивность светового потока: чем меньше ее раскрытие, тем меньше света проходит через нее и тем уже интервал длин волн светового пучка, пропускаемого щелью.

В основу работы спектрофотометра положен принцип измерения отношения двух световых потоков: потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец (или прошедшего через контрольный образец).

Световой пучок из осветителя попадает в монохроматор через входную щель и разлагается дифракционной решеткой в спектр. В монохроматический поток излучения, поступающий из выходной щели в кюветное отделение, поочередно вводятся контрольный и исследуемый образцы. Излучение, прошедшее через образец, попадает на катод фотоэлемента в приемно-усилительном блоке. Электрический ток, проходящий через резистор R_H , который включен в анодную цепь фотоэлемента, создает на резисторе падение напряжения, пропорциональное потоку излучения, падающему на фотокатод.

Исследуемый образец помещается в специальные приставки. Для каждого вида образцов они разные. Для твердых - это специальные зажимы, а при спектральных измерениях жидких образцов используются специальные контейнеры из кварцевого стекла, так называемые кюветы.

В большинстве спектрофотометров применяются стандартные кюветы, которые предназначены для такого размещения, которое предусматривает горизонтальную траекторию луча света. Основным недостатком подобных кювет является то, что только небольшая часть образца (около 10%) освещается измеряющим светом. Кюветы очень маленьких объемов проявляют капиллярные свойства, и возникают проблемы с образованием пузырьков воздуха, что требует дегазации. Однако, из таких кювет сложно извлечь обратно образец.

В спектрофотометрах в качестве диспергирующего элемента чаще всего используют призмы и дифракционные решетки.

Дифракционная решетка технологически более сложное изделие, чем призма. Большинство применяемых в настоящее время решеток изготовлены способом выжигания и голографического копирования и представляют собой пластины с большим числом параллельных штрихов - до нескольких сот на миллиметр.

Основным преимуществом использования призмы в спектрофотометре является ее низкая стоимость.

Преимущество дифракционных решеток состоит в том, что они обеспечивают линейную дисперсию света на всем диапазоне видимого и УФ спектров. Отрицательным моментом применения дифракционных решеток является их высокая стоимость в сравнении с призмами и светофильтрами.

Одной из самых важных характеристик монохроматоров является полоса пропускания, выражаемая в единицах длин волн - нанометрах.

Если интерференционные фильтры дают ширину пропускания в диапазоне 6-20 нм, то призмы и дифракционные решетки дают более узкую полосу - менее 5 нм, а, следовательно, и большую "чистоту" (монохромность) света, падающего на кювету с образцом. Полоса пропускания является одной из важнейших характеристик спектрофотометра. Уменьшение полосы пропускания влечет за собой повышение разрешающей способности спектрофотометра.

Порядок выполнения работы:

1. Подготовить прибор к работе согласно руководству по эксплуатации под руководством лаборанта.
2. Измерить ширину кюветы. В кювету налить до риски исследуемый раствор, в другую кювету той же ширины налить дистиллированную воду (раствор сравнения).
3. Поместить кюветы с исследуемой дисперсной системой и раствором сравнения в фотометр.
4. Измерять оптическую плотность A исследуемого раствора согласно таблице? Записать полученные результаты.

Таблица 3.1 – Экспериментальные данные.

λ	A	$\lg\lambda$	$\lg A$

5. Вычислить значения $\lg\lambda$ и $\lg A$ и заполнить таблицу 3.1. Построить и аппроксимировать график зависимости $\log A = f(\log \lambda)$.

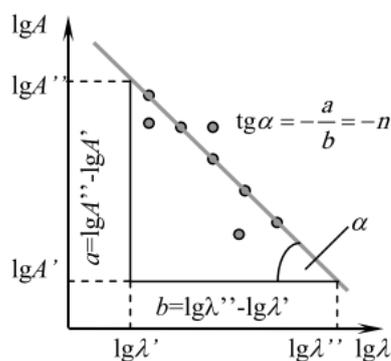


Рисунок 3.3 – График зависимости $\log A = f(\log \lambda)$.

6. Рассчитать тангенс угла наклона n прямой к оси абсцисс.
7. Используя рисунок 3.3 найти средний радиус частицы Z .

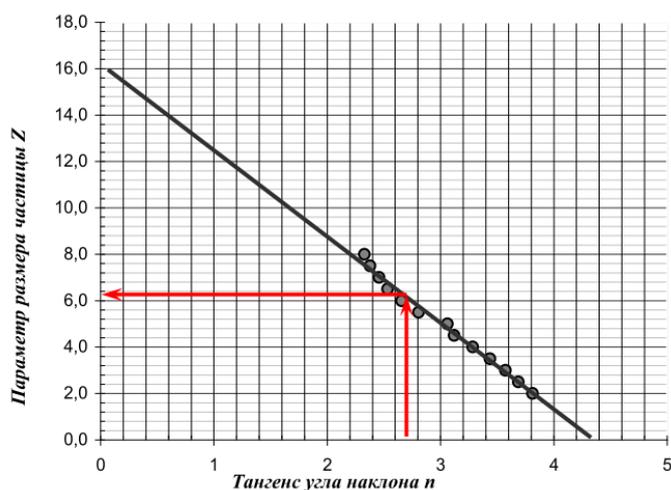


Рисунок 3.4 – Зависимость параметра размера частицы Z от тангенса угла n .

8. Найти средний радиус частицы r по формуле:

$$r = \frac{Z\lambda_{\text{ср}}}{8\pi}. \quad (3.6)$$

9. Приготовить пять растворов с известным содержанием дисперсной фазы с кратностью разбавления 1:2000, 1:3000, 1:5000, 1:7000, 1:10000. Измерить оптическую плотность приготовленных растворов на спектрофотометре UNICO 2100 ($\lambda = 540$ нм), используя кюветы 5 см.

10. Для каждого раствора повторить измерения три раза и рассчитать среднее значение оптической плотности.

11. Рассчитать мутность по формуле и полученные значения записать в таблицу 3.2:

$$\tau = 2,3 \frac{A}{l}, \quad (3.7)$$

где $A = \log \frac{I_0}{I_{\text{ПР}}}$ - оптическая плотность;

τ – мутность системы;

l – толщина слоя системы.

Таблица 3.2 – Экспериментальные данные.

Объемная концентрация c , см ³ /см ³	Оптическая плотность A	Рассчитан. A_{cp}	Мутность τ , 1/см	τ/c
--	--------------------------	---------------------	------------------------	----------

12. Рассчитать значения объемной концентрации растворов.
13. Подготовить отчет и сделать выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлено светорассеяние в грубодисперсных и коллоидных системах?
2. От каких параметров зависит интенсивность рассеянного света?
3. Опишите схему светорассеяния в истинном и коллоидном растворах.
4. В чем сущность метода турбидиметрии?
5. Принцип работы и устройство спектрофотометра.

Литература

1. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров: Учебное пособие, СПб: СПбГУ ИТМО, 2010, 42 с.
2. Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник/ Под ред. А.П. Беляева, 2010. – 704 с.
3. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юостров В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд-во: Лань, 2010. – 336 с.
4. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 352 с.
1. Назаров В. Коллоидная химия: учебное пособие. Изд-во: ДеЛи плюс, 2015. – 250 с.

Дополнительная литература

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. - 300 с.
2. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. Шк., 1992. 414 с.
3. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 240 с.
1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - СПб.: Химия, 1995. – 400 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4 «Определение вязкости коллоидных растворов»

Теоретическая часть

Вязкость жидкости определяют как сопротивляемость ее движению под действием внешних сил. Вязкость, или внутренне трение жидкости, обусловлена силами сцепления между молекулами. Согласно постулату

Ньютона, возникающая сила вязкого сопротивления, равная по величине и обратная по направлению внешней силе, определяется из уравнения:

$$F = \eta \cdot S \left(\frac{dU}{dX} \right), \quad (4.1)$$

где: η - коэффициент вязкости или вязкость, г/см·с;

S – площадь контакта движущихся слоев, см²;

dU/dX – градиент скорости движения между слоями.

Единица вязкости названа пуазом (П) и соответствует вязкости жидкости, при которой для поддержания градиента скорости в 1 см/с нужна сила в 1 дин на 1 см².

Величина $1/\eta$, обратная вязкости, называется *текучестью*. Она характеризует подвижность жидкости под влиянием внешних воздействий.

Ламинарное течение жидкости по трубкам описывается уравнением Пуазейля:

$$V = \pi r^4 \cdot P / (8 \cdot \eta \cdot l), \quad (4.2)$$

где: V – объемная скорость истечения;

r – радиус трубки;

l – длина трубки;

P – разность давлений на концах трубки;

η – вязкость жидкости.

Уравнения Ньютона и Пуазейля соблюдаются только при условии ламинарного течения жидкости, то есть в виде слоев, имеющих различную скорость и не смешивающихся друг с другом. В ламинарном потоке вязкость чистых жидкостей, растворов низкомолекулярных веществ, а также некоторых коллоидных растворов при низких концентрациях не зависит от действующей внешней силы или давления ($\eta = \text{const}$). Растворы высокомолекулярных соединений и коллоидов с анизометрическими частицами не подчиняются уравнениям Ньютона и Пуазейля, проявляя так называемую аномальную вязкость. Вязкость в таких системах всегда велика и зависит от действующей силы, причем в ламинарном потоке η уменьшается с увеличением P . Уменьшение вязкости в системах с анизометрическими частицами объясняется ориентацией удлиненных частиц по направлению потока, что уменьшает сопротивление и, следовательно, вязкость. Особенно сильно данные процессы проявляются в концентрированных системах, где образуются структуры. Аномальная вязкость в этом случае носит название структурной вязкости.

Вязкость коллоидных систем всегда выше вязкости чистой дисперсионной среды. Зависимость вязкости от концентрации дисперсной фазы дается уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \cdot \varphi), \quad (4.3)$$

где: η_0 – вязкость дисперсионной среды;

φ – объемная концентрация дисперсной фазы.

Уравнение (3) пригодно при условии, что взвешенные частицы твердые и шарообразные, концентрация дисперсной фазы невелика и между частицами в системе отсутствуют какие-либо взаимодействия. При палочкообразной, эллипсоидной или пластинчатой формах частиц, при сольватации или взаимодействии частиц друг с другом вязкость всегда выше, чем вычисленная по уравнению Эйнштейна.

С увеличением температуры вязкость коллоидных систем и высокомолекулярных растворов уменьшается. Для растворов полимеров характерно влияние на вязкость малых добавок различных минеральных веществ, увеличивающих структурообразование, а, следовательно, и вязкость.

Экспериментальная часть

Цель работы изучение и определение вязкости истинных растворов и коллоидных растворов.

Оборудование и реактивы:

1. Вискозиметр;
2. Раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
3. Раствор желатина.

Порядок выполнения работы:

1. Приготовить растворы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и растворы желатина с концентрацией 0,1 %, 0,2 %, 0,5 %, 1 %.
2. В вискозиметр через широкое колено залить исследуемый раствор примерно до половины объема нижнего резервуара. Медленно резиновой грушей засасывают жидкость в колено с капилляром приблизительно до половины верхнего расширения, и включить секундомер для определения времени прохождения мениска жидкости между двумя метками, расположенными между двумя расширениями (верхняя метка) и в верхней части капилляра (нижняя метка). Повторить измерения для каждой исследуемой жидкости 5 раз.
3. Повторить серию измерений при температуре $t = 50^\circ\text{C}$. Занести данные в таблицу 4.1.
4. Вычислить вязкость исследуемых растворов по формуле:

$$\eta = k \cdot t, \quad (4.4)$$

где: η – кинематическая вязкость в сантистоксах (сст);

t – среднее время истечения жидкости, с;

k – константа вискозиметра (из описания прибора).

5. Построить графики зависимости вязкости исследованных растворов от концентрации и температуры.

Таблица 4.1 - Зависимость среднего времени истечения растворов от концентрации и температуры.

Вещество	Температура	Концентрация, %			
		0,1	0,2	0,5	1
Fe(OH) ₃	комнатная				
	50 °С				
желатин	комнатная				
	50 °С				

6. Сделать выводы о зависимости вязкости от концентрации и температуры растворов.

Контрольные вопросы:

1. Что такое вязкость растворов?
2. Нормально вязкие и структурированные системы.
3. Какова связь между концентрацией и вязкостью в структурированных системах?
4. Как зависит вязкость от температуры?
5. Что такое ламинарное течение жидкости?

Литература

2. Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник/ Под ред. А.П. Беляева, 2010. – 704 с.
3. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстров В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд-во: Лань, 2010. – 336 с.
4. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 352 с.
5. Назаров В. Коллоидная химия: учебное пособие. Изд-во: ДеЛи плюс, 2015. – 250 с.

Дополнительная литература:

1. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 240 с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - СПб.: Химия, 1995. – 400 с.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

«Изучение процесса набухания сшитых полимеров»

Теоретическая часть

Полимеры представляют собою особый вид высокомолекулярных соединений (ВМС). Полимеры – это вещества, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев и обладают молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов. Специфика полимерного состояния вещества обуславливает характерные свойства растворов полимеров как систем, переходных между истинными гетерогенными системами и истинными растворами. Поэтому растворы полимеров рассматривают, учитывая их свойства, присущие как истинным растворам, так и коллоидным системам.

Растворы полимеров в известных условиях способны терять свою текучесть и переходить в состояние геля. Процесс этот может происходить самопроизвольно: при изменении температуры, при концентрировании раствора или при добавлении к нему некоторых количеств электролита. Как правило, под действием того или иного фактора структурная вязкость системы возрастает, что приводит к превращению жидкости в студень.

Гелем (или студнем) называется такая форма коллоидной системы, когда вся система в целом имеет студнеподобную консистенцию.

При поглощении высокомолекулярным веществом низкомолекулярной жидкости (при набухании) происходит проникновение молекул растворителя в высокомолекулярное соединение. Это связано с тем, что макромолекулы в обычных аморфных полимерах упакованы, не абсолютно плотно, так что между ними образуются малые пространства, в которые могут проникать молекулы растворителя как имеющие малые размеры и высокую подвижность. Этому явлению способствует тепловое движение гибких полимерных цепей. Одновременно происходит и обратный процесс диффузии молекул ВМС в раствор.

Полимеры, способные диссоциировать в растворах на ионы, называются полиэлектролитами. Нерастворимые в воде гелиполиэлектролиты с ограниченной способностью к набуханию часто обладают выраженной способностью к обмену ионами между полимером и раствором. Эти вещества известны как ионообменные смолы, или иониты, они нашли себе широкое применение в различных областях химической технологии (очистка воды, получение редких и рассеянных элементов и многое другое). Иониты имеют структуру в виде каркаса, “сшитого”, как правило, ковалентными связями.

Сами гели и процесс гелеобразования имеют большое значение в медицине и биологии. Причина гелеобразования состоит в возникновении постоянных связей между молекулами ВМС, которые в растворе вели себя как отдельные кинетические единицы. Постоянные связи в растворах полимеров могут образовываться за счет сильно взаимодействующих между

собой полярных групп макромолекул, а также взаимодействия ионизированных групп внутри молекул, несущих электрические заряды разного знака.

Наиболее интересными особенностями гелей являются их механические свойства, в частности, эластичность. В отличие от растворов полимеров гель способен противостоять течению вплоть до какого-то определённого значения напряжения сдвига и ведет себя при сдвиговых усилиях ниже этого значения как эластичное твердое тело, способное к обратимой деформации.

Гели делятся на две группы: 1) эластичные, или набухающие (например, желатина, агар-агар, каучук), и неэластичные (хрупкие), или ненабухающие (например, кремневая кислота, некоторые гидраты оксидов тяжелых металлов).

Неэластичные гели впитывают любую смачивающую их жидкость, объем их при этом почти не изменяется. Эластичные же гели поглощают не любую смачивающую их жидкость, а только некоторые. Чаще всего такими жидкостями являются те, в которых вещество геля может существовать в виде коллоидной системы типа золя (в частности, гидрозоль), а также жидкости, сходные с ними по своему химическому составу.

Поглощение жидкости эластичным гелем сопровождается сильным увеличением объема системы в целом. Это явление называется набуханием. Таким образом, желатина и агар-агар набухают только в воде или в водном растворе глицерина, однако не набухают в органических жидкостях. Каучук же набухает в сероуглероде, в бензоле и его производных, но не набухает в воде. Набухание геля часто является одной из стадий его диспергирования в данной жидкости, вплоть до образования высокодисперсного золя. Так, гумми-арабик в воде, сырой каучук в бензоле сначала набухают, а затем переходят в состояние коллоидного раствора. Но нередко процесс останавливается на стадии набухания, и образования золя не происходит (например, набухание целлюлозы в воде, вулканизированного каучука в органических жидкостях).

Гели первой категории называются неограниченно набухающими, гели второй – ограниченно набухающими. При изменении физических условий один и тот же гель может иногда переходить из одной категории в другую. Так, желатина и агар-агар в холодной воде ведут себя как ограниченно набухающие системы, а при повышенной температуре делаются ограниченно набухающими.

Количество поглощенной жидкости часто значительно превосходит вес сухого геля, следствием чего является увеличение его веса и объёма. Увеличение объема геля является причиной, так называемого давления набухания, то есть давления, создаваемого набухающим веществом при увеличении его объёма.

Наряду с увеличением объёма при набухании происходит сжатие всей системы, то есть общий объём системы в целом оказывается меньше суммы

исходных объёмов исходного сухого вещества и поглощенной жидкости. Это явление носит название контракции.

Кроме того, набухание сопровождается выделением тепла – тепловым эффектом процесса набухания.

Сшитые полимеры, обладающие способностью поглощать большое количество воды, называются гидрогелями или супервлагоабсорбентами (СВА). Масса поглощенной жидкости может быть в 100 – 5000 раз больше массы исходного материала. Схематичный рисунок полимерной сетки представлен на рисунке 5.1.

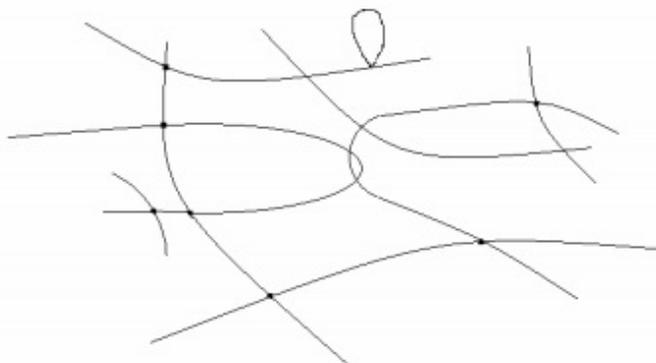


Рисунок 5.1 - Схема полимерной сетки.

Благодаря комплексу варьируемых уникальных свойств СВА нашли самое широкое применение на мировом рынке в различных отраслях хозяйства.

В медицине их используют, прежде всего, для производства предметов санитарно-гигиенического назначения, хорошо впитывающих и удерживающих жидкости;

в фармакологии – в качестве носителей лекарственных препаратов с пролонгированным действием.

В промышленности абсорбенты служат осушителями, например, сильно обводненной нефти, масел, бензина, в качестве эффективного сорбента ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод; в сельском хозяйстве – в качестве ускорителя роста растений, для борьбы с прогрессирующим опустыниванием и эрозией почв, при решении водных и экологических проблем, и т.д.

Процесс набухания характеризуется степенью набухания полимера, которая определяется по следующему уравнению:

$$Q = (m - m_0) / m_0, \quad (5.1)$$

где m – масса полимера после набухания; m_0 – масса исходного полимера (перед набуханием) и характеризует массу растворителя, поглощенного 1 г сухого вещества.

Иногда степень набухания выражается в процентах. Так, степень набухания желатины в воде составляет 350–400 %, вулканизированного

каучука в хлороформе – 650 %, в толуоле – 500 %, а в ацетоне всего 3 %. Сырой каучук в толуоле набухает до 2800 %.

Растущий интерес к набухающим гелям связан с их способностью реагировать на среду, то есть изменять свои физико-химические характеристики при небольших изменениях параметров внешней среды, таких как кислотность, температура, состав внешнего раствора, электрическое поле, освещенность и т.д.

Поскольку набухание электрически заряженной полимерной сетки в несколько раз (а иногда в сотни и тысячи раз) больше чем у нейтральной, то закономерно предсказать зависимости степени набухания геля от ионной силы и кислотности окружающего раствора.

При этом говорят об “умных” гидрогелях, которые обратимо реагируют на незначительные изменения свойств среды, то есть осуществляют фазовый переход первого рода, сопровождающийся резким набуханием или сжатием геля – коллапсом.

Силы притяжения, которые вызывают коллапс, в водных средах обычно обусловлены поверхностными явлениями или водородными связями. Едва только какой-то внешний фактор (например, температура, состав растворителя, кислотность и т.д.) делает преобладающими силы притяжения, гель переходит в состояние коллапса, которое становится заметным и невооруженным глазом (рисунок 5.2).

Это явление давно известно и подробно описано, но только в последнее время оно стало привлекать большое внимание исследователей в связи с возможностью управления системой и связанными с этим многочисленными практическими применениями. В зависимости от воздействия, которое вызывает коллапс, гели можно разделить на термо-, фото-, pH- и ионочувствительные.

С другой стороны, коллапс гидрогелей оказывается в ряде случаев нежелательным явлением, т.к. приводит к резкому уменьшению степени набухания. В этом случае модификация гидрогелей способна предотвратить коллапс в широком интервале внешних условий, ионизации, концентрации и соотношения мономеров в сетке,

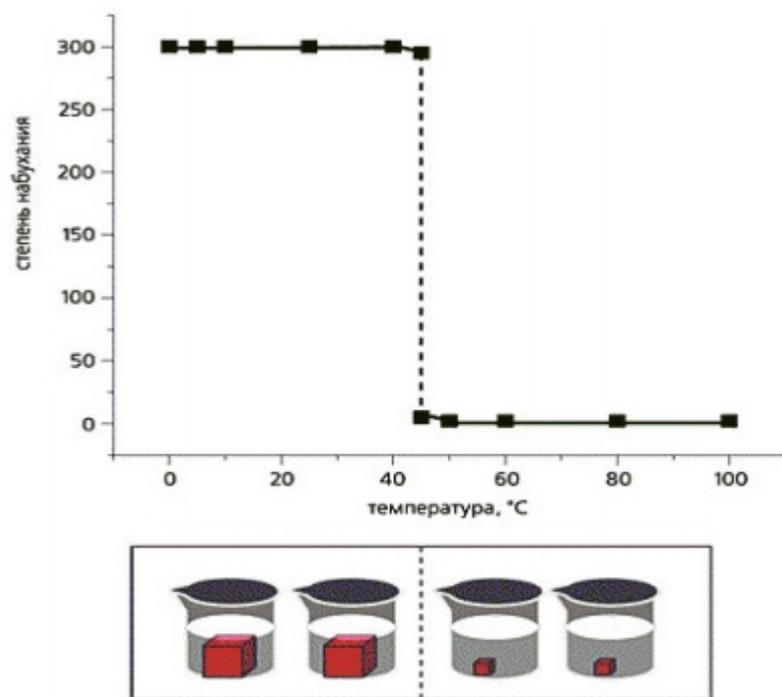


Рисунок 5.2 - Коллапс полимерного геля при нагревании.

Полиэлектrolитные или, иначе говоря, ионные (анионные или катионные) гидрогели высокочувствительны к изменению рН внешнего раствора. Будучи незаряженными, они находятся в сколлапсированном состоянии. Гели с кислотными группами набухают в щелочной среде и коллапсируют в кислой, где ионизация подавлена. Если же гидрогели содержат основные группы, то они, напротив, набухают в кислой среде и коллапсируют при повышении рН (рисунок 5.3).

Действие кислот и щелочей на набухание обусловливается преимущественно концентрацией H^+ и OH^- ионов, то есть рН раствора. В изоэлектрической точке студни обнаруживают минимум набухания; при повышении концентрации водородных и гидроксильных ионов набухание сначала увеличивается, достигает определенного максимума, а затем, при очень больших концентрациях H^+ и OH^- ионов снова начинает падать. Минимум набухания желатины проявляется при значении рН, приблизительно равном 4,7, а максимум набухания, обусловливаемый присутствием кислоты, при значении рН, приблизительно равном 3,2. На набухание оказывают влияние также и нейтральные соли.

Равновесная степень набухания ($Q_{\text{макс}}$) является базовым свойством гидрогелей и характеризует степень набухания полимера, при которой больше не происходит увеличения массы набухшего полимера во времени (кинетическая кривая выходит на насыщение, рисунок 5.4). Равновесная степень набухания зависит от многих характеристик реагентов мономеров: заряда мономеров, $K_{\text{дисс}}$ ионогенной группы, степени сшивания гидрогеля, так и от внешних условий: кислотности, температуры и ионной силы окружающей среды.

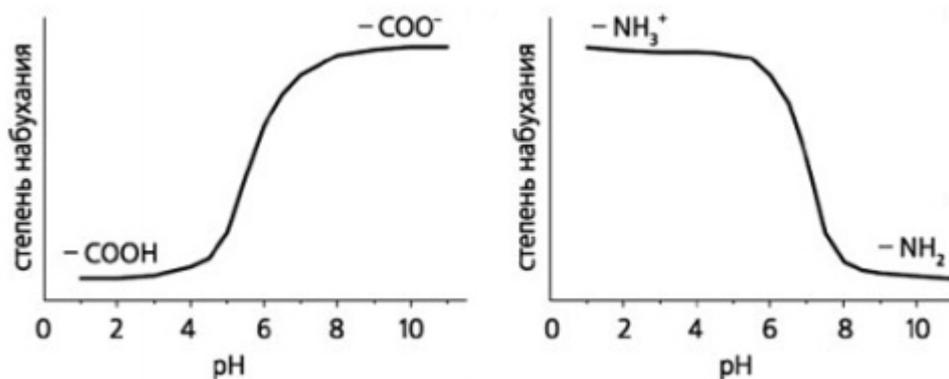


Рисунок 5.3 - Влияние рН на набухание геля с группами слабой кислоты (слева) и с группами слабого основания.

Процесс набухания происходит во времени с определенной скоростью, зависящей от природы набухающего полимера и растворителя. Графически кинетика набухания выражается кривой зависимости степени набухания Q от времени t , так называемой кинетической кривой (рисунок 5.4).

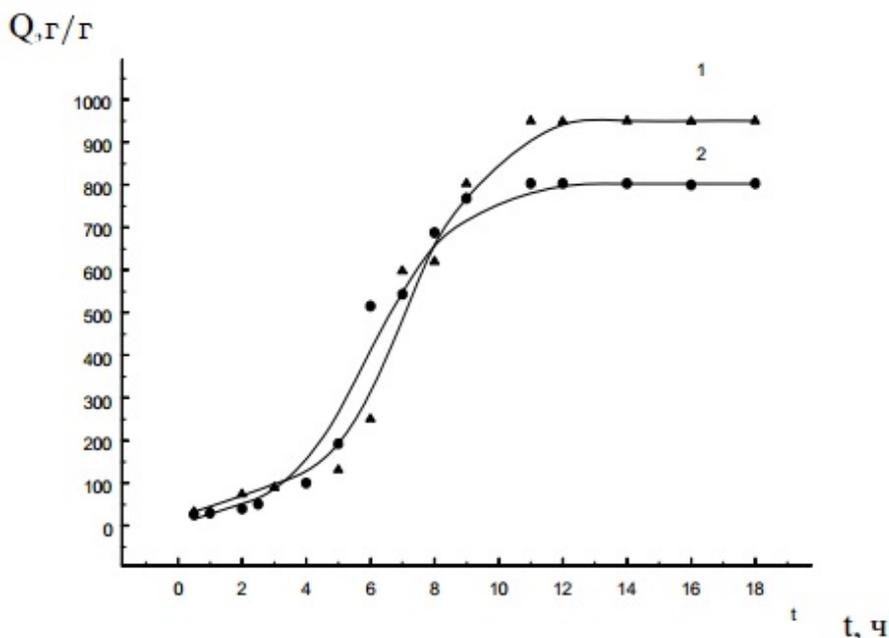


Рисунок 5.4 - Зависимость степени набухания Q гидрогелей от времени t для сополимеров с различной структурой.

Процесс набухания сополимеров протекает как реакция первого порядка:

$$\frac{dQ}{dt} = K [Q_{\text{макс}} - Q(t)], \quad (5.2)$$

где K – константа скорости набухания, зависящая от природы полимера, и характеризующая способность материала к набуханию; $Q(t)$ – количество поглощенной при набухании жидкости на 1 г сухого полимера за определенное время t ; t – время набухания; $Q_{\text{макс}}$ – предельное количество поглощенной при набухании жидкости или так называемая равновесная степень набухания.

Интегрируя уравнение (2), получаем следующее выражение для вычисления константы скорости реакции набухания:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{Q_{\infty}}{Q_{\text{макс}} - Q(t)}. \quad (5.3)$$

За процессом набухания можно наблюдать, либо периодически взвешивая набухающее вещество (гравиметрический метод), либо измеряя объем жидкости, оставшейся после набухания полимера (объемный метод).

Приведенное выше уравнение для скорости набухания сетчатых сополимеров можно решить графическим способом. Для различных величин Q (рис. 4) находят скорости набухания проведением касательных.

Тангенсы углов, между касательными в точке (Q_i, t_i) и осью абсцисс, равны скоростям набухания:

$$\operatorname{tg} \phi = dQ/dt = (Q_{i+1} - Q_i)/(t_{i+1} - t_i), \quad (5.4)$$

где i – индекс, соответствующий некоторой точке на кривой $Q = f(t)$.

Уравнение (4) можно представить в виде:

$$Q = Q_{\text{макс}} - \frac{1}{K} \frac{dQ}{dt}. \quad (5.5)$$

Если Q и dQ/dt величины переменные, а $1/K$ величина постоянная, то данное уравнение – уравнение прямой. Таким образом, константа набухания K связана с текущими значениями степеней набухания $Q(t)$ соотношением:

$$\ln [Q_{\text{макс}} - Q(t)] = \ln Q_{\text{макс}} - K \cdot t. \quad (5.6)$$

Строят график зависимости $\ln [Q_{\text{макс}} - Q(t)]$ от t (мин) для данного растворителя и по тангенсу угла наклона полученной прямой (коэффициент k в уравнении аппроксимации $y = k \cdot x + b$) (рисунок 5.5) определяют константу набухания. Постоянство K в начале процесса не соблюдается, поэтому начальными точками пренебрегают.

Экспериментальная часть

Цель работы – исследовать кинетику набухания и зависимость скорости набухания от времени для сшитого полимера (гидрогеля), определить степень набухания и константу скорости набухания.

Оборудование и реактивы:

1. Навеска сшитого полимера 0,1 – 1 г;
2. Конические колбы или химические стаканы – 2 шт;
3. Стеклянная палочка;
4. Водные растворы солей моно- или поливалентных металлов или дистиллированная вода;
5. Аналитические весы;
6. Фильтр Шотта.

Порядок выполнения работы:

1. Образец высушенного сополимера массой 0,1–1 г взвешивают на аналитических весах и помещают в колбу или химический стакан с заданной средой набухания.
2. Через равные промежутки времени, например 10 мин, набухший образец отфильтровывают через тонкую пористую сетку (или фильтр Шотта) и переносят в другой химический стакан и взвешивают на аналитических весах (стакан предварительно взвешивают). Результаты измерений записывают в таблицу 5.1. Набухший гель снова помещают в тот же самый раствор на 10 мин. Эксперимент повторяют до тех пор, пока масса взвешенного набухшего полимера не перестанет изменяться.

Таблица 5.1 – кинетика набухания сшитого сополимера.

Условия набухания гидрогеля:

температура °С

среда набухания.....

масса сухого образца m_0г

исходный объем раствора мл

Время набухания, t, мин	Масса образца, m, г	Степень набухания, Q, г/г	Скорость набухания, dQ/dt	$\ln[Q_{\text{макс}} - Q(t)]$, г/г
0	m_0	-	-	-
15	m_1	Q_1		
30	m_2	Q_2		
45	m_3	Q_3		
∞	$m_{\text{макс}}$	$Q_{\text{макс}}$		

Константа скорости набухания K

Равновесная степень набухания $Q_{\text{макс}}$ г/г.

Обработка результатов:

1. По данным таблицы 5.1 строят график зависимости степени набухания от времени, где по оси ординат откладывают степень набухания Q (г/г), по оси абсцисс – время в минутах.
2. На полученных кривых набухания $Q = f(t)$ проводят касательные для различных величин Q. Находят тангенсы углов, составляемые касательными с осью абсцисс $\text{tg } \phi = dQ/dt$, рассчитывают скорости набухания сополимеров.
3. Строят график зависимости $\ln [Q_{\text{макс}} - Q(t)]$ от t (мин) для данного растворителя и по тангенсу угла наклона определяют константу набухания.

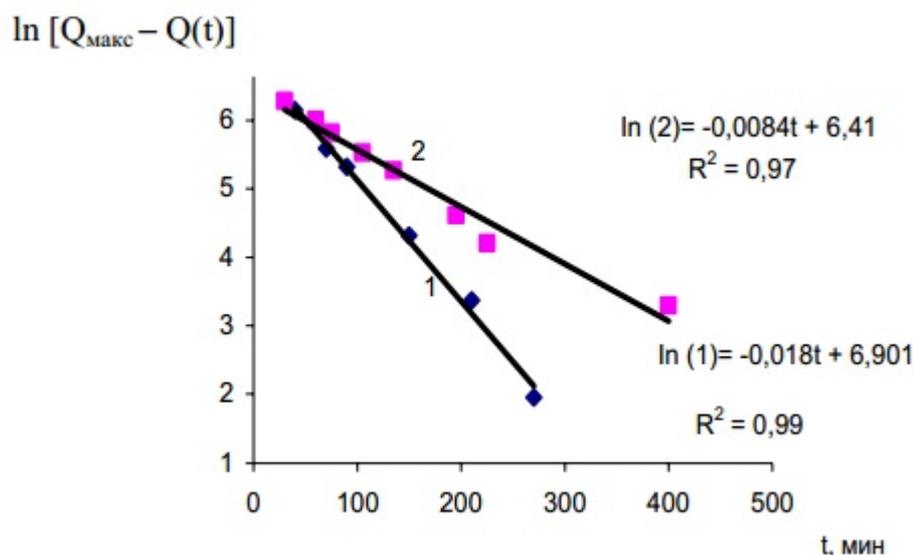


Рисунок 5.5 - Обработанные кинетические кривые.

Контрольные вопросы:

1. Что такое полиэлектролитные комплексы?
2. Охарактеризуйте процесс набухания высокомолекулярных соединений.
3. Способы исследования процесса набухания.
4. Кинетические характеристики процесса набухания.
5. Что такое равновесная степень набухания и чем она определяется?

Литература:

1. Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник/ Под ред. А.П. Беляева, 2010. – 704 с.
2. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстров В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд-во: Лань, 2010. – 336 с.
3. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 352 с.
4. Назаров В. Коллоидная химия: учебное пособие. Изд-во: ДеЛи плюс, 2015. – 250 с.
5. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров: Учебное пособие, СПб: СПбГУ ИТМО, 2010, 42 с.

Дополнительная литература:

1. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика высокомолекулярных соединений. М.: Высшая школа, 1988.
2. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура и свойства. М.: Наука. 1979.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

«Изучение адсорбции органической кислоты на активированном угле из водного раствора»

Теоретическая часть

Адсорбция (от лат. *ad* – на, при и *sorbeo* – поглощаю) – это явление, состоящее в увеличении концентрации газа или растворенного в жидкости вещества у поверхности раздела фаз.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, адсорбируемое поверхностью вещество – адсорбатом.

Количественной характеристикой адсорбции является превышение количества молей адсорбата, относимое к единице площади поверхностного слоя адсорбента, по сравнению с исходным количеством молей адсорбата в объеме до начала процесса адсорбции.

Обычно используют твердые адсорбенты, поверхность которых сильно развита. В связи с этим используют понятие удельной поверхности, ее определяют как отношение суммарной площади поверхности адсорбента к объему, занимаемому веществом адсорбента, а чаще – к массе его:

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{общ}} / m. \quad (6.1)$$

Поэтому и адсорбцию из раствора на твердой поверхности относят как правило не к единице поверхности, а к единице массы адсорбента, и эту величину называют удельной адсорбцией A .

Удельную адсорбцию из раствора на поверхности находят по разности концентраций этого вещества в растворе до начала и после окончания процесса адсорбции:

$$A = (C_0 - C) \cdot V / m, \quad (6.2)$$

где A – удельная адсорбция, моль / г; C_0 – концентрация раствора адсорбируемого вещества до адсорбции (моль/л); C – равновесная концентрация раствора после адсорбции (моль/л); V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л; m – масса твердого адсорбента, г.

Процесс адсорбции принято характеризовать зависимостью удельной адсорбции от концентрации адсорбата при строго фиксированной температуре – это так называемая изотерма адсорбции, см. рис. 6.1,б (на рисунке адсорбция обозначена как Γ).

Явление адсорбции связано с тем, что между поверхностью адсорбента и адсорбируемым веществом действуют силы межмолекулярного взаимодействия в результате того, что приграничный слой адсорбата обладает некоторой избыточной энергией – свободной поверхностной энергией. Величина поверхностной энергии, приходящаяся на единицу площади, называется поверхностным натяжением и обозначается σ . В результате притяжения поверхностью адсорбента находящихся вблизи нее молекул адсорбата общая энергия системы уменьшается, следовательно, процесс адсорбции энергетически выгоден.

Вещества, понижающие при адсорбции свободную поверхностную энергию, называются положительными поверхностно-активными веществами (ППАВ), а те, которые повышают ее – отрицательными поверхностно-активными веществами (ОПАВ), или инактивными ПАВ. И те и другие характеризуются изотермами поверхностного натяжения (см. рисунок 6.1,а).

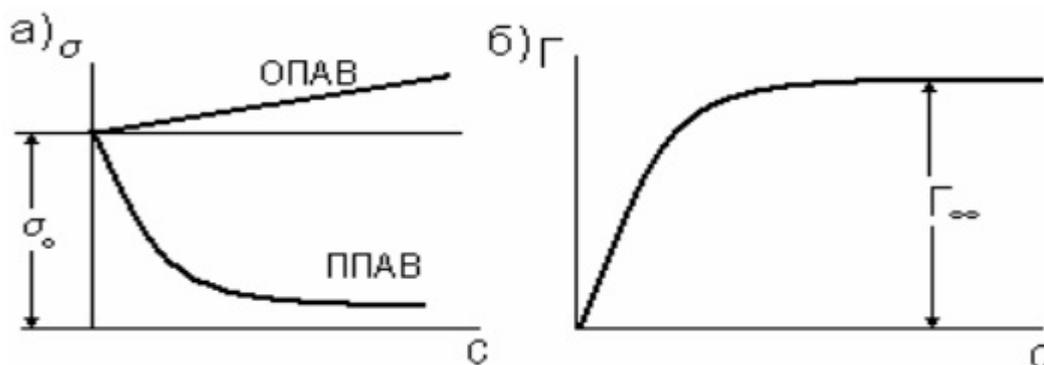


Рисунок 6.1 – Изотермы а) поверхностного натяжения; б) адсорбции.

Обратный адсорбции процесс, при котором адсорбированные частицы удаляются с поверхности адсорбента, называют десорбцией.

В зависимости от характера взаимодействия адсорбата и адсорбента различают физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция, которая имела в виду до сих пор, обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия, она не сопровождается существенным изменением электронной структуры молекул адсорбата и образованием химической связи. Физическая адсорбция может быть как монослойной (с образованием поверхностного слоя толщиной в одну молекулу), так и многослойной.

При химической адсорбции между частицами, составляющими вещество адсорбента, и молекулами адсорбата образуется химическая связь, таким образом, адсорбцию этого типа можно рассматривать как химическую реакцию, область протекания которой ограничена приповерхностным слоем. В некоторых случаях на одной и той же поверхности может происходить адсорбция обоого типа одновременно.

Как видно из рисунка 6.1,б, удельная адсорбция сначала быстро растет, затем, с повышением концентрации ее рост замедляется, достигая некоторого предельного значения A_{∞} (Γ_{∞}), что связано с образованием предельно насыщенного адсорбционного слоя на поверхности.

Если адсорбированные молекулы образуют монослой с наиболее плотной упаковкой, то число молекул, помещающихся на единице поверхности, определяется только эффективной площадью сечения молекулы и не зависит от природы поверхности; поэтому для вычисления $S_{уд}$ можно использовать величину предельной адсорбции A_{∞} , найденную для границы раствор – твердое тело.

$$S_{\text{уд}} = A_{\infty} \cdot N_A q \text{ [м}^2 \text{/ г]}, \quad (6.3)$$

где N_A – число Авогадро (моль⁻¹); q – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата (м²).

Если известно предельное значение удельной адсорбции A_{∞} на поверхности раздела жидкость – твердое тело, то можно определить величину удельной поверхности твердого адсорбента – $S_{\text{уд}}$, то есть площади, приходящейся на 1 г адсорбента.

Механизм сорбционного процесса

Рассмотрим механизм сорбции на примере адсорбции вещества на поверхности твердого тела из раствора. Простейшая схема адсорбционного процесса для адсорбента, содержащего только один тип адсорбционных центров, предполагает, что каждый такой центр может сорбировать только одну молекулу.

Ленгмюр, основываясь на положениях разработанной им теории, вывел уравнение изотермы адсорбции:

$$A = A_{\infty} \cdot k \cdot C / (1 + k \cdot C), \quad (6.4)$$

где A – удельная адсорбция (моль/см²); A_{∞} – предельная (максимальная) удельная адсорбция; C – равновесная концентрация растворенного вещества (моль/л); k – константа, зависящая от природы адсорбента и адсорбируемого вещества.

Уравнение Ленгмюра дает возможность определить предельную адсорбцию в мономолекулярном слое. Адсорбция растворенного вещества из раствора на твердой поверхности является весьма сложным процессом, так как в этом случае имеет место взаимодействие трех компонентов: твердого адсорбента, растворителя и растворенного вещества. На твердой поверхности может происходить адсорбция молекул, как растворенного вещества, так и растворителя; при прочих равных условиях активнее адсорбируется то из этих двух веществ, у которого энергия взаимодействия с твердым телом выше.

Различие в энергиях взаимодействия частиц растворителя и адсорбента проявляется в способности растворителя смачивать поверхность твердого тела. В зависимости от способности твердого тела смачиваться жидкостями разной природы различают два типа поверхностей: гидрофильные, избирательно смачиваемые водой, и гидрофобные, водой не смачиваемые, но избирательно смачиваемые неполярными жидкостями (в частности, маслами).

Гидрофильными поверхностями обладают силикагель, глина, мел, стекло; гидрофобными – уголь, металлы, парафин и т. д.

Для вычисления удельной адсорбции растворенного вещества из раствора на твердой поверхности можно воспользоваться эмпирическим уравнением изотермы адсорбции, предложенным Г. Фрейндлихом:

$$A = k \cdot C^{1/n}, \quad (6.5)$$

где A – удельная адсорбция, моль/г; C – равновесная концентрация адсорбируемого вещества в растворе, моль/л; k и n – эмпирические константы, причем $n > 1$.

Это уравнение описывает неограниченное увеличение адсорбции при соответствующем возрастании концентрации, что очевидно не отвечает опыту; поэтому оно справедливо только для начальных участков изотермы, достаточно далеко отстоящих от предела адсорбции. Для нахождения констант в эмпирическом уравнении Фрейндлиха его представляют в логарифмическом виде:

$$\lg A = \lg k + (1/n) \cdot \lg C . \quad (6.6)$$

Построив график зависимости $\lg A = f(\lg c)$, находят $\lg k$ как начальную ординату, а $1/n = \operatorname{tg} \alpha$ – угловой коэффициент уравнения прямой линии, см. рисунок 6.2 (на рисунке величина адсорбции A обозначена как x/m).

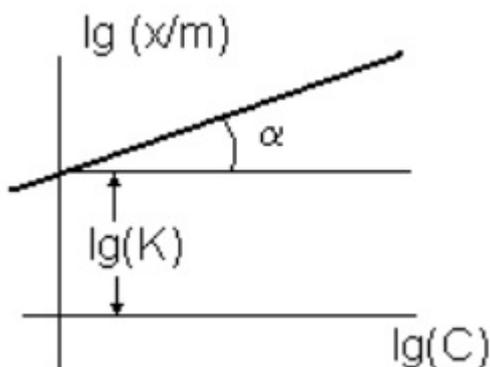


Рисунок 6.2 - Логарифмический график изотермы адсорбции Фрейндлиха.

С помощью логарифмического графика можно определить пределы применимости эмпирического уравнения Фрейндлиха: точки лежат на прямой лишь в той области концентраций, где уравнение справедливо (начальный участок кривой на рисунке 6.1, б).

Экспериментальная часть

Цель работы – определить предельное значение удельной адсорбции уксусной кислоты и рассчитать удельную поверхность активированного угля как твердого адсорбента.

Оборудование и реактивы:

1. Четыре конические колбы на 100 мл;
2. Растворы уксусной кислоты с исходной концентрацией $c_0 = 0,1M; 0,5M; 0,8M; 1,1M$;
3. Активированный уголь БАУ – четыре навески по 400 мг;
4. Четыре бюретки на 25мл;
5. Пипетки на 25мл.

Порядок выполнения работы:

1. В четыре сухие конические колбочки поместить взвешенные на технических весах равные навески угля по 400 мг.
2. Залить каждую навеску угля соответствующими растворами уксусной кислоты CH_3COOH четырех концентраций (0,1 М; 0,5 М; 0,8 М; 1,1 М) по 25 мл раствора в каждую колбу, содержимое колб перемешать и отметить время начала процесса адсорбции. Затем каждый из имеющихся растворов кислоты разбавить в два раза водой, то есть используя пипетку емкостью 25 мл, в колбы с углем и кислотой долить по 25 мл воды; содержимое колб тщательно перемешать (таким образом, общий объем кислоты станет равным 50 мл). В таблицу 6.1 записать соответствующие концентрации растворов, время начала, а затем – конца адсорбции.
3. В процессе адсорбции растворы с углем в колбочках периодически встряхивать.
4. По истечении указанного в задании времени адсорбции (примерно 30 мин) растворы из колб отфильтровать через бумажные фильтры, причем первые 10 – 15 мл фильтрата слить в химический стакан. Этим раствором сполоснуть колбу, в которую затем собрать фильтрат, так как в первых порциях фильтрата концентрация кислоты понижена вследствие адсорбции ее на фильтровальной бумаге.
5. Определить равновесные концентрации растворов кислоты после адсорбции. Для этого из каждой пробы фильтрата отобрать в чистые колбы 2 – 3 пробы по 5 мл и титровать 0,1 М раствором едкого натра с фенолфталеином в качестве индикатора до получения совпадающих результатов.

Таблица 6.1 – Экспериментальные данные.

Номера колб	1	2	3	4
Концентрация кислоты, моль/л				
Время начала адсорбции, (ч, мин)				
Время окончания адсорбции, (ч, мин)				

Обработка результатов

1. По экспериментальным данным рассчитать удельную адсорбцию и записать результаты вычислений в таблицу 6.2. Для этого по формуле (6.7) определить равновесную концентрацию кислоты по завершении процесса адсорбции:

$$C_k = 0,1 \cdot V_{\text{щ}} / 5, \quad (6.7)$$

где $V_{\text{щ}}$ – объем щелочи, израсходованной на титрование 5 мл раствора кислоты после адсорбции на угле, мл.

2. По формуле (2) рассчитать значение удельной адсорбции:

$$A_{\text{эксп}} = (C_0 - C_k) \cdot V_k / m, \quad (6.8)$$

где C_0 – концентрация кислоты до адсорбции, моль/л; C_k – равновесная концентрация кислоты после адсорбции, моль/л; V_k – объем раствора кислоты (в нашем случае $V_k = 50$ мл); m – масса адсорбента, г; $A_{\text{эксп}}$ – удельная адсорбция (найденная опытным путем), моль/г.

1. Построить график изотермы адсорбции $A = f(C_k)$ и ее представление в двойном логарифмическом масштабе $\lg A = \lg C_k$ и найти константы k и $1/n$ в уравнении (6).

График зависимости $\lg A = \lg C_k$ представляет собой прямую линию (рисунок 6.2), отсекающую на оси ординат отрезок, численно равный $\lg k$.

Таблица 6.2 - Экспериментальные и расчетные данные по адсорбции на угле.

№№ колб	C_0 , моль · л ⁻¹	$V_{\text{ш}}$ мл	C_k , моль · л ⁻¹	$\log C_k$	$A_{\text{эксп}}$ моль · г ⁻¹	$\log A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{расч}}$ моль · г ⁻¹	$\log A_{\text{расч}}$	δ , %
1									
2									
3									
4									

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен: $\text{tg} \alpha = 1/n$. Значение $\lg k$ из графика берут в масштабе оси ординат, а при нахождении $\text{tg} \alpha$ (как отношение катетов выделенного треугольника) нужно учитывать масштабы по обеим осям. Определив значения констант и подставив их в уравнение (6.6) для всех значений $\lg C_k$, получают расчетные значения $\lg A_{\text{расч}}$; затем потенцируют эти логарифмы, находя, таким образом, значения $A_{\text{расч}}$ для всех четырех опытов.

4. Рассчитать отклонения вычисленных значений $A_{\text{расч}}$ от опытных значений $A_{\text{эксп}}$ как относительную погрешность – δ , %.

5. Для нахождения предельного значения удельной адсорбции A_{∞} использовать уравнение Ленгмюра (6.4).

6. Вычислить удельную поверхность твердого адсорбента – площадь, приходящуюся на 1 г адсорбента по формуле (6.3):

$$S_{\text{уд}} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot q \text{ [м}^2 \text{ / г]} \quad (6.9)$$

Для карбоновых кислот, в частности, уксусной, значение q принимают равным $2,5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.

Контрольные вопросы:

1. Количественные характеристики дисперсных систем.
2. Классификация поверхностно-активных веществ.
3. Физическая и химическая адсорбция.
4. Опишите механизм сорбционного процесса.

Литература:

1. Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник/ Под ред. А.П. Беляева, 2010. – 704 с.
2. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстров В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд-во: Лань, 2010. – 336 с.
3. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 352 с.
4. Назаров В. Коллоидная химия: учебное пособие. Изд-во: ДеЛи плюс, 2015. – 250 с.

Дополнительная литература:

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970 г.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Химия, 1995.
3. Электронный учебник по курсу химии, глава 8, "Растворы и другие дисперсные системы", раздел 8.4. Центр дистанционного обучения СПб ГУИТМО, 2004 г. www.de.ifmo.ru .

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

«Определение поверхностного натяжения методом счета капель (метод сталагмометра)»

Теоретическая часть

Поверхностное натяжение – это характеристика поверхности раздела двух фаз, находящихся в равновесии. Рассмотрим механизм возникновения поверхностного натяжения. Молекула внутри вещества окружена такими же молекулами со всех сторон, а молекула, находящаяся на поверхности, окружена «своими» молекулами только с одной стороны, а с другой находятся молекулы другой фазы. Силы, действующие на молекулу внутри вещества, взаимно уравниваются, а равнодействующая всех сил, действующих на молекулу, находящуюся на поверхности, равна нулю. Таким образом, молекулы на поверхности обладают дополнительной потенциальной энергией по сравнению с «объемными» молекулами. Эта энергия называется поверхностной, пропорциональная площади поверхности.

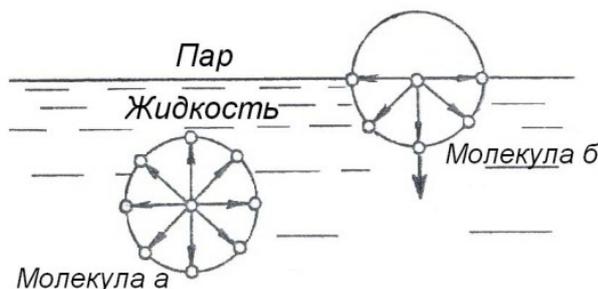


Рисунок 7.1 – Механизм возникновения поверхностного натяжения

В состоянии равновесия тело стремится сократить площадь поверхности, чтобы уменьшить поверхностную энергию. Чтобы создать поверхность раздела фаз площади S , необходимо совершить работу, равную

$$A = \sigma \cdot S \quad (7.1)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Таким образом, коэффициент поверхностного натяжения численно равен работе, необходимой для увеличения площади поверхности при постоянной температуре и давлении на единицу. Коэффициент поверхностного натяжения зависит от вида контактирующих фаз, температуры, и т.д.

Если участок поверхности раздела фаз ограничен некоторым контуром, то возникают силы поверхностного натяжения, приложенные к этому контуру. Их величина пропорциональна длине участка контура L , на который они действуют:

$$F = \sigma \cdot L \quad (7.2)$$

Таким образом, поверхностное натяжение имеет два физических смысла:

2. Энергетический смысл: поверхностное натяжение – это есть удельная поверхностная энергия.
3. Силовой смысл: сила, действующая по касательной к поверхности и стремящаяся сократить свободную поверхность до минимума при данном объеме.

Поверхностное натяжение зависит от температуры, от природы граничащих фаз, от полярности жидкости.

Одним из самых простых методов измерения поверхностного натяжения жидкостей является метод счета капель – сталагмометрический метод.

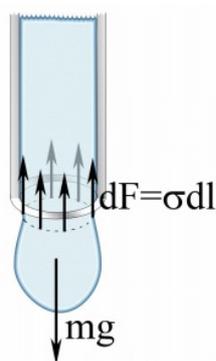


Рисунок 7.2 - Силы, действующие на каплю в момент отрыва.

В момент отрыва капли жидкости от нижнего конца вертикальной трубки сила тяжести капли F_T уравнивается силами поверхностного натяжения F_σ , действующими по контуру, ограничивающему поперечное сечение шейки. Результирующую этих сил можно представить в виде:

$$F_\sigma = 2\pi R\sigma \quad (7.3)$$

где R – радиус шейки, м; σ – коэффициент поверхностного натяжения, Н/м.

Таким образом, в момент отрыва $F_m = F_\sigma$. Отсюда

$$\sigma = F_T / \pi d \quad (7.4)$$

Таким образом, определение коэффициента поверхностного натяжения сводится к определению силы тяжести, действующей на каплю и радиуса шейки в момент ее отрыва. Сила тяжести, действующая на каплю, определяется по объему V и плотности жидкости ρ

$$F_T = m \cdot g = \rho g V / n \quad (7.5)$$

Где ρ – плотность жидкости, кг/м^3 ; V – объем жидкости, м^3 ; n – число капель в данном объеме. Тогда подставив (5) в (4), получим расчетную формулу для коэффициента поверхностного натяжения

$$\sigma = \rho g V / n \pi d \quad (7.6)$$

Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить один из способов измерения поверхностного натяжения – метод счета капель.



Рисунок 7.3 – Схема установки для определения поверхностного натяжения.

Оборудование и реактивы:

- Бюретка с краном
- Емкость для сбора капель
- Штатив
- Дистиллированная вода
- Исследуемые жидкости

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с техникой безопасности.
2. Измерить радиус кончика бюретки.
3. Наполнить бюретку исследуемой жидкостью.
4. Накапать в емкость 10 мл исследуемой жидкости, подсчитав при этом количество капель. Скорость вытекания жидкости регулируется с помощью крана, установленного на бюретке.
5. Повторить измерения 3 раза.

6. Повторить пункты 2-4 для воды комнатной температуры, горячей воды, воды со льдом, водного раствора поваренной соли (NaCl) и мыльной воды.
7. Температуру воды измерить с помощью термометра. Плотность воды при данной температуре определить по таблице 7.2. Плотность мыльного раствора принять равным плотности воды при данной температуре.
8. Занести полученные данные в таблицу 7.1.
9. Рассчитать коэффициенты поверхностного натяжения σ для каждой исследованной жидкости по формуле (7.6).
10. Построить график зависимости коэффициента поверхностного натяжения от температуры $y = \sigma(T)$ и сделать вывод о полученной зависимости.
11. Сделать вывод о том, как влияет на коэффициент поверхностного натяжения добавление в воду соли и мыла.

Таблица 7.1 – Результаты измерений.

Вода при комнатной температуре					
№	$V, м^3$	$\rho, кг/м^3$	n	$\bar{\sigma}, Н/м$	$t, ^\circ C$
1					
2					
3					
Ср.зн.					
Горячая вода					
№	$V, м^3$	$\rho, кг/м^3$	n	$\bar{\sigma}, Н/м$	$t, ^\circ C$
1					
2					
3					
Ср.зн.					
Холодная вода					
№	$V, м^3$	$\rho, кг/м^3$	n	$\bar{\sigma}, Н/м$	$t, ^\circ C$
1					
2					
3					
Ср.зн.					
Водный раствор соли					
№	$V, м^3$	$\rho, кг/м^3$	n	$\bar{\sigma}, Н/м$	$t, ^\circ C$
1					
2					
3					
Ср.зн.					
Мыльная вода					
№	$V, м^3$	$\rho, кг/м^3$	n	$\bar{\sigma}, Н/м$	$t, ^\circ C$
1					
2					
3					
Ср.зн.					

Таблица 7.2 – Зависимость плотности дистиллированной воды от температуры.

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
0	999,841	19	998,406
1	999,900	20	998,205
2	999,941	21	997,994
3	999,965	22	997,772
4	999,973	23	997,540
5	999,965	24	997,299
6	999,941	25	997,047
7	999,902	26	996,785
8	999,849	27	996,515
9	999,782	28	996,235
10	999,701	29	995,946
11	999,606	30	995,946
12	999,498	40	992,220
13	999,377	50	988,040
14	999,244	60	983,200
15	999,099	70	977,760
16	998,430	80	971,790
17	998,775	90	965,300
18	998,596	100	958,350

Контрольные вопросы

1. Поверхностное натяжение (определение, единицы измерения, зависимость от температуры).
2. Особенности молекул поверхностного слоя.
3. Приведите примеры проявления силы поверхностного натяжения.
4. Методы измерения поверхностного натяжения.
5. Преимущества и недостатки метода счета капель.
6. Дайте определения явлениям смачивания и несмачивания, приведите примеры.

Литература:

1. Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник/ Под ред. А.П. Беляева, 2010. – 704 с.
2. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстров В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд-во: Лань, 2010. – 336 с.
3. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 352 с.
4. Назаров В. Коллоидная химия: учебное пособие. Изд-во: ДеЛи плюс, 2015. – 250 с.

Дополнительная литература:

2. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 240 с.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - СПб.: Химия, 1995. – 400 с.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

«Изучение явления солубилизации в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ)»

Теоретическая часть

Большинство коллоидных растворов представляют собой гетерогенные и термодинамические неравновесные системы. Растворы многих поверхностно-активных веществ в одних условиях могут представлять собой истинные растворы, а в других становиться золями, структурированными жидкостями или даже гелями. Такие системы обратимы и термодинамически равновесны. Растворы таких веществ содержат частицы, состоящие из агрегатов молекул, что позволяет отнести растворы к лиофильным коллоидным системам, так как они обладают гетерогенностью и высокой дисперсностью, но в отличие от лиофобных коллоидных систем термодинамически равновесны и агрегативно устойчивы.

Поверхностно-активные вещества, способные переходить в растворах из молекулярного в коллоидный, называются коллоидными ПАВ. Коллоидные ПАВ характеризуются малой истинной растворимостью и способностью снижать поверхностное и межфазное натяжение в разбавленных растворах вследствие адсорбции и ориентации молекул на поверхности раздела. При некоторой концентрации – критической концентрации мицеллообразования (ККМ) начинается образование агрегатов молекул – мицелл, в результате происходит увеличение общей растворимости ПАВ. Коллоидные ПАВ имеют большой углеводородный радикал, который снижает растворимость в воде, и сильную полярную группу, способствующую растворимости.

По своему строению коллоидные ПАВ делятся на анионные, катионные и неионогенные, содержащие полярные, но неионогенные группы на конце углеводородной цепи.

Важной характеристикой коллоидных ПАВ является соотношение гидрофильной и гидрофобной групп на противоположных частях молекулы, или гидрофильно-гидрофобный баланс. Мицеллы коллоидных ПАВ представляют собой сферические агрегаты, в которых углеводородные цепи молекул переплелись в объемные частицы, а полярные группы обращены наружу.

ПАВ обладают высокой стабилизирующей способностью вследствие адсорбции на границе раздела фаз с образованием двойного электрического слоя. Концентрированные растворы ПАВ могут вызывать коллоидное растворение. Это свойство растворов ПАВ называют солюбилизацией.

Солюбилизация – это самопроизвольный переход нерастворимых или малорастворимых веществ под действием поверхностно-активных веществ в коллоидный раствор. Наиболее ярко выражена солюбилизация в системах "органические вещества, нерастворимые в воде – водные растворы коллоидных ПАВ". Солюбилизация в этом случае представляет собой растворение органических веществ в мицеллах ПАВ. В ядрах мицелл помимо углеводородных концов молекул ПАВ будут находиться молекулы органических веществ солюбилизата. Количество солюбилизированного вещества (солюбилизата) увеличивается с увеличением концентрации ПАВ и зависит от природы солюбилизата. С увеличением молекулярного веса солюбилизата, солюбилизация уменьшается. Введение в солюбилизат полярных групп обычно увеличивает солюбилизацию.

Рефрактометрический метод определения солюбилизации углеводов и их производных в водном растворе коллоидных ПАВ основан на том, что удельная рефракция раствора возрастает по мере увеличения в нем количества солюбилизированного углеводорода и достигает наибольшего и постоянного значения при предельном коллоидном растворении. Предельная солюбилизация может быть рассчитана на основании правила аддитивности удельных рефракций. Явление солюбилизации играет большую роль в моющем действии мыл, особенно если загрязнения имеют маслянистый характер. При синтезе латексов полимеризация непредельных углеводов идет в солюбилизированных эмульсиях.

Экспериментальная часть

Цель работы определение величины солюбилизации в дисперсных системах рефрактометрическим методом.

Оборудование и реактивы:

1. Рефрактометр Anton Paar Abbemat 200 (рисунок 20);
2. Раствор ПАВ;
3. Тoluол;
4. Полиэтиленовые пипетки.

Рефрактометр Anton Paar для измерения показателя преломления используют отраженный свет. Исследуемый образец наверху измерительной призмы облучается светодиодом под различными углами. На границе раздела между образцом и призмой падающий пучок или преломляется образцом, или отражается обратно на призму. Отраженный пучок детектируется блоком

сенсоров. Отсюда вычисляется критический угол для полного отражения, который используется для определения показателя преломления образца.

Для получения точных результатов измерения, важно, чтобы образец был точно нанесен на призму рефрактометра. Призма рефрактометра представляет собой круговую полированную измерительную поверхность, на которую помещается образец.

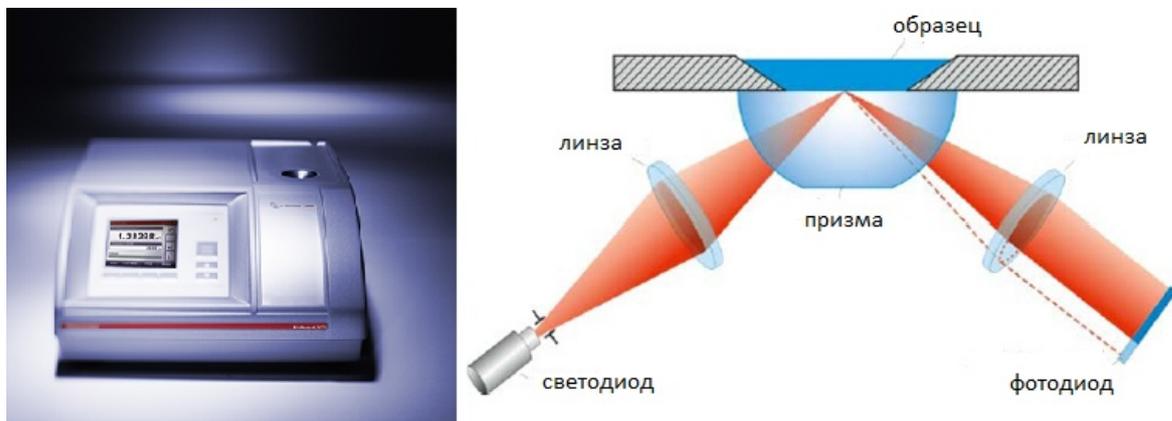


Рисунок 8.1 – Рефрактометр Anton Paar Abbemat 200: а) внешний вид; б) оптическая схема рефрактометра.

Порядок выполнения работы:

1. Подготовить рефрактометр к работе согласно руководству по эксплуатации.
2. Подготовить растворы к анализу: готовят четыре пробы – к 10 мл 0,01 М раствора стеарата натрия добавляют 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 мл толуола. Смеси диспергируют в ультразвуковой ванне в течение 2 мин и выдерживают в течение нескольких минут в покое.
3. Определить показатели преломления каждого раствора. Заполнить таблицу 8.1.

Таблица 8.1 – Зависимость показателя преломления от объема органического вещества.

№ пп	Объем бензола, мл	Показатель преломления, бензол – р-р стеарата
1	0,5	
2	1,0	
3	1,5	
4	2,5	

4. После диспергации смесей в течение 2 минут повторно измерить показатели преломления.
5. Повторять процесс диспергации и измерение показателя преломления до получения постоянного значения.

6. Построить график зависимости показателя преломления от объемной концентрации органического вещества. Определить предельную солюбилизацию для стеарата натрия.
7. Приготовить четыре раствора ПАВ с концентрацией 0,01; 0,05; 0,1; 0,15 М. К 10 мл каждого раствора добавляют 2 мл толуола. Растворы диспергируют в течение 2 мл с помощью ультразвука.
8. Измерить показатели преломления приготовленных растворов.
9. Построить график зависимости показателя преломления от концентрации ПАВ.

Таблица 8.2 – Зависимость показателя преломления раствора от концентрации ПАВ

№ пп	Концентрация ПАВ, М	Показатель преломления, стеарат-бензол
1	0,01	
2	0,05	
3	0,1	
4	0,15	

10. На основании проведенных измерений сделать вывод о солюбилизующей способности коллоидны ПАВ. Подготовить отчет по выполненной лабораторной работе.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называются поверхностно-активными?
2. Классификация поверхностно-активных веществ.
3. Каковы особенности коллоидных ПАВ?
4. Какое свойство коллоидных Пав называют солюбилизацией?
5. Поясните механизм коллоидного растворения.
6. Сущность рефрактометрического метода определения солюбилизации.

Литература

1. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров: Учебное пособие, СПб: СПбГУ ИТМО, 2010, 42 с.
2. Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник/ Под ред. А.П. Беляева, 2010. – 704 с.
3. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юостров В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд-во: Лань, 2010. – 336 с.
4. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 352 с.
5. Назаров В. Коллоидная химия: учебное пособие. Изд-во: ДеЛи плюс, 2015. – 250 с.

Дополнительная литература

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. - 300 с.
2. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. Шк., 1992. 414 с.
3. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 240 с.
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - СПб.: Химия, 1995. – 400 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9 «Определение порога коагуляции»

Теоретическая часть

Коллоидные растворы обладают большим запасом энергии, вследствие чего они термодинамически неустойчивы. Стремление к наиболее устойчивому состоянию, т.е. к минимальной поверхностной энергии, приводит к тому, что в коллоидных растворах протекают процессы, связанные с уменьшением площади поверхности раздела между фазами. Это возможно в том случае, когда частицы под действием молекулярных сил сцепляются в агрегаты, укрупняя свои размеры. Совокупность процессов, вызывающих укрупнение коллоидных частиц, называется коагуляцией.

Одним из наиболее эффективных методов коагуляции является добавление к коллоидным растворам электролитов, содержащих ионы, противоположные по заряду частицам данного коллоида. Коагулирующее действие электролитов основано на нейтрализации поверхностного заряда мицелл и снижении электрокинетического потенциала до некоторой критической величины (обычно около 20-30 мВ). Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию данной коллоидной системы, называется порогом коагуляции и выражается в миллимолях на литр коллоидного раствора.

Порог коагуляции зависит от валентности иона-коагулянта и изменяется пропорционально 6-й степени валентности иона:

$$\gamma_c = \frac{\alpha}{Z^6}, \quad (9.1)$$

где: γ_c – порог коагуляции, ммоль/л;

α – константа, характеризующая свойства раствора;

Z – валентность иона-коагулянта.

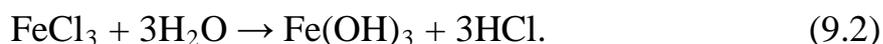
Процесс коагуляции происходит во времени, для изучения явлений коагуляции лучше пользоваться методикой, связанной с кинетикой процесса: при постоянной концентрации прибавляемого электролита измерять время, необходимое для появления видимой мути или окраски или оставлять постоянным время и определять концентрацию электролита, которая вызывает коагуляцию.

Исследование коагуляции можно проводить прямыми и косвенными методами. Прямые методы используют ультрамикроскоп, косвенные методы основаны на измерении вторичных эффектов (мутность золя, изменение окраски, вязкости и т.д.).

Коагулирующее действие различных электролитов резко различается, что сказывается на скорости коагуляции.

Согласно правилу Шульце-Гарди, при коагуляции золь электролитами коагулирующий ион всегда имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы; порог коагуляции при этом тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона.

Особенно чувствительны к коагуляции лиофобные золи, в частности получаемый методом гидролиза положительно заряженный золь гидроксида железа:



При добавке к раствору гидроксида железа электролитов, содержащих разновалентные анионы, можно наблюдать коагуляцию, проявляющуюся в помутнении раствора и разделении фаз (выпадение осадка).

Экспериментальная часть

Цель работы изучение явления коагуляции коллоидных растворов при добавлении к ним электролитов, содержащих ионы-коагулянты различной валентности.

Оборудование и реактивы:

1. Набор конических колб объемом 100 мл;
2. Пипетки 25 мл;
3. Коллоидный раствор гидроксида железа (III);
4. 2М раствор хлорида натрия;
5. 0,01 М раствор хлорида кальция;
6. 0,001 М хлорида алюминия;
7. 0,01 М раствор сульфата натрия.

Порядок выполнения работы:

1. Приготовить коллоидный раствор гидроксида железа. 10 мл 2%-ного раствора хлорида железа (III) в колбе нагревают над спиртовой горелкой до изменения желтого цвета на красно-коричневый, образуется раствор гидроксида железа (III). При ослаблении окраски и переходе ее в желтый цвет раствор следует снова довести до кипения.
2. Влить в три колбы по 10 мл горячего раствора гидроксида железа (III). После этого в каждую колбу по каплям добавлять растворы электролитов до появления первых признаков коагуляции. Результаты заносят в таблицу 9.1.

Таблица 9.1 – Экспериментальные данные.

Электролит	Концентрация раствора электролита, М	Объем электролита, необходимого для коагуляции, мл	Объем электролита в пересчете на 0,001 М раствор, мл

Простым глазом можно заметить только начало явной коагуляции, появление мути. Объем электролита, который потребовался, чтобы вызвать коагуляцию соответствующего золя, определяют с точностью до одной капли (объем капли равен приблизительно 0,05 мл).

3. Полученные результаты перенести на график, откладывая на оси абсцисс значения валентности ионов, а на оси ординат – десятичный логарифм величины порога коагуляции ионов.

4. Заключить вывод о сравнительной коагулирующей способности ионов различной валентности.

Контрольные вопросы:

6. Что называется коагуляцией коллоидного раствора?
7. Чем определяется устойчивость коллоидных растворов?
8. Объясните сущность правила Шульце-Гарди.
9. Опишите методы защиты коллоидных систем от коагуляции.
10. В чем заключается коагулирующее действие электролитов?

Литература:

1. Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник/ Под ред. А.П. Беляева, 2010. – 704 с.
2. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстров В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд-во: Лань, 2010. – 336 с.
3. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 352 с.
4. Назаров В. Коллоидная химия: учебное пособие. Изд-во: ДеЛи плюс, 2015. – 250 с.

Дополнительная литература:

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - СПб.: Химия, 1995. – 400 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

«Техника безопасности в химической лаборатории»

1. Общие правила безопасности в лаборатории

Каждому студенту, работающему в лаборатории, предоставляется место, которое он должен содержать в порядке и чистоте. При выполнении работы не загромождайте рабочее место лишними предметами. При выполнении лабораторных работ необходимо строго соблюдать следующие правила:

1. Перед занятиями студенту необходимо заранее ознакомиться с ходом проведения лабораторной работы по учебному пособию, отчетливо уяснить цели и задачи работы, обдумывая каждое действие. Приступать к выполнению опытов можно только после того, как студент пройдет собеседование.
2. Запрещено проводить опыты в грязной посуде, а также пользоваться для проведения опытов веществами из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью.
3. Нельзя выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку. Сухие соли набирают чистым шпателем или ложечкой.
4. Для того чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней поверхностью.
5. Нельзя выливать в раковину остатки растворителей, горючих веществ, реакционные смеси, растворы кислот, щелочей и других вредных веществ. Они должны собираться в специальную посуду.
6. Запрещено засорять раковины и сливы в шкафах песком, бумагой, битой посудой и другими твердыми отходами, что приводит к выходу канализации из строя. Все твердые отходы следует выбрасывать в урну.
7. При выполнении работ бережно расходуйте реактивы, электричество и воду. Нельзя оставлять без надобности включенные электроприборы и горящие спиртовки. По окончании работ нужно немедленно отключить электроприборы и погасить спиртовки.
8. Выполнение лабораторной работы и каждого отдельного опыта требует строгого соблюдения всех указаний, содержащихся в описании работы. Опыт должен исполняться тщательно, аккуратно и без спешки.
9. Студентам категорически запрещается без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе, или изменять порядок проведения опыта. Следует помнить, что каждый, даже кажущийся внешне простым опыт может оказаться при необдуманном выполнении опасным.
10. Готовить растворы кислот надо, приливая кислоту к воде по каплям, все время осторожно перемешивая раствор.
11. Разлитые кислоты и щелочи следует сначала засыпать песком, затем нейтрализовать и только после этого проводить уборку.
12. Осколки стекла надо собирать при помощи щетки и совка.

13. Нагревать жидкость в пробирке следует постепенно, направляя отверстие пробирки в сторону от себя и от работающих рядом товарищей, так как вследствие частичного перегрева может произойти выбрасывание жидкости. Кроме того, надо следить, чтобы пробирка находилась не в вертикальном, а, по возможности, в наклонном положении.

14. Нельзя наклоняться над нагреваемой пробиркой.

15. Перед уходом из лаборатории рекомендуется тщательно мыть руки.

2. Первая помощь при несчастных случаях

Несчастные случаи (ожоги, ранения, отравления) в лаборатории являются следствием недостаточного ознакомления работников с существующими инструкциями по охране труда и правилами работы. Оказание первой помощи пострадавшему заключается в следующем.

1. При попадании разбавленной кислоты на кожу тщательно обмывают пораженное место сначала чистой водой, а затем раствором бикарбоната натрия. При попадании на кожу концентрированной кислоты ее нужно перед обмыванием осторожно снять сухим ватным тампоном.

2. В случае попадания на кожу едкой щелочи тщательно промывают пораженное место водой и затем нейтрализуют остатка щелочи разбавленной уксусной или лимонной кислотой.

3. При ожогах пламенем немедленно промывают обожженное место 10%-ным раствором перманганата калия или накладывают на него компресс из спиртового раствора танина.

4. При порезах рану обрабатывают спиртовым раствором йода и перевязывают. После оказания первой помощи пострадавшего следует немедленно направить в медпункт.

3. Ликвидация пожара

1. При возникновении пожара следует немедленно выключить газ и все электроприборы; убрать все горючие вещества дальше от огня; очаг начавшегося пожара необходимо засыпать песком или покрыть шерстяным (или войлочным) одеялом или гасить пламя при помощи огнетушителей. Во многих случаях тушение пожара водой может лишь способствовать развитию его (например, при горении керосина и других горючих жидкостей). В случае увеличивающейся угрозы пожара немедленно вызвать пожарную команду.

2. При воспламенении одежды на пострадавшего набрасывают шерстяное (или войлочное) одеяло, которое не снимают до тех пор, пока не погаснет пламя.

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедрой возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедрой возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего, профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень. В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокompозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

С переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля

качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Подготовка включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения;
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса;
- Информационно-аналитические системы и комплексы различного профиля, адаптированные под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии и автоматики.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практика эксплуатации предприятий ТЭК подтверждает необходимость создания и применения эффективных систем контроля за безопасностью и систем экологического мониторинга.

В связи с этим с 2011 года были разработаны и открыты бакалаврская и магистерская программы по направлению подготовки 241000 " Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии ". Основной целью образовательной магистерской программы "Информационные ресурсосберегающие технологии и экологические аспекты на предприятиях ТЭК" является подготовка высококвалифицированных специалистов, соответствующих современным

требованиям к выпускникам вуза, с учетом потребностей рынка труда Санкт-Петербурга и регионов России. Будущие магистры будут способны использовать информационные технологии и математическое моделирование для описания различных физических и физико-химических процессов, для контроля качества продукции нефтепереработки, работать на современном оборудовании в научных, научно-производственных и производственных лабораториях по исследованию выпускаемой продукции и т.д.

Основными направлениями научной деятельности в рамках магистерской программы являются:

- Создание приборов и датчиков физических величин и физико-химических параметров углеводородного сырья и продуктов (в том числе на основе нанотехнологий);
- Разработка приборов для измерения параметров качества нефтепродуктов и пищевых продуктов на основе компьютерных технологий;
- Создание эффективных информационных систем контроля качества продукции и коммерческого учета на предприятиях ТЭК на основе приборов и устройств различного назначения;
- Создание эффективных информационных систем мониторинга безопасности эксплуатации объектов ТЭК.

Подготовка магистров ведется с участием ряда промышленных предприятий, научно-производственных объединений, научно-исследовательских институтов и вузов Санкт-Петербурга, что дает возможность получить отличные знания и неоценимый опыт в различных сферах деятельности: производственной, научно-исследовательской, административной и т.д.

Биотехнология и биоинженерия являются приоритетными направлениями современной науки и промышленного производства. Продукты биотехнологии и биоинженерии востребованы в медицине, фармации, биологии, и других высокотехнологичных отраслях народного хозяйства. Разработка новых источников энергии, создание биосовместимых материалов и синтез биологически активных веществ – главные составляющие этих двух наук и отраслей производства. В частности, интенсивно развиваются производство и применение ферментов в переработке различных видов сырья и в получении биопрепаратов. Ферментные технологии имеют преимущества с экономической, технологической и экологической точек зрения, поэтому годовой оборот ферментных препаратов составляет десятки миллионов долларов США и он непрерывно растёт. По объёму производства ферментные препараты занимают третье место после аминокислот и антибиотиков. Ферментативные процессы, применяемые в технологиях, аналогичны природным, но они более безопасны и для здоровья человека и для окружающей среды.

Развитие этих отраслей сдерживается недостатком специалистов высшего уровня, подготовленных в области информационного обеспечения и средств измерения живых систем и биологических структур.

Для решения проблемы подготовки магистров на стыке информационных технологий, биологии и инженерии объединены усилия двух кафедр: Кафедра химии и молекулярной биологии ИХиБТ и кафедра ИТТЭК, имеющих опыт подготовки специалистов бакалавров и магистров в информационных технологиях и биотехнологии.

В учебный план предлагаемой программы включены, наряду с общеобразовательными, дисциплины по информационной, биологической, химической, технологической подготовке и ряду других отраслей знаний, необходимых в подготовке специалистов заявленного уровня.

В настоящее время на каф. ИТТЭК под руководством проф. Успенской М.В., ведутся работы по направлениям, связанных с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно-гигиенического назначения, а также биосовместимых и биodeградируемых материалов.

Также на кафедре под руководством проф. Неелова И.М. активно развивается моделирование полимеров и биополимеров, начиная от структуры веществ и физико-химических процессов, протекающих в живых организмах до физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и биосистем.

Профессорско-преподавательский состав на кафедре насчитывает 18 человек, из них 6 профессоров и докторов наук.

В настоящее время на базе кафедр НИУ ИТМО создан Международный научно-исследовательский институт биоинженерии, возглавляемый проф. М.В. Успенской, что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

В настоящее время на кафедре трудятся 18 преподавателей, шестеро из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Глазачева Екатерина Николаевна
Успенская Майя Валерьевна

Коллоидная химия.
Методические указания к выполнению лабораторных работ.

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж 100

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО**
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49