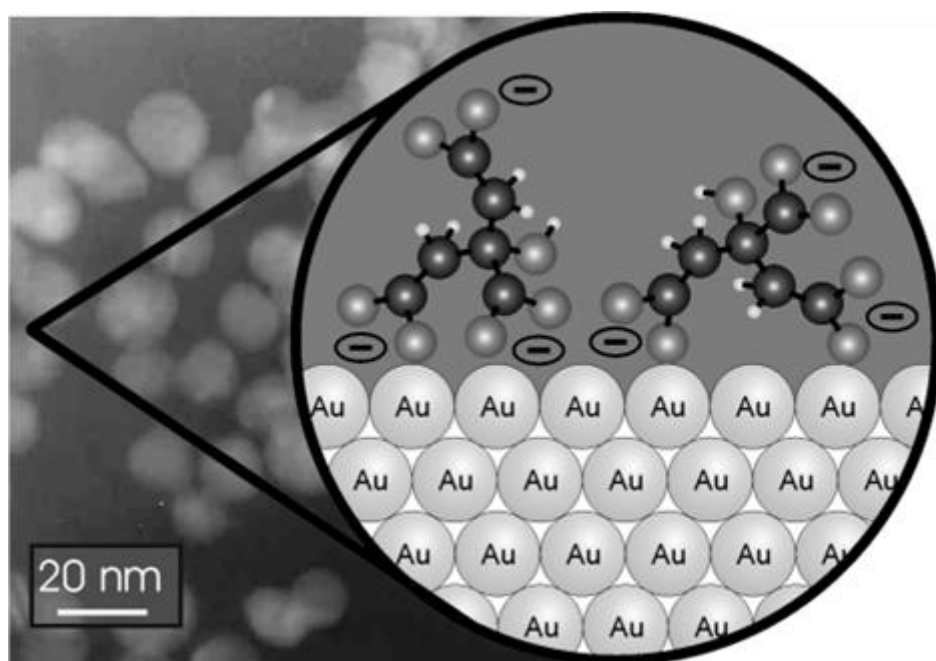


**П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина,
Е.А. Назарова, В.В. Сталюгин**

**ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И
ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**



**Санкт-Петербург
2019**

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**П.В. Кривошапкин, Е.Ф. Кривошапкина,
Е.А. Назарова, В.В. Сталюгин**

**ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И
ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 18.03.02 – «Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»;
19.03.01 – «Биотехнология»

в качестве учебного пособия для реализации основных профессиональных
образовательных программ высшего образования бакалавриата

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2019

Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Назарова Е.А., Сталюгин В.В. Основы коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – СПб: Университет ИТМО, 2019. – 138 с.

Рецензент: Ситников Петр Александрович, кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией ультрадисперсных систем, ведущий научный сотрудник, Институт химии ФИЦ Коми научный центр УрО РАН; доцент кафедры «Химия» Ухтинского государственного технического университета.

В учебном пособии представлены краткое введение, лекционный материал и приведены подробные описания лабораторных работ, выполняемых студентами-бакалаврами в практикуме по коллоидной химии, поверхностным явлениям и дисперсным системам. Каждое описание включает в себя теоретическое введение, где даны основные определения, понятия и расчетные уравнения, описание методик проведения эксперимента и количественных расчетов и набор контрольных вопросов, необходимых для подготовки студента к собеседованию по результатам выполнения работы, а также несколько обучающих расчетных задач, решение которых должно улучшить качество усвоения теоретического материала.

Предназначено для студентов-бакалавров Мегафакультета биотехнологий и низкотемпературных систем Университета ИТМО, а также может быть рекомендовано студентам-технологам, экологам и физикам при выполнении ими ряда работ в специализированных практикумах.



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, 2019

© Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Назарова Е.А., Сталюгин В.В., 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Раздел 1 – Теоретические основы коллоидной химии.....	6
1.1 Дисперсные системы – термины и классификация.....	6
1.2 Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и адсорбция.....	9
1.3 Способы получения дисперсных систем.....	13
1.4 Оптические свойства дисперсных систем.....	20
1.5 Золь-гель технологии синтеза наночастиц.....	21
Раздел 2 – Адсорбция.....	27
Лабораторная работа № 1 Исследование связи между поверхностным натяжением и адсорбцией на границе раствор ПАВ – воздух, определение параметров уравнений Ленгмюра и Шишковского и характеристик адсорбционного слоя. Проверка выполнения правила Дюкло-Траубе.....	27
Лабораторная работа № 2 Изучение адсорбции ПАВ из водных растворов на твердом адсорбенте и определение его удельной поверхности. Применение уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для описания адсорбции органических кислот на активированном угле.....	43
Лабораторная работа № 2а Экспериментальное определение изотермы адсорбции пищевого красителя из водного раствора на активированном угле. Использование уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для описания изотермы адсорбции.....	51
Раздел 3 – Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.....	56
Лабораторная работа № 3 Седиментационный анализ суспензий методом непрерывного взвешивания осадка. Построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам для полидисперсной системы.....	56
Лабораторная работа №4 Турбидиметрическое определение размеров коллоидных частиц дисперсных систем, подчиняющихся требованиям уравнения Релея (мицеллярные растворы коллоидных ПАВ) и не подчиняющихся им – метод спектра мутности (гидрозоль канифоли, полистирольный латекс).....	73
Раздел 4 – Устойчивость и электрокинетические свойства гидрофобных зелей.....	86
Лабораторная работа № 5 Синтез гидрозоля гидроксида железа (III), изучение его коагуляции электролитами и стабилизации коллоидными ПАВ и водорастворимыми ВМС. Проверка выполнения правила Шульце-Гарди.....	86

Лабораторная работа № 6 Определение электрокинетического потенциала методом макроэлектрофореза. Исследование влияния состава дисперсионной среды на электрокинетический потенциал	103
Раздел 5 – Коллоидные свойства растворов полимеров	120
Лабораторная работа № 7 Определение средней молекулярной массы высокомолекулярных соединений (ВМС) по вязкости их растворов	120
Лабораторная работа № 7а Определение изоэлектрической точки белка по зависимости вязкости и мутности его растворов от рН среды.	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	136

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидная химия или химия поверхностных явлений и дисперсных систем является фундаментальной дисциплиной химического цикла учебного плана направления «Биотехнология».

Поверхностные явления являются неотъемлемым свойством всякой гетерогенной системы, но определяющую роль они играют при наличии высокоразвитой поверхности раздела фаз, когда одна из контактирующих конденсированных фаз (ее называют дисперсной) представлена в виде мелких твердых частиц, капель, волокон, пленок или пронизана множеством пор или капилляров. Таким образом, коллоидная химия изучает специфические свойства вещества, находящегося в дисперсном состоянии, которое является промежуточным между состоянием вещества в форме макрофазы и его отдельной молекулой или атомом.

Подавляющее число окружающих нас тел, природных и искусственных материалов в той или иной степени являются объектами изучения коллоидной химии, что делает постижение теоретических и практических закономерностей этой науки обязательным элементом профессионального образования биотехнолога.

В настоящее время значимость коллоидной химии и ее экспериментальных методов резко возросла в связи с бурным развитием нанотехнологий, включающих в себя как химическую модификацию поверхности, так и получение устойчивых дисперсных систем с наноразмерными частицами, которые в свою очередь являются структурными элементами новых наноматериалов.

После краткого изложения лекционного материала в пособии приведены подробные описания лабораторных работ, выполняемых студентами-бакалаврами в практикуме по коллоидной химии, поверхностным явлениям и дисперсным системам. Каждое описание включает в себя теоретическое введение, где даны основные определения, понятия и расчетные уравнения, описание методик проведения эксперимента и количественных расчетов. Набор контрольных вопросов необходим для подготовки студента к собеседованию по результатам выполнения работы, а решение нескольких обучающих расчетных задач должно улучшить качество усвоения теоретического материала.

В результате изучения курса «Коллоидная химия» студент должен знать основные научные законы коллоидной химии, особенности строения и свойства коллоидных растворов, основные свойства растворов высокомолекулярных соединений и уметь использовать в практической и экспериментальной деятельности специализированные знания фундаментальных разделов коллоидной химии для освоения физических и химических процессов.

Раздел 1 – Теоретические основы коллоидной химии

1.1 Дисперсные системы – термины и классификация

Дисперсная система – это гетерогенная (неоднородная) система, состоящая обычно из двух фаз, одна из них образует непрерывную дисперсионную среду, по объему которой распределена вторая дисперсная фаза в виде твердых частиц, капель или пузырьков, имеющих размеры от 1 нм до 10 мкм.

Величина, обратная размеру частиц, называется дисперсностью, она определяет степень раздробленности дисперсной фазы, причем при повышении дисперсности резко растет суммарная площадь поверхностного контакта между частицами и дисперсионной средой – это обстоятельство и определяет все специфические свойства дисперсных систем.

Дисперсные системы очень разнообразны, их классификация проводится по нескольким признакам:

1 По размерам частиц дисперсной фазы и её фракционному составу

Различают: а) грубодисперсные системы – размеры частиц более 1000 нм; б) высокодисперсные системы – размеры частиц от 100 до 1000 нм; в) ультрадисперсные системы – размер частиц 1-100 нм.

В грубодисперсных системах частицы с размерами более 1000 нм под действием силы тяжести быстро оседают, если плотность дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды, в противном случае – всплывают. Для высоко- и ультрадисперсных систем характерно интенсивное броуновское движение частиц, поэтому эти частицы не оседают в поле силы тяжести и равномерно распределены по всему объему дисперсионной среды. Частицы, размер которых лежит в интервале от 1 до 100 нм, называют наночастицами.

Фракцией называется совокупность частиц дисперсной фазы, размеры которых лежат в заданном интервале. Дисперсные системы с частицами одинакового размера называют монодисперсными, а сами частицы образуют одну фракцию. Если приготовить смесь с частицами двух размеров, то получим бидисперсную систему с двумя фракциями, а если в смеси частицы имеют разные размеры, то она называется полидисперсной и её можно разбить на несколько фракций.

К объектам коллоидной химии относят растворы полимеров и высокомолекулярных соединений (ВМС), которые называют молекулярными коллоидами. По существу они являются истинными растворами, в которых растворенное вещество присутствует в виде отдельных молекул, но размеры макромолекул ВМС являются гигантскими и соизмеримы с размерами коллоидных частиц. Кроме того, в зависимости от природы растворителя (дисперсионной среды) гибкие

макромолекулы обладают способностью изменять свое пространственное строение – от палочкообразной формы при полном выпрямлении цепи до плотного клубка (глобулы), причем в последнем случае образовавшиеся системы можно рассматривать как аналоги микроэмульсий.

2 По агрегатным состояниям дисперсной фазы и дисперсионной среды (это наиболее распространенная классификация дисперсных систем).

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Тип дисперсной системы	Примеры
Газ	Газ	Газовые системы, неоднородность которых связана с флуктуациями плотности	Атмосфера Земли
Газ	Жидкая	Жидкий аэрозоль (мелкие капли жидкости распределены в газообразной среде, воздухе)	Туман, облака
Газ	Твердая	Твердый аэрозоль (мелкие твердые частицы распределены в газообразной среде, воздухе)	Высокодисперсные системы – дым, пыль, порошки; грубодисперсные системы – речной песок, щебень
Жидкая	Газ	Газовые эмульсии, пены	Мыльная пена, взбитые сливки, газированная вода
Жидкая	Жидкая	Эмульсии – их образуют две несмешивающиеся жидкости и различают прямые эмульсии «масло в воде» и обратные – «вода в масле», где под маслом понимают любую несмешивающуюся с водой жидкость. При наращивании содержания масла в прямых эмульсиях они переходят в кремы.	Прямые эмульсии – молоко, мясной бульон; обратные эмульсии – нефть. Кремы – майонез, кондитерские кремы, медицинские и косметические кремы.
Жидкая	Твердая	Различают ультрадисперсные системы – коллоидные растворы или золи (бывают гидрозолы и органозоли) и грубодисперсные системы – суспензии или взвеси. При наращивании содержания твердой дисперсной фазы происходит ее пространственное структурирование и золи переходят в гели, а суспензии – в пасты.	Типичные гидрозолы и суспензии образуют малорастворимые в воде оксиды, соли и гидроксиды. К гидрозолам можно отнести воду открытых водоемов – озер, рек и морей, а так же кровь, в которой дисперсную фазу образуют ее форменные элементы (эритроциты, тромбоциты и др.) Органосуспензии – масляные краски

Твердая	Газ	Пористые тела – адсорбенты, капиллярные системы, ксерогели	Пемза, силикагель, активированный уголь, мембраны.
Твердая	Жидкая	Пористые тела, капиллярные системы, гели – поры твердой матрицы заполнены жидкостью	Почвы, влажные грунты
Твердая	Твердая	Твердые коллоидные системы	Минералы, сплавы, бетон, композиционные материалы (керамика)

3 По структуре дисперсной системы

Различают свободнодисперсные и связнодисперсные системы. В системах первого типа частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться по всему объему дисперсионной среды (коллоидные растворы или золи, суспензии, эмульсии, аэрозоли), а в системах второго типа частицы дисперсной фазы структурно закреплены (гели, капиллярно-пористые тела, студни (их образуют полимеры и ВМС)).

Следует отметить, что в коллоидных растворах, суспензиях и твердых аэрозолях частицы дисперсной фазы обычно имеют произвольную форму, а дисперсную фазу разбавленных эмульсий, жидких аэрозолей и пен образуют мелкие капли и пузырьки сферической формы. Этот факт объясняется тем, что в дисперсных системах с подвижной межфазной границей (г/ж и ж/ж) частицы дисперсной фазы принимают такую форму, чтобы при заданном объеме их площадь контакта с дисперсионной средой была минимальной. Например, у частиц кубической и сферической формы, имеющих одинаковый объем V , площадь поверхности у первой выше, чем у второй: $S_{\text{куб}} = 6V^{2/3}$ и $S_{\text{сф}} = 4\pi (3V/4\pi)^{2/3}$, тогда $S_{\text{куб}} / S_{\text{сф}} = 1,24$, что и обуславливает сферическую и близкую к ней форму мелких капель и пузырьков.

4 По характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой.

Различают лиофильные и лиофобные системы, а если растворитель вода – гидрофильные и гидрофобные. Для первых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой вдоль поверхности их соприкосновения, а для вторых – слабое. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы.

Леофильные (гидрофильные) системы устойчивы во времени и возникают при внесении в растворитель лиофильного вещества с последующим его набуханием и самопроизвольным диспергированием. Например, желатина, крахмал, мыла и многие глины легко «распускаются» в воде с образованием мутных коллоидных систем.

Системы, в которых набухания и самопроизвольного диспергирования вещества не происходит, называют лиофобными (гидрофобными), хотя поверхность лиофобных частиц может быть в той или иной степени сольватированной. К лиофобным системам относят коллоидные растворы (золи) малорастворимых солей и гидроксидов, которые получают методом химической конденсации. Эти системы, как правило, малоустойчивы и могут быть легко разрушены за счет внешних воздействий, например, в результате коагуляции (слипания) частиц при внесении в коллоидный раствор электролитов-коагулянтов.

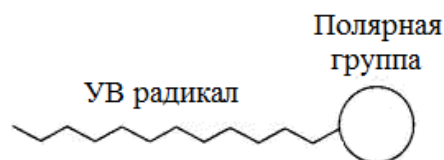
1.2 Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и адсорбция

Разная интенсивность межмолекулярных взаимодействий внутри контактирующих фаз порождает вдоль разделяющей их поверхности нескомпенсированное молекулярное силовое поле, действующее в пределах узкого поверхностного слоя и приводящее к появлению избыточной поверхностной энергии. Это силовое поле является причиной разнообразных поверхностных явлений. К числу наиболее распространенных и важных поверхностных явлений относится адсорбция («sorbeo» – поглощаю, втягиваю), представляющая собой процесс самопроизвольного изменения химического состава поверхностного слоя на границе раздела фаз за счет перераспределения подвижных атомов, молекул или ионов между объемами контактирующих фаз и поверхностным слоем. Движущей силой этого процесса является снижение энергии Гиббса системы в целом вплоть до ее минимального значения при установлении адсорбционного равновесия. Конденсированную фазу (твердую или жидкую), определяющую свойства и форму поверхности, называют адсорбентом, а перераспределяемое вещество – адсорбатом, причем те молекулы или ионы, концентрация которых в поверхностном слое выше, чем объемной фазе, называют поверхностно-активными (ПАВ), а если их концентрация в поверхностном слое оказывается ниже – поверхностно-инактивными (ПИАВ). В первом случае говорят о положительной адсорбции, а во втором – об отрицательной адсорбции. Накопление в поверхностном слое поверхностно-активных катионов или анионов приводит к появлению поверхностного электрического заряда и формированию со стороны контактирующей фазы (раствора) слоя противоионов, компенсирующих заряд поверхности. Это пространственное разделение заряда вдоль границы раздела фаз называется двойным электрическим слоем (ДЭС).

Заметим, что если поглощение вещества или, например, излучения происходит всем объемом конденсированной фазы, то это явление называют абсорбцией, а саму конденсированную фазу называют абсорбентом (абсорбция углекислого газа раствором щелочи, абсорбция излучения окрашенным раствором).

Для границ газ – жидкость, жидкость – жидкость и жидкость – твердое типичными ПАВ являются асимметрично построенные органические молекулы, состоящие из двух фрагментов: гидрофильной полярной функциональной группы типа $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$ и др., и неполярного гидрофобного углеводородного радикала.

Обозначение:



Эти амфифильные молекулы способны взаимодействовать одновременно с полярными и неполярными средами, образуя на поверхности раздела фаз адсорбционные слои (рисунок 1), в которых молекулы ПАВ ориентируются полярными группами в сторону более полярной фазы (например, воды, силикагеля), а гидрофобной неполярной частью – в сторону менее полярной фазы (например, воздуха, углеводородной жидкости, активированного угля). Подобное строение поверхностного слоя приводит к снижению удельной поверхностной энергии Гиббса (поверхностного натяжения) по мере увеличения концентрации ПАВ в растворе и эта закономерность отвечает термодинамическому определению этих веществ, как веществ снижающих удельную поверхностную энергию Гиббса (поверхностное натяжение) на границе раздела фаз. В гомологических рядах органических ПАВ скорость снижения удельной поверхностной энергии Гиббса или, другими словами, поверхностная активность растет по мере увеличения длины углеводородного радикала (правило Дюкло–Траубе).

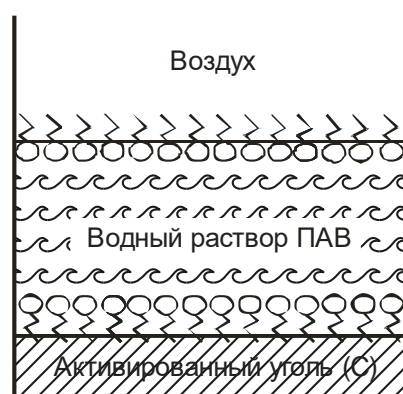


Рисунок 1 – Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

В лабораторной и технологической практике органические ПАВ часто используют в качестве стабилизатора размеров частиц дисперсной фазы. Образующийся на поверхности твердых частиц, мелких капель и пузырьков плотноупакованный адсорбционный слой из молекул ПАВ

создает структурно-механический барьер и тем самым эффективно препятствуют непосредственному контакту (слипанию) частиц в коллоидных растворах, эмульсиях, пенах, обеспечивая стабилизацию (устойчивость) этих дисперсных систем.

Стабилизирующее действие ПАВ при образовании эмульсий «вода в масле» и «масло в воде» (масло – любая жидкость, которая не смешивается с водой) показано на рисунке 2: на поверхности водных (а) или масляных (б) капель образуется адсорбционный слой ПАВ, препятствующий их коалесценции (слияние капель) с последующим расслоением жидкостей.

Особый класс ПАВ образуют коллоидные ПАВ, где углеводородный радикал имеет длину в 10-18 углеродных атомов. Они в обязательном порядке входят в состав всех синтетических моющих средств (СМС) – 15-20%. По характеру полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных) групп ПАВ можно разделить на три основных класса: анионоактивные, катионоактивные и неионогенные.

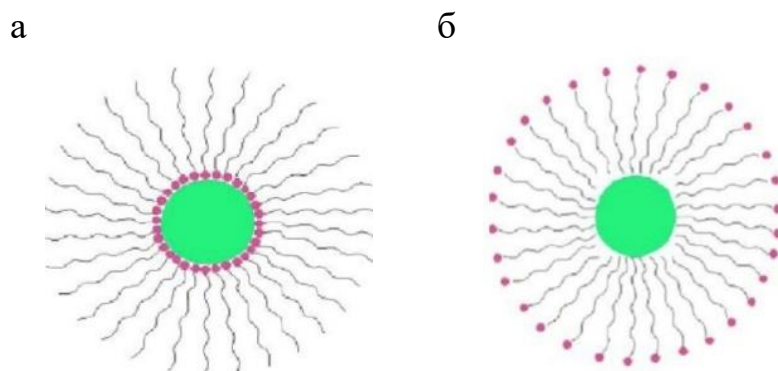
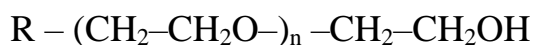


Рисунок 2 – Строение микроэмульсий, стабилизированных ПАВ, в системах: а) вода в масле, б) масло в воде

Анионоактивные вещества – это органические соли, которые при растворении в воде диссоциируют на длинноцепочечные анионы (они обеспечивают поверхностную активность моющего раствора) и катионы, которые влияют на растворимость этих веществ в воде. Например, таковыми являются соли высших карбоновых кислот (мыло): $C_{17}H_{33}COONa$ – олеат натрия, $C_{17}H_{35}COONa$ – стеарат натрия и др.; соли высокомолекулярных сульфокислот общего строения $C_nH_{2n+1}SO_3M$ – алкилсульфонаты или $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3M$ – алкиларилсульфонаты, где М – одновалентный катион натрия, калия или аммония, например $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ – додецилсульфат натрия

Катионоактивные вещества при растворении в воде также диссоциируют на ионы, но носителем поверхностно-активных свойств является крупный катион. В основном это соли высших аминов, например $[C_{18}H_{37}NH_3]^+Cl^-$ – хлорид октадециламмония.

Неионогенные вещества в водных растворах не диссоциируют на ионы, а их поверхностная активность обеспечивается самими электронейтральными молекулами, содержащими гидрофильные функциональные группы. Такими веществами могут быть, например, алкилполиэтиленгликоли:



Преимущество неионогенных ПАВ состоит в том, что они не образуют обильной пены и поэтому входят в состав СМС, предназначенных для применения в стиральных машинах.

Отличительной чертой молекул коллоидных ПАВ является их высокая поверхностная активность и способность к самоорганизации как в водных растворах, так и в неводных растворителях. Самоорганизация заключается в том, что при определенных условиях самопроизвольно образуются наноразмерные агрегаты различной формы, называемые мицеллами, которые состоят из десятков и сотен индивидуальных молекул и ионов ПАВ. В результате возникает так называемый мицеллярный водный раствор с прямыми мицеллами (рисунок 3) или неводный раствор с обратными мицеллами, видимым признаком наличия мицелл в растворе является его помутнение.

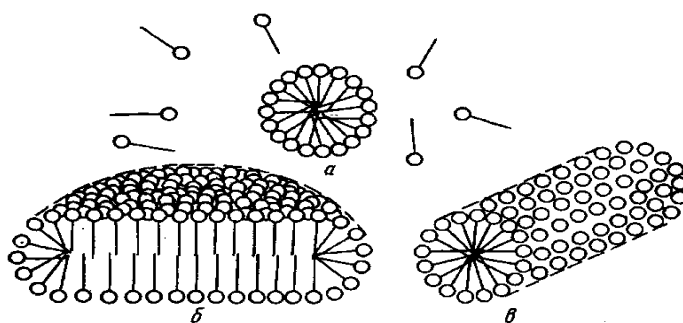


Рисунок 3 – Мицеллы коллоидных ПАВ: сферические (а), дискообразные (б), цилиндрические (в)

Концентрация ПАВ в растворе, при которой начинается мицеллообразование, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), которая для большинства коллоидных ПАВ лежит в пределах $10^{-4} - 10^{-2}$ моль/дм³.

Важным свойством мицелл является их способность к солубилизации, т.е. способности значительно увеличивать растворимость углеводородов в водных мицеллярных растворах по сравнению с чистой водой или растворимость воды в растворах с обратными мицеллами в неполярных жидкостях. Суть солубилизации заключается в том, что малорастворимые вещества или встраиваются в мицеллу, или проникают внутрь неё (рисунок 4). В результате солубилизации образуются устойчивые системы, которые называют микроэмульсиями.

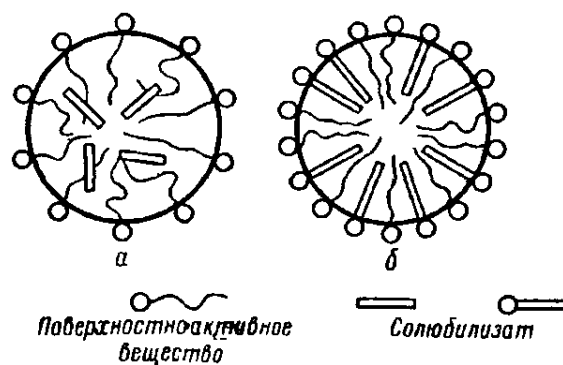


Рисунок 4 – Схематическое изображение солюбилизации углеводородов (а) и полярных органических веществ (б) в мицеллах ПАВ

Эффективность моющего действия водных растворов коллоидных ПАВ определяется низким поверхностным натяжением раствора, что обеспечивает хорошее смачивание очищаемой поверхности, и наличием в них прямых мицелл. Загрязнения органической природы удаляются с поверхности и стабилизируются в моющем растворе, растворяясь внутри прямых мицелл.

1.3 Способы получения дисперсных систем

Дисперсные системы могут быть получены двумя принципиально противоположными методами: дроблением **макрообъектов** (подход «сверху-вниз», «top-down») и физической или химической конденсацией **микрообъектов** – атомов, молекул, ионов (подход «снизу-вверх», «bottom-up method»).

Диспергирование – типичный пример технологий «сверху-вниз» – это измельчение твердых (размол), жидких (распыление) или газообразных веществ в инертной среде, при котором резко повышается дисперсность (степень раздробленности вещества) и образуется дисперсная система, обладающая значительной межфазной поверхностью.

Механический размол – самый древний и производительный способ получения больших количеств порошкообразных материалов. Одним из распространенных методов диспергирования твердых тел является размол в шаровых (полых цилиндрических аппаратах на 30-40% заполненных мелющими или дробящими шарами, изготовленными из стали, агата или фарфора) и вибрационных мельницах, однако доля наноразмерных частиц при этом незначительна, поскольку существует некоторый предел измельчения, отвечающий достижению своеобразного равновесия между процессом разрушения частиц и их агломерацией. Даже при измельчении хрупких материалов размер получаемых частиц обычно не ниже ~ 100 нм. Для диспергирования малорастворимых твердых веществ, помещенных в жидкость, часто используют ультразвук с частотой колебаний порядка 20 кГц. Он создает в ультразвуковой ванне резкие локальные чередования

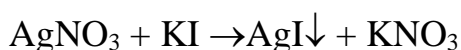
сжатия и расширения дисперсионной среды, приводящие к разрушению твердой макрофазы.

Одним из методов диспергирования является пептизация (деагрегация) – это обратный перевод в коллоидное состояние свежес выпавших аморфных осадков (коагулятов), в которых дисперсные частицы еще разделены прослойками из молекул растворителя. Пептизация может происходить в процессе промывания осадков или под действием пептизаторов – молекул ПАВ, стабилизирующих коллоидные частицы в растворе за счет образования на их поверхности защитных адсорбционных слоев, или поверхностно-активных ионов, придающих им одноименный поверхностный электрический заряд.

В нанотехнологиях широко используют конденсационные методы синтеза наночастиц (технологии «снизу-вверх»), где различают физическую и химическую конденсацию. Основными требованиями при получении коллоидных наносистем являются: малая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде, создание условий, при которых ограничен рост образующихся частиц, и наличие в системе веществ, способных их стабилизировать. Если этого нет, то происходит постепенное самопроизвольное слияние мелких капель в туманах, дождевых облаках и эмульсиях, агрегация твердых высокодисперсных частиц. Все это приводит к разрушению дисперсных систем: туманы и дождевые облака проливаются дождем, эмульсии расслаиваются, коллоидные растворы коагулируют с образованием осадков.

Химическая конденсация – это объединение атомов, молекул или ионов с образованием частиц дисперсной фазы в результате протекания химических реакций. Такими реакциями могут быть реакции гидролиза, окисления-восстановления и ионного обмена, в которых образуются коллоидные растворы (золи) малорастворимых солей и гидроксидов. При смешении растворов реагентов должен образоваться пересыщенный раствор малорастворимого вещества, что является обязательным условием образования зародышей (кластеров, агрегатов) новой фазы. Необходимые ограничения для роста зародышей достигаются, например, при добавлении концентрированного раствора одного из компонентов к разбавленному раствору другого при интенсивном перемешивании, а имеющийся избыток первого реагента выступает в роли стабилизатора дисперсной фазы, обеспечивающего появление на поверхности зародышей электрического заряда.

Рассмотрим получение золя иодида серебра по реакции ионного обмена

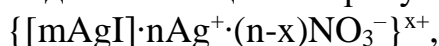


при условии, например, избытка нитрата серебра (стабилизатор), и строение образующихся частиц дисперсной фазы (их называют мицеллами).

Молекулы AgI образуют мельчайшие аморфные зародыши дисперсной фазы – кластеры (их называют также агрегатами или

кластерами) $[mAgI]$, которые адсорбируют на своей поверхности родственные по составу ионы стабилизатора – в данном случае ионы Ag^+ , в результате чего поверхность зародыша приобретает положительный заряд и возникает ядро мицеллы $[mAgI] \cdot nAg^+$. За счет кулоновских сил притяжения на поверхности ядра прочно удерживается некоторое число противоионов стабилизатора

$(n - x) NO_3^-$, где $x < n$. Эти анионы частично нейтрализуют поверхностный заряд и формируют плотный слой противоионов – возникает заряженная коллоидная частица или гранула:



заряд которой равен $n \cdot (+1) + (n - x) \cdot (-1) = +x$.

Полная нейтрализация поверхностного заряда происходит за счет избыточного количества противоионов NO_3^- , находящихся в приповерхностном слое раствора, по сравнению с количеством в нем катионов K^+ и Ag^+ . Избыток анионов формирует диффузный слой противоионов – в целом возникает электронейтральная мицелла:

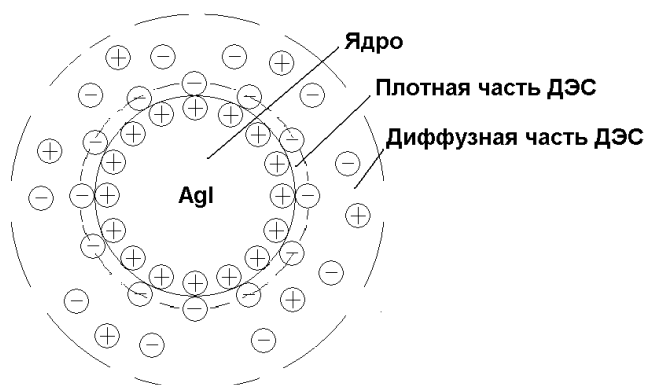
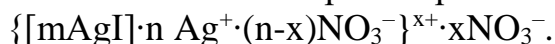
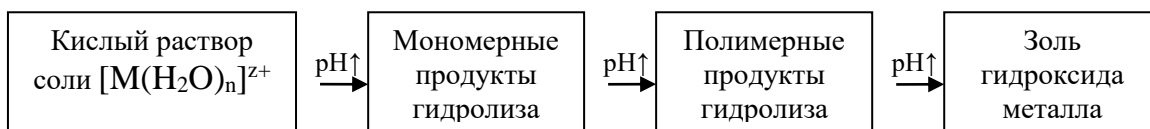


Рисунок 5 – Мицелла положительно заряженного золя йодида серебра

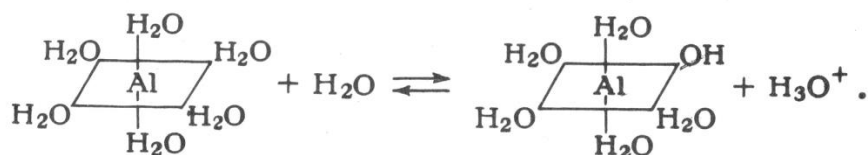
Говорят, что получен положительно заряженный золь иодида серебра, где ионы Ag^+ и NO_3^- образуют вдоль поверхности двойной электрический слой (ДЭС), ионы Ag^+ называют потенциалопределяющими, а ионы NO_3^- – противоионами плотной и диффузной частей ДЭС соответственно (рисунок 5).

Аналогичным образом при избытке иодида калия можно получить отрицательно заряженный золь иодида серебра: $\{[mAgI] nI^- (n-x) K^+\}^{x-} \cdot xK^+$.

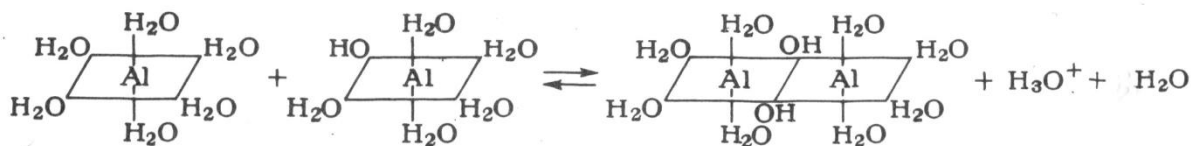
Золи малорастворимых гидроксидов металлов обычно получают по реакции контролируемого гидролиза при постепенном подщелачивании раствора соли этого металла, например, раствором аммиака. Механизм образования наночастиц носит более сложный характер и протекает в несколько стадий:



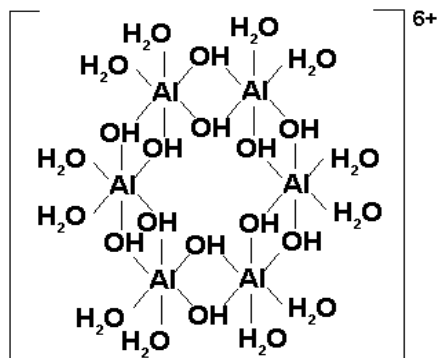
Примером использования этой методики может служить получение гидрозоля гидроксида алюминия на основе, например, раствора сульфата алюминия – эта соль широко используется в качестве коагулянта на станциях подготовки питьевой воды (Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л: Химия, 1987). В исходном разбавленном растворе при $pH < 3$ ион алюминия существует в виде октаэдрического гексааквакомплекса $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. При повышении значения pH до 3,8-4,9 образуются по диссоциационному механизму мономерные аквагидроксикомплексы:



Далее идет полимеризация мономерных продуктов гидролиза с образованием димеров $[Al_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$, где два октаэдра соединены по ребру посредством диоловой группы:



затем тетрамеров $[Al_4(H_2O)_{12}(OH)_6]^{6+}$ и, вероятно, циклических шестиядерных алюминиевых аквагидроксикомплексов $[Al_6(H_2O)_{12}(OH)_{12}]^{6+}$, структура которых подобна минералу гидраргиллиту:



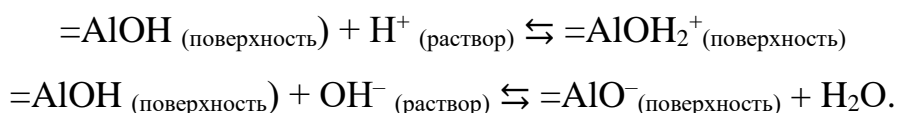
(гидраргиллит имеет слоистую структуру, где каждый слой образуют шестичленные кольца из октаэдрических гидроксикомплексов, сочлененных между собой по ребрам). При $pH > 5$ происходит взаимодействие шестиядерных аквагидроксикомплексов с образованием

первичных трехслойных наночастиц $[Al_{18}(H_2O)_{12}(OH)_{48}]^{6+}$ размером 1,8-2,4 нм, в которых слои связаны друг с другом по ребрам октаэдров водородной связью. Внутренний слой состоит из шести молекул $Al(OH)_3$, а сверху и снизу расположены два шестиядерных аквагидроксикомплекса с зарядом +3. Заряд коллоидной частицы компенсируют противоионы SO_4^{2-} :

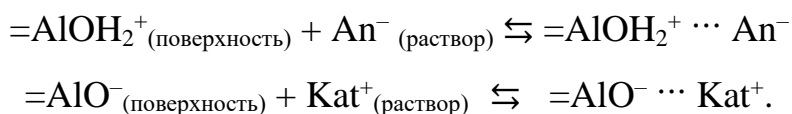


На следующем этапе идет коагуляция первичных наночастиц с образованием шарообразных коллоидных частиц размером порядка 20 нм, на поверхности которых находятся заряженные аквагидроксикомплексы алюминия.

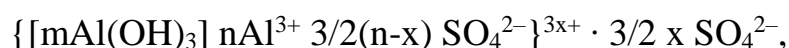
Заряд коллоидных частиц всех гидроксидов металлов и малорастворимых оксидов, например оксида кремния, существенно зависит от pH дисперсионной среды и наличия в ней растворенных индифферентных электролитов. В этом случае ионы H^+ и OH^- играют роль потенциалопределяющих и участвуют в обратимых процессах поверхностной диссоциации (адсорбции):



То значение pH дисперсионной среды, при котором суммарный заряд поверхности равен нулю, называется точкой нулевого заряда (ТНЗ). Для золя гидроксида алюминия (аморфный) $pH_{ТНЗ} = 7,7$ и при $pH < 7,7$ на поверхности преобладают группы $=AlOH_2^+$, а при $pH > 7,7$ – группы $=AlO^-$. Наличие в дисперсионной среде индифферентного (фонового) электролита повышает ее ионную силу и тем самым повышает степень поверхностной диссоциации, а значит и величину поверхностного заряда, причем в идеале $pH_{ТНЗ}$ не меняется. Кроме того, фоновые ионы могут участвовать в образовании ионных пар в пределах плотной части ДЭС, влияя на суммарный заряд коллоидной частицы:



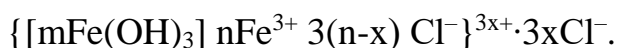
С учетом вышесказанного можно заключить, что формула мицеллы золя гидроксида алюминия, записанная по традиционным правилам для зольей малорастворимых гидроксидов:



далека от реальности.

Другим классическим примером использования реакции гидролиза может служить получение золя гидроксида железа (III) в воде. Если несколько капель концентрированного раствора $FeCl_3$ влить в стакан с кипящей дистиллированной водой, то в стакане распространяется облако красно-коричневого цвета, а при размешивании раствор приобретает

окраску крепкого чая. В этих условиях равновесие в эндотермическом процессе гидролиза $\text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3 \text{HCl}$ сдвинуто вправо, в сторону образования нерастворимого гидроксида железа (III). Зародыши дисперсной фазы $[\text{mFe}(\text{OH})_3]$ адсорбируют из раствора потенциалопределяющие ионы Fe^{3+} , образуя ядро $[\text{mFe}(\text{OH})_3] \text{nFe}^{3+}$, на поверхности которого формируется плотный и диффузный слой из противоионов Cl^- – образуется положительно заряженный золь гидроксида железа (III), мицеллы которого формально можно записать в виде ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,1$):



Золи могут существовать достаточно длительное время, благодаря участию мицелл в броуновском движении молекул раствора и одинаковому электрическому заряду коллоидных частиц (электростатический фактор устойчивости), препятствующему их укрупнению в результате слипания (коагуляции). В этом случае говорят, что золи агрегативно устойчивы. Устойчивость лиофобных золь можно дополнительно повысить, если в образовавшуюся дисперсную систему добавить коллоидные ПАВ или водорастворимые ВМС (например, водный раствор желатины), которые формируют на поверхности частиц защитные адсорбционные слои (структурно-механический фактор устойчивости).

Разрушение дисперсной системы всегда связано с потерей ею агрегативной устойчивости в результате укрупнения частиц дисперсной фазы в процессе изотермической перегонки при старении золя или при слипании частиц – последний процесс называется коагуляцией (слияние мелких капель эмульсий – коалесценцией). В результате коагуляции система становится грубодисперсной и внешне это сопровождается появлением мути, изменением окраски коллоидных растворов и, наконец, образованием осадка. Оседание грубодисперсных твердых частиц называется седиментацией.

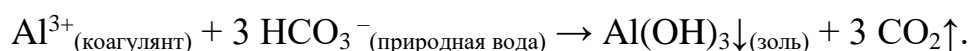
Коагуляция может наступить в результате разного рода внешних воздействий на коллоидную систему – к физическим методам воздействия относят изменение температуры, механическое воздействие (размешивание или встряхивание), воздействие электрического поля и др., но более эффективным является химическое воздействие – добавки растворов индифферентных сильных электролитов – коагулянтов, которые нарушают электростатический фактор устойчивости золя. Согласно эмпирическому правилу Шульце-Гарди, коагулирующим действием обладает тот ион вводимого коагулянта, заряд которого противоположен по знаку заряду коллоидной частицы (отрицательно заряженный золь коагулируют катионы, положительно – анионы), а эффективность процесса коагуляции существенно зависит от величины заряда этого иона. Наименьшая молярная концентрация иона-коагулянта в коллоидном растворе C_k , при которой наблюдаются видимые признаки коагуляции, называется порогом коагуляции, а обратная величина $1/C_k$ –

коагулирующей способностью. Порог коагуляции определяют опытным путем для конкретной дисперсной системы. Теоретически показано (Б.В. Дерягин, теория ДЛФО), что порог коагуляции обратно пропорционален шестой степени заряда коагулирующего иона $X^{\pm n}$ (закон 6-ой степени Дерягина):

$$C_k(X^{\pm 1}):C_k(X^{\pm 2}):C_k(X^{\pm 3}) = \frac{1}{(\pm 1)^6} : \frac{1}{(\pm 2)^6} : \frac{1}{(\pm 3)^6} = 729:11:1$$

Этот результат приблизительно соответствует соотношению между пороговыми концентрациями ионов в правиле Шульце-Гарди и позволяет оценить порог коагуляции для данного типа иона, если из опыта известен порог коагуляции для другого типа иона того же знака.

Коагуляция играет важнейшую роль в технологии очистки природной воды от коллоидных примесей на станциях подготовки питьевой воды – эта стадия называется обесцвечиванием и осветлением природной воды. Коллоидными примесями природной воды озер, рек являются кварцевые и глинистые (~60 % SiO_2 ; ~30% Al_2O_3 ; ~ 5–10 % FeO и Fe_2O_3 и др.) частицы, гумусовые вещества – это ВМС органической природы, являющиеся продуктами деструкции остатков растительного и животного происхождения (слабые гуминовые кислоты и фульвокислоты), а также разного рода микроорганизмы. Их поверхность, как правило, имеет отрицательный электрический заряд. Процесс осветления воды протекает при добавлении в нее рассчитанных доз рабочего раствора коагулянта $Al_2(SO_4)_3$, при этом происходит гидролиз по иону Al^{3+} с образованием положительно заряженного золя гидроксида алюминия за счет так называемого щелочного резерва природной воды ($pH = 5 - 8,5$), который обеспечивают находящиеся в ней гидрокарбонат-ионы HCO_3^- :



Таким образом, возникает сложная дисперсная система, где частицы одной дисперсной фазы заряжены отрицательно (примеси), а другой – положительно ($Al(OH)_3\downarrow_{(золь)}$) – они легко коагулируют, образуя крупные хлопья (рисунок 6), которые затем отфильтровывают на песчаных фильтрах.

В природе коагуляционные процессы лежат в основе почвообразования. Интересным примером здесь является происхождение плодородных иловых почв в дельтах некоторых рек, например Нила, Евфрата и Тигра, Волги, Дона, Днепра и др. Коагуляция коллоидных примесей, содержащихся во взвешенном состоянии в речной воде, наступает лишь в устье, где речная вода встречается с соленой морской водой, а остановка течения способствует седиментации коагулированных агрегатов с образованием плодородной дельты.

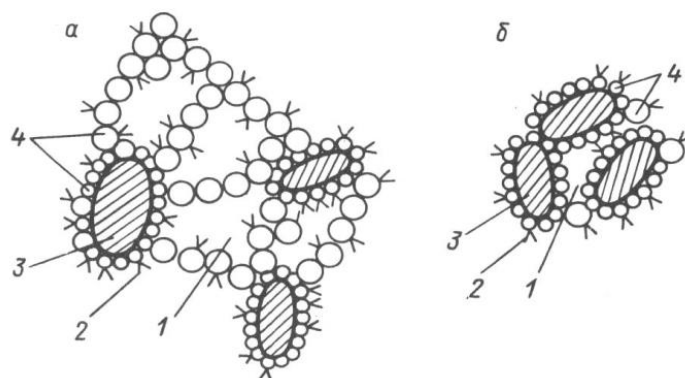


Рисунок 6 – Структура хлопьев при малой (а) и большой (б) концентрации коллоидных примесей в очищаемой воде (1 – захваченная вода; 2 – гуминовые вещества; 3 – глинистые частицы; 4 – коллоидные частицы гидроксида алюминия)

1.4 Оптические свойства дисперсных систем

Характерной особенностью дисперсных систем является их способность рассеивать излучение видимой области спектра (интервал длин волн λ от 400 до 760 нм). Данный эффект проявляется, если размеры частиц дисперсной фазы меньше длины волны падающего излучения ($r < 0,1\lambda$), что для видимой области спектра соответствует наночастицам с радиусами до 80 нм. Рассеяние заключается в преобразовании света частицами дисперсной фазы, которое сопровождается изменением направления распространения световой волны, в результате чего проходящий через дисперсную систему луч света становится видимым (эффект Тиндаля). Этот вид рассеяния называется опалесценцией.

По способности к светорассеянию можно опытным путем отличить коллоидный раствор от истинного раствора, в последнем растворенное вещество присутствует в виде молекул или ионов, не способных породить рассматриваемый эффект. Если на коллоидный раствор направить луч света, например, лазерной указки, то сбоку можно наблюдать освещенный конус (конус Тиндаля).

Теория рассеяния света дисперсными системами была разработана Рэлеем и показано, что интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны падающего света в четвертой степени, т.е. коротковолновое излучение рассеивается более интенсивно, чем длинноволновое. Красный свет имеет наибольшую в видимой области спектра длину волны (620-760 нм) и рассеивается в меньшей степени, поэтому запрещающие сигналы светофоров и других регулирующих устройств имеют красный цвет – он виден на больших расстояниях. Наоборот, сине-фиолетовый свет (380-450 нм) интенсивно рассеивается аэрозольными частицами воздуха и может быть использован для светомаскировки. Голубой цвет чистого неба обеспечивают рассеянные на неоднородностях атмосферы сине-фиолетовые лучи от находящегося в

зените Солнца, а красновато-оранжевую окраску неба во время закатов и рассветов – прошедшие сквозь толщу атмосферы прямые лучи от Солнца, находящегося на линии горизонта.

1.5 Золь-гель технологии синтеза наночастиц

Доступным и эффективным методом синтеза наночастиц, наносистем и нанокомпозитов считается золь-гель технология, представляющая собой химический конденсационный метод синтеза в жидкой фазе. Золь-гель технология – это процесс получения материалов с определенными химическими и физико-химическими свойствами, включающий получение золя и последующий перевод его в гель.

Золь-гель технологию используют при производстве неорганических сорбентов, катализаторов и матриц для катализаторов, синтетических цеолитов, вяжущих веществ, керамики со специальными теплофизическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами, стекла, стеклокерамики, волокон, керамического ядерного топлива.

Наиболее распространены следующие варианты золь-гель технологии:

- гидролиз солей металлов при повышенных температурах;
- частичная нейтрализация соли металла с образованием стабильного гидрозоля соответствующего водного оксида;
- полная нейтрализация соли металла с последующим промыванием и пептизацией осадка и образованием стабильного гидрозоля;
- гидролиз металлоорганических соединений (например, алкоксидов).

На первой стадии золь-гель процесса формируется химический состав целевого продукта, который получают в виде высокодисперсных частиц гидрозоля. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе 10^{-9} - 10^{-6} м. При повышении температуры или увеличении концентрации дисперсной фазы происходит потеря агрегативной устойчивости коллоидной системы, приводящая к образованию во всем объеме системы геля – трехмерной коагуляционной структуры из дисперсных частиц, в промежутках между которыми находится жидкая дисперсионная среда (вторая стадия золь-гель процесса). При удалении из полостей геля дисперсионной среды (третья стадия золь-гель процесса), например, при высушивании, он превращается в твердое тонкопористое тело (ксерогель) с конденсационно-кристаллизационной структурой. Регулированием условий сушки можно получить конечный продукт с заданной пористой структурой и размером частиц 10^{-9} - 10^{-6} м. Процесс взаимных превращений золь-гель-ксерогель можно выразить схемой, представленной на рисунке 7.

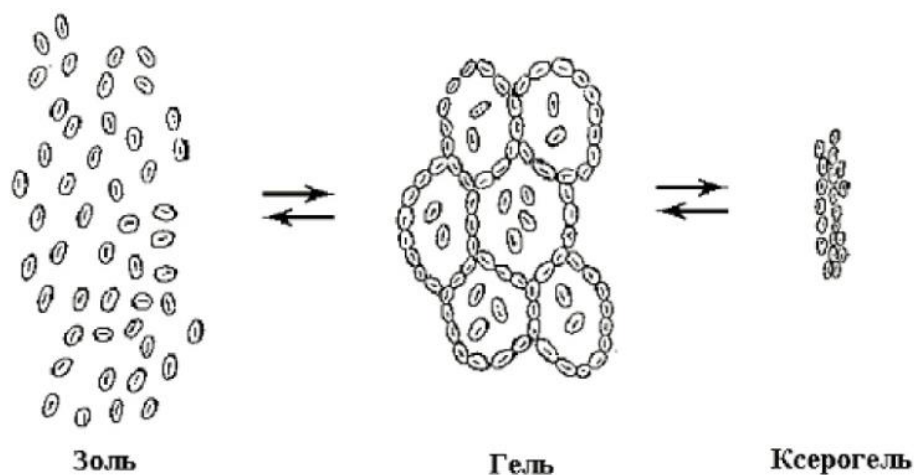


Рисунок 7 – Стадии золь-гель технологии получения наночастиц

Опыт 1 – Получение золя золота (цитратный метод или метод Туркевича)

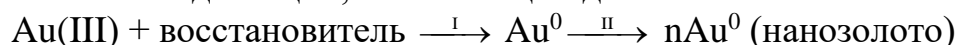
(Получение и исследования наноструктур: лабораторный практикум по нанотехнологиям / под ред. А.С. Сигова. М.: Изд. МГИРЭиА, 2008)

Реактивы, посуда, оборудование и материалы

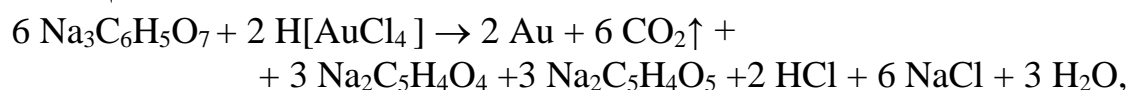
Дистиллированная вода, растворы: тетрахлороаурата(III) водорода ($c(\text{H}[\text{AuCl}_4]) = 0,001$ моль/дм³), цитрата натрия ($\omega(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 1\%$ или $c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0,039$ моль/дм³), хлорида натрия ($c(\text{NaCl}) = 1$ моль/дм³), сахарозы ($c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 1$ моль/дм³).

Магнитная мешалка с подогревом, химические стаканы вместимостью 100 см³ и 50 см³, пипетки, пробирки.

В основе синтеза наночастиц золота «мокрым способом» лежит метод химической конденсации, включающий два этапа:



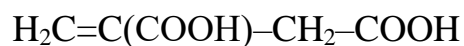
I этап – собственно окислительно-восстановительная реакция, где в качестве реагентов используют растворы тетрахлороаурата(III) водорода ($c(\text{H}[\text{AuCl}_4]) = 0,001$ моль/дм³) – окислитель и цитрата натрия ($\omega(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 1,0\%$) – восстановитель. Отличительной особенностью цитратного метода является то, что цитрат-анион одновременно выступает как в роли восстановителя, так и в роли стабилизатора наночастиц золота, поэтому концентрация этого иона в растворе играет определяющую роль: её изменение одновременно влияет на скорость восстановления и на процессы роста частиц.



где $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – соль лимонной кислоты (3-гидрокси-3-карбокспентандиовая кислота)



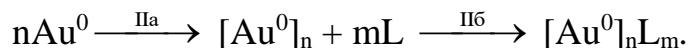
$\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ – соль итаконовой кислоты (3-карбоксивутен-3-овая кислота)



$\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5$ – соль ацетондикарбоновой кислоты (3-оксо-1,5-пентандиовая кислота)



II этап – образование дисперсной фазы:



Стадия IIa соответствует росту наночастиц, а на стадии IIб происходит их окончательная стабилизация с участием стабилизатора L (цитрат-анионы).

Во время синтеза цвет реакционной смеси изменяется. Первоначально слабо желтая окраска иона AuCl_4^- исчезает, раствор становится темно-синим, далее фиолетовым и окончательно рубиново-красным (наночастицы Au). Изменение цвета раствора указывает на структурные превращения, происходящие в системе. Установлено, что бесцветный раствор, образующийся сразу после добавления раствора цитрата натрия к раствору $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, содержит золотые нанокластеры диаметром 3-5 нм. В темно-синем растворе из нанокластеров формируется сложная структура, которую можно описать как разветвленная сеть из нанопроволок с диаметром 5 нм. В стадии темно фиолетового цвета возникают небольшие сегменты, которые образуются в результате разрыва основной разветвленной сети нанопроволок. Сферические наночастицы с диаметром 10-13 нм начинают откалываться от нанопроволок, когда раствор становится фиолетовым. Окончательно золотые наносферы формируются, когда раствор становится рубиново-красным.

На стадии фрагментации нанопроволоки избыточные цитрат-ионы, играющие роль стабилизатора, покрывают поверхность наночастиц, сообщая им отрицательный заряд, вызывающий сильный отталкивающий эффект, способствующий раскалыванию линейной структуры и образованию частиц сферической формы (рисунок 8). Для окончательного созревания золя и полной дезинтеграции частиц необходимо выдержать раствор при комнатной температуре в течение 10-15 мин. Каждая наночастица состоит из ~ 500 000 атомов Au.

Порядок выполнения синтеза

В химический стакан вместимостью 100 см³ внести пипеткой 20,0 см³ раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Поставить стакан на предварительно нагретую до 100 °С магнитную мешалку и довести раствор до кипения при непрерывном интенсивном перемешивании. В кипящий раствор добавить пипеткой 2,0 см³ раствора цитрата натрия и продолжить кипячение и интенсивное перемешивание в течение 10 мин, отмечая изменения цвета раствора, свидетельствующие о протекании химических и структурных превращений в системе. В ходе синтеза следует поддерживать постоянство объема реакционной смеси (22,0 см³), добавляя при необходимости

небольшие порции дистиллированной воды с помощью пипетки. Когда раствор приобретет окончательный рубиново-красный цвет, выключить нагревание и перемешивание. Снять стакан с мешалки, охладить раствор до комнатной температуры и выдержать его в течение 10-15 мин для окончательного созревания золя.

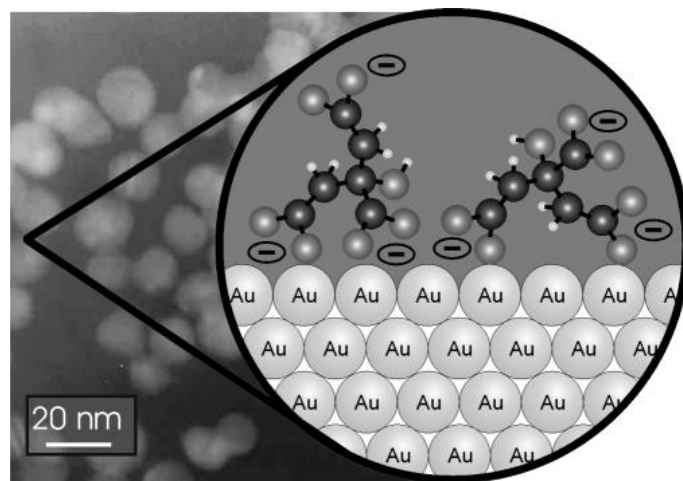


Рисунок 8 – Микроснимок наночастиц золота диаметром 13 нм (слева); поверхность наночастиц золота, покрытая цитрат-анионами (справа)

Проверка устойчивости золя к добавкам растворов электролитов и неэлектролитов. В две пробирки налить по 3,0 см³ приготовленного золя, добавить по 3,0 см³ дистиллированной воды. В первую пробирку добавить одновременно 5-10 капель раствора NaCl, а в другую 5-10 капель раствора сахарозы. Результат сравнить с исходным золем.

Опыт 2 – Получение наночастиц серебра

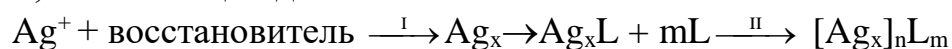
(Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии, 2008. Т. 77. №3. С. 242-269)

Реактивы, посуда, оборудование и материалы

Дистиллированная вода, растворы: нитрата серебра ($c(\text{AgNO}_3) = 0,001$ моль/дм³), цитрата натрия ($c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0,001$ моль/дм³), тетрагидробората натрия ($c(\text{Na}[\text{BH}_4]) = 0,001$ моль/дм³).

Магнитная мешалка с подогревом, химические стаканы вместимостью 200 см³ и 100 см³, конические колбы вместимостью 50 см³, пипетки, бюретка, мерный цилиндр 100 см³.

В основе синтеза наночастиц серебра лежит метод химической конденсации, включающий два этапа:



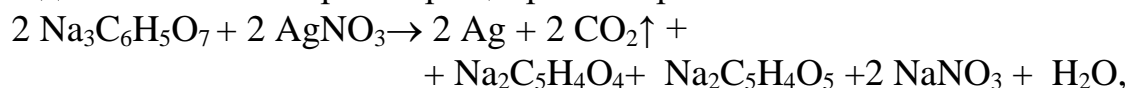
На I этапе в результате окислительно-восстановительной реакции образуются кластеры серебра Ag_x , которые затем взаимодействуют со стабилизатором L (эту роль часто играет восстановитель, взятый в

избытке) и конденсируются, образуя более крупные частицы, вплоть до размера ~ 1 нм. Если концентрация стабилизатора – цитрата натрия – оказывается достаточной, то дальнейший рост частиц протекает медленно за счет восстановления ионов серебра на поверхности наночастиц. Если же в качестве восстановителя – стабилизатора используется тетрагидридоборат натрия, то идет агрегация кластеров. В обоих случаях происходит образование устойчивых коллоидных растворов с наночастицами сферической формы диаметром 1-50 нм, а иногда 1-10 нм. На сферическую форму наночастиц указывает желтая окраска раствора. Образующиеся частицы стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение нескольких недель.

Бактерицидные свойства металлического серебра связаны с его медленным окислением и высвобождением ионов Ag^+ в окружающую среду. В частности, дисперсное серебро с наночастицами до 10 нм обладает высокой антибактериальной эффективностью благодаря своей развитой поверхности, обеспечивающей максимальный контакт с окружающей средой. Кроме того, частицы достаточно малы и способны проникать сквозь клеточные мембраны, влиять на внутриклеточные процессы изнутри.

Порядок выполнения синтеза

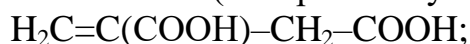
1) *Цитратный метод (метод Туркевича)*. В химический стакан вместимостью 200 см³ внести 25 см³ раствора нитрата серебра, стакан с раствором поставить на магнитную мешалку и нагреть до кипения. Далее при непрерывном перемешивании в кипящий раствор из бюретки по каплям добавить 100 см³ раствора цитрата натрия.



где $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – соль лимонной кислоты (3-гидрокси-3-карбоксипентандиовая кислота)



$\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ – соль итаконовой кислоты (3-карбоксибутен-3-овая кислота)



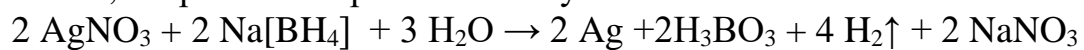
$\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5$ – соль ацетондикарбоновой кислоты (3-оксо-1,5-пентандиовая кислота)



В ходе синтеза происходит изменение окраски реакционной смеси от бесцветной до желтой, что свидетельствует о восстановлении ионов серебра. После добавления восстановителя смесь прокипятить в течение 15 минут и далее охладить до комнатной температуры.

2) *Восстановитель – тетрагидридоборат натрия*. В коническую колбу вместимостью 50 см³ внести 5 см³ раствора нитрата серебра. Во вторую колбу вместимостью 50 см³ внести 15 см³ раствора тетрагидридобората натрия и охладить его до температуры 0 °С,

поставив колбу в кристаллизатор со льдом. Далее охлажденный раствор Na[BH₄] быстро влить в колбу с раствором AgNO₃ и реакционную смесь перемешать, энергично встряхивая колбу.



Образуется желтый коллоидный раствор со сферическими наночастицами серебра.

Раздел 2 – Адсорбция

Лабораторная работа № 1

Исследование связи между поверхностным натяжением и адсорбцией на границе раствор ПАВ – воздух, определение параметров уравнений Ленгмюра и Шишковского и характеристик адсорбционного слоя. Проверка выполнения правила Дюкло-Траубе

Адсорбция – это самопроизвольный процесс перераспределения вещества между поверхностным слоем и объемами контактирующих фаз, ведущий к изменению химического состава поверхностного слоя и снижению избыточной поверхностной энергии. Измеряемой в опыте характеристикой этого процесса на границе воздух – раствор является поверхностное натяжение $\sigma_{жг}$ или удельная поверхностная энергия Гиббса, которая является частью удельной избыточной поверхностной энергии $U^{(s)}_{уд}$:

$$U^{(s)}_{уд} = \sigma_{жг} + q^{(s)},$$

где $q^{(s)}$ – тепловой эффект образования единицы площади поверхности раздела фаз.

В рамках метода избыточных величин Гиббса количественной характеристикой адсорбции подвижного компонента гетерогенной системы является его удельная избыточная (гиббсовская) адсорбция Γ (греческая буква *гамма*) – это избыток данного компонента в поверхностном слое, определенный относительно заданной разделяющей поверхности, в расчете на единицу площади поверхности раздела фаз. Численные значения величин Γ не зависят от толщины поверхностного слоя δ , но зависят от положения разделяющей межфазной поверхности, причем положение этой поверхности внутри поверхностного слоя строго не регламентировано и может быть выбрано по нашему усмотрению.

Если речь идет о системе бинарный раствор – воздух, то избыточные адсорбции растворителя Γ_1 и растворенного вещества Γ_2 на границе раздела фаз связаны друг с другом фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса:

$$\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + d\sigma_{жг} = 0, \quad (1)$$

где μ_1 и μ_2 – химические потенциалы компонентов в растворе.

Уравнение (1) можно упростить, если выбрать положение разделяющей поверхности так, что избыточная адсорбция растворителя Γ_1 в поверхностном слое будет равна нулю (ее называют эквимолекулярной поверхностью по отношению к растворителю), тогда избыточная адсорбция растворенного вещества Γ_2 из разбавленного раствора может быть рассчитана по уравнению Гиббса (для простоты записи индексы убраны):

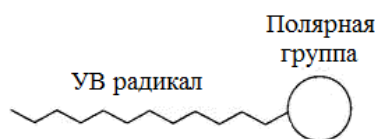
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T, \quad (2)$$

где Γ – избыточная (гиббсовская) адсорбция растворенного вещества, определенная относительно разделяющей поверхности $\Gamma_1 = 0$, моль/м²; c – его молярная концентрация в растворе, моль/дм³; σ – поверхностное натяжение, Дж/м²; R – газовая постоянная, Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К.

Практическое значение уравнения (2) связано с тем, что существует множество способов определения поверхностного натяжения на границе раствор – воздух: метод наибольшего давления в пузырьке (метод Ребиндера); метод капиллярного поднятия; метод отрыва кольца (метод Дю-Нуи); сталагмометрический метод (метод взвешивания капель); метод уравнивания пластины (метод Вильгельми). Размерность поверхностного натяжения σ в системе единиц СИ – Дж/м² или Н/м, а в старой литературе – в системе единиц СГС – эрг/см²; взаимосвязь между ними:

$$\sigma[\text{мДж/м}^2] = \sigma[\text{эрг/см}^2], \quad (1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг}).$$

Вещества, снижающие поверхностное натяжение растворителя, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Типичными ПАВ являются дифильные органические вещества, имеющие в своем составе гидрофильную полярную группу (–ОН, –СООН, –NH₂, –NO₂, –SO₃H, –SO₃Na, –COONa и др.) и гидрофобный неполярный углеводородный (УВ) радикал. Обозначение:



Такие дифильные молекулы способны взаимодействовать одновременно с полярными и неполярными средами и самопроизвольно накапливаться на границах раздела фаз, образуя адсорбционный слой определенной структуры.

Зависимость поверхностного натяжения на границе водный раствор ПАВ – воздух от концентрации ПАВ $\sigma(c)$ можно определить экспериментально и ее называют изотермой поверхностного натяжения. Характерный вид изотерм для низкомолекулярных (длина углеводородного радикала до 7-8 атомов углерода) и для коллоидных водорастворимых ПАВ (длина углеводородного радикала от 8 до 18 атомов углерода) представлен на рисунке 1. Поскольку $\sigma(c)$ – убывающая функция, то $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right) < 0$ и, согласно уравнению Гиббса (2), величина $\Gamma > 0$, т.е. молекулы ПАВ накапливаются на поверхности раздела фаз.



Рисунок 1 – Изотермы поверхностного натяжения – зависимости поверхностного натяжения на границе водный раствор ПАВ – воздух от молярной концентрации ПАВ (σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя)

Низкомолекулярные водорастворимые ПАВ образуют прозрачные истинные растворы, а растворы коллоидных ПАВ, например, мыла, при концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ $\approx 10^{-6} \div 10^{-3}$ моль/дм³) относят к дисперсным системам (мутные мицеллярные растворы), где дисперсную фазу образуют прямые мицеллы, представляющие собой агрегаты разной формы из молекул коллоидных ПАВ.

Ход экспериментально определенных изотерм поверхностного натяжения для растворов низкомолекулярных ПАВ можно описать с помощью эмпирического уравнения Шишковского:

$$\sigma(c) = \sigma_0 - B \ln(1 + kc), \quad (3)$$

где B , мДж/м² и k , дм³/моль – эмпирические параметры уравнения.

Параметр B остается постоянной величиной для данного гомологического ряда ПАВ (например, спиртов и карбоновых кислот), а значение параметра k зависит от длины углеводородного радикала и, как показывает опыт, увеличение его длины на одну метиленовую ($-\text{CH}_2-$) группу приводит к увеличению k в 3- 3,5 раза – эта закономерность называется правилом Дюкло-Траубе.

Рассмотрим методику расчета изотермы адсорбции $\Gamma(c)$ с использованием изотермы поверхностного натяжения $\sigma(c)$ и адсорбционного уравнения Гиббса (2) – рисунок 2:

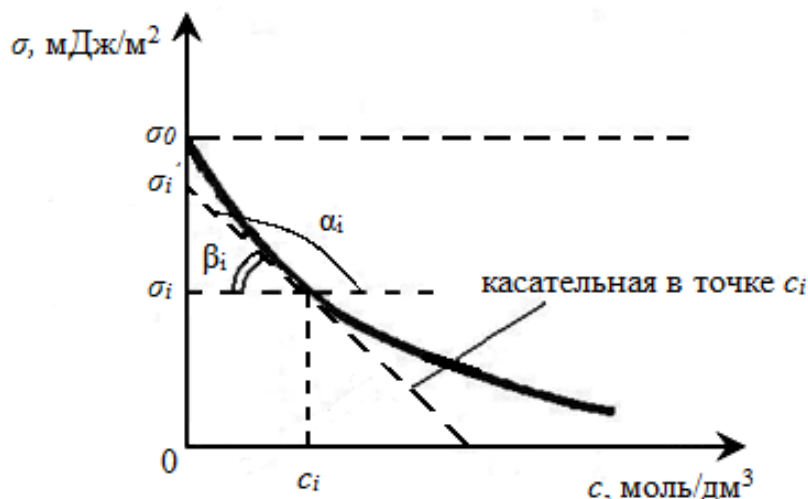


Рисунок 2 – К расчету удельной гиббсовской адсорбции с использованием изотермы поверхностного натяжения

• Проведем графическое дифференцирование изотермы поверхностного натяжения, т.е. рассчитаем значение производной $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c_i}$, соответствующее концентрации ПАВ c_i – это тангенс угла наклона касательной, проведенной к кривой $\sigma(c)$ в точке c_i :

$$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c_i} = \operatorname{tg}\alpha_i = \operatorname{tg}(\pi - \beta_i) = -\operatorname{tg}\beta_i = -\frac{\Delta\sigma_i}{\Delta c_i} = -\frac{\sigma'_i - \sigma_i}{c_i - 0} = -\frac{\Delta\sigma_i}{c_i}. \quad (4)$$

• Подставляя (4) в уравнение Гиббса (2), находим значение Γ_i , соответствующее концентрации ПАВ c_i :

$$\Gamma_i(c_i) = -\frac{c_i}{RT} \left(-\frac{\Delta\sigma_i}{c_i}\right) = \frac{\Delta\sigma_i}{RT}, \quad (5)$$

где Γ_i – удельная гиббсовская адсорбция, ммоль/м² (Γ , моль/см² = $10^{-7} \cdot \Gamma$, ммоль/м²)

разность $\Delta\sigma_i = \sigma'_i - \sigma_i$, мДж/м² – см. рисунок 2;

$R = 8,3144$ Дж / (моль·К) – газовая постоянная;

T – температура в лаборатории во время проведения эксперимента, К.

Таким образом, проводя графическое дифференцирование экспериментальной зависимости $\sigma(c)$ в нескольких точках c_i , получаем набор экспериментальных данных $\{c_i - \Gamma_i\}$, на основе которых можно построить график изотермы адсорбции ПАВ (рисунок 3). Характерная особенность изотермы – наличие максимума адсорбции Γ_∞ (в реальном эксперименте значение Γ_∞ может быть не достигнуто).

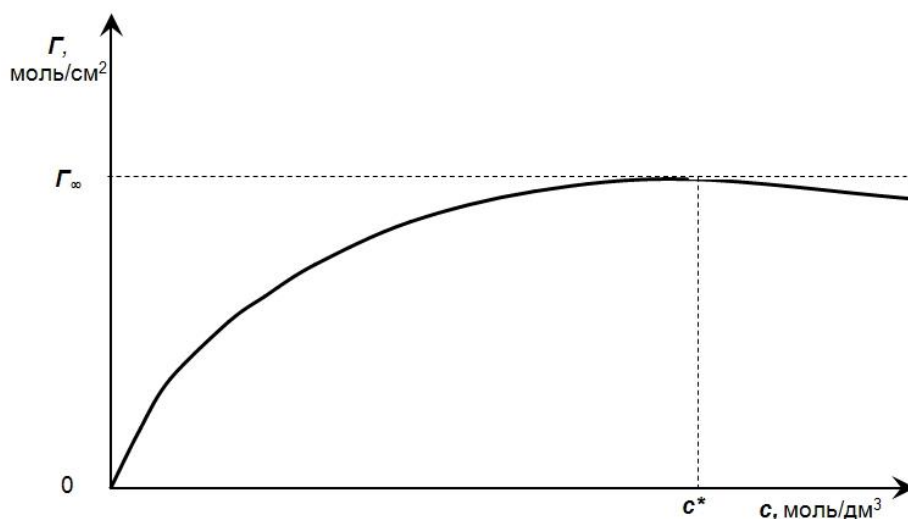


Рисунок 3 – Изотерма мономолекулярной адсорбции ПАВ на границе водный раствор ПАВ – воздух

Совместное рассмотрение уравнений Гиббса и Шишковского позволяет получить явный вид уравнения (6), описывающего ход изотермы адсорбции ПАВ, которое по форме совпадает с уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (6а):

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \frac{kc}{1 + kc} \quad ; \quad A = A_{\infty} \frac{kc}{1 + kc}. \quad (6, 6a)$$

Сопоставление вида уравнений изотермы адсорбции (6,6а) с рисунком 3 позволяет установить:

1) Модель мономолекулярной адсорбции Ленгмюра предполагает существование адсорбционного равновесия между объемной фазой и поверхностным слоем. По физическому содержанию адсорбция A , моль/м², в уравнении Ленгмюра (6а) носит абсолютный характер – это количество адсорбата в поверхностном слое в расчете на единицу площади поверхности, а параметр k имеет смысл константы адсорбции. Эта модель предполагает существование предела адсорбции A_{∞} , когда поверхность полностью покрыта монослоем адсорбата. При толщине поверхностного слоя δ между избыточной и абсолютной адсорбцией ПАВ существует взаимосвязь $\Gamma = A - \delta \cdot c$ и, следовательно, $\Gamma < A$, но при резко выраженной способности вещества к положительной адсорбции и его малой концентрации в растворе можно с достаточной точностью принять $\Gamma \approx A$.

2) При концентрации ПАВ равной c^* избыточная адсорбция достигает максимального значения $\Gamma_{\infty} = A_{\infty} - \delta \cdot c^*$, при этом выполняется условие $kc^* \gg 1$ и уравнение (6) приобретает вид:

$$\Gamma_{\infty} \approx \frac{B}{RT} \Rightarrow B = RT\Gamma_{\infty}. \quad (7)$$

Из опыта известно, что параметр B постоянен для данного гомологического ряда ПАВ, тогда и величина Γ_{∞} будет постоянна.

Физически это означает, что предел адсорбции не зависит от длины углеводородного радикала, а определяется лишь размером полярной функциональной группы ПАВ – на поверхности раствора образуется мономолекулярный насыщенный адсорбционный слой, называемый частоколом Ленгмюра (рисунок 5). При концентрациях ПАВ $c > c^*$ величина A_∞ остается неизменной, поэтому на этом участке изотермы следует ожидать $\Gamma < \Gamma_\infty$.

3) Начальный участок изотермы адсорбции при $c \rightarrow 0$ прямолинеен:

$$\Gamma|_{c \rightarrow 0} = \frac{B}{RT} \frac{kc}{1+kc} \Big|_{c \rightarrow 0} \approx \frac{B}{RT} \frac{kc}{1} \approx \frac{RT\Gamma_\infty}{RT} kc \approx \Gamma_\infty kc = const \cdot c \quad (8)$$

Эта закономерность носит название закона Генри.

С учетом (7) уравнения Ленгмюра и Шишковского приобретают традиционный вид:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{kc}{1+kc} \quad (9); \quad \sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln(1+kc) \quad (10).$$

Для расчета параметров Γ_∞ и k обоих уравнений используют линейную форму уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty k} \frac{1}{c} \quad \text{или} \quad \frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty k} + \frac{1}{\Gamma_\infty} c \quad (11)$$

Если опытные данные укладываются на прямую в координатах $\frac{1}{\Gamma}$ от $\frac{1}{c}$ или $\frac{c}{\Gamma}$ от c , то этот факт является критерием отнесения рассчитанной изотермы адсорбции к ленгмюровскому типу с наличием предела адсорбции и мономолекулярным насыщенным слоем (рисунок 4). Параметры Γ_∞ и k определяют при обработке прямой по методу наименьших квадратов.

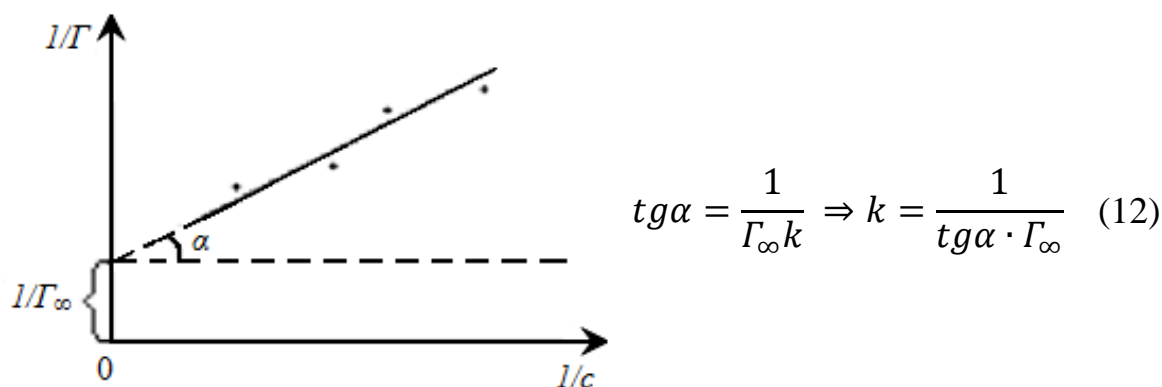


Рисунок 4 – К расчету параметров уравнений Ленгмюра и Шишковского

Если принять, что насыщенный поверхностный слой представляет собой частокол Ленгмюра (рисунок 5), то можно легко оценить площадь посадочной площадки S_0 , приходящуюся на одну молекулу ПАВ и

связанную с размерами полярной функциональной группы, а также толщину поверхностного слоя δ , которую определяет длина углеводородного радикала.

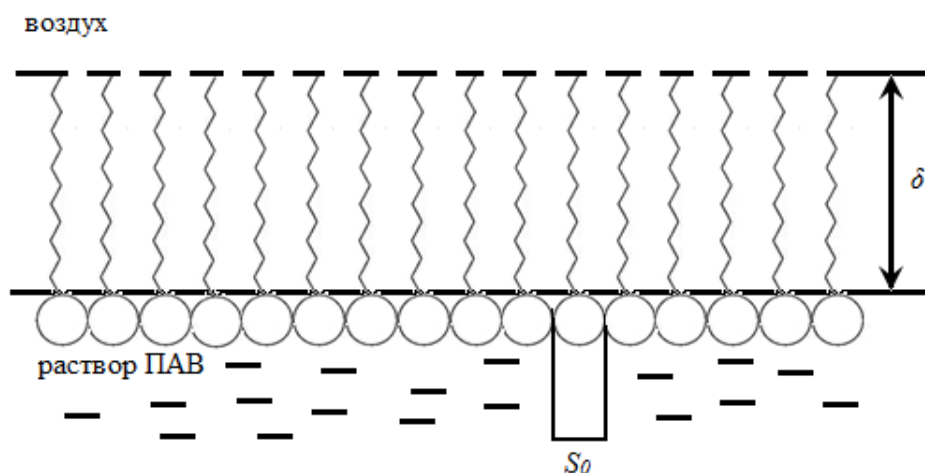


Рисунок 5 – Строение насыщенного адсорбционного слоя ПАВ (частокол Ленгмюра)

а) Расчет площади посадочной площадки, приходящейся на одну молекулу ПАВ S_0 (при расчете полагают, что в случае ПАВ гиббсовская адсорбция Γ_∞ практически совпадает с предельной абсолютной адсорбцией A_∞): на площади 1 см^2 насыщенного поверхностного слоя сосредоточено $A_\infty \approx \Gamma_\infty$ молей молекул ПАВ, а их число равно $\Gamma_\infty \cdot N_A$, тогда на одну молекулу приходится площадь

$$S_0 = \frac{1 \text{ см}^2}{\Gamma_\infty N_A}, \quad (13)$$

где S_0 – площадь, приходящаяся на одну молекулу, $\text{см}^2/\text{молекула}$ ПАВ;
 Γ_∞ – предел адсорбции, $\text{моль}/\text{см}^2$;
 $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – постоянная Авогадро.

б) Расчет толщины поверхностного слоя δ : насыщенный поверхностный слой можно рассматривать как тонкую поверхностную пленку адсорбата толщиной δ , которая покрывает поверхность раствора; массу пленки в расчете на 1 см^2 поверхности можно оценить двумя способами:

$$m = V\rho = \delta \cdot 1 \text{ см}^2 \cdot \rho \quad \text{или} \quad m = \Gamma_\infty M (\text{ПАВ}),$$

тогда, приравнивая эти выражения, находим:

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty M (\text{ПАВ})}{\rho}, \quad (14)$$

где δ – толщина пленки, см ;

Γ_{∞} – предел адсорбции, моль/см²;

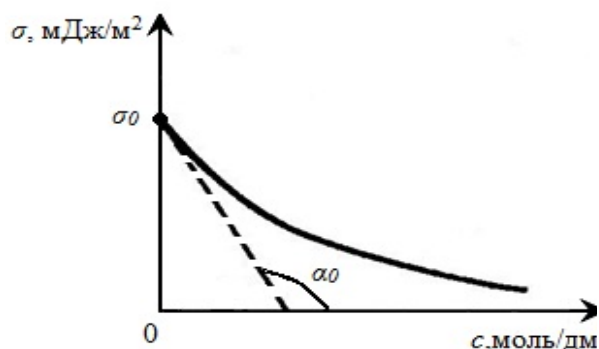
M (ПАВ) – молярная масса ПАВ, г/моль;

ρ – плотность ПАВ (из справочника), г/см³ (предполагается, что физические характеристики ПАВ в поверхностном слое совпадают со свойствами его макрофазы).

Длина углеводородного радикала молекул ПАВ определяет их поверхностную активность в водном растворе, мерой которой является скорость снижения поверхностного натяжения при росте концентрации ПАВ в растворе. С другой стороны, с ростом поверхностной активности увеличивается скорость достижения предела адсорбции – изотермы идут более круто и выходят на плато при меньшей концентрации ПАВ в растворе. Согласно определению, поверхностная активность ПАВ g в точке c_i равна:

$$g|_{c_i} = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c_i}, \quad (15)$$

и геометрически соответствует взятому с обратным знаком тангенсу угла наклона касательной к изотерме поверхностного натяжения в точке c_i . Для сравнения поверхностной активности разных ПАВ строго регламентируют место проведения касательной, и по предложению П.А. Ребиндера поверхностную активность рассчитывают по начальной точке изотермы поверхностного натяжения $c \rightarrow 0$ (рисунок 6):



$$g_0 = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} = -tg\alpha_0 > 0 \quad (16)$$

Рисунок 6 – Графическое определение поверхностной активности ПАВ

Согласно правилу Дюкло-Траубе поверхностная активность в гомологическом ряду ПАВ увеличивается в 3-3,5 раза при увеличении длины углеводородного радикала на одну метиленовую ($-\text{CH}_2-$) группу. Графически это правило можно продемонстрировать на примере гомологического ряда спиртов (рисунки 7 и 8).

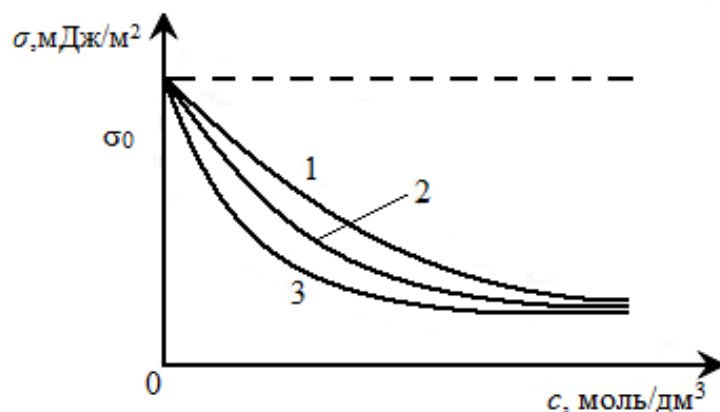


Рисунок 7 – Изотермы поверхностного натяжения для гомологов спиртов: $n, n+1, n+2$ – число атомов углерода в углеводородном радикале ПАВ

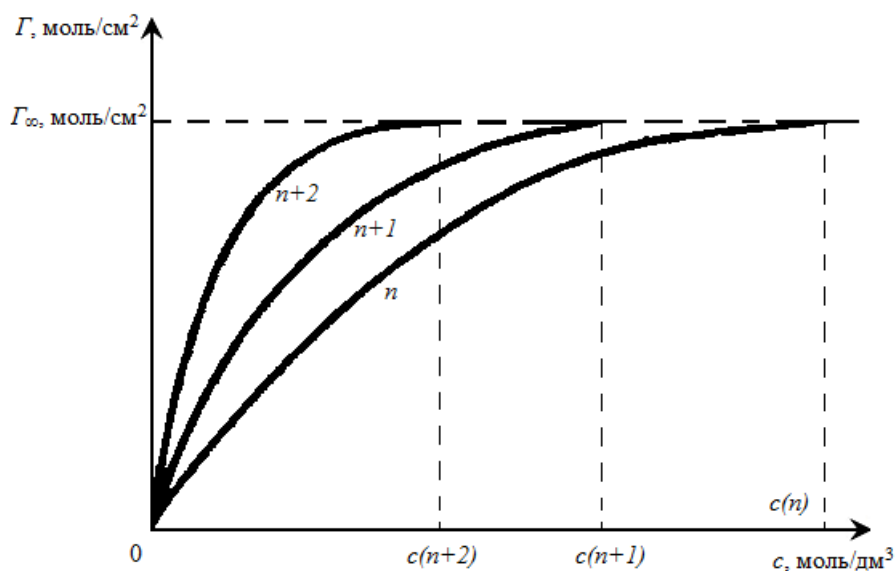


Рисунок 8 – Изотермы адсорбции для гомологов спиртов: $n, n+1, n+2$ – число атомов углерода в углеводородном радикале ПАВ; $c(n), c(n+1), c(n+2)$ – концентрации, при которых достигается предел адсорбции

Цель работы

Экспериментальное определение изотерм поверхностного натяжения на границе водный раствор ПАВ – воздух для двух представителей гомологического ряда спиртов. Расчет и построение изотерм адсорбции ПАВ. Определение параметров уравнений Ленгмюра и Шишковского, вычисление основных характеристик поверхностного слоя на границе водный раствор ПАВ – воздух. Проверка выполнения правила Дюкло-Траубе для представителей гомологического ряда спиртов.

Оборудование и реактивы

Установка для определения поверхностного натяжения методом счета капель (сталагмометр СТ-2);

Весы аналитические AND HR-250А;

Конические колбы вместимостью 50 см³;

Пипетки вместимостью 25 см³;

Стаканчики для взвешивания;

Рабочие растворы:

водный раствор изопропилового спирта ($c(i-C_3H_7OH) = 1,5$ моль/дм³);

водный раствор изобутилового спирта ($c(i-C_4H_9OH) = 0,5$ моль/дм³);

водный раствор изоамилового спирта ($c(i-C_5H_{11}OH) = 0,1$ моль/дм³);

водный раствор пропилового спирта ($c(n-C_3H_7OH) = 1$ моль/дм³);

водный раствор бутилового спирта ($c(n-C_4H_9OH) = 0,5$ моль/дм³);

Экспериментальная часть

1) Методика определения поверхностного натяжения

Определение поверхностного натяжения растворов ПАВ проводят методом счета (взвешивания) капель на сталагмометре СТ-2, представленном на рисунке 9.

Основной частью прибора является микрометр 1, обеспечивающий фиксированное перемещение поршня 2 в цилиндрическом стеклянном корпусе медицинского шприца 3 и определяющий объем выдавливаемой капли. Шток поршня 2 соединен с пружиной 4, благодаря чему исключается его самопроизвольное перемещение.

Микрометр со шприцом укреплены с помощью скобы 5 и втулки 6, которая может свободно передвигаться по стойке штатива 7 и фиксироваться на любой ее высоте винтом 8. На наконечник шприца надета игла 9, которая плотно входит в капиллярную трубку из нержавеющей стали (капилляр). Для определения поверхностного натяжения растворов ПАВ на границе с воздухом используется капилляр с прямым кончиком, а для межфазного натяжения методом счета капель – капилляр с загнутым кончиком.

При вращении микровинта, пружина 4, сжимаясь, давит на шток поршня 2, который, перемещаясь в корпусе шприца, заполненного исследуемой жидкостью, выдавливает ее из кончика капилляра в виде капли. При достижении критического объема капли отрываются и падают (для измерения поверхностного натяжения методом счета капель) или всплывают и образуют слой (для измерения межфазного натяжения методом объема капель).

Поверхностное натяжение растворов определяют методом счета капель с использованием сталагмометра, который заключается в отсчете капель при медленном вытекании исследуемой жидкости из капилляра. В

данной работе используется относительный вариант метода, когда одна из жидкостей (дистиллированная вода), поверхностное натяжение которой при данной температуре точно известно, выбирается в качестве стандартной.

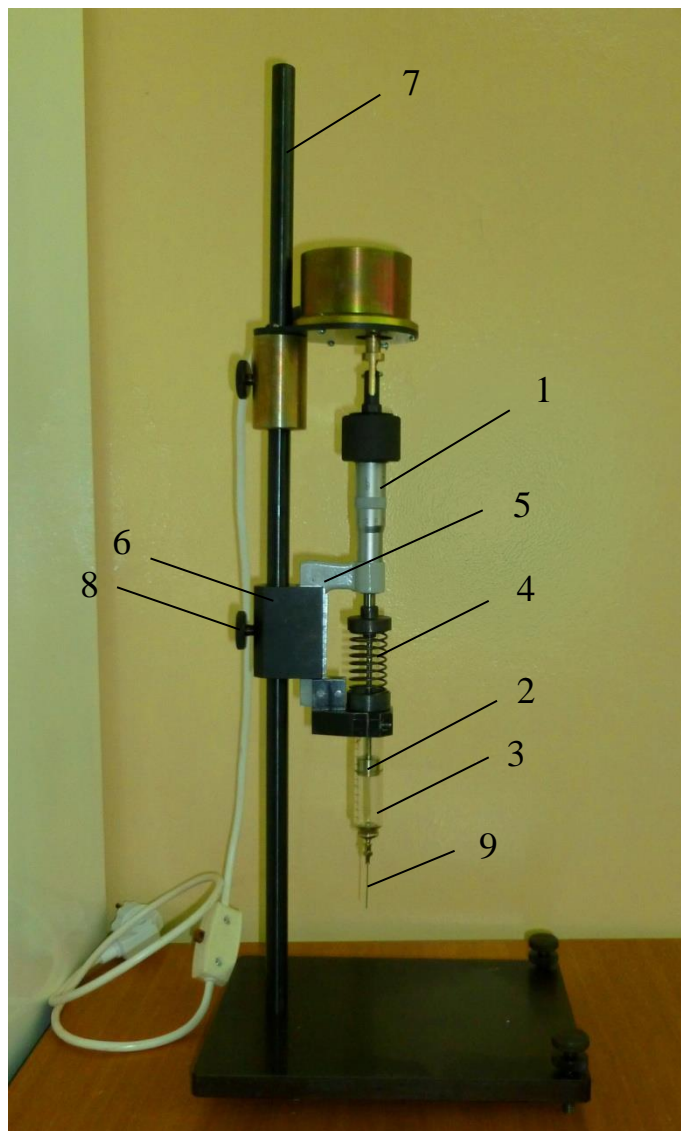


Рисунок 9 – Установка по определению поверхностного натяжения сталагмометр СТ-2 (1 – микрометр, 2 – поршень; 3 – шприц; 4 – пружина; 5 – скоба; 6 – втулка; 7 – штатив; 8 – винт; 9 – игла с капилляром)

Перед началом работы шприц сталагмометра следует осторожно ополоснуть хромовой смесью (раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте) для удаления жировых загрязнений и далее остатки смеси тщательно смыть водопроводной, а затем дистиллированной водой. Малейшие загрязнения капилляра, соприкасающегося с изучаемой жидкостью, приводят к искажению результатов измерений.

При вытекании жидкости из капиллярного отверстия образуются капли. В процессе образования капли на нее действуют две противоположные силы: сила тяжести, стремящаяся увеличить каплю и оторвать ее от капилляра, и сила поверхностного натяжения, стремящаяся удержать ее. Капля отрывается от капилляра в тот момент, когда ее вес почти равен силе поверхностного натяжения, приложенной к окружности капли в месте отрыва (т. е. практически к окружности капилляра). В момент отрыва капли

$$P = 2\pi r\sigma, \quad (17)$$

где P - вес капли;

r - радиус капилляра.

Если известен объем вытекающей жидкости (V) и число капель (n), то вес капли (P) можно выразить следующим уравнением:

$$P = \frac{V\rho g}{n}, \quad (18)$$

где ρ - плотность жидкости;

g - ускорение силы тяжести.

Из уравнений (17) и (18) следует, что

$$2\pi r\sigma = \frac{V\rho g}{n} \text{ или } \sigma = \frac{V\rho g}{2\pi r n} \quad (19)$$

Обычно производят сравнительное определение поверхностного натяжения, для чего через один и тот же капилляр пропускают одинаковые объемы исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением (например, воды) и подсчитывают число капель.

Для удобства последующих вычислений проводят калибровку установки по жидкости с известным поверхностным натяжением – в нашем случае это вода, необходимые характеристики которой представлены в таблице 1.

Записывают расчетное уравнение (19) для исследуемой жидкости σ_x и для воды σ_{H_2O} . После деления их друг на друга и сокращения одинаковых сомножителей, получаем удобную расчетную формулу:

$$\sigma_x = \sigma_{H_2O} \frac{\rho_x \cdot n_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot n_x} \text{ или } \sigma_x = \sigma_{H_2O} \frac{m_x \cdot n_{H_2O}}{m_{H_2O} \cdot n_x} = k \frac{m_x}{n_x}. \quad (20)$$

где k – константа измерительного устройства, мДж/(м²·г).

Таблица 1 – Поверхностное натяжение воды при различных температурах

Температура, $t, ^\circ\text{C}$	Поверхностное натяжение, $\sigma_{ж-г}, \text{мДж/м}^2$	Температура, $t, ^\circ\text{C}$	Поверхностное натяжение, $\sigma_{ж-г}, \text{мДж/м}^2$	Температура, $t, ^\circ\text{C}$	Поверхностное натяжение, $\sigma_{ж-г}, \text{мДж/м}^2$
10	74,22	17	73,19	24	72,13
11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

2) Порядок выполнения работы

1. По заданию преподавателя приготовить две серии водных растворов спиртов, различающихся длиной углеводородного радикала, путем разбавления исходных рабочих растворов в 2; 4; 8; 16 и 32 раза. С этой целью в пять пронумерованных сухих конических колб вместимостью 50 см^3 первой серии внести пипеткой по $25,00 \text{ см}^3$ дистиллированной воды. Затем в первую из них добавить пипеткой $25,00 \text{ см}^3$ исходного рабочего раствора, смесь тщательно перемешать, ополоснуть ею пипетку, несколько раз набирая в нее раствор и выливая его обратно в колбу. Далее отобрать этой пипеткой $25,00 \text{ см}^3$ приготовленного разбавленного раствора и перенести его во вторую колбу и т.д. Описанную процедуру повторить необходимое число раз. Аналогичным образом приготовить вторую серию растворов для другого спирта.

2. Подготовленный к работе измерительный стенд с капилляром (см. *Методика определения поверхностного натяжения*) заполнить дистиллированной водой с помощью шприца. Произвести измерение массы стаканчика (или другой емкости, в которой взвешиваются капли) и записать начальное положение микрометра до начала опыта. Затем включить электромотор и откапать в стаканчик (другую емкость) 50 капель; снять показания микрометра в конце эксперимента и измерить массу капель воды. Для последующих расчетов взять среднее значение серии из 5-10 измерений.

3. Рассчитать константу измерительного устройства $k, \text{мДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{г})$, взяв из таблицы 1 значение поверхностного натяжения воды при температуре проведения эксперимента (температура в лаборатории на момент проведения измерений).

4. Аналогичным образом провести измерения массы отсчитанных капель для шести растворов каждого из спиртов – пять разбавлений плюс исходный раствор, начиная с самого разбавленного. Перед заполнением шприца его вместе с капилляром необходимо ополоснуть частью

исследуемого раствора. Объем выдавливаемой жидкости должен оставаться постоянным (отслеживать по показаниям микрометра).

5. По формуле (20) рассчитать поверхностные натяжения водных растворов спиртов и результаты занести в таблицу 2.

Таблица 2 – Экспериментальные и расчетные данные для построения изотермы поверхностного натяжения водных растворов.....спирта ($t = \dots^\circ\text{C}$)

№	Молярная концентрация спирта, c , моль/дм ³	Число отсчитанных капель спирта, n	Масса отсчитанных капель спирта, m , г	Поверхностное натяжение, σ , мДж/м ²
1				

6. На миллиметровой бумаге формата А4 построить изотермы поверхностного натяжения $\sigma(c)$ для обоих спиртов и, проведя графическое дифференцирование полученных зависимостей (рисунок 2), рассчитать по формуле (5) гиббсовскую адсорбцию Γ для нескольких концентраций спиртов. Результаты занести в таблицу 3. Аналогичные операции можно выполнить на компьютере с использованием пакета программ Excel.

Таблица 3 – Расчетные данные для построения изотермы адсорбции спирта на границе водный раствор ПАВ – воздух ($t = \dots^\circ\text{C}$)

№	Молярная концентрация спирта, c , моль/дм ³	Поверхностное натяжение, σ , мДж/м ²	Гиббсовская адсорбция, Γ , моль/см ²	$1/c$	$1/\Gamma$
1					

7. По данным таблицы 3 построить изотермы адсорбции $\Gamma(c)$ для обоих спиртов (рисунок 3) и графики в координатах $\frac{1}{\Gamma}$ от $\frac{1}{c}$ (рисунок 4) для определения параметров Γ_∞ и k уравнений Ленгмюра и Шишковского. Обработку прямых провести по методу наименьших квадратов. Сделать вывод о принадлежности изотерм адсорбции $\Gamma(c)$ к ленгмюровскому типу и правомерности модели строения насыщенного адсорбционного слоя (рисунок 5). Проверить соответствие параметров k для двух спиртов правилу Дюкло-Траубе.

8. Записать явный вид уравнений Ленгмюра и Шишковского, заменив в них буквенные обозначения параметров на их числовые значения, и далее на одном графике сопоставить ход экспериментально определенных изотерм поверхностного натяжения и адсорбции спирта с расчетными, согласно полученным уравнениям.

9. По уравнениям (13) и (14) рассчитать характеристики насыщенного поверхностного слоя: площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ S_0 , и толщину поверхностного слоя δ . Сопоставить полученные результаты с моделью поверхностного слоя. Сделать оценку величины δ , используя справочные значения для длины химической связи С–С ($\delta/n_c = 0,13$ нм, где n_c – число атомов углерода в молекуле ПАВ, а величина 0,13 нм соответствует проекции расстояния между центрами соседних атомов углерода на ось молекулы).

10. Используя изотермы поверхностного натяжения, рассчитать графически поверхностную активность обоих спиртов (рисунок 6) и проверить выполнение правила Дюкло-Траубе.

Контрольные вопросы

1. Теоретические основы лабораторной работы.
2. Физический смысл поверхностного натяжения (σ). Какую качественную информацию о веществах можно получить из сравнения значений их поверхностных натяжений? Влияние температуры на величину поверхностного натяжения жидкостей. Взаимосвязь между поверхностной энергией и поверхностным натяжением для индивидуальных жидкостей.
3. Поверхностно активные (ПАВ) и поверхностно инактивные (ПИАВ) вещества.
4. Адсорбционное уравнение Гиббса и методика расчета величины избыточной адсорбции (Γ) на границе водный раствор ПАВ – воздух на основе экспериментально определенной изотермы поверхностного натяжения.
5. Поверхностная активность, ее расчет. Правило Дюкло-Траубе для гомологических рядов низкомолекулярных ПАВ. Сравнение хода концентрационных зависимостей σ и Γ в гомологических рядах низкомолекулярных ПАВ.
6. Использование линейной формы уравнения Ленгмюра для определения параметров Γ_{∞}, k, S_0 и δ , их зависимость от размера углеводородного радикала и природы функциональной группы молекулы ПАВ. Уравнение Шишковского, расчет его параметров на основе параметров уравнения Ленгмюра.
7. Экспериментальные методы определения величин σ жидкостей (метод наибольшего давления в пузырьке, метод отрыва кольца, сталагмометрический метод, метод уравнивания пластины).
8. Рассмотреть взаимосвязь между уравнениями Гиббса, Шишковского, Ленгмюра и Фрумкина. Показать, что на основе уравнений Гиббса и Шишковского можно получить уравнение Ленгмюра, из уравнений Гиббса и Ленгмюра – уравнение Шишковского, из уравнений Ленгмюра и Шишковского – уравнение Фрумкина, а из уравнения Гиббса и Фрумкина – уравнение Шишковского.

Задачи

1. При адсорбции из водного раствора ПАВ на гидрофобной поверхности образуется насыщенный адсорбционный слой толщиной $6,25 \cdot 10^{-10}$ м. Рассчитайте молярную массу ПАВ, если его плотность 890 кг/м^3 , а площадь, занимаемая одной молекулой в насыщенном слое, составляет $29,7 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Ответ: 99,5 г/моль

2. Вычислите длину молекулы стеариновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), адсорбированной на поверхности воды в н-гексане. Площадь одной молекулы кислоты в насыщенном монослое $0,20 \text{ нм}^2$, плотность кислоты $0,845 \text{ г/см}^3$. Сравнить полученный результат с теоретической длиной молекулы вычисленной на основании длин связи С–С.

Ответ: 2,79 нм

3. Вычислите длину молекулы додецилсульфата натрия, адсорбированного на поверхности воды. Площадь одной молекулы вещества в насыщенном монослое $0,33 \text{ нм}^2$, плотность $0,87 \text{ г/см}^3$. Брутто-формула ПАВ имеет вид: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$.

Ответ: 1,67 нм

4. Вычислите площадь, занимаемую 1 молекулой ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что молярная масса ПАВ равна $M = 97 \text{ г/моль}$, $\rho = 0,93 \text{ г/см}^3$, толщина слоя $\delta = 7,5 \text{ \AA}$

Ответ: $0,23 \text{ нм}^2$

Лабораторная работа № 2

Изучение адсорбции ПАВ из водных растворов на твердом адсорбенте и определение его удельной поверхности. Применение уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для описания адсорбции органических кислот на активированном угле

Если в бинарный раствор внести твердый адсорбент, то на его поверхности могут адсорбироваться как молекулы растворителя, так и растворенного вещества – в общем случае это конкурентный процесс, конечный результат которого зависит как от природы (полярности) поверхности адсорбента, так и от химической природы компонентов раствора.

Качественно предсказать характер адсорбции можно, руководствуясь правилом уравнивания полярностей контактирующих фаз (П.А. Ребиндер): на межфазной поверхности преимущественно сорбируется тот компонент раствора, который способен снижать разность полярностей контактирующих фаз, образуя адсорбционный слой определенного строения. В пределе речь может идти об избирательной адсорбции, когда в поверхностном слое накапливается исключительно растворенное вещество – его называют поверхностно-активным (ПАВ), в то время как содержание растворителя в нем предельно мало. В рамках метода избыточных величин Гиббса говорят о положительной избыточной (гиббсовской) адсорбции ПАВ $\Gamma_2 > 0$ и отрицательной избыточной адсорбции растворителя $\Gamma_1 < 0$, причем эти величины связаны друг с другом фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса:

$$\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + d\sigma_{\text{тж}} = 0, \quad (1)$$

где μ_1 и μ_2 – химические потенциалы компонентов в растворе.

Прямое использование уравнения (1) для расчета адсорбции осложнено тем, что измерение удельной поверхностной энергии Гиббса $\sigma_{\text{тж}}$ на границе твердый адсорбент – раствор крайне затруднительно. В лабораторной и технологической практике в случае избирательной адсорбции внимание сосредоточено на величине Γ_2 (ниже индекс будет опущен) и положение разделяющей поверхности выбирают так, чтобы появилась возможность расчета Γ_2 на основе измеряемых в опыте величин вне связи с уравнением (1). Величина $\Gamma_1 \neq 0$ остается здесь неопределенной. Кроме того, из соображений удобства удельную избыточную адсорбцию Γ_2 определяют в расчете на единицу массы адсорбента, а не на единицу площади, как того требует метод Гиббса. Последнее потребовало бы проведения независимого эксперимента по определению удельной поверхности адсорбента $S_{\text{уд}}$, м²/г на основе, например, низкотемпературной адсорбции азота или аргона с обработкой результатов опыта по уравнению БЭТ.

Типичными ПАВ являются дифильные органические молекулы, в состав которых входит гидрофильная полярная группа (–ОН, –СООН, –

NH_2 , $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$ и др). и неполярный гидрофобный углеводородный радикал. Подобные молекулы способны взаимодействовать одновременно с полярными и неполярными средами. Они самопроизвольно накапливаются на границах раздела фаз и понижают тем самым избыточную поверхностную энергию, ориентируясь в адсорбционном слое гидрофильной частью в сторону полярной фазы, а гидрофобной частью – в сторону неполярной фазы. Так, например, в случае бинарных растворов спирт-вода и спирт-бензол избирательная адсорбция спирта наблюдается при внесении в первый раствор активированного угля (неполярная поверхность), а во второй раствор – силикагеля (полярная поверхность).

Итак, если из бинарного раствора на поверхность адсорбента преимущественно переходит только растворенное вещество (избирательная адсорбция), то значение его удельной избыточной адсорбции Γ может быть рассчитано на основе экспериментально определяемых молярных (массовых) концентраций ПАВ в растворе до (c_0 или ρ_0) и после ($c_{\text{равн}}$ или $\rho_{\text{равн}}$) адсорбции.

Методика расчета (рисунок 1):

- При внесении в бинарный раствор с молярной концентрацией ПАВ c_0 навески твердого адсорбента m , г, ПАВ перераспределяется между объемом раствора и поверхностным слоем, вследствие чего его концентрация в объеме раствора снижается до равновесной $c_{\text{равн}}$ ($c_{\text{равн}} < c_0$). Суммарное количество ПАВ в системе с учетом его содержания как внутри раствора, так и в поверхностном слое равно $n_0 = c_0 V_{p-p}$, где V_{p-p} – объем взятого раствора ПАВ.

- Согласно методу избыточных величин Гиббса внутри поверхностного слоя выбираем положение разделяющей поверхности – здесь она совпадает с поверхностью твердого адсорбента.

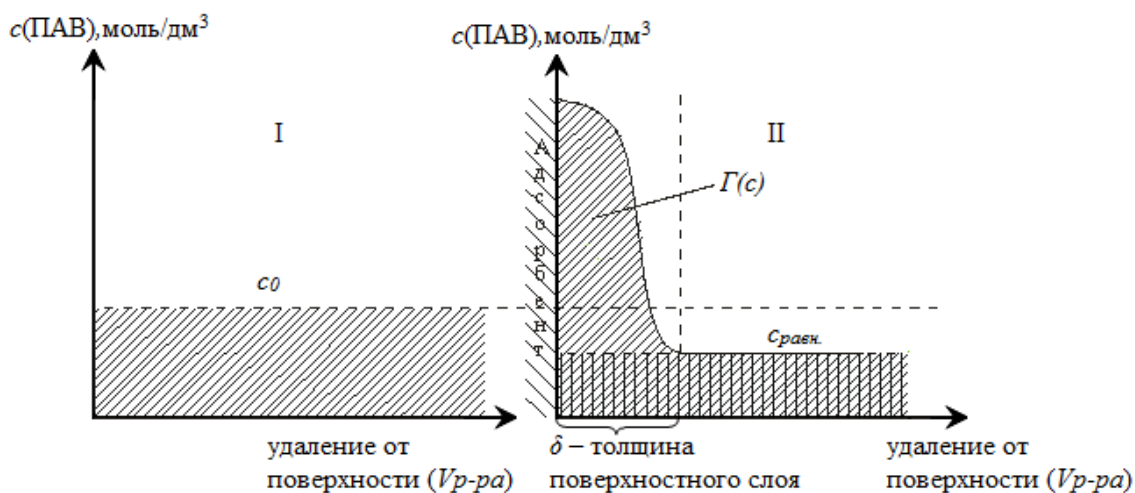


Рисунок 1 – Схема распределения ПАВ между объемом раствора и поверхностным слоем (I – до адсорбции; II – после адсорбции)

В идеализированной системе равновесная концентрация $c_{равн}$ остается неизменной вплоть до разделяющей поверхности, тогда количество ПАВ в ней равно:

$$n_{ид} = c_{равн} V_{p-p}.$$

- По определению удельной избыточной адсорбции находим:

$$\Gamma = \frac{n_0 - n_{ид}}{m} = \frac{(c_0 - c_{равн})V_{p-p}}{m}, \quad (2)$$

где Γ – это избыток ПАВ в поверхностном слое по сравнению с его количеством в слое такой же толщины внутри контактирующего раствора в расчете на единицу массы адсорбента, ммоль/г; V_{p-p} – объем взятого раствора ПАВ, см³; m – масса адсорбента, г.

Заметим, что суммарная площадь, заштрихованная в пределах поверхностного слоя, соответствует полному количеству адсорбата на поверхности или абсолютной адсорбции A , моль/г, причем $\Gamma = A - \delta \cdot c_{равн}$.

Для определения вида изотермы адсорбции $\Gamma(c_{равн})$ готовят серию растворов с разной начальной концентрацией ПАВ и далее определяют концентрацию ПАВ после установления адсорбционного равновесия, анализируя фильтрат после отделения твердого адсорбента. По результатам эксперимента рассчитывают зависимость $\Gamma(c_{равн})$ по уравнению (2) и строят график изотермы адсорбции, типичный вид которой представлен на рисунке 2. В области I зависимость $\Gamma(c_{равн})$ линейная. Граница между II и III областями соответствует равновесной концентрации c^* , когда абсолютная адсорбция достигла своего предельно возможного значения A_∞ (поверхность адсорбента полностью занята монослоем адсорбата), а избыточная максимума $\Gamma_\infty = A_\infty - \delta \cdot c^*$. При увеличении концентрации ПАВ в растворе $c_{равн} > c^*$ величина A_∞ остается неизменной, если не меняются характеристики поверхностного слоя, например, он остается мономолекулярным, тогда в области III избыточная адсорбция $\Gamma < \Gamma_\infty$. В случае же полимолекулярной адсорбции, наоборот, следует ожидать $\Gamma > \Gamma_\infty$.

Обычно экспериментально установленный ход изотермы адсорбции из разбавленных растворов ПАВ ($0 < c_{равн} < c^*$) можно описать уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, в котором абсолютная адсорбция A заменена на практически равную ей избыточную $\Gamma = A - \delta \cdot c_{равн} \approx A$:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{k c_p}{1 + k c_p} \quad (3)$$

где Γ_∞ – предельная адсорбция, соответствующая образованию на поверхности адсорбента насыщенного мономолекулярного слоя ПАВ, ммоль/г, и k – константа адсорбции, дм³/моль – параметры уравнения Ленгмюра, определяемые из опытных данных.

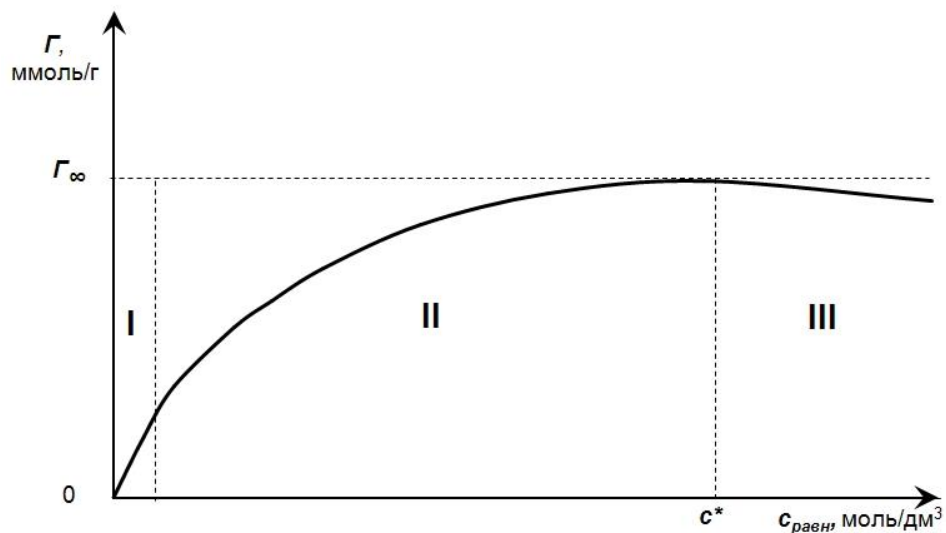
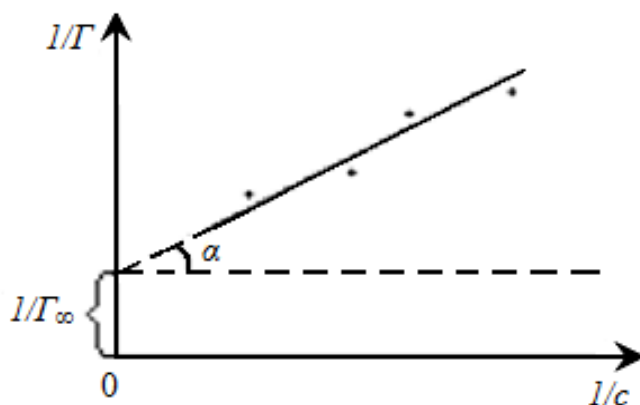


Рисунок 2 – Изотерма мономолекулярной избирательной адсорбции ПАВ из бинарного раствора на твердом адсорбенте

Для обоснования этого предположения обработку экспериментальных данных проводят на основе линейной формы уравнения Ленгмюра (4):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} k} \frac{1}{c_p} \quad (4)$$

и если экспериментальные точки укладываются на прямую линию в координатах $\frac{1}{\Gamma}$ от $\frac{1}{c_p}$ (рисунок 3), то этот факт и является критерием отнесения изотермы адсорбции к ленгмюровскому типу.



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\Gamma_{\infty} k} \Rightarrow k = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha \cdot \Gamma_{\infty}}$$

Рисунок 3 – Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Параметры уравнения Ленгмюра Γ_∞ и k определяют при обработке линейной зависимости $\frac{1}{\Gamma}$ от $\frac{1}{c_p}$ по методу наименьших квадратов (рисунок 3).

Зная значение Γ_∞ , можно оценить удельную поверхность адсорбента, но необходимо помнить, что любой адсорбент – это пористый материал и количество молекул ПАВ, которое сорбируется на его поверхности, зависит от соотношения размеров молекул ПАВ и пор. Если молекулы ПАВ крупные, то часть поверхности, приходящаяся на мелкие поры, остается для молекул ПАВ недоступной, поэтому значение удельной поверхности есть величина оценочная, зависящая от вещества, по которому она определена.

Если вдоль всей доступной для адсорбции поверхности, включая поверхность макро- и мезопор, строение мономолекулярного насыщенного адсорбционного слоя ПАВ соответствует модели, приведенной на рисунке 4, то расчетная формула имеет вид:

$$S_{уд} = \Gamma_\infty 10^{-3} N_A S_0, \quad (5)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность адсорбента, m^2/g ; Γ_∞ – предельная адсорбция, $mmol/g$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – постоянная Авогадро; S_0 – площадь посадочной площадки для одной молекулы ПАВ, которая для большинства спиртов и одноосновных карбоновых кислот лежит в пределах $0,2 \div 0,3 \text{ нм}^2/\text{молекула}$; 10^{-3} – переводной множитель из $mmol$ в mol .

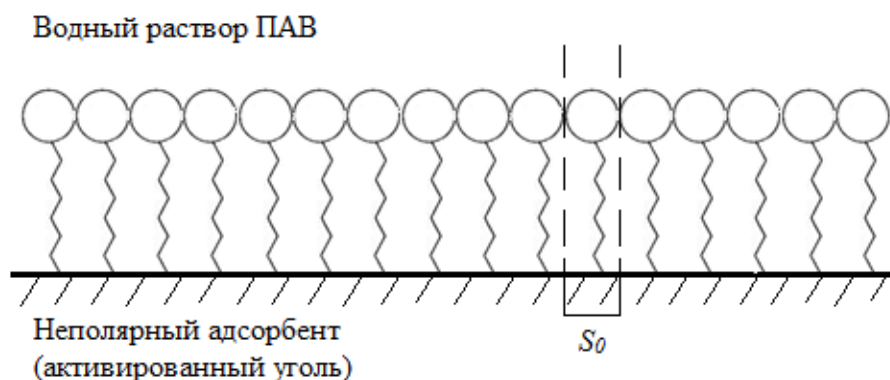


Рисунок 4 – Строение мономолекулярного насыщенного адсорбционного слоя ПАВ

В области средних концентраций ПАВ (рисунок 2, (II)) зависимость $\Gamma(c)$ может быть описана с помощью эмпирического уравнения Фрейндлиха:

$$\Gamma = K_{фр} c_p^{1/n}, \quad (6)$$

где $K_{фр}$ и $1/n$ – параметры уравнения, определяемые из экспериментальных данных, причем $1/n < 1$.

Логарифмическая форма уравнения Фрейндлиха:

$$\lg \Gamma = \lg K_{\text{фр}} + \frac{1}{n} \lg c_p. \quad (7)$$

представляет собой уравнение прямой в координатах $\lg \Gamma$ от $\lg c_{\text{равн}}$, и если экспериментальные точки укладываются на прямую линию в указанных координатах, то этот факт является критерием возможности описания участка II изотермы адсорбции с помощью уравнения Фрейндлиха. Параметры уравнения находят при обработке прямой по методу наименьших квадратов (рисунок 5).

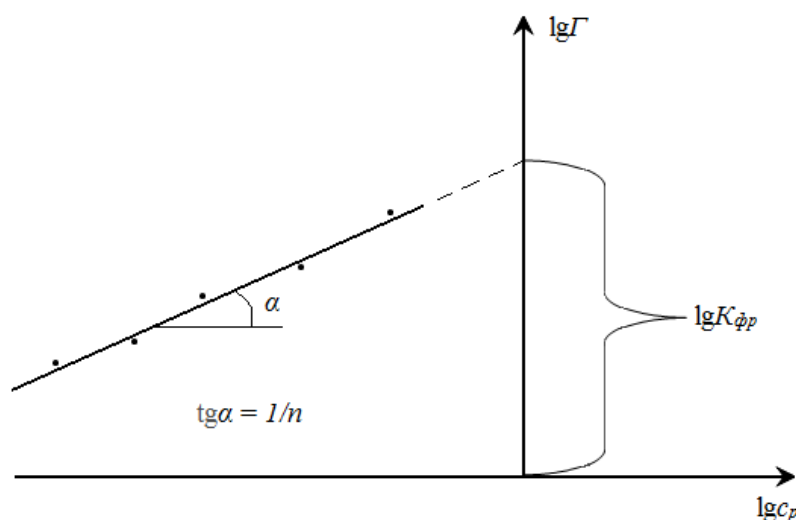


Рисунок 5 – Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха

В случае макро- и мезопористой неполярной поверхности активированного угля, когда размеры пор превосходят размеры молекул ПАВ, при адсорбции из бинарного водного раствора адсорбционная активность растворенного вещества растет по мере роста длины углеводородного радикала для первых членов гомологического ряда ПАВ (правило Дюкло-Траубе). При этом параметры уравнений Ленгмюра k и Фрейндлиха $K_{\text{фр}}$ растут, а в области II (рисунок 2) усиливается крутизна хода изотермы адсорбции (параметр $1/n$ уменьшается) и ее предел достигается при меньшей концентрации ПАВ. С другой стороны, значение Γ_{∞} должно сохраняться в гомологическом ряду ПАВ, если адсорбционный слой имеет строение, представленное на рисунке 4 – здесь площадь посадочной площадки не зависит от длины углеводородного радикала, а ее размер определяет полярная группировка.

Цель работы

Экспериментальное определение изотермы адсорбции одноосновной карбоновой кислоты из водного раствора на активированном угле.

Использование уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для описания хода изотермы адсорбции. Вычисление удельной поверхности адсорбента.

Оборудование и реактивы

Конические колбы вместимостью 250 см³ с пробками;

Конические колбы вместимостью 100 см³;

Пипетки, бюретки;

Воронки;

Фильтровальная бумага (синяя лента);

Шейкер (встряхиватель) LOIP «LS 220»;

Рабочие растворы:

водный раствор уксусной кислоты ($c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,0$ моль/дм³);

водный раствор пропионовой кислоты ($c(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 1,0$ моль/дм³);

Титрант:

водный раствор гидроксида натрия ($c(\text{NaOH}) = 0,1$ и $0,4$ моль/дм³);

Твердый адсорбент – активированный уголь (таблетки).

Экспериментальная часть

1 По заданию преподавателя в колбах вместимостью 250 см³ приготовить из рабочего раствора ПАВ шесть растворов объемом 50 см³ с различной молярной концентрацией карбоновой кислоты. Требуемые объемы рабочего раствора карбоновой кислоты и дистиллированной воды занести в таблицу 1. Для приготовления растворов использовать две бюретки вместимостью 50 см³.

Таблица 1 – Данные для приготовления серии исходных растворовкислоты (рабочий раствор $c(\dots\dots\dots) = 1,0$ моль/дм³)

№	Молярная концентрация кислоты, c , моль/дм ³	Аликвотная часть рабочего раствора, V_A , см ³	Объем воды, $V(\text{H}_2\text{O})$, см ³
1			

2 В колбы с приготовленными растворами внести навески активированного угля массой 1,00 г (примерно по четыре измельченные таблетки массой 250 мг), закрыть колбы пробками и установить на встряхиватель. По достижении адсорбционного равновесия в системе (встряхивание 1-1,5 ч.) растворы ПАВ отделить от адсорбента фильтрованием (фильтр – синяя лента), отбрасывая первые порции фильтрата $\approx 7-10$ см³ (почему?). Если фильтрат содержит видимые частицы угля, то его фильтруют повторно через тот же фильтр. Полученный фильтрат использовать для определения равновесной концентрации ПАВ титрованием раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Провести

2-3 параллельных титрования каждого раствора. Целочисленные значения аликвот и концентрацию титранта подобрать, ориентируясь на начальную концентрацию карбоновой кислоты, так, чтобы на титрование пошло 10-20 см³ титранта. Полученные результаты занести в таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты определения равновесной концентрации кислоты после адсорбции (титрант – раствор гидроксида натрия)

№	Молярная концентрация карбоновой кислоты до адсорбции, c_0 , моль/дм ³	Молярная концентрация титранта, c_T , моль/дм ³	Аликвотная часть фильтрата, V_A , см ³	Объем титранта, V_T , см ³	Молярная концентрация карбоновой кислоты после адсорбции, $c_{равн}$, моль/дм ³
1					

3 Используя формулу (2), рассчитать удельную избыточную адсорбцию (в ммоль/г), полученные данные занести в таблицу 3. Далее построить изотерму адсорбции, откладывая по оси абсцисс значения равновесной концентрации кислоты после адсорбции, а по оси ординат – удельную избыточную адсорбцию (рисунок 2).

Таблица 3 – Экспериментальные и расчетные данные для построения изотермы адсорбциикислоты из ее водных растворов на активированном угле (объем раствора ПАВ 50 см³)

№	Молярная концентрациякислоты до адсорбции, c_0 , моль/дм ³	Молярная концентрация...кислоты после адсорбции, c_p , моль/дм ³	Масса угля, m , г	Удельная избыточная адсорбция, Γ , ммоль/г	$1/c_p$	$1/\Gamma$	$\lg c_p$	$\lg \Gamma$
1								

4 Для нахождения параметров уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха построить графики зависимости $1/\Gamma$ от $1/c_p$ и $\lg \Gamma$ от $\lg c_p$, обрабатывая полученные прямые по МНК (рисунки 3 и 5). Записать явный вид обоих уравнений, заменяя буквенные обозначения параметров их числовыми значениями, и на одном графике сопоставить ход экспериментально определенной изотермы адсорбции с расчетным ходом изотерм в соответствии с найденными уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха.

5 Используя найденное значение предельной адсорбции Γ_∞ , рассчитать по формуле (5) удельную поверхность активированного угля.

Лабораторная работа № 2а
Экспериментальное определение изотермы адсорбции пищевого красителя из водного раствора на активированном угле.
Использование уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для описания изотермы адсорбции

Оборудование и реактивы

Конические колбы вместимостью 250 см³ с пробками;
Мерные колбы вместимостью 100,0 см³;
Пипетки, бюретки;
Фотометр КФК-3;
Шейкер (встряхиватель) LOIP «LS 220»;
Центрифуга СМ-12;
Набор пищевых красителей;
Твердый адсорбент – активированный уголь (таблетки).

Экспериментальная часть

1 Исходным раствором ПАВ является водный раствор одного из пищевых красителей с известной массовой концентрацией ρ г/дм³. Его готовят по точной навеске из расчета, что концентрация красителя должна быть около 1 г/дм³. Для этого на кальке взять навеску красителя вблизи 0,1 г с точностью $\pm 0,0001$ г с использованием аналитических весов, далее навеску перенести в коническую колбу вместимостью 150 см³. Мерную колбу вместимостью 100,0 см³ заполнить дистиллированной водой до метки и затем перелить ее в колбу с навеской красителя, смесь тщательно перемешать до полного растворения красителя. Рассчитать массовую концентрацию (г/дм³) приготовленного раствора с точностью до третьего знака после запятой.

2 В стакан вместимостью 100 см³ отобрать примерно 50 см³ исходного раствора красителя. В пять пронумерованных мерных колб вместимостью 100,0 см³ с помощью градуированной пипетки внести указанные в таблице 3 объемы исходного раствора, далее колбы заполнить до метки дистиллированной водой и их содержимое тщательно перемешать. Рассчитать массовые концентрации разбавленных растворов ρ_0 и найденные значения внести в таблицу 6.

3 Растворы из мерных колб перелить в пронумерованные стаканы вместимостью 150 см³, с помощью пипетки отобрать из каждого стакана по 50,0 см³ растворов и перенести их в пронумерованные конические колбы вместимостью 100 – 150 см³ для последующего проведения адсорбционного эксперимента.

4 Во все конические колбы с растворами красителя внести по две таблетки активированного угля массой 250 мг, колбы закрыть пробками и установить на встряхиватель или провести их периодическое встряхивание

вручную в течение 30 – 40 минут до достижения адсорбционного равновесия.

5 Пока идет процесс адсорбции, используя раствор №1, снять спектр поглощения красителя относительно дистиллированной воды в кюветах длиной 1,0 см (при использовании фотоколориметра КФК – 3: на всех светофильтрах из видимой области от 400 нм до 760 нм) и по спектру определить оптимальную длину волны излучения $\lambda_{\text{опт}}$, соответствующую максимуму оптической плотности раствора. Все последующие измерения оптической плотности растворов следует проводить на этой длине волны. Полученные результаты внести в таблицу 4.

Таблица 4 – Спектр поглощения раствора красителя (фотометр КФК– 3), длина кюветы 1см)

$\lambda, \text{ нм}$	
A	

В отчете представить спектр поглощения раствора красителя, откладывая по оси ординат оптические плотности A , а по оси абсцисс – соответствующие длины волн λ , нм.

6 Установить градуировочную зависимость оптической плотности A растворов красителя от его известной массовой концентрации ρ . Для этого, зная максимальное значение оптической плотности на снятом спектре поглощения, самостоятельно подобрать такие разбавления исходного раствора красителя, чтобы искомая зависимость охватывала интервал оптических плотностей от 0,1 до 0,9 и содержала не менее пяти экспериментальных точек. Для этого приготовить новые разбавленные растворы, внося в мерные колбы вместимостью 100,0 см³ подобранные аликвоты исходного раствора. Далее измерить оптическую плотность всех разбавленных растворов красителя с использованием оптимальной длины волны $\lambda_{\text{опт}}$ в кюветах длиной 1,0 см относительно дистиллированной воды. Полученные результаты внести в таблицу 5. Построить график зависимости измеренной оптической плотности A от известной массовой концентрации красителя в растворе ρ г/дм³. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, этот график является прямой линией:

$$A = a \cdot \rho + b, \quad (8)$$

где числовые значение констант a и b можно легко найти по методу наименьших квадратов (МНК) с использованием стандартной компьютерной программы по определению параметров линейной регрессии. На графике записать уравнение прямой линии и указать коэффициент корреляции.

Таблица 5 – Градуировочная зависимость оптической плотности растворов пищевого красителя ... от его массовой концентрации в растворе ($\lambda_{\text{опт}} = \dots$ нм, длина кюветы 1,0 см)

A					
$\rho, \text{г/дм}^3$					

7 По окончании процесса адсорбции определить равновесные массовые концентрации растворов красителя $\rho_{\text{равн}}$. Для этого после отключения встряхивателя дать растворам отстояться и далее, не взмучивая адсорбент, перенести часть растворов из конических колб в пронумерованные пробирки на 2/3 их объема для центрифугирования. Эти пробирки поместить в центрифугу и центрифугированием отделить остаток адсорбента в виде осадка на дне пробирки (время – 2–4 мин, режим – 1,5–2). Далее аккуратно, не взмучивая осадок, растворы из пробирок последовательно перенести с помощью пипетки в кювету длиной 1,0 см и измерить их оптические плотности $A_{\text{равн}}$ на оптимальной длине волны $\lambda_{\text{опт}}$ относительно дистиллированной воды. Результаты измерений внести в таблицу 3. Искомые равновесные концентрации красителя рассчитать на основе (8) по формуле:

$$\rho_{\text{равн}} = (A_{\text{равн}} - b) / a, \quad (9)$$

и внести в таблицу 6.

8 Обработку экспериментальных данных провести в следующей последовательности:

а) рассчитать удельную избыточную адсорбцию Γ мг/г по уравнению:

$$\Gamma = \frac{(\rho_0 - \rho_{\text{равн}})V_{\text{р-р}}}{m}, \quad (10)$$

где $V_{\text{р-р}}$ – объем взятого раствора ПАВ, см³; m – масса адсорбента, г, а также величины $1/\Gamma$, $1/\rho_{\text{равн}}$, $\lg \Gamma$ и $\lg \rho_{\text{равн}}$ – результаты внести в таблицу 3;

б) используя линейные формы уравнений Ленгмюра $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}k} \cdot \frac{1}{\rho_p}$ и Фрейндлиха $\lg \Gamma = \lg K_{\text{фр}} + \frac{1}{n} \lg \rho_p$, построить графики в координатах $1/\Gamma$ от $1/\rho_{\text{равн}}$ и $\lg \Gamma$ от $\lg \rho_{\text{равн}}$ (рисунки 3 и 5), обработку прямых провести по методу наименьших квадратов с использованием стандартной компьютерной программы, указать коэффициент корреляции, записать найденные уравнения прямых на графике и рассчитать параметры уравнений Ленгмюра – Γ_{∞} мг/г и k дм³/г, а так же Фрейндлиха – $K_{\text{фр}}$ и $1/n$;

в) параметры в уравнениях Ленгмюра $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{k\rho_p}{1+k\rho_p}$ и Фрейндлиха $\Gamma = K_{\text{фр}}\rho_p^{1/n}$ заменить на найденные числовые значения и по полученным

формулам рассчитать Γ для всех значений $\rho_{\text{равн}}$, результаты внести в таблицу 7.

Таблица 6 – Экспериментальные и расчетные результаты изучения адсорбции пищевого красителяиз водного раствора на активированном угле (исходная концентрация красителя ... г/дм³, $\lambda_{\text{опт}} = \dots$ нм, длина кюветы 1,0 см, масса адсорбента $m = 0,50$ г, объем раствора красителя для проведения адсорбции 50,0 см³)

Номер мерной колбы 100,0 см ³	1	2	3	4	5
Объемы исходного раствора красителя, см ³	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0
Массовые концентрации разбавленных растворов красителя, ρ_0 г/дм ³					
Оптические плотности растворов красителя после адсорбции, $A_{\text{равн}}$					
Равновесные массовые концентрации красителя после адсорбции, $\rho_{\text{равн}}$ г/дм ³					
Избыточная адсорбция Γ , мг/г					
$1/\rho_{\text{равн}}$, дм ³ /г					
$1/\Gamma$, г/мг					
$\lg \rho_{\text{равн}}$					
$\lg \Gamma$					

Таблица 7 – Экспериментальные и расчетные значения избыточной адсорбции Γ , мг / г

Номер раствора	1	2	3	4	5
Равновесные массовые концентрации красителя после адсорбции, $\rho_{\text{равн}}$ г/дм ³					
Экспериментальное значение					
Расчет по Ленгмюру					
Расчет по Фрейндлиху					

г) по степени совпадения полученных результатов сделать вывод о возможности использования уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для описания изотермы адсорбции пищевого красителя на активированном угле;

д) на основе установленного уравнения Ленгмюра построить полный вид изотермы адсорбции (рисунок 2), начиная с $\rho_{\text{равн}} = 0$ с шагом, например, $0,5 - 1,0 \text{ г/дм}^3$ и по графику установить значение массовой концентрации красителя $\rho_{\text{равн}}$, при которой достигается предел адсорбции Γ_{∞} .

е) по уравнению (10) оценить величину массовой концентрации ρ_0 раствора, при адсорбции из которого достигается предел адсорбции Γ_{∞} при $m(\text{уголь}) = 0,5 \text{ г}$ и $V_{p-p} = 50 \text{ см}^3$.

Контрольные вопросы

1. Условия конкурентной и избирательной адсорбции из растворов на твердых адсорбентах. Правило уравнивания полярностей. Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое. Расчет избыточной адсорбции ПАВ из экспериментальных данных и его теоретическое обоснование.

2. Признаки изотермы адсорбции ленгмюровского типа. Уравнения, описывающие изотерму избирательной адсорбции ПАВ из бинарного раствора на твердом адсорбенте. Расчет параметров уравнений из экспериментальных данных.

3. Определение величины удельной поверхности адсорбента.

4. Полимолекулярная адсорбция, вид ее изотермы и расчет величины удельной поверхности адсорбента по теории БЭТ.

Задачи

1. Сколько литров аммиака при 273 К и 1 атм может адсорбироваться на поверхности 25 г активированного угля, если образуется мономолекулярный слой. Поверхность 1 г угля примите равной 950 м^2 . Диаметр молекулы аммиака 3 \AA .

Ответ: 12,62 л

2. Вычислить площадь поверхности катализатора, 1 г которого при образовании монослоя адсорбирует при н.у. 83 мл азота. Примите, что эффективная площадь, занятая молекулой азота равна $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Ответ: $361,5 \text{ м}^2$

3. Найдите степень заполнения поверхности* аэросила при адсорбции натриевой соли бензилпенициллина из раствора с концентрацией 0,004; 0,0075; 0,011 моль/дм³, если адсорбция описывается уравнением Ленгмюра с константой адсорбционного равновесия $790 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

Ответ: 0,760; 0,856; 0,897

*Степень заполнения поверхности адсорбента $\theta = \Gamma/\Gamma_{\infty}$.

Раздел 3 – Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем Лабораторная работа № 3

Седиментационный анализ суспензий методом непрерывного взвешивания осадка. Построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам для полидисперсной системы

Суспензия – это седиментационно-неустойчивая свободно-дисперсная система типа т/ж, где дисперсную фазу образуют частицы малорастворимого в данной дисперсионной среде вещества, имеющие размер более 10^{-4} см (1 мкм). Распространенным и простым методом изучения распределения частиц дисперсной фазы по размерам является седиментационный анализ, основанный на различии скоростей оседания частиц разной массы, а значит и размера, в гравитационном поле. В опыте обычно определяют или зависимость от времени массы частиц суспензии, осевших на чашечку торсионных весов (рисунок 2), или изменение во времени светопропускания тонкого слоя суспензии.

Корректное проведение эксперимента и расчет результатов седиментационного анализа предполагают выполнение следующих условий:

1 суспензия должна быть агрегативно-устойчивой, а размер частиц лежать в интервале $10^{-4} \div 10^{-2}$ см или $1 \div 100$ мкм ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м} = 10^{-4} \text{ см}$);

2 плотность дисперсной фазы ρ должна быть больше плотности жидкой дисперсионной среды $\rho_{жс}$ – в этом случае происходит седиментация частиц с образованием осадка, а саму дисперсионную среду подбирают так, чтобы разность плотностей ($\rho - \rho_{жс}$) обеспечивала разумную скорость оседания и ламинарное (без завихрений) обтекание частиц средой при их движении;

3 частицы должны оседать независимо друг от друга, что реализуется в разбавленных суспензиях с массовой долей дисперсной фазы не более $0,5 \div 1$ %;

4 частицы должны быть твердыми и гладкими, а их поверхность должна хорошо смачиваться жидкой дисперсионной средой, что гарантирует равномерную сольватацию поверхности и отсутствие на ней адсорбированных микропузырьков воздуха, влияющих на скорость оседания частиц (рекомендуется взятую навеску дисперсной фазы предварительно обработать небольшими порциями жидкости при тщательном перемешивании, иногда при подогреве, чтобы удалить газы, адсорбированные на поверхности частиц);

5 форма частиц должна быть близка к сферической (реально твердые частицы суспензий имеют различную форму, иногда сильно отличающуюся от сферической, но обычно эти отклонения существенно не влияют на конечные результаты анализа за исключением тех случаев, когда мы имеем дело с анизодиаметрическими – пластинчатыми или палочкообразными – частицами; тем не менее, определяемые в опыте

радиусы частиц следует считать условными, эффективными – они соответствуют радиусу условной сферической частицы, эквивалентной по массе реальной частице).

Оседание частицы суспензии происходит под действием трех сил (рисунок 1):

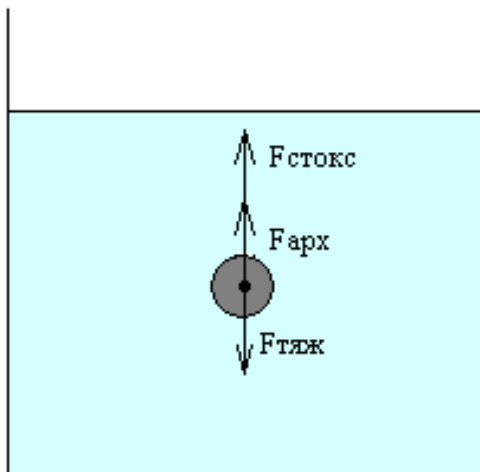


Рисунок 1 – Силы, действующие на частицу при оседании

1) силы тяжести:

$$F_{тяж} = mg = V\rho g, \quad (1)$$

где V – объем частицы;

ρ – плотность дисперсной фазы;

g – ускорение свободного падения;

2) выталкивающей силы Архимеда:

$$F_{арх} = V\rho_{ж}g, \quad (2)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность жидкой дисперсионной среды, в которой проходит седиментация;

3) силы вязкого трения при ламинарном обтекании частицы средой (уравнение Стокса):

$$F_{стокс} = 6\pi\eta rv, \quad (3)$$

где η – вязкость жидкой дисперсионной среды;

r – радиус частицы;

v – скорость оседания частицы.

В начальный период седиментации имеет место неравенство $F_{тяж} > F_{арх} + F_{стокс}$ и согласно II закону Ньютона частица будет оседать с ускорением. Однако по мере роста скорости движения частицы вклад силы $F_{стокс}$ будет увеличиваться, в то время как вклады двух других сил остаются неизменными. В некоторый момент времени, обычно достаточно быстро, равнодействующая трех сил становится равной нулю:

$$F_{тяж} = F_{арх} + F_{стокс}, \quad (4)$$

и частица с этого момента оседает с постоянной скоростью, равномерно и прямолинейно.

Равенство (4) позволяет связать радиус частиц со скоростью их оседания, если принять, что частицы имеют сферическую форму и их объем рассчитывается по формуле:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3. \quad (5)$$

После несложных преобразований с учетом равенств (1)-(5) получаем:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_{жс})}} \sqrt{v} = k\sqrt{v}, \quad (6)$$

где k – константа седиментации, или в другом виде

$$v = \frac{2}{9}gr^2 \frac{\rho - \rho_{жс}}{\eta}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что скорость седиментации зависит от радиуса частиц r , вязкости среды η и разности плотностей вещества дисперсной фазы ρ и жидкой дисперсионной среды $\rho_{жс}$. Таким образом, меняя природу дисперсионной среды ($\rho_{жс}$ и η) – ею может быть вода, водно-органические смеси, органические растворители – можно добиться разумной скорости оседания частиц, удобной для проведения седиментационного анализа.

Методически седиментационный анализ суспензий можно проводить в двух вариантах.

1) Седиментационный анализ с разделением дисперсной фазы на отдельные фракции (отмучивание). Отмучивание можно проводить как в спокойной жидкости (метод отстаивания), так и в текущей струе жидкости.

2) Седиментационный анализ без непосредственного разделения дисперсной фазы на отдельные фракции. Его проводят, наблюдая за изменением во времени одной из следующих характеристик: а) объема осадка, б) концентрации суспензии, в) плотности суспензии, г) гидростатического давления столба суспензии и д) массы осадка (весовой метод).

Ниже рассматривается вариант седиментационного анализа суспензий без разделения дисперсной фазы на фракции – метод непрерывного взвешивания осадка. Этот метод основан на определении зависимости массы осадка дисперсной фазы, скопившегося на чашечке торсионных весов, от времени седиментации (рисунок 2).

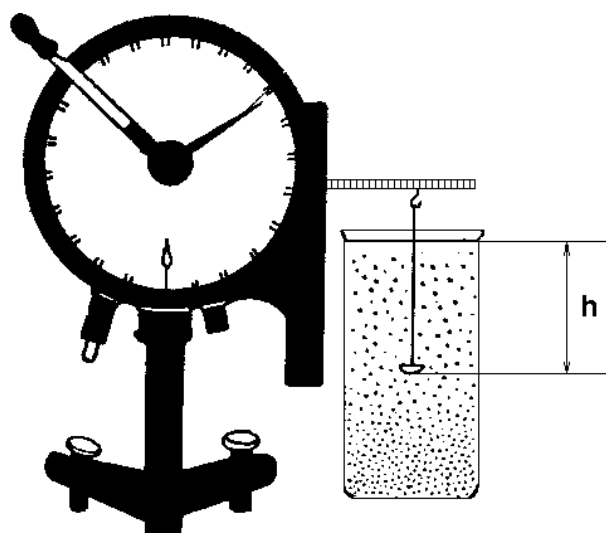


Рисунок 2 – Установка для седиментационного анализа суспензий с торсионными весами

С этой целью заполняют стеклянный цилиндр жидкостью (дисперсионная среда), опускают в нее пустую чашечку торсионных весов и определяют её массу m_0 , а также глубину погружения h . Затем чашечку вынимают и в жидкость переносят порошок (дисперсная фаза), который обычно предварительно просеивают через сито (последняя операция задает максимально возможный размер частиц порошка). Образующуюся суспензию интенсивно перемешивают для равномерного распределения дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды, опускают в нее чашечку торсионных весов, в этот момент включают секундомер и далее измеряют массу чашечки с осадком m через выбранные промежутки времени. На основе полученных данных строят кривую седиментации (оседания), выражающую зависимость массы осадка $\Delta m = m - m_0$ от времени седиментации t (рисунок 3).

Кривая седиментации для реальных полидисперсных систем обычно имеет плавный ход (рисунок 3, кривая 1) и ее конечный участок представляет собой плато, соответствующее пределу седиментации Δm_∞ , когда на чашечку торсионных весов осели все частицы дисперсной фазы, находившиеся в столбе суспензии над чашечкой. Для экспериментального определения предела седиментации обычно требуется много времени, поскольку самые мелкие частицы оседают очень медленно, поэтому предложены способы оценки Δm_∞ на основе промежуточных измерений. Например, в методе Штыхнова, наряду с кривой седиментации, строят кривую в координатах $\Delta m = f\left(\frac{A}{t}\right)$, где A – любое целое число (обычно принимают $A=1000$), t – время от начала опыта (рисунок 3, кривая 2). Очевидно, что при $t \rightarrow \infty$, $A/t \rightarrow 0$, а $\Delta m \rightarrow \Delta m_\infty$, поэтому, используя 8-10 последних измерений, строят кривую 2 и далее проводят линейную экстраполяцию – точка пересечения с осью ординат дает искомое значение Δm_∞ . Этот метод оценки предела седиментации рекомендован для случаев,

когда скорость оседания частиц к концу опыта очень мала и осела большая часть частиц суспензии, а также когда в суспензии относительно невысокое содержание высокодисперсных фракций.

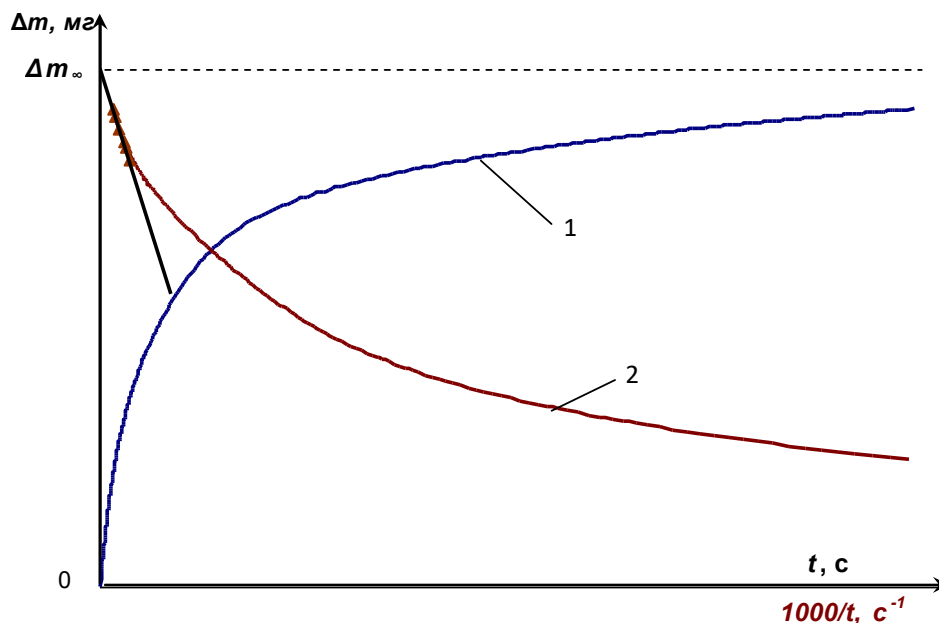


Рисунок 3 – Кривая седиментации полидисперсной системы (1) и кривая для определения предела седиментации (2)

Обработка кривой седиментации (рисунок 4). В начальный момент времени частицы всех размеров равномерно распределены по объему дисперсионной среды, поэтому во все последующие моменты проведения опыта на чашечку торсионных весов будут оседать частицы разных размеров, достигая ее одновременно в зависимости от скорости оседания и начального расстояния между частицей и чашечкой. Например, мелкая частица, имеющая маленькую скорость оседания, но находившаяся вблизи чашечки, достигнет ее одновременно с более крупной частицей, имеющей большую скорость, но находившейся на более далеком расстоянии.

Совокупность частиц с близкими размерами называют фракцией полидисперсной системы. Фракции оседают последовательно, начиная с самых крупных частиц и заканчивая самыми мелкими. Говорят, что к моменту времени t от начала опыта полностью осела данная фракция, если в столбе суспензии над чашечкой нет частиц этой фракции. Другими словами, к этому моменту времени t осели последние частицы фракции, находившиеся в начале опыта на поверхности суспензии и за время t прошедшие расстояние h . При равномерном движении скорость оседания у этих частиц определяется по формуле:

$$v = \frac{h}{t}, \quad (8)$$

тогда с учетом равенства (6) находим радиус частиц r_t полностью осевшей фракции, который будет также и минимальным радиусом частиц, входящих в состав всех ранее осевших фракций:

$$r_t = k \sqrt{\frac{h}{t}} . \quad (9)$$

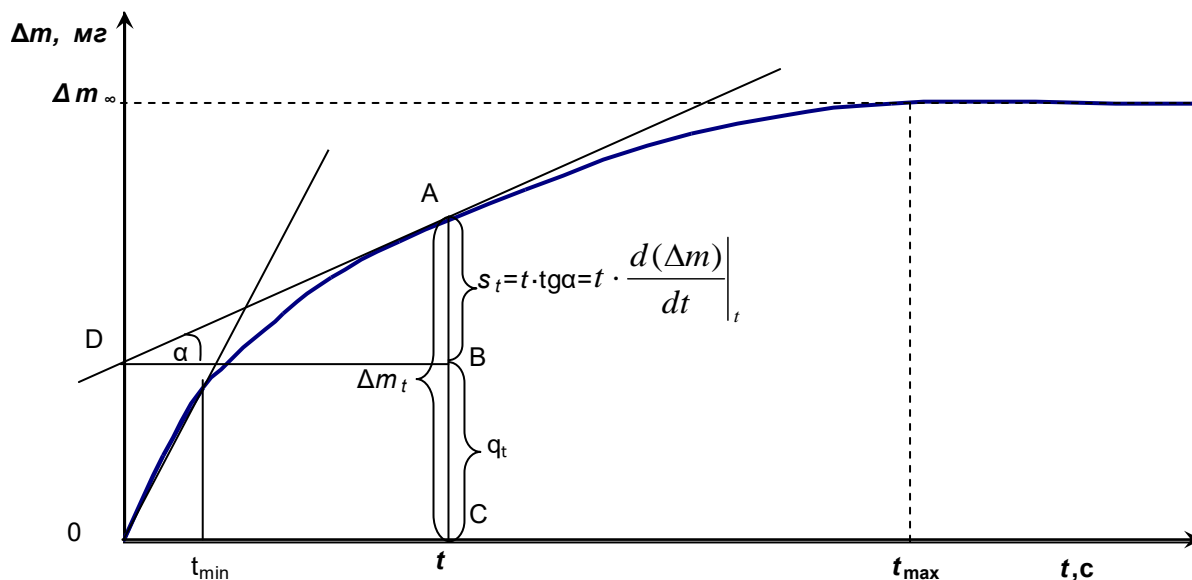


Рисунок 4 – Графическое дифференцирование кривой седиментации

Начальный участок кривой седиментации – прямолинейный (рисунок 3), и он заканчивается в тот момент времени t_{min} , когда на чашечку торсионных весов осели все частицы самой крупной фракции, имеющие радиус

$$r_{max} = k \sqrt{\frac{h}{t_{min}}} . \quad (10)$$

Выходу на плато соответствует время t_{max} , что позволяет найти минимальный радиус частиц дисперсной фазы:

$$r_{min} = k \sqrt{\frac{h}{t_{max}}} . \quad (11)$$

Во временном интервале от t_{max} до t_{min} накопление осадка на чашечке весов описывается уравнением Сведберга – Одена:

$$\Delta m_t = q_t + \frac{d(\Delta m)}{dt} \Big|_t \cdot t, \quad (12)$$

или

$$\Delta m_t = q_t + s_t, \quad (13)$$

где Δm_t – масса осадка к моменту времени t ;

q_t – часть общей массы осадка, которую обеспечивают частицы всех фракций, **полностью осевших** к моменту времени t и имеющих радиус $r \geq r_t$;

$s_t = \left. \frac{d(\Delta m)}{dt} \right|_t$ – часть общей массы осадка, которую обеспечивают частицы **еще оседающих** фракций, имеющих радиус $r \leq r_t$.

Для определения величин q_t и s_t проводят графическое дифференцирование кривой седиментации. Например, проводят касательную в точке А, соответствующей времени t , до ее пересечения с осью ординат – точка D (рисунок 4). Из точки D проводят прямую DB, параллельную оси абсцисс. Отрезок AC будет соответствовать общей массе осадка Δm_t на момент времени t , отрезок BC – массе частиц q_t полностью осевших фракций, AB – массе частиц s_t еще оседающих фракций.

Таким образом, при проведении ряда касательных к кривой седиментации во временном интервале от t_{max} до t_{min} получают массив экспериментальных данных вида $t \rightarrow \Delta m_t \rightarrow q_t \rightarrow r_t$, на основе которых проводят построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц дисперсной фазы по размерам, а также рассчитывают массы и массовые доли отдельных фракций дисперсной фазы. Форма кривых распределения существенно зависит от фракционного состава дисперсной фазы (моно-, би-, ..., полидисперсная) и может быть весьма различной.

Построение интегральной кривой распределения частиц по размерам. Для этой цели используют величины q_t , r_t и предел седиментации Δm_∞ в соответствии со схемой:

$$t_{min} \leq t \leq t_{max} \quad (14)$$

$\omega_t, \% = \frac{q_t}{\Delta m_\infty} \cdot 100\%$	$r_t = k \sqrt{\frac{h}{t}}$
Массовая доля фракций, полностью осевших к моменту времени t	Минимальный радиус частиц, входящих в состав фракций, полностью осевших к моменту времени t

Далее строят интегральную кривую распределения в координатах $\omega_t, \% = f(r)$ (рисунок 5).

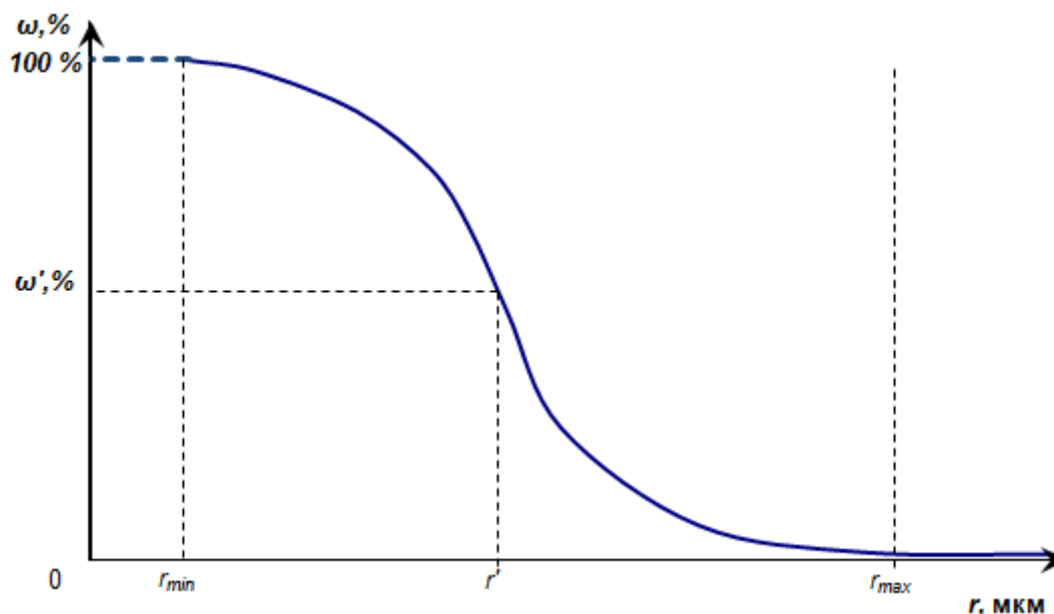


Рисунок 5 – Типичный вид интегральной кривой распределения частиц по размерам для полидисперсной системы

Физический смысл точки на интегральной кривой (см. рисунок 5) – она задает массовую долю совокупности фракций $\omega', \%$, частицы которых имеют радиусы в интервале $\{r' \div r_{max}\}$.

Построение дифференциальной кривой распределения частиц по размерам. Эта кривая дает более наглядное представление о фракционном составе дисперсной фазы и для ее построения используют интегральную кривую распределения. С этой целью интервал $\{r_{min} \div r_{max}\}$ на интегральной кривой делят на равные промежутки $\Delta r_{i,i+1} = r_{i+1} - r_i$, по графику определяют соответствующие значения ω_i и ω_{i+1} и рассчитывают разности $|\Delta \omega_{i,i+1}| = |\omega_{i+1} - \omega_i|$. Далее вычисляют отношение $\left| \frac{\Delta \omega_{i,i+1}}{\Delta r_{i,i+1}} \right|$ и относят

его к среднему значению радиуса из соответствующего промежутка $\overline{r_{i,i+1}} = \frac{r_i + r_{i+1}}{2}$. Эти данные являются основой для построения графика дифференциальной кривой распределения (рисунок 6).

Вся площадь под дифференциальной кривой равна 100 %, что соответствует пределу седиментации Δm_∞ , а часть этой площади между выбранными значениями радиусов, например, от r_1 до r_2 , дает массовую долю фракции, частицы которой имеют радиусы в интервале $\{r_1 \div r_2\}$. Радиус r^* , соответствующий максимуму на дифференциальной кривой, представляет собой наиболее вероятный радиус частиц полидисперсной системы. Кроме того, чем уже экстремум на кривой, тем ближе данная система к монодисперсной с радиусом частиц r^* , и наоборот, чем шире экстремум, тем более полидисперсна данная суспензия. В полидисперсной

системе возможно наличие нескольких максимумов в зависимости от числа преобладающих фракций (в бидисперсной – 2 и т.д.).

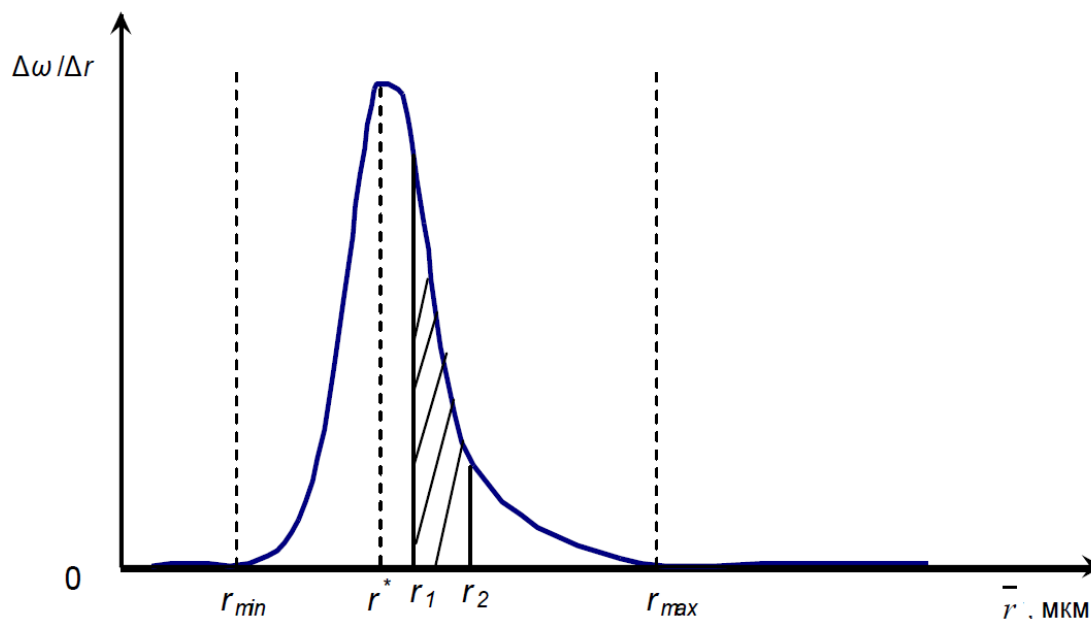


Рисунок 6 – Типичный вид дифференциальной кривой распределения частиц по размерам для полидисперсной системы

Расчет масс и массовых долей отдельных фракций дисперсной фазы. Он делается на основе массива данных q_t и r_t , полученных при обработке кривой седиментации и сведенных в таблицу. Находят разности для соседних значений $\Delta q_{i,i+1} = q_{i+1} - q_i$ и соответствующие радиусы r_{i+1} и r_i , тогда величины $\Delta q_{i,i+1}$ и $(\Delta q_{i,i+1} / \Delta m_\infty) \cdot 100 \%$ определяют массу и массовую долю фракции с радиусами частиц, лежащими в интервале от r_i до r_{i+1} соответственно.

Цель работы

Изучение кинетики седиментации полидисперсной суспензии кварцевого стекла методом непрерывного взвешивания осадка, построение кривой седиментации, интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам.

Оборудование и реактивы

весы торсионные ВТ – 500;
стеклянный цилиндр (стакан) вместимостью 1 дм³;
мешалка с резиновым диском (диск с отверстиями, закрепленный на стержне);
секундомер;
весы технические Ohaus «Traveler»;
весы аналитические AND HR-250A;

сита металлотканые с ячейками 40; 50; 80 мкм;
пикнометры вместимостью 10 см³;
порошок кварцевого стекла, приготовленный на шаровой мельнице.

Экспериментальная часть

1) *Подготовка торсионных весов к работе.* Внешний вид торсионных весов ВТ–500 представлен на рисунке 7. С их помощью можно измерять навески в пределах 0÷500 мг, цена деления циферблата 1 мг. Перед началом работы весы устанавливают на лабораторном столе по уровню при помощи опорных винтов. Далее снимают с крючка коромысла имеющийся груз, освобождают коромысло передвижением арретира в крайнее правое положение («Открыто») и устанавливают с помощью рычага стрелку-указатель на нулевое деление циферблата, при этом указатель равновесия должен находиться напротив черты равновесия. Если последнее требование не выполняется, то указатель равновесия приводят к требуемому положению с помощью винта, находящегося на задней стенке весов. Затем, передвинув арретир в крайнее левое положение («Закрыто»), закрепляют коромысло.



Рисунок 7 –Торсионные весы ВТ – 500

2) В стеклянный цилиндр (стакан) вместимостью 1 дм³ наливают дистиллированную воду так, чтобы уровень жидкости был на 1-2 см ниже края цилиндра. Цилиндр с водой устанавливают справа от торсионных весов под коромыслом, подвешивают на крючок коромысла

металлическую чашечку и погружают ее в воду. Чашечка не должна касаться стенок цилиндра, рекомендуемая глубина ее погружения должна составлять 15-20 см, а расстояние от чашечки до дна цилиндра – 2-3 см. Далее измеряют массу пустой чашечки. Для этого арретир весов перемещают в крайнее правое положение, при этом указатель равновесия отклоняется влево от черты равновесия. Осторожным поворотом рычага против часовой стрелки совмещают указатель и черту равновесия. По положению стрелки на циферблате определяют массу чашечки m_0 , мг. После измерения арретир весов переводят в крайнее левое положение. С помощью линейки измеряют глубину погружения чашечки h , см. Чашечку весов извлекают из воды, но с крючка коромысла не снимают.

3) Порошок кварцевого стекла при необходимости дополнительно растирают в фарфоровой ступке и далее просеивают через металлотканое сито. На технических весах берут навеску порошка, необходимую для приготовления 1 дм³ суспензии с массовой долей дисперсной фазы 0,5 %.

4) В воду переносят навеску порошка, полученную суспензию тщательно перемешивают с помощью дисковой мешалки, плавно перемещая ее вверх и вниз, добиваясь равномерного распределения частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды. Перемешивание ведут в течение 1-3 мин. Далее вынимают мешалку, быстро устанавливают цилиндр на прежнее место (если его до этого сдвинули) и погружают чашечку в суспензию. Одновременно с этим передвигают арретир весов в крайнее правое положение, включают секундомер и начинают измерения массы осадка. В начальный период времени оседают самые крупные частицы и масса чашечки с осадком меняется очень быстро, далее по мере оседания более мелких частиц скорость накопления осадка постепенно снижается вплоть до нуля.

Измерения массы можно проводить, например, по следующей методике. Перед перемешиванием суспензии поворотом рычага против часовой стрелки фиксируют первый привес чашечки, например, 15 мг сверх значения m_0 . После выполнения всех описанных выше процедур начала опыта при открытии весов указатель равновесия сместится вправо от черты равновесия, но по мере оседания частиц он будет двигаться в обратном направлении к черте и момент их совпадения соответствует времени достижения установленного привеса за счет выпавшего осадка. Относительно полученной массы фиксируют следующий привес, например, 10 мг и далее указанную процедуру многократно повторяют в течение всего эксперимента, постепенно снижая привесы вплоть до 1-2 мг в конце опыта. Удобно устанавливать привесы так, чтобы отклонения указателя равновесия вправо от черты составляли 1-2 мм, что позволит набрать необходимый массив экспериментальных данных (около 20 точек) для построения кривой седиментации. Измерения ведут в течение 2-3 часов.

Для приобретения необходимого навыка работы с торсионными весами рекомендуется провести два-три пробных опыта, проводя

измерения лишь для начального интервала времени в пределах 3-5 минут, когда скорость накопления осадка наибольшая. Перед каждым пробным и затем контрольным опытом необходимо предварительно смыть осадок с чашечки, закрепив коромысло перемещением арретира в крайнее левое положение и ополоснув ее в суспензии, и затем тщательно перемешать суспензию с помощью дисковой мешалки. В конце контрольного опыта закрепляют коромысло весов, ополаскивают чашечку дистиллированной водой, а суспензию сдают лаборанту.

Экспериментальные результаты контрольного опыта заносят в таблицу 1.

Таблица 1 – Экспериментальные результаты седиментационного анализа суспензии кварцевого стекла (дисперсионная среда – вода, глубина погружения чашечки – ... см)

Время от начала опыта t , с	Масса чашечки с осадком m_t , мг	Масса осадка Δm_t , мг	$\frac{1000}{t}$
0	$m_0 = \dots$	–	–
∞ (предел седиментации)			0

По данным таблицы 1 на миллиметровой бумаге формата А4 вычерчивают кривую седиментации (рисунок 3), откладывая по оси ординат массу осадка Δm_t , мг, а по оси абсцисс – время от начала опыта t , с. Для нахождения предела седиментации Δm_∞ здесь же строят кривую в координатах $\Delta m_t = f\left(\frac{1000}{t}\right)$ и экстраполируют ее до пересечения с осью ординат.

5) В конце контрольного опыта, когда интервал времени между измерениями массы осадка уже достаточно большой, проводят пикнометрическое определение плотности дисперсной фазы ρ , знание которой необходимо для расчета константы седиментации по формуле:

$$k = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_{ж})}}. \quad (15)$$

С этой целью сухой и чистый пикнометр вместимостью 10 см³ с крышкой взвешивают на аналитических весах (масса m_1), затем через воронку его заполняют на 1/3 порошком, закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах (масса m_2). Далее пикнометр до 2/3 заполняют дистиллированной водой и интенсивно встряхивают в течение 15-20 минут для полного смачивания поверхности частиц и удаления адсорбированных пузырьков воздуха (в более точных определениях проводят предварительное вакуумирование пикнометра с порошком, чтобы освободить поверхностные поры частиц от воздуха, а затем добавляют жидкость с низким поверхностным натяжением, обычно

толуол, которая легко смачивает поверхность и заполняет все поры). После проведения данной процедуры доводят уровень воды до метки на пикнометре, закрывают его крышкой и взвешивают на аналитических весах (масса m_3). На последнем этапе пикнометр освобождают от суспензии, промывают дистиллированной водой, далее заполняют его водой до метки, закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах (масса m_4). Результаты взвешиваний заносят в таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты измерения плотности порошка кварцевого стекла ($t = \dots \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}) = \dots \text{ г/см}^3$)

Масса m , г				Плотность ρ , г/см ³
пикнометр	пикнометр + порошок	пикнометр + порошок + вода	пикнометр + вода	
m_1	m_2	m_3	m_4	

Взяв плотность воды, соответствующую температуре в лаборатории, из таблицы 3, рассчитывают плотность порошка ρ , г/см³ (расчетную формулу вывести самостоятельно).

Таблица 3 – Физические характеристики воды при разных температурах

Температура	$t \text{ }^\circ\text{C}$	15	16	17	18	19	20
Плотность	ρ , г/см ³	0.9991	0.9990	0.9988	0.9986	0.9984	0.9982
Вязкость	$\eta \cdot 10^3$, Па·с	1.138	1.111	1.084	1.057	1.029	1.002
Температура	$t \text{ }^\circ\text{C}$	21	22	23	24	25	26
Плотность	ρ , г/см ³	0.9980	0.9978	0.9976	0.9973	0.9971	0.9968
Вязкость	$\eta \cdot 10^3$, Па·с	0.980	0.957	0.935	0.913	0.890	0.874

Используя найденное значение плотности дисперсной фазы, характеристики воды из таблицы 3 и значение ускорения свободного падения $g = 9,807 \text{ м/с}^2$, рассчитывают по уравнению (15) константу седиментации – значения всех физических величин берут в системе СИ, тогда размерность константы $k [(\text{с} \cdot \text{м})^{1/2}]$.

б) Кривую седиментации строят на миллиметровой бумаге формата А4, а её обработку проводят в соответствии с уравнением Сведберга – Одена. Во-первых, по окончанию прямолинейного начального участка кривой седиментации находят значение t_{min} , а по её выходу на плато – значение t_{max} (рисунок 4) и, во-вторых, по уравнениям (10) и (11) рассчитывают максимальный r_{max} и минимальный r_{min} радиусы частиц дисперсной фазы. Расчет следует провести в системе СИ, тогда r , мкм = $(r, \text{м}) \cdot 10^6$.

Графическое дифференцирование кривой седиментации осуществляют в области с наибольшей кривизной графика – проводят восемь-десять касательных, отсекающих на оси ординат отрезки,

соответствующие суммарным массам фракций q_t , полностью осевших к моменту времени t . Далее рассчитывают массовую долю этих фракций и минимальный радиус частиц согласно схеме (14).

Следует обратить внимание на определение координат точки касания для тех случаев, когда на некотором участке кривой седиментации касательная полностью с ней сливается – для вычисления следует взять максимальное время, соответствующее точке отрыва касательной от кривой. На рисунке 8 приведен пример правильного нахождения координат точки касания на прямолинейном участке кривой седиментации, причем пунктиром показано неправильное определение.

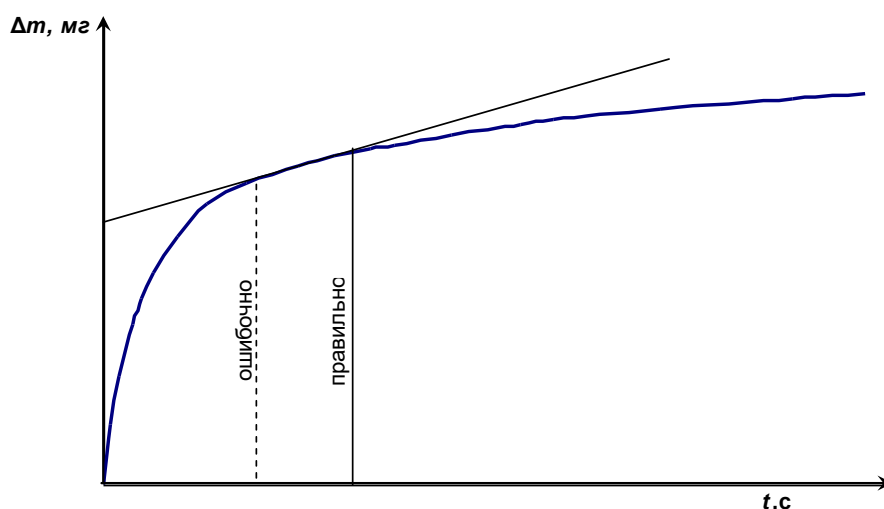


Рисунок 8 – К определению координат точки касания на прямолинейных участках кривой седиментации

Результаты обработки кривой седиментации заносят в таблицу 4 и используют для построения интегральной кривой распределения частиц по размерам (рисунок 5). График следует начертить на миллиметровой бумаге формата А4, поскольку он необходим для построения дифференциальной кривой.

Таблица 4 – Данные для построения интегральной кривой распределения частиц по размерам (предел седиментации $\Delta m_{\infty} = \dots$ мг)

Время оседания t, c	Масса полностью осевших фракций $q_t, мг$	Минимальный радиус осевших фракций $r_t, мкм$	Массовая доля полностью осевших фракций $\omega_t, \%$
$t_{min} = \dots$	0	$r_{max} = \dots$	0
$t_{max} = \dots$	$\Delta m_{\infty} = \dots$	$r_{min} = \dots$	100 %

7) На основе интегральной кривой распределения определяют необходимые данные для построения дифференциальной кривой распределения частиц по размерам и заносят их в таблицу 5.

Таблица 5 – Данные для построения дифференциальной кривой распределения частиц по размерам

Интервал радиусов частиц от r_{i+1} до r_i , мкм	Средний радиус частиц из интервала $\overline{r_{i,i+1}}$, мкм	Разность массовых долей фракций $ \Delta\omega_{i,i+1} $, %	Отношение $\frac{ \Delta\omega_{i,i+1} }{ \Delta r_{i,i+1} }$

На основе данных таблицы 5 строят дифференциальную кривую распределения частиц по размерам (рисунок 6) и определяют наиболее вероятный радиус частиц дисперсной фазы. По виду графика делают вывод о характере дисперсности суспензии.

На рисунке 9 для сравнения представлена диаграмма распределения частиц кварца по размерам для исследуемой в работе суспензии, полученная на сканирующем фотоседиментографе «FRITSCН analisette20».

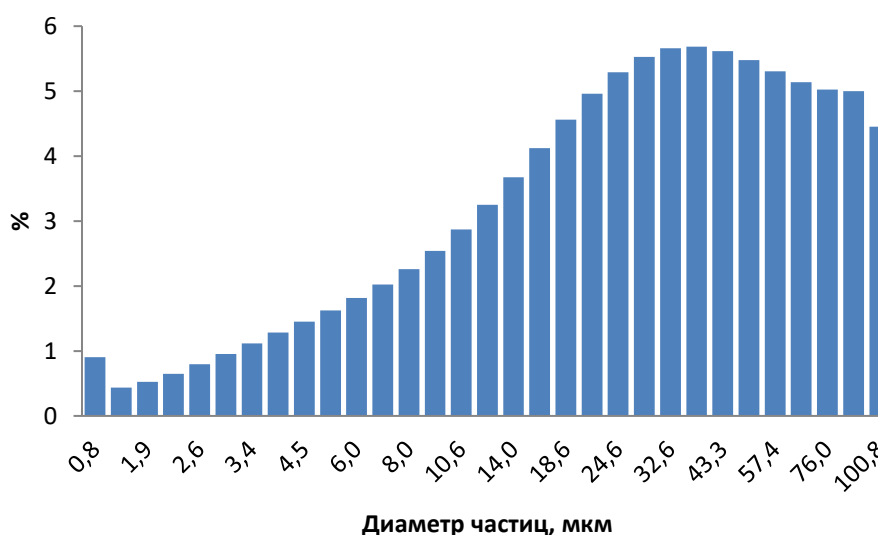


Рисунок 9 - Диаграмма распределения частиц кварца по размерам для исследуемой в работе суспензии

Контрольные вопросы

1. Закон Стокса и границы его применимости. Закономерности оседания частиц под действием силы тяжести и расчет их эффективных радиусов из экспериментальных данных. Константа седиментации. Определение предела седиментации по экспериментальным данным. Вывод формул (6) и (7).

2. Вид кривых седиментации для моно-, би-, и полидисперсных суспензий.

3. Методика обработки кривой седиментации с целью построения интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам. Вид этих зависимостей для моно-, би- и полидисперсных

суспензий. Наиболее вероятный радиус частиц суспензии. Расчет содержания в системе определенной фракции по интегральной и дифференциальной кривым распределения.

4. Пикнометрическое определение плотности порошков. Вывод расчетной формулы.

5. Как изменится ход кривой седиментации по сравнению с экспериментально определенным, если все частицы порошка стартуют одновременно с поверхности жидкости?

Задачи

1. Рассчитайте размер сферических частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания на расстояние $h = 1$ см составляет а) 30 с, б) 60 мин, в) 100 ч. Плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды составляет соответственно 2,7 и 1,1 г/см³, вязкость дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

2. Рассчитайте время, за которое сферические частицы стекла оседают в воде на расстояние 1 см, если дисперсность частиц составляет: а) 0,1 мкм⁻¹, б) 1 мкм⁻¹, в) 10 мкм⁻¹. Плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды составляет соответственно 2,4 и 1,0 г/см³. Вязкость дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

3. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария (в расчете на единицу массы), если его сферические частицы оседают в водной среде на глубину 0,226 м за 1350 с. Плотность сульфата бария и воды соответственно 4,5 и 1,0 г/см³, вязкость воды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

4. Определите скорость оседания частиц молотого кофе радиусом $1 \cdot 10^{-6}$ м в воде ($\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с) и в воздухе ($\eta = 1,8 \cdot 10^{-5}$ Па·с). Плотность порошка кофе составляет $1,1 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность воздуха 1,025 кг/м³. Во сколько раз скорость оседания частиц молотого кофе в воздухе больше скорости их оседания в воде?

5. Построить кривую седиментации для суспензии воронежской глины в воде, рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам, на основе следующих опытных данных:

t , мин	0,5	1	2	4	6	8	12	16	20	24
m , кг	8	11	18	21	26	29	34	38	40	40

Глубина оседания $h = 0,09$ м; вязкость воды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность глины $\rho = 2,72 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность воды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³.

6. Построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц Al_2O_3 по размерам на основе экспериментальных данных, полученных при графической обработке кривой седиментации (t – время оседания соответствует точке, в которой проведена касательная к кривой седиментации):

t, c	60	150	300	360	450	1000	2400
$\omega, \%$	4	7	29	11	32	12	5

Глубина оседания $h = 0,08$ м; вязкость дисперсионной среды (вода) $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность $\rho (Al_2O_3) = 4 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³.

Лабораторная работа №4

Турбидиметрическое определение размеров коллоидных частиц дисперсных систем, подчиняющихся требованиям уравнения Релея (мицеллярные растворы коллоидных ПАВ) и не подчиняющихся им – метод спектра мутности (гидрозоли канифоли, полистирольный латекс)

При прохождении света через дисперсную систему в зависимости от природы и размера частиц дисперсной фазы можно наблюдать:

а) поглощение излучения, б) его отражение, в) его рассеяние (опалесценция).

В случае истинных растворов, где растворенное вещество присутствует исключительно в виде молекул или ионов, можно наблюдать лишь поглощение света, связанное с изменением электронного состояния растворенных частиц, и если они поглощают излучение из видимой области спектра, то раствор будет окрашен.

Для *коллоидных* систем эффект поглощения имеет место, если дисперсная фаза состоит из окрашенных частиц. Если же коллоидный раствор не поглощает в видимой области спектра, то его называют *белым золем*, а проявление эффектов отражения и рассеяния зависит от соотношения между длиной волны падающего излучения λ и размерами частиц дисперсной фазы r , где r – эффективный радиус частицы:

- если размер частиц $2r \gg \lambda$, то имеет место отражение;
- если размер частиц $2r \ll \lambda$, то имеет место рассеяние.

Рассеяние – это превращение части падающего света во вторичное излучение за счет упругого взаимодействия падающего излучения с коллоидной частицей, при этом во вторичном излучении сохраняется исходное значение длины волны λ , но изменяется направление распространения световой волны. Рассеяние приводит к тому, что луч света в дисперсных системах становится видимым и это проявляется в так называемом *эффекте Тиндаля* (рисунок 1).

Интенсивность света, рассеянного под любым углом, зависит от длины падающего излучения, размера, формы и концентрации рассеивающих частиц, оптических свойств дисперсионной среды и дисперсной фазы, а также от угла наблюдения. В 1871 г. Релеем была предложена теория упругого рассеяния света, которая установила взаимосвязь между указанными переменными. Используя эту взаимосвязь, можно двумя способами определять размеры коллоидных частиц из нанодиапазона в опытах по рассеиванию света:

1 турбидиметрия – основана на определении мутности *белых* золей по величине измеряемой в опыте оптической плотности коллоидного раствора;

2 нефелометрия – здесь определяют интенсивность рассеянного света по определенным направлениям или под определенными углами по отношению к направлению падающего излучения.

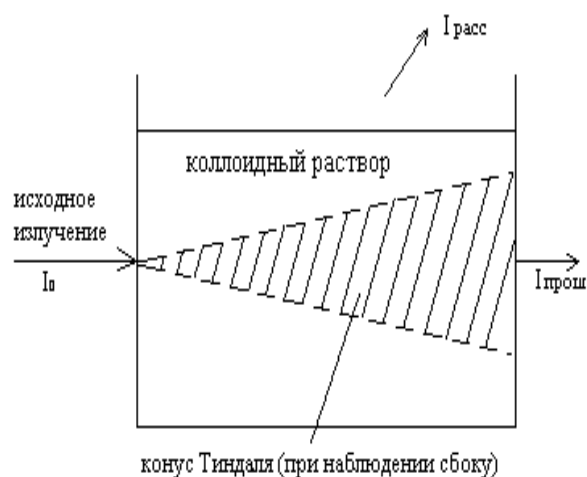


Рисунок 1 – Эффект Тиндаля

Рассмотрим турбидиметрическое определение среднего размера частиц белых зелей с использованием *уравнения Релея*. Рассеянный свет здесь рассматривается как фиктивно поглощенный, поскольку потеря интенсивности падающего излучения при прохождении его через коллоидный раствор связана не с эффектом поглощения (он по определению отсутствует у белых зелей), а с тем, что часть вторичного излучения за счет изменения направления распространения световой волны проходит мимо фотоэлемента спектрометра, регистрирующего интенсивность прошедшего излучения.

В этих условиях можно получить аналог уравнения Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_{\text{прош}} = I_0 e^{-\tau l}, \quad (1)$$

где I_0 , $I_{\text{прош}}$ – интенсивности падающего и прошедшего монохроматического излучения;

τ – мутность раствора, см^{-1} ;

l – толщина рассеивающего слоя коллоидного раствора (длина кюветы), см.

После логарифмирования выражения (1) и элементарных преобразований получаем формулу для расчета мутности τ :

$$\tau = \frac{2,303A}{l}, \quad (2)$$

где $A = \lg \frac{I_0}{I_{\text{прош}}}$ – оптическая плотность коллоидного раствора, измеряемая на спектрометре относительно дистиллированной воды.

Величину τ можно связать с интенсивностью рассеянного излучения, если принять во внимание, что для белых зелей ($I_{\text{погл}} = 0$) выполняется условие $I_0 = I_{\text{прош}} + I_{\text{расс}}$.

Из уравнения (1) находим:

$$\tau l = \ln \frac{I_0}{I_{\text{прои}}} = \ln \frac{I_0}{I_0 - I_{\text{расс}}} = -\ln \frac{I_0 - I_{\text{расс}}}{I_0} = -\ln \left[1 - \frac{I_{\text{расс}}}{I_0} \right]. \quad (3)$$

Поскольку $I_{\text{расс}} \ll I_0$ ($x = \frac{I_{\text{расс}}}{I_0} \ll 1$), то можно воспользоваться разложением функции $\ln(1-x)$ в ряд и отбросить бесконечно малые величины второго и высших порядков:

$$\ln(1-x) = -\left(x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots\right) \approx -x. \quad (4)$$

Таким образом, уравнение (3) можно переписать в виде:

$$\tau l = \ln \frac{I_0}{I_{\text{прои}}} = -\ln \left[1 - \frac{I_{\text{расс}}}{I_0} \right] = -\left(-\frac{I_{\text{расс}}}{I_0}\right) = \frac{I_{\text{расс}}}{I_0}. \quad (5)$$

Итак, если толщина рассеивающего слоя коллоидного раствора (длина кюветы) равна 1 см, то уравнение (5) переходит в:

$$\frac{I_{\text{расс}}}{I_0} = \tau. \quad (6)$$

Отношение $\frac{I_{\text{расс}}}{I_0}$ было рассчитано Релеем при следующих условиях:

- 1 дисперсная система не должна поглощать свет (белый золь);
- 2 частицы должны быть сферическими;
- 3 радиус коллоидных частиц должен быть гораздо меньше длины волны: $r \leq 0,05\lambda$, т.е. если в опыте использовать монохроматическое излучение из видимой области спектра с длинами волн от 400 до 780 нм, то радиус определяемых частиц не должен превышать $40 \div 50$ нм;
- 4 вещество дисперсной фазы изотропно и не проводит электрический ток;
- 5 коллоидный раствор должен быть разбавленным, чтобы минимизировать вторичное рассеяние.

Общий световой поток, рассеянный по всем направлениям единицей объема (1 см^3) белого золя, определяется уравнением Релея:

$$I_{\text{расс}} = 24 \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda^4} I_0, \quad (7)$$

где $I_{\text{расс}}$ – интенсивность света, рассеянного 1 см^3 белого золя во всех направлениях;

n_1 и n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно;

ν – концентрация частиц дисперсной фазы, частиц/см³;

V – объем коллоидной частицы, см³;

$\lambda = \lambda_{\text{вакуум}}/n_o$ – длина световой волны в данной дисперсионной среде, см;
 I_o – интенсивность падающего монохроматического излучения.

Уравнение (7) можно переписать в ином виде, введя объемную или массовую концентрацию дисперсной фазы:

$$vV = C_{об} = C_{об} \frac{\rho}{\rho} = \frac{C_{мас}}{\rho}, \quad (8)$$

где $C_{об}$ – объемная концентрация дисперсной фазы (суммарный объем коллоидных частиц в 1 см³ раствора), см³_{част}/см³_{р-р};

$C_{масс}$ – массовая концентрация дисперсной фазы (суммарная масса коллоидных частиц в 1 см³ раствора), г/см³_{р-р};

ρ – плотность дисперсной фазы, г/см³.

Вторая форма записи уравнения Рэлея имеет вид:

$$I_p = 24 \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{C_{об} V}{\lambda^4} I_o = 24 \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{C_{мас} V}{\rho \lambda^4} I_o. \quad (9)$$

Поскольку объем сферической частицы определяется по формуле:

$$V = (4/3) \pi r^3, \quad (10)$$

то ее радиус равен:

$$r = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (11)$$

Учтя (6), выразив V из (9) и подставив результат в (11), получим выражение для вычисления радиуса коллоидной частицы по результатам эксперимента:

$$r = \left(\left[\frac{\tau}{C_{об}} \right] \frac{\lambda^4 (n_1^2 + 2n_0^2)^2}{32\pi^4 (n_1^2 - n_0^2)^2} \right)^{1/3}. \quad (12)$$

В уравнении (12) учтено одно из требований теории Релея, связанное с минимизацией вторичного рассеяния, что реализуется в предельно разбавленном растворе при $C_{об} \rightarrow 0$. Отношение $\frac{\tau}{C_{об}}$ называют *приведенной*

мутностью, ее значение при бесконечном разбавлении обозначают $\left[\frac{\tau}{C_{об}} \right]$

и находят экстраполяцией найденной в опыте зависимости $\frac{\tau}{C_{об}}$ от $C_{об}$ на ось ординат (рисунок 2).

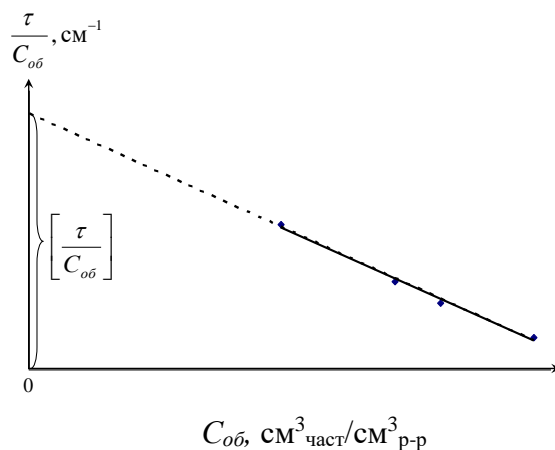


Рисунок 2 – К расчету приведенной мутности белого золя при бесконечном разбавлении

На практике часто выполняются не все требования теории Релея, позволяющие корректно использовать уравнение (12) для оценки размеров коллоидных частиц. Например, с увеличением размера частиц и при условии использования излучения из видимой области спектра нарушается критерий $r \leq 0,05\lambda$ и закономерность $I_{расс} \sim \lambda^{-4}$ перестает быть справедливой. В этом случае для оценки размеров частиц используют полуэмпирическую форму уравнения Релея, в которой показатель степени «4» у длины волны заменен на эмпирический параметр «n»:

$$\tau = \frac{I_{расс}}{I_0} = const \cdot \frac{C_{об} V}{\lambda^n}. \quad (13)$$

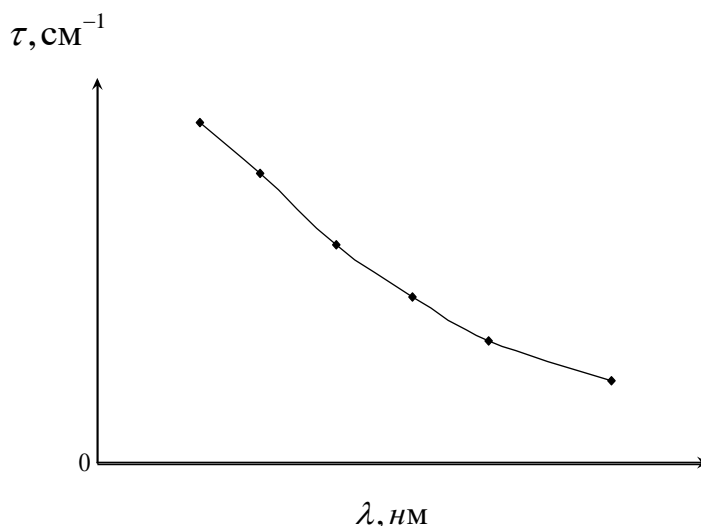


Рисунок 3 – Спектр мутности белого золя

Экспериментальное определение параметра n для данного белого золя связано с установлением зависимости его мутности τ от длины волны падающего (рассеянного) излучения (спектр мутности). С этой целью

измеряют оптическую плотность A коллоидного раствора при нескольких длинах волн в интервале 400-700 нм, затем по формуле (3) рассчитывают мутность τ и строят спектр мутности (рисунок 3).

Само же значение показателя n находят графически на основе логарифмической формы уравнения (14):

$$\ln \tau = \ln[\text{const} \cdot C_{\text{об}} V] - n \ln \lambda = \text{const}' - n \ln \lambda, \quad (14)$$

которое представляет собой уравнение прямой линии в координатах $\ln \tau$ от $\ln \lambda$ (рисунок 4), а ее угловой коэффициент равен $(-n)$.

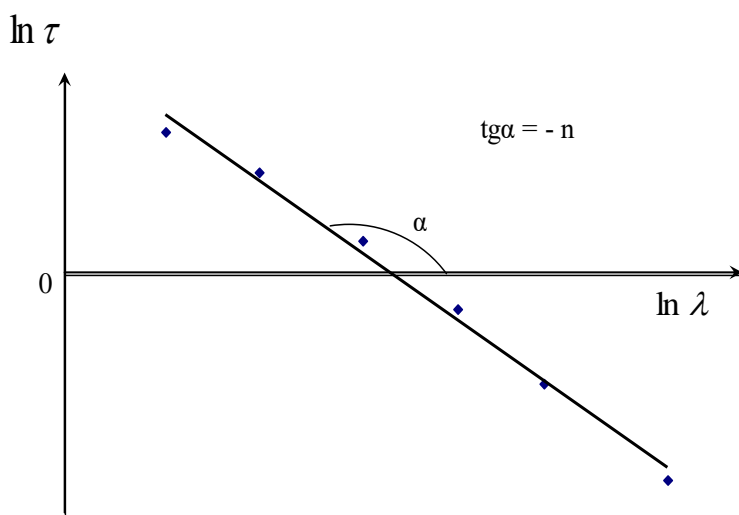


Рисунок 4 – К расчету эмпирического параметра n в уравнении Релея

Значение показателя степени n зависит от соотношения между радиусом коллоидной частицы и длиной волны рассеянного излучения, которое представляют в виде безразмерного параметра z :

$$z = \frac{8\pi r}{\lambda}, \quad (15)$$

причем по мере сближения значений r и λ показатель степени n меняется от 4 до 2.

Опытным путем была определена градуировочная зависимость между показателем степени n и параметром z , приведенная в таблице 1.

Таблица 1 – Связь между параметром z и показателем степени n

z	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
n	3,812	3,686	3,573	3,436	3,284	3,121	2,960	2,807	2,659	2,533	2,457	2,379	2,329

Таким образом, оценка размеров коллоидных частиц белых зелей сводится к экспериментальному определению показателя степени n , по величине которого определяют значение параметра z с использованием градуировочного графика $z = f(n)$.

Далее по формуле (15) рассчитывают среднее значение радиуса частиц r , где длину волны λ для данной дисперсионной среды берут как среднее между минимальной и максимальной длиной волны в интервале, где снят спектр мутности (n_0 – показатель преломления растворителя):

$$\lambda_{cp} = \frac{\lambda_{вак.маx} + \lambda_{вак.миn}}{2n_0}. \quad (16)$$

В современной лабораторной практике для измерения размеров наночастиц используют метод динамического рассеяния света (другое название – фотонная корреляционная спектроскопия). Данный метод позволяет определять коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, зная коэффициента диффузии, рассчитывают радиус наночастиц.

В качестве примера на рисунке 5 представлено распределение частиц по размерам для одного из исследуемых в данной лабораторной работе полистирольного латекса – измерения проведены методом ДРС (динамического рассеяния света) на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS при температуре 25 °С:

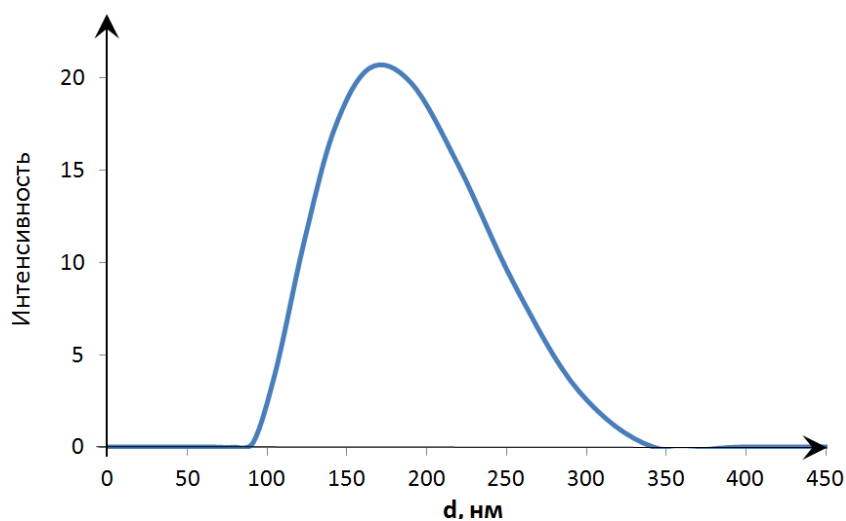


Рисунок 5 – Распределение частиц полистирольного латекса по размерам (средний диаметр частиц 168.6 ± 0.5 нм – определен по результатам трех измерений)

Дополнение

Латексы – водные дисперсии полимеров; коллоидные системы, дисперсная фаза которых состоит из частиц (глобул) сферической формы. Наиболее распространены латексы каучуков. *Натуральный латекс* – млечный сок каучуконосных растений, главным образом бразильской гевеи, извлекаемый путём надреза (т.н. «подсечки») наружного слоя коры дерева. *Синтетические латексы* – водные дисперсии синтетических каучуков, образующиеся в результате эмульсионной

полимеризации. Искусственные латексы (искусственные дисперсии) – продукты, которые образуются при диспергировании «готовых» полимеров в воде.

Области применения латексов чрезвычайно разнообразны вследствие высокой технико-экономической эффективности их использования в различных отраслях промышленности. Наибольшее значение в современной технологической практике имеют синтетические латексы, благодаря их широкому ассортименту и разнообразию свойств.

На основе латексов изготавливают клеи и краски, не содержащие токсичных и пожароопасных растворителей. Применение латексов в производстве бумаги способствует повышению её прочности, гибкости, влаго- и маслостойкости и улучшению внешнего вида. Латексы используют также для пропитки шинного корда; при изготовлении прошивных ковров, ворсовых тканей, искусственного меха с целью закрепления ворса и лучшего сохранения формы изделий из этих материалов; в качестве связующего при изготовлении нетканых материалов; для отделки натуральной и при получении искусственной кожи. Широкое применение латексы находят в строительстве при изготовлении полимерцементов, настилов для полов, дорожных покрытий, герметиков. На основе латексов получают антикоррозионные покрытия.

Канифоль – хрупкое, стекловидное вещество от светло-жёлтого до тёмно-красного цвета; входит в состав смолистых веществ хвойных деревьев и получается как остаток после отгонки из них летучей части. Канифоль хорошо растворима в эфире, спирте, нерастворима в воде. Состоит из смоляных кислот (80 – 95%), имеющих общую формулу $C_{19}H_{29}COOH$, и из нейтральных неомыляемых веществ (5 – 12%).

В зависимости от вида сырья и способа получения различают канифоль живичную (получают отгонкой скипидара из очищенной живицы), экстракционную (получают экстракцией измельченной древесины просмоленных сосновых пней органическими растворителями, преимущественно бензином) и талловую (получают фракционной разгонкой сырого таллового масла – продукта переработки сульфатного мыла). Канифоль и её производные применяют для проклейки бумаги и картона, как эмульгаторы в производстве синтетического каучука, в производстве резин, пластмасс, искусственной кожи, линолеума, мыла, лаков и красок, электроизоляционных мастик и компаундов, в качестве флюса при лужении и пайке металлов и др.

Цель работы

Экспериментальная оценка размеров частиц дисперсной фазы турбидиметрическим методом для белых зелей, подчиняющихся

требованиям уравнения Релея (мицеллярные растворы коллоидных ПАВ) и не подчиняющихся им (гидрозоль канифоли, полистирольный латекс).

Оборудование и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК – 3;

Магнитная мешалка;

Стаканы вместимостью 100 см³;

Воронка и фильтры (синяя лента);

Градуированные пипетки вместимостью 10 см³;

Водные растворы коллоидных ПАВ (мыла):

олеата натрия (c_0 (C₁₇H₃₃COONa) = 0,02 моль/дм³),

олеата калия (c_0 (C₁₇H₃₃COOK) = 0,005 моль/дм³),

стеарата аммония (c_0 (C₁₇H₃₅COONH₄) = 0,001 моль/дм³);

Набор полистирольных латексов;

Спиртовой раствор канифоли;

Раствор аммиака (ω (NH₃) = 1%).

Экспериментальная часть

Часть 1. Оценка размеров коллоидных частиц дисперсных систем, подчиняющихся требованиям уравнения Релея

Водные растворы коллоидных ПАВ при концентрациях выше ККМ являются дисперсными системами (мицеллярные растворы), в которых дисперсную фазу образуют прямые мицеллы, представляющие собой агрегаты разной формы из молекул коллоидных ПАВ. В первой части лабораторной работы используют мицеллярные растворы анионогенных коллоидных ПАВ (мыло). Оценку радиусов их сферических мицелл проводят в следующей последовательности:

1) По заданию преподавателя приготовить с помощью градуированных пипеток серию из 5 растворов коллоидного ПАВ, смешивая исходный раствор ПАВ известной концентрации (c_0 , моль/дм³) с дистиллированной водой в пропорции от 1:5 до 1:15 по объему. Суммарный объем смеси должен составлять 10 ÷ 15 см³. Перед фотометрированием каждый из растворов следует интенсивно перемешать на магнитной мешалке в течение 5 ÷ 7 минут. Измерение оптической плотности A мицеллярных растворов провести в кювете длиной 1 см относительно дистиллированной воды, используя излучение (светофильтр) с $\lambda_{\text{вакуум}} = 540$ нм. Используемые посуду, пипетки и кюветы тщательно промыть водой сразу после проведения всех операций. Раствор с наибольшим разбавлением сохранить для второй части лабораторной работы.

2) Провести обработку экспериментальных данных и результаты свести в таблицу 3:

•рассчитать молярную концентрацию разбавленных растворов коллоидных ПАВ c , моль/дм³, далее перейти к массовой концентрации ПАВ $c_{масс}$, г/дм³ и выразить ее как $c_{масс}$, г/см³, затем вычислить (см. формулу (8)) объемную концентрацию дисперсной фазы $c_{об}$, см³ мыла/см³ раствора – необходимую для расчета информацию взять из таблицы 2;

• по формуле (2) рассчитать мутность мицеллярных растворов τ , см⁻¹;

•рассчитать значения приведенной мутности $\tau/C_{об}$, см⁻¹;

•рассчитать длину волны излучения в водной дисперсионной среде $\lambda = \lambda_{вакуум}/n_0$, выразив ее в сантиметрах.

Таблица 2 – Молярные массы, плотности и показатели преломления воды и коллоидных ПАВ

Вещество	Молярная масса M , г/моль	Плотность вещества ρ , г/см ³	Показатель преломления n
Вода	18	1,00	1,333
Олеат натрия	304	1,05	1,498
Олеат калия	320	1,06	1,485
Стеарат аммония	301	1,03	1,530

Таблица 3 – Результаты исследования растворов _____ при различных разбавлениях ($c_0 = \dots$ моль/дм³, $l = \dots$ см, $\lambda_{вак} = \dots$ нм)

Разбавление	Молярная концентрация ПАВ c , моль/см ³	Массовая концентрация ПАВ $c_{масс}$, г/см ³	Объемная концентрация дисперсной фазы $c_{об}$, $\frac{\text{см}^3 \text{ мыла}}{\text{см}^3 \text{ раствора}}$	Мутность τ , см ⁻¹	Приведенная мутность $\tau/C_{об}$, см ⁻¹

3) Построить график зависимости приведенной мутности $\frac{\tau}{c_{об}}$ от объемной концентрации дисперсной фазы $c_{об}$ (рисунок 2) и его экстраполяцией на бесконечное разбавление определить величину $\left[\frac{\tau}{C_{об}} \right]$.

Почему в расчетную формулу нужно подставлять именно эту величину?

4) По формуле (12) рассчитать радиус сферической мицеллы коллоидного ПАВ r , см.

Часть 2. Оценка размеров коллоидных частиц дисперсных систем, не подчиняющихся требованиям уравнения Релея

В работе проводят оценку размеров частиц в трех дисперсных системах:

- мицеллярный раствор коллоидного ПАВ с наибольшим разбавлением из части 1;
- полистирольный латекс (используют готовый калиброванный латекс);
- коллоидный раствор канифоли.

Для мытья посуды и кювет применяют разбавленный раствор аммиака ($\omega(\text{NH}_3) = 1\%$).

Коллоидный раствор канифоли получают методом замены растворителя. Для этого в стакан вместимостью 50 см^3 вносят $\approx 25\text{-}30 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке добавляют к ней по каплям спиртовой раствор канифоли, при этом образуется молочно-белый гидрозоль канифоли. Оптическую плотность гидрозоля доводят до значения $A \approx 0,8\div 1,0$, периодически измеряя эту величину после каждой добавленной порции спиртового раствора в кювете длиной 1 см относительно дистиллированной воды с использованием излучения (светофильтра) с $\lambda_{\text{вакуум}} = 400 \text{ нм}$. Далее полученный золь фильтруют через бумажный фильтр (синяя лента) и фильтрат используют для выполнения лабораторной работы.

Оценку размеров коллоидных частиц всех трех дисперсных систем проводят в следующей последовательности, при этом экспериментальные и расчетные результаты заносят в таблицу 4:

1) измерить оптическую плотность A коллоидных растворов при 5-6 длинах волн из интервала $400\div 700 \text{ нм}$ в кювете длиной 1 см относительно дистиллированной воды, затем по формуле (2) рассчитать мутность зольей τ и построить спектр мутности (рисунок 3);

2) рассчитать значения $\ln \tau$ и $\ln \lambda$, затем построить график зависимости $\ln \tau$ от $\ln \lambda$ (рисунок 4) и далее, обрабатывая полученную прямую по методу наименьших квадратов, определить значение параметра n в полуэмпирической форме уравнения Релея;

3) используя данные из таблицы 1, построить градуировочную зависимость параметра z от параметра n и далее на ее основе определить значения параметра z для каждой из трех дисперсных систем по найденным в опыте значениям параметра n ;

4) провести оценку средних размеров коллоидных частиц, используя формулы (15) и (16).

Таблица 4 – Результаты турбидиметрического анализа _____ ($l = \dots \text{см}$)

Длина волны λ , нм	Оптическая плотность A	Мутность τ , см^{-1}	n	z	Средняя длина волны $\lambda_{\text{ср}}$, нм	Радиус частиц r , нм

Контрольные вопросы

1. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ. Строение и форма прямых и обратных мицелл. Получение гидрозоля канифоли. Белые золи. Свойства и применение канифоли и природных и синтетических латексов.

2. Явления, наблюдаемые при прохождении света через дисперсные системы. Светорассеяние и светопоглощение, эффект Тиндаля. Оптическая плотность и мутность, установление связи между ними.

3. Условия применимости уравнения Рэлея и определение на его основе размеров коллоидных частиц белых зелей и мицелл коллоидных ПАВ (турбидиметрия).

4. Отклонения от закона Рэлея. Методика оценки размера частиц на основе спектра мутности.

5. Светорассеяние в природе и его практическое использование.

Задачи

1. Используя уравнение Рэлея, сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола ($n_1 = 1,501$) в воде и *n*-пентана ($n_1 = 1,357$) в воде. Показатель преломления воды $n_0 = 1,333$.

2. Покажите, в каком случае и во сколько раз интенсивность рассеянного дисперсной системой света больше: при освещении синим светом ($\lambda_1 = 410$ нм) или красным светом ($\lambda_2 = 630$ нм). Светорассеяние происходит в соответствии с уравнением Рэлея, а интенсивности падающих монохроматических пучков света равны.

3. Два пучка монохроматического света равной начальной интенсивности с $\lambda_1 = 410$ нм (синий свет) и $\lambda_2 = 630$ нм (красный свет) проходят через эмульсию бензола в воде. Рассчитайте отношение интенсивностей прошедшего света, если толщина слоя эмульсии (кюветы) равна а) 1 см, б) 5 см, в) 10 см. Содержание дисперсной фазы $C_{об} = 0,001$ см³_{част}/см³_{р-р}, средний радиус частиц эмульсии 40 нм, показатель преломления бензола и воды соответственно $n_1 = 1,501$ и $n_0 = 1,333$. При расчете принять, что ослабление света происходит только в результате светорассеяния и показатели преломления не зависят от длины волны света.

4. Рассчитайте радиус частиц полистирольного латекса по зависимости оптической плотности *A* от длины волны света λ :

λ , нм	A			
	I	II	III	IV
400	0,562	0,900	0,795	–
440	0,414	0,704	0,566	–
490	0,289	0,518	0,382	0,336
540	0,207	0,387	0,267	0,266
580	0,159	0,306	0,202	0,221
630	0,120	0,237	0,150	0,180

Раздел 4 – Устойчивость и электрокинетические свойства гидрофобных зелей

Лабораторная работа № 5

Синтез гидрозоля гидроксида железа (III), изучение его коагуляции электролитами и стабилизации коллоидными ПАВ и водорастворимыми ВМС. Проверка выполнения правила Шульце-Гарди

Под устойчивостью свободнодисперсных наноразмерных систем понимают неизменность во времени их основных характеристик – размеров коллоидных частиц и равномерное распределение дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды.

В связи с этим различают два типа устойчивости (Песков, 1920):

а) агрегативная – неизменность во времени размеров частиц дисперсной фазы;

б) седиментационная – равномерное распределение коллоидных частиц по всему объему дисперсионной среды, обусловленное их участием в броуновском движении.

Потеря агрегативной устойчивости (увеличение размеров частиц) может происходить как за счет внутренних процессов в дисперсной системе (например, изотермическая перегонка при старении), так и за счет внешних воздействий физического (нагревание, интенсивное перемешивание, использование ультразвука и т.д.) и химического (изменение химического состава дисперсионной среды за счет введения добавок электролитов – коагулянтов) характера. Потеря агрегативной устойчивости соответствует переходу наноразмерной фазы в грубодисперсное состояние, что влечет за собой потерю и седиментационной устойчивости, видимым признаком чего является помутнение коллоидного раствора, изменение его окраски, выпадение осадка.

Свободнодисперсные системы могут быть как термодинамически устойчивыми, так и термодинамически неустойчивыми, причем существование последних связывают с наличием кинетических факторов устойчивости, определяющих скорость потери агрегативной устойчивости.

Термодинамически устойчивыми являются лиофильные (гидрофильные) дисперсные системы, где дисперсная фаза образуется в результате самопроизвольного диспергирования при взаимодействии макрофазы с жидкой дисперсионной средой. Такие системы могут существовать бесконечно долго без потери агрегативной устойчивости (мицеллярные растворы коллоидных ПАВ, коллоидные растворы глинистых веществ, растворы полимеров).

Кинетически устойчивыми, но термодинамически неустойчивыми являются лиофобные дисперсные системы, в которых дисперсная фаза возникает либо в результате предварительного диспергирования макрофазы (например, перенос порошка малорастворимого вещества в

жидкую дисперсионную среду), либо в результате физической или химической конденсации атомов, молекул или ионов внутри материнской фазы с образованием наноразмерных частиц. С точки зрения термодинамики, значительный запас избыточной поверхностной энергии Гиббса в системах подобного типа является дестабилизирующим фактором и в них должны самопроизвольно протекать процессы, сопровождающиеся снижением поверхностной энергии, в частности за счет укрупнения частиц при их слипании (коагуляции). Последний приводит к уменьшению площади контакта фаз и обуславливает, в конечном счете, потерю сначала агрегативной, а затем и седиментационной устойчивости. С другой стороны, известное из опыта существование лиофобных дисперсных систем, часто в течение достаточно длительного времени, связывают с кинетическими факторами, то есть с различной скоростью потери агрегативной устойчивости. По аналогии со скоростью химической реакции, скорость процесса коагуляции существенно зависит от высоты потенциального барьера (аналог энергии активации), препятствующего слипанию частиц: чем он выше, тем более устойчива система и тем меньше скорость ее разрушения. Изменяя химический состав дисперсионной среды, можно эффективно влиять на высоту потенциального барьера – добавки ПАВ и некоторых водорастворимых ВМС (например, желатины) стабилизируют дисперсную фазу, а добавки электролитов-коагулянтов дестабилизируют ее вплоть до выделения дисперсной фазы в виде осадка.

Обычно процесс коагуляции проходит в две стадии:

I стадия – образование рыхлых агрегатов коллоидных частиц, в которых они разделены прослойками дисперсионной среды. Эти агрегаты легко разрушаются за счет внешних воздействий (нагревание, интенсивное перемешивание, использование ультразвука, введение стабилизатора). Перевод свежеполученного осадка (коагулята) в дисперсное состояние при введении в систему стабилизатора (пептизатора) называется пептизацией;

II стадия – собственно коагуляция, при которой возникает непосредственный контакт частиц дисперсной фазы внутри агрегатов, сопровождаемый разрывом прослоек растворителя.

По природе коагулирующих частиц различают три типа процессов:

а) гомогенная коагуляция или просто коагуляция – слипание коллоидных частиц одинаковой химической природы, имеющих одинаковый электрический заряд;

б) гетерокоагуляция – слипание коллоидных частиц разной химической природы, имеющих одинаковый или противоположный электрический заряд;

в) адгезионная коагуляция – прилипание коллоидных частиц к различным твердым поверхностям (стенкам сосуда, волокнам фильтра и т.д.)

Современные теории устойчивости лиофобных систем базируются на понятии о расклинивающем давлении (Дерягин, 1935) – это

равнодействующая межмолекулярных и электростатических сил, возникающих в зазоре между коллоидными частицами при их сближении в расчете на единицу площади контакта.

Различают два типа вкладов в расклинивающее давление:

I тип – положительные вклады или факторы устойчивости – это совокупность сил, возникающих в результате деформации и электростатического отталкивания поверхностных слоев соседних одноименно заряженных коллоидных частиц при их сближении и препятствующих их слипанию. К факторам устойчивости относят:

а) электростатический фактор – связан с отталкиванием одинаковых частиц при перекрывании их одноименно заряженных диффузных частей двойного электрического слоя (ДЭС), существующего вдоль поверхности;

б) адсорбционно-сольватный фактор – связан с образованием на поверхности коллоидных частиц сольватной (гидратной) оболочки из молекул растворителя или слоя из молекул ПАВ в результате их адсорбции, если последние присутствуют в дисперсионной среде;

в) структурно-механический фактор – связан с образованием на поверхности частиц защитных упругих пленок при внесении некоторых водорастворимых ВМС в дисперсионную систему (коллоидная защита дисперсной фазы);

II тип – отрицательные вклады – это совокупность межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса, обеспечивающих притяжение коллоидных частиц вплоть до их непосредственного контакта.

Если вклад сил I типа в расклинивающее давление больше вклада сил II типа, то лиофобная система будет кинетически устойчива, поскольку преобладающая роль факторов устойчивости обеспечивает появление потенциального барьера, препятствующего слипанию коллоидных частиц, высота которого, в свою очередь, регламентирует скорость коагуляции с последующей потерей дисперсной системой агрегативной устойчивости.

Первой теорией устойчивости свободнодисперсных лиофобных золь была теория ДЛФО (Дерягин – Ландау – Фервей – Овербек, 1935–1941 г.г.), в основе простейшего варианта которой лежала следующая модель:

а) размеры частиц дисперсной фазы намного больше приведенной толщины диффузной части ДЭС (о ней смотри ниже), они условно рассматривались как пластинки и, соответственно, взаимодействие между двумя частицами рассматривалось как взаимодействие между двумя параллельными пластинками;

б) из всех факторов устойчивости во внимание был принят только электростатический фактор, а при расчете энергии кулоновского отталкивания частиц считалось, что при их сближении деформируется лишь диффузная часть ДЭС;

в) энергия притяжения коллоидных частиц (отрицательный вклад в расклинивающее давление) рассчитывалась на основе межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса (дисперсионное взаимодействие).

Отметим основные результаты расчета энергий отталкивания и притяжения коллоидных частиц в зависимости от расстояния между ними h .

1 Конечная расчетная формула для энергии электростатического отталкивания $U_s(h)$ зависит от величины потенциала φ_δ диффузной части ДЭС (рисунок 1).

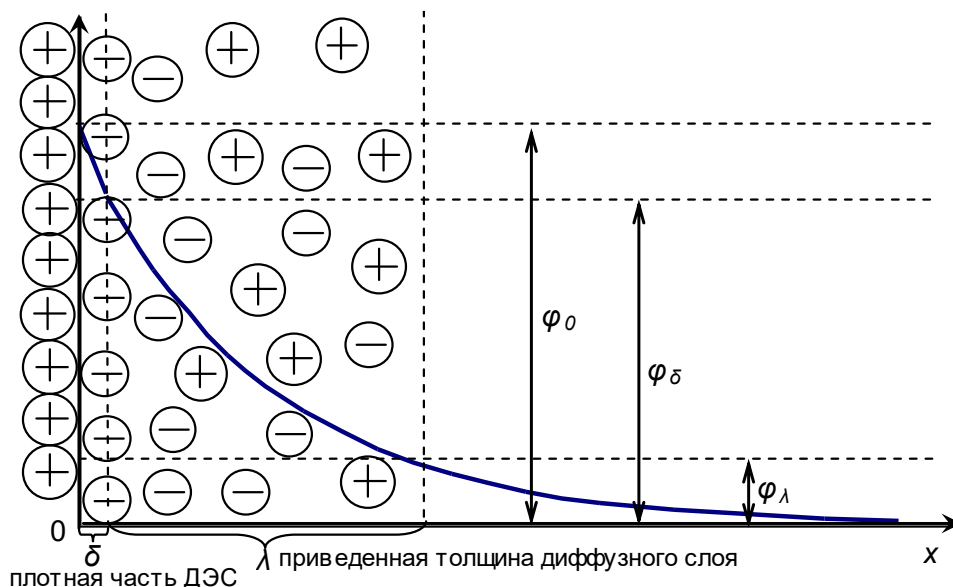


Рисунок 1 – Модель Штерна строения ДЭС и падение потенциала при удалении от поверхности

Если коллоидные частицы имеют потенциал диффузной части ДЭС $\varphi_\delta > 25$ мВ, то

$$U_s(h) = \frac{64c_0RT}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h}, \quad (1)$$

а для $\varphi_\delta < 25$ мВ

$$U_s(h) = 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa\varphi_\delta^2 e^{-\kappa h}, \quad (2)$$

В уравнении (1) параметр $\gamma = \frac{\exp\{zF\varphi_\delta / 2RT\} - 1}{\exp\{zF\varphi_\delta / 2RT\} + 1}$; в обоих уравнениях

(1) и (2) параметр κ связан с характеристиками дисперсионной среды и температурой, а обратная ему величина λ имеет размерность длины и называется приведенной толщиной диффузной части ДЭС:

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0RT}{2F^2I}}, \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды;

$\varepsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума;

$F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея;

$R = 8,3145$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная;

T – температура, К;

$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ – ионная сила дисперсионной среды, моль/м³.

Если в дисперсионной среде присутствует симметричный электролит, который диссоциирует на два иона с зарядами $z_+ = |z_-| = z$, а его молярная концентрация равна c_0 и совпадает с концентрациями катиона и аниона, то ионная сила среды равна

$$I = \frac{1}{2} (z_-^2 c_0 + z_+^2 c_0) = z^2 c_0.$$

2 Энергия молекулярного притяжения коллоидных частиц $U_m(h)$ обусловлена силами Ван-дер-Ваальса (дисперсионное взаимодействие) и может быть рассчитана по формуле:

$$U_m(h) = -\frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (4)$$

где A^* – константа Гамакера, Дж, значение которой существенно зависит от степени взаимодействия растворителя и поверхности частиц – сольватация (гидратация) поверхности ведет к резкому снижению константы A^* .

Таким образом, суммарная энергия взаимодействия коллоидных частиц $U_{\text{вз}}(h)$ имеет вид:

1 при $\varphi_\delta > 25$ мВ

$$U_{\text{вз}}(h) = U_\gamma(h) + U_m(h) = \frac{64c_0 RT}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}. \quad (5)$$

2 при $\varphi_\delta < 25$ мВ

$$U_{\text{вз}}(h) = U_\gamma(h) + U_m(h) = 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa \varphi_\delta^2 e^{-\kappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}. \quad (6)$$

На рисунке 2 представлены графики зависимости энергий $U_\gamma(h)$, $U_m(h)$ и $U_{\text{вз}}(h)$ от расстояния между коллоидными частицами: в области (а) преобладают силы притяжения (глубокий минимум), приводящие к непосредственному контакту частиц, а в области (б) – области средних расстояний – преобладают силы отталкивания, которые и порождают энергетический барьер, препятствующий сближению частиц и процессу коагуляции; в области (в) опять преобладают силы притяжения (неглубокий минимум), приводящие к появлению малоустойчивых периодических коллоидных структур, в которых частицы дисперсной фазы разделены достаточно широкими прослойками дисперсионной среды.

Наиболее эффективным способом коагулирования лиофобных зольей является добавка к ним хорошо растворимых индифферентных электролитов-коагулянтов. Ионы коагулянта, противоположные по знаку заряду коллоидной частицы, называются противоионами, а ионы, имеющие с ней одноименный заряд, – коионами, причем коагулирующим действием обладают противоионы. Во-первых, любая добавка

электролита-коагулянта увеличивает ионную силу дисперсионной среды, а, во-вторых, вводимые противоионы, внедряясь в плотную часть ДЭС, нейтрализуют поверхностный заряд. Оба фактора, концентрационный и нейтрализационный, ведут к снижению абсолютного значения потенциала φ_δ диффузной части ДЭС и ее приведенной толщины λ . Особенности возникают, если коагулянт содержит многозарядные противоионы, способные к специфической адсорбции и эффективной нейтрализации поверхностного заряда. При возможной сверхэквивалентной адсорбции противоионов подобного типа, когда их суммарный заряд в плотной части ДЭС становится выше суммарного заряда потенциалопределяющих ионов на поверхности частиц, происходит изменение знаков плотной части и потенциала φ_δ диффузной части ДЭС. В этом случае коагулирующим действием по отношению к образовавшимся частицам будут обладать уже коионы коагулянта и появляются так называемые зоны коагуляции – чередующиеся зоны устойчивости и коагуляции золя.

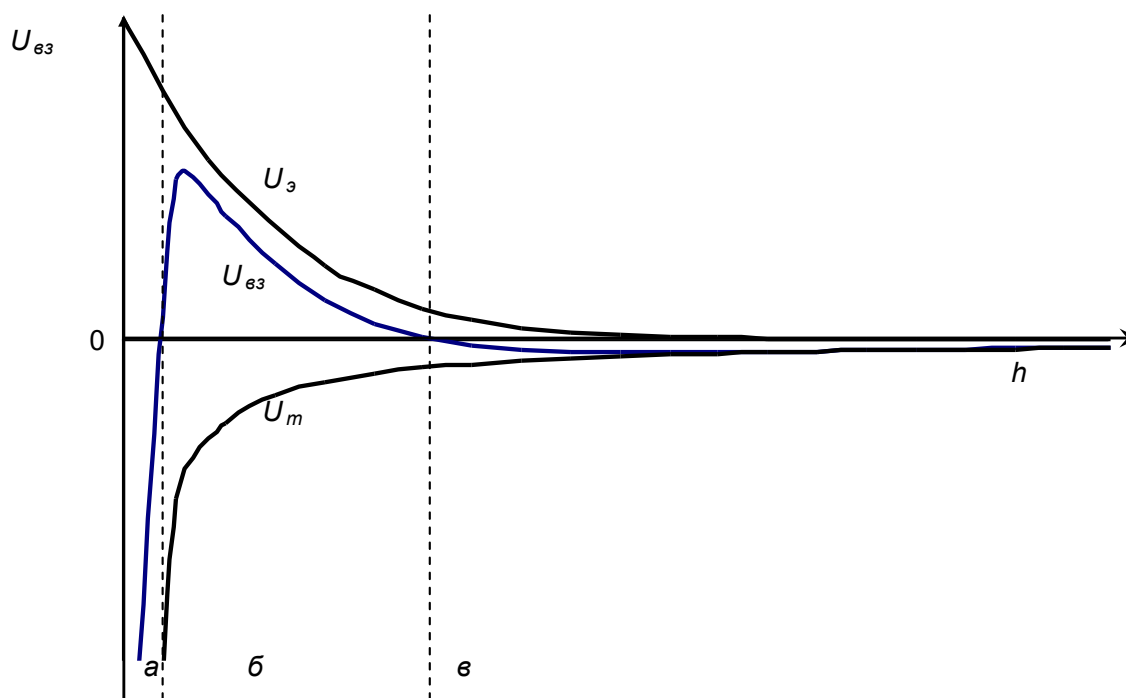


Рисунок 2 – Зависимость энергии электростатического отталкивания (U_ε), молекулярного притяжения (U_m) и суммарной энергии взаимодействия коллоидных частиц ($U_{\varepsilon z}$) от расстояния между ними h

Итак, нейтрализация поверхностного заряда и сжатие диффузной части ДЭС снижает интенсивность электростатического отталкивания частиц, что позволяет им сближаться на расстояния, где определяющую роль играют межмолекулярные силы притяжения, приводящие, в конечном счете, к необратимой быстрой коагуляции, когда при любом сближении коллоидных частиц возникает контакт между ними.

Согласно теории ДЛФО, при увеличении молярной концентрации коагулянта в дисперсионной среде высота энергетического барьера снижается, а его положение сдвигается в сторону меньших значений h (рисунок 3).

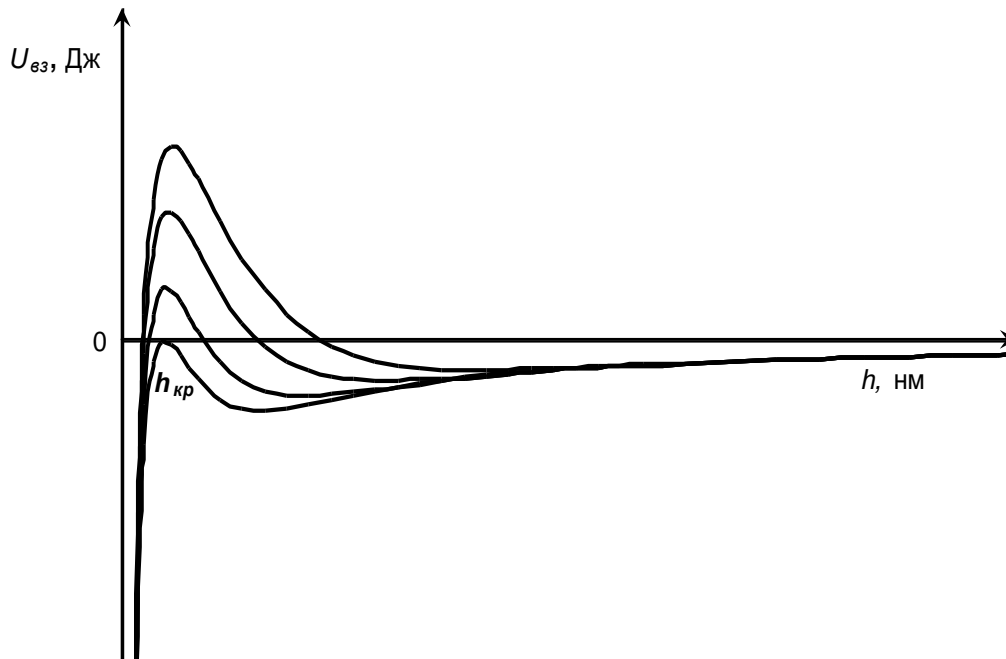


Рисунок 3 – Зависимость суммарной энергии взаимодействия коллоидных частиц от расстояния между ними при постепенном увеличении концентрации коагулянта в дисперсионной среде

При некоторой критической концентрации коагулянта $c_K^{(б)}$ (противоиона $c_K^{(б)}(X^{\pm z})$) барьер исчезает и вся кривая $U_{вз}(h)$ располагается ниже оси абсцисс, а ее максимум находится на оси абсцисс в точке, соответствующей критическому расстоянию между частицами $h_{кр}$. Концентрация электролита $c_K^{(б)}$, моль/дм³, называется порогом быстрой коагуляции, а обратная ей величина $1/c_K^{(б)}$, дм³/моль – коагулирующей способностью электролита, соответствующей объему коллоидного раствора, который может быть скоагулирован одним молем коагулянта.

В терминах теории ДЛФО условиями начала быстрой коагуляции являются равенства нулю в точке $h_{кр}$, как суммарной энергии взаимодействия частиц, так и ее производной по расстоянию h между частицами:

$$U(h_{кр}) = 0, \quad \left. \left(\frac{\partial U}{\partial h} \right) \right|_{h=h_{кр}} = 0 \quad (7)$$

Уравнения (7) с учетом выражений (5) и (6) позволяют связать критическое расстояние с приведенной толщиной диффузной части ДЭС, а

пороговую концентрацию противоиона $c_K^{(\delta)}(X^{\pm z})$ в дисперсионной среде с величиной его заряда.

Во-первых, можно показать, что $h_{кр} = 2\lambda_{кр}$, где $\lambda_{кр}$ – приведенная толщина диффузной части ДЭС, которую определяют по уравнению (3) при ионной силе дисперсионной среды $I_{кр} = z^2 c_K^{(\delta)}$. Иными словами, быстрая коагуляция коллоидных частиц начинается при их сближении на расстояние, соответствующее двум критическим приведенным толщинам $\lambda_{кр}$ диффузных частей ДЭС. Следует отметить, что начало быстрой коагуляции не предполагает обязательной полной нейтрализации заряда поверхности коллоидных частиц противоионами коагулянта в пределах плотной части ДЭС.

Во-вторых, из уравнений (3), (5), (7) с учетом $h_{кр} = 2\lambda_{кр}$ при $I_{кр} = z^2 c_K^{(\delta)}$ следует, что пороговая концентрация противоиона $X^{\pm z}$ обратно пропорциональна шестой степени его заряда (закон 6-й степени Дерягина):

$$c_K^{(\delta)}(X^{\pm z}) = \frac{const}{z^6} \quad (8)$$

Таким образом, теория ДЛФО устанавливает количественную взаимосвязь между пороговыми концентрациями противоионов $X^{\pm z}$, вызывающими начало быстрой коагуляции коллоидного раствора:

$$c_K^{(\delta)}(X^{\pm 1}) : c_K^{(\delta)}(X^{\pm 2}) : c_K^{(\delta)}(X^{\pm 3}) = \frac{const}{(\pm 1)^6} : \frac{const}{(\pm 2)^6} : \frac{const}{(\pm 3)^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} = 729 : 11 : 1 \quad (9)$$

и обосновывает эмпирическое правило Шульце-Гарди для концентрационной коагуляции зольей:

$$c_K^{(\delta)}(X^{\pm 1}) : c_K^{(\delta)}(X^{\pm 2}) : c_K^{(\delta)}(X^{\pm 3}) = 500 : 10 : 1.$$

Наблюдаемое различие между выводами теории ДЛФО и правилом Шульце-Гарди объясняется рядом факторов, связанных со степенью наложения нейтрализационного механизма коагуляции на концентрационный:

а) усиление способности противоионов к специфической адсорбции с ростом их заряда;

б) различие в коагулирующей способности противоионов с одинаковым зарядом (лиотропные ряды), например, пороги коагуляции для однозарядных ионов уменьшаются в ряду противоионов – катионов $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$ и противоионов – анионов $Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$, поскольку крупные ионы хуже гидратированы и более склонны к специфической адсорбции в пределах плотной части ДЭС;

в) органические ионы, обладающие большой поверхностной активностью, могут также нейтрализовать заряд поверхности в пределах плотной части ДЭС.

В лабораторной практике определение порога быстрой коагуляции основано на приготовлении серии коллоидных растворов с фиксированной

концентрацией дисперсной фазы и возрастающей концентрацией электролита – коагулянта. Порогу быстрой коагуляции соответствует минимальная концентрация электролита, начиная с которой появляются признаки быстрой коагуляции. Простейший способ определения – визуальный, поскольку, спустя некоторое время с момента достижения пороговой концентрации коагулянта, появляются видимые признаки быстрой коагуляции – помутнение раствора и выпадение дисперсной фазы в осадок. Более точным является фотометрический метод, в основе которого лежит получение зависимости оптической плотности (мутности) коллоидного раствора от концентрации введенного электролита – коагулянта при условии, что в ходе эксперимента строго фиксированы концентрация дисперсной фазы и время коагуляции от момента введения коагулянта до измерения оптической плотности (рисунок 4). В данных условиях степень скоагулированности дисперсной фазы, мерой которой является оптическая плотность (точнее мутность) коллоидного раствора, зависит от скорости коагуляции, которая в свою очередь определяется высотой энергетического барьера (рисунок 3). По мере увеличения концентрации коагулянта высота барьера уменьшается и, начиная с момента его исчезновения, скорость коагуляции будет максимальной и постоянной, при этом кривая на рисунке 4 выходит на плато. Начало плато соответствует порогу быстрой коагуляции $c_k^{(б)}$.

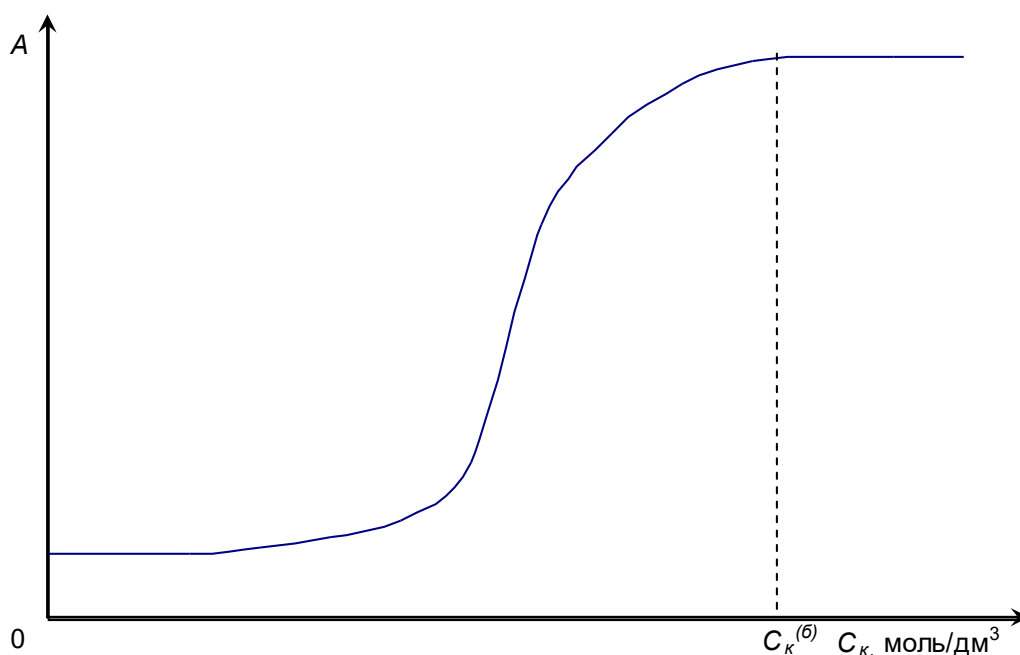
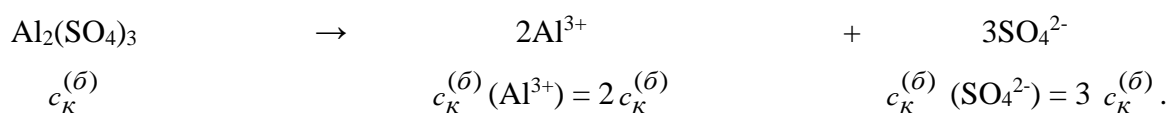


Рисунок 4 – Зависимость оптической плотности коллоидного раствора от концентрации электролита–коагулянта

Важно помнить, что экспериментально определяемая пороговая концентрация коагулянта $c_k^{(б)}$ и пороговая концентрация противоиона $c_k^{(б)}(X^{\pm z})$ не всегда совпадают. В случае симметричных электролитов они

равны, а для несимметричных электролитов эти понятия не совпадают, например,



Этот факт нужно учитывать при оценке величины порога коагуляции некоторого электролита по известной пороговой концентрации другого электролита с использованием уравнения (9): в эксперименте определяют пороговую концентрацию первого коагулянта и пересчитывают ее на пороговую концентрацию противоиона, далее по уравнению (9) оценивают пороговую концентрацию противоиона с другим зарядом того же знака, а затем переходят к порогу коагуляции второго электролита.

В технологической практике по результатам определения $c_K^{(\sigma)}$ определяют дозу коагулянта – это объем концентрированного рабочего раствора коагулянта, который нужно добавить к единичному объему дисперсной системы, чтобы концентрация коагулянта в смеси соответствовала $c_K^{(\sigma)}$.

При добавлении к лиофобным коллоидным растворам небольших количеств некоторых коллоидных ПАВ (мыла) и водорастворимых ВМС (белки) происходит значительное повышение устойчивости золь, которое проявляется в снижении их чувствительности к действию электролитов–коагулянтов. Данное явление получило название коллоидной защиты и связано с появлением дополнительных адсорбционно-сольватных и структурно-механических факторов устойчивости дисперсной системы. Молекулы ПАВ и ВМС сорбируются на поверхности коллоидных частиц, образуя прочные и упругие адсорбционные слои, препятствующие их слипанию.

Защитная способность ВМС или ПАВ относительно выбранного золя характеризуется защитным числом S – это масса вещества, требуемая для стабилизации единицы объёма золя при условии, что в коллоидный раствор введена пороговая доза электролита–коагулянта. Защитное число S , как и порог коагуляции $c_K^{(\sigma)}$, определяют фотометрическим методом. С этой целью готовят серию коллоидных растворов с фиксированной концентрацией дисперсной фазы и возрастающей массовой концентрацией стабилизатора ρ . Затем в каждый из них последовательно вводят пороговую дозу коагулянта и, спустя некоторое время, измеряют оптическую плотность смеси A . Типичная зависимость $A = f(\rho)$ представлена на рисунке 5.

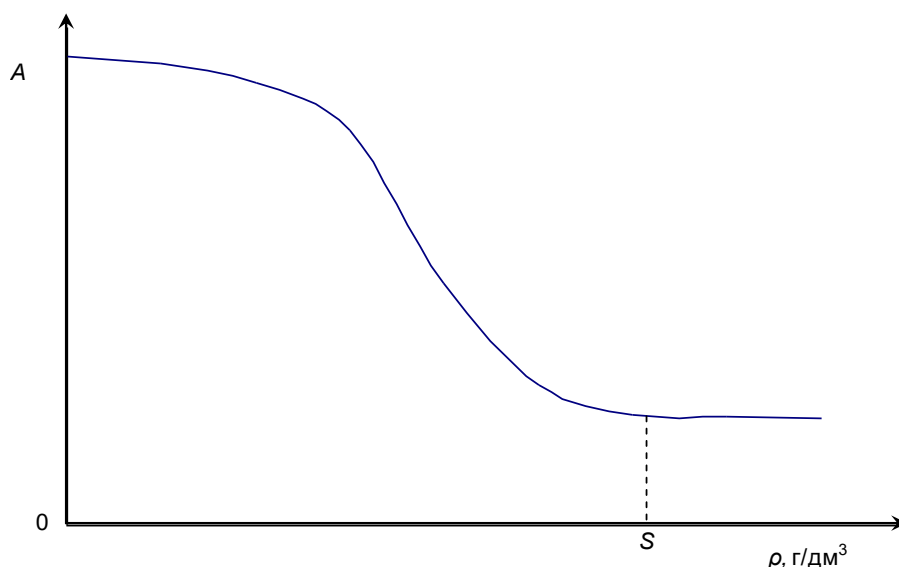


Рисунок 5 – Зависимость оптической плотности золя, обработанного пороговой дозой коагулянта, от массовой концентрации стабилизатора ρ в смеси

Защитное число S соответствует массовой концентрации стабилизатора, отвечающей началу нижнего горизонтального участка на рисунке 5.

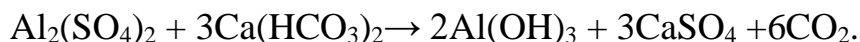
В некоторых случаях введение в коллоидный раствор малых количеств некоторых водорастворимых ВМС приводит не к стабилизации дисперсной фазы, а к снижению ее устойчивости. Это явление характерно для линейных макромолекул, имеющих вдоль цепи полярные функциональные группы. Подобные полимеры называются флокулянтами, и наиболее известным из них является полиакриламид $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-)_n$. Макромолекула присоединяется с помощью нескольких полярных группировок, часто находящихся на достаточно большом расстоянии друг от друга, к двум и более частицам дисперсной фазы, скрепляя их углеводородными мостиками. Этот вид взаимодействия, называемый флокуляцией, приводит к образованию рыхлых хлопьевидных агрегатов – флокул, нарушающих седиментационную устойчивость золя.

Процессы коагуляции и флокуляции лежат в основе очистки природных и сточных вод от коллоидных примесей, придающих им определенную мутность и цветность. Например, природная вода содержит в своем составе катионы $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ и др., анионы $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ и др., а так же во взвешенном состоянии коллоидные примеси – простейшие микроорганизмы (планктон), глинистые и кварцевые частицы, а также частицы гумусовых веществ (высокомолекулярные гуминовые и фульвокислоты). Последние являются продуктами биохимической деструкции остатков растительного и животного происхождения. При значении рН природной воды в интервале 5,5 – 8,5 все коллоидные примеси имеют отрицательный поверхностный заряд. На станциях водоподготовки перед подачей природной воды на песчаные фильтры к

ней добавляют предварительно определенную пороговую дозу коагулянта, часто это концентрированный раствор сульфата алюминия, содержащий противоион Al^{3+} с высокой коагулирующей способностью. Однако решающую роль при обесцвечивании и осветлении природной воды играет гетерокоагуляция, поскольку катион алюминия в нейтральной и слабощелочной среде гидролизуется с образованием положительно заряженного золя гидроксида алюминия:



или в молекулярном виде:



В результате быстрой взаимной коагуляции разноименно заряженных коллоидных частиц гидроксида алюминия и взвешенных частиц природной воды образуются хлопья, для укрупнения которых, а также для повышения эффективности очистки, в природную воду с небольшой задержкой после добавления пороговой дозы коагулянта вносят дозу флокулянта. Крупные хлопья легко удаляются на песчаных фильтрах.

В заключение отметим, что порог быстрой коагуляции зависит от многих факторов, в частности, от температуры, природы, концентрации и заряда частиц дисперсной фазы, заряда и адсорбционных свойств коагулирующего иона, механизма коагуляции и др. Это означает, что порог коагуляции – сугубо эмпирическая величина, которая в каждом конкретном случае должна быть определена индивидуально.

Цель работы

Синтез положительно заряженного золя гидроксида железа методом химической конденсации; изучение влияния заряда коагулирующего иона (аниона) на порог коагуляции золя; проверка правила Шульце-Гарди; определение защитного числа стабилизатора дисперсной фазы (желатина).

Оборудование и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-3;

Электрическая плитка;

Секундомер;

Колба вместимостью 500 см³;

Пробирки вместимостью 50 см³;

Градуированные пипетки вместимостью 10 см³;

Растворы: хлорида железа (III) ($\omega(FeCl_3) = 2\%$);

сульфата натрия ($c(Na_2SO_4) = 0,00125$ моль/дм³);

ацетата натрия ($c(CH_3COONa) = 0,5$ моль/дм³);

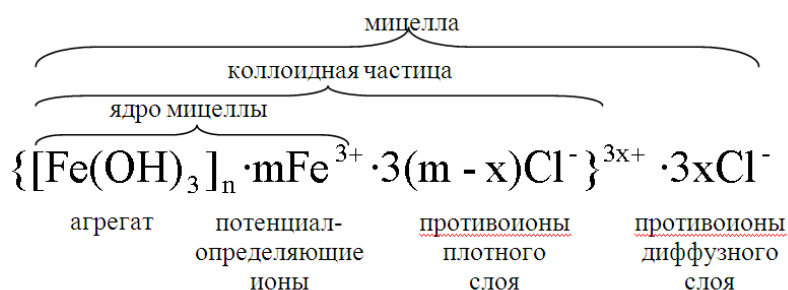
желатина ($\omega(\text{желатина}) = 0,01 \%$).

Экспериментальная часть

1) *Синтез гидрозоля гидроксида железа (III)*. В основе синтеза (метод химической конденсации) лежит эндотермическая реакция гидролиза растворимой соли железа (III), равновесие в которой можно легко сместить вправо вплоть до образования малорастворимого гидроксида железа (III), повышая температуру реакционной смеси:



С этой целью к 400 см³ нагретой до кипения дистиллированной воды медленно, при перемешивании, прибавляют отмеренные мерным цилиндром 20 см³ раствора хлорида железа (III) ($\omega(\text{FeCl}_3) = 2\%$), смесь доводят до кипения и затем охлаждают до комнатной температуры. В результате образуется красно-коричневый золь гидроксида железа (III), мицеллу которого можно условно записать в виде ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,1$):



2) *Определение порога быстрой коагуляции золя гидроксида железа с использованием в качестве коагулянта сульфата натрия*.

В 10 пробирок вместимостью 50 см³ градуированной пипеткой вносят по 10,0 см³ охлажденного золя и объем воды согласно таблице 1. Далее в пробирку № 2 пипеткой вносят дозу раствора коагулянта (таблица 1), включают секундомер, закрывают пробирку пробкой и встряхивают в течение 1,5 минут. Затем содержимое пробирки переносят в кювету с толщиной поглощающего слоя $l = 2$ см и по истечении 2,0 мин с момента внесения коагулянта измеряют оптическую плотность золя с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 (КФК-3) при длине волны $\lambda = 590$ нм относительно дистиллированной воды. После измерения кювету ополаскивают дистиллированной водой. Аналогичные операции проводят для всех оставшихся смесей № 3 – № 10. Смесь из пробирки № 1 обычно используют для подбора длины волны (590-620 нм) и размера кюветы (1,0; 2,0; 3,0 см), чтобы начальная оптическая плотность серии лежала в интервале $A = 0,1 \div 0,2$.

Отметим, что общий объём всех смесей одинаковый и составляет 20,0 см³, а это обеспечивает постоянство концентрации дисперсной фазы в исследуемых золях.

Экспериментальные и расчетные результаты внести в таблицу 1, на основе полученных данных построить график зависимости $A = f(C_k)$

(рисунок 4) и найти пороговые концентрации электролита и коагулирующего иона.

Таблица 1 – Результаты фотометрического исследования коагуляции золя гидроксида железа раствором сульфата натрия ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,00125$ моль/дм³; время коагуляции 2,0 мин; $l = 2$ см; $\lambda = 590$ нм)

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, см ³	10,0									
Объем воды, см ³	10,0	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Объем раствора коагулянта V_k , см ³	0,0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Концентрация коагулянта в смеси C_k , моль/дм ³										
$A_{\text{золь}}$										

3) Определение порога быстрой коагуляции золя гидроксида железа с использованием в качестве коагулянта ацетата натрия.

Эксперимент проводят по методике, изложенной в пункте 2).

Экспериментальные и расчетные результаты внести в таблицу 2, на основе полученных данных построить график зависимости $A = f(C_k)$ (рисунок 4) и найти пороговые концентрации электролита и коагулирующего иона.

Таблица 2 – Результаты фотометрического исследования коагуляции золя гидроксида железа раствором ацетата натрия ($c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,5$ моль/дм³; время коагуляции 2,0 мин; $l = 2$ см; $\lambda = 590$ нм)

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, см ³	10,0									
Объем воды, см ³	10,0	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0
Объем раствора коагулянта V_k , см ³	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
Концентрация коагулянта в смеси C_k , моль/дм ³										
$A_{\text{золь}}$										

4) Определение защитного числа желатины относительно золя гидроксида железа в присутствии пороговой концентрации коагулянта – сульфата натрия.

Из таблицы 1 определяют пороговый объем коагулянта $V_k^{(6)}$ и заносят его в таблицу 3, далее в ней заполняют строку «Объем воды» из расчета, что общий объем смеси составляет 20 см³.

В 10 пробирок вместимостью 50 см³ градуированной пипеткой вносят по 10,0 см³ охлажденного золя, а также воду и раствор желатины,

объемы которых берут из таблицы 3. Содержимое всех пробирок перемешивают и оставляют на 15 – 20 минут, в течение которых происходит адсорбция стабилизатора на поверхности коллоидных частиц.

Далее последовательно в каждую из пробирок добавляют один и тот же объем раствора коагулянта $V_k^{(6)}$ и проводят все манипуляции и измерения в соответствии с пунктом 2).

Экспериментальные и расчетные результаты внести в таблицу 3, на основе полученных данных построить график зависимости $A = f(\rho_{см.})$ (рисунок 5) и найти защитное число желатины относительно золя гидроксида железа (III).

Таблица 3 – Результаты фотометрического определения защитного числа желатины относительно золя гидроксида железа в присутствии пороговой концентрации коагулянта..... ($c_k^{(6)}(\dots) = \dots$ моль/дм³; $V_k^{(6)} = \dots$ см³; $\rho(\text{желатина}) = \dots$ г/дм³; время коагуляции 2,0 мин; $l = 2$ см; $\lambda = 590$ нм)

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, см ³	10,0									
Объем воды, см ³										
Объем раствора желатины $V_{см.}$, см ³	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0,0
Объем раствора электролита $V_k^{(6)}$, см ³	(взять из таблицы 1)									
Массовая концентрация стабилизатора в смеси $\rho_{см.}$, г/дм ³										
$A_{золь}$										

5) Проверить пороговые концентрации противоионов для двух коагулянтов на соответствие их правилу Шульце-Гарди и в случае отклонения дать мотивированное объяснение этого факта.

Контрольные вопросы

1. Условия получения золь малорастворимых веществ методом химической конденсации. Мицелла и ее строение. Гидрофобные золи и факторы их устойчивости.

2. Влияние электролитов на характеристики ДЭС вдоль поверхности частиц дисперсной фазы. Коагуляция золь электролитами. Зоны коагуляции.

3. Качественные аспекты теории устойчивости гидрофобных золь ДЛФО. Условия быстрой коагуляции и обоснование фотометрического способа определения порога коагуляции, его зависимость от заряда коагулирующего иона. Правило Шульце-Гарди и его обоснование в теории ДЛФО.

4. Коллоидные примеси природных вод. Осветление и обесцвечивание природных вод методом взаимной коагуляции. Примеры используемых коагулянтов и флокулянтов.

5. Механизм коллоидной защиты гидрозолей. Защитное число.

Задачи

1. Записать уравнения реакций ионного обмена, на основе которых можно получить положительно и отрицательно заряженные золи хлорида серебра AgCl , сульфата бария BaSO_4 , отрицательно заряженный золь берлинской лазури $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Указать электролит-стабилизатор, записать формулы мицелл зольей.

2. На 100 м^3 сточных вод для коагуляции отрицательно заряженного золя As_2S_3 расходуется 1 м^3 раствора хлорида натрия ($\omega(\text{NaCl}) = 25 \%$, $\rho = 1,190 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте порог коагуляции этого золя по хлориду натрия. Каким объемом раствора хлорида кальция ($\omega(\text{CaCl}_2) = 30 \%$, $\rho = 1,280 \text{ г/см}^3$) можно вызвать коагуляцию в 100 м^3 указанного золя?

Ответ: $50,4 \text{ моль/м}^3$; $2,27 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$.

3. В пробе сточных вод объемом $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ после добавления к ней $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ раствора хлорида натрия ($\omega(\text{NaCl}) = 26 \%$, $\rho = 1,200 \text{ г/см}^3$) появляются хлопья. Определите порог коагуляции рассматриваемого золя по отношению к хлориду натрия. Рассчитайте дозу раствора сульфата алюминия ($\omega(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 26 \%$, $\rho = 1,300 \text{ г/см}^3$) для подготовки этих сточных вод к очистке от коллоидных частиц, если знак их электрических зарядов: а) +; б) –?

(Доза раствора коагулянта – это его объем, который нужно добавить к единице объема золя (дм^3 или м^3), чтобы концентрация коагулянта в смеси соответствовала порогу быстрой коагуляции).

Ответ: 235 моль/м^3 ; $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^3$; $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{м}^3$.

4. На коагуляцию гидрозоль AgI из $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ сточных вод завода потребовалось $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ раствора хлорида натрия ($\omega(\text{NaCl}) = 10 \%$, $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте дозу раствора сульфата алюминия ($\omega(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 28 \%$, $\rho = 1,300 \text{ г/см}^3$) для извлечения AgI из 100 м^3 указанных сточных вод, если электрический заряд коллоидных частиц AgI в этих водах: а) +; б) –?

Ответ: 135 моль/м^3 ; а) $6,65 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{м}^3$; б) $8,74 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^3$.

5. У какого электролита более высокая коагулирующая способность, если быстрая коагуляция золя гидроксида железа (III) наступает при добавлении к 10 см^3 золя одного из следующих растворов: KCl – $9,6 \text{ см}^3$ концентрации $2,5 \text{ моль/дм}^3$; K_2CrO_4 – $0,5 \text{ см}^3$ концентрации $0,01 \text{ моль/дм}^3$?

6. На станциях водоподготовки природную воду осветляют и обесцвечивают (удаляют мутность и цветность) с помощью коагулянтов, одним из которых является сульфат алюминия. С этой целью в очищаемую воду вводят такую дозу (объем) рабочего раствора коагулянта в расчете на единицу объема воды, например 1 м^3 , чтобы молярная концентрация ионов алюминия в смеси достигала порогового значения, обеспечивающего начало слипания (коагуляции) коллоидных примесей в крупные хлопья, которые далее удаляют на песчаных фильтрах. В г. Сыктывкаре ежедневно осветляют $55,2 \text{ тыс. м}^3$ природной воды для последующего бытового потребления.

а) Какую массу кристаллогидрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 1 м^3 воды для приготовления рабочего раствора коагулянта: $\omega(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 10 \%$, $\rho_{\text{р-р}} = 1,105 \text{ г/мл}$? Какова молярная концентрация соли и ионов в растворе?

б) Рассчитайте дозу (л) рабочего раствора коагулянта, которую нужно добавить к 1 м^3 природной воды, чтобы пороговая молярная концентрация ионов алюминия в смеси составляла $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Какова массовая концентрация коагулянта (мг/л) в растворе? Какой объем природной воды можно осветлить приготовленным рабочим раствором коагулянта? Каков суточный расход кристаллогидрата сульфата алюминия на станции водоподготовки г. Сыктывкара?

Ответ: а) $m = 2,4183 \cdot 10^5 \text{ г} \approx 241,8 \text{ кг}$, общая масса приготовленного рабочего раствора равна $1241,8 \text{ кг}$, его объем $V = 1241,8 \text{ кг} / 1,105 \text{ кг/л} = 1123,8 \text{ л}$. $c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,323 \text{ моль/л}$, $c(\text{Al}^{3+}) = 0,646 \text{ моль/л}$; $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,969 \text{ моль/л}$.

б) Пороговая молярная концентрация коагулянта $c_{\text{порог}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, а массовая концентрация $\rho_{\text{порог}} \approx 44,5 \text{ мг/л}$. Доза $V = 0,405 \text{ л}$. Приготовленным рабочим раствором коагулянта можно осветлить $1123,8 \text{ л} / 0,405 \text{ л} = 2774,8 \text{ м}^3$ природной воды. Суточный расход: $m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} / \text{сутки}) = 4810,2 \text{ кг}$

Лабораторная работа № 6

Определение электрокинетического потенциала методом макроэлектрофореза. Исследование влияния состава дисперсионной среды на электрокинетический потенциал

Существует два основных механизма появления поверхностного электрического заряда на границе твердая фаза – раствор электролита: во-первых, это адсорбция катионов или анионов растворенного электролита, если данный тип ионов способен достраивать кристаллическую решетку твердой фазы и, во-вторых, когда возможна диссоциация ионогенных групп поверхностного слоя твердой фазы. Движущей силой адсорбционного процесса является разность электрохимических потенциалов решеточных ионов в твердой фазе и в растворе. Те ионы, которые переходят из раствора на поверхность твердой фазы или возникают на ней в результате диссоциации поверхностных ионогенных групп и тем самым сообщают ей электрический заряд, называются потенциалопределяющими. При этом вблизи поверхности формируется слой раствора, содержащий как противоионы (заряжены противоположно поверхности), так и коионы (заряжены одноименно с поверхностью) с преимущественным содержанием противоионов, которые в сумме компенсируют поверхностный заряд. Пространственное разделение электрического заряда вдоль границы раздела фаз порождает скачок потенциала, а само разделение называют двойным электрическим слоем (ДЭС).

Важными свойствами дисперсных систем типа твердая фаза – раствор электролита являются следующие:

1 появление поверхностного электрического заряда снижает величину удельной поверхностной энергии Гиббса $\sigma_{тж}$ на границе раздела фаз, а значит и избыточную поверхностную энергию $U^{(s)}$;

2 формирование ДЭС на поверхности твердых частиц в золях и суспензиях приводит к появлению так называемого электростатического фактора устойчивости этих систем, препятствующего коагуляции частиц дисперсной фазы;

3 наличие ДЭС порождает электрокинетические явления (ЭКЯ) в дисперсных системах – электроосмос, электрофорез, потенциал седиментации и потенциал течения.

Традиционные представления о строении ДЭС отражает модель Штерна (рисунок 1). Электрический потенциал заряженной поверхности твердой фазы φ_0 , отсчитанный относительно глубины раствора, по знаку совпадает с потенциалопределяющими ионами.

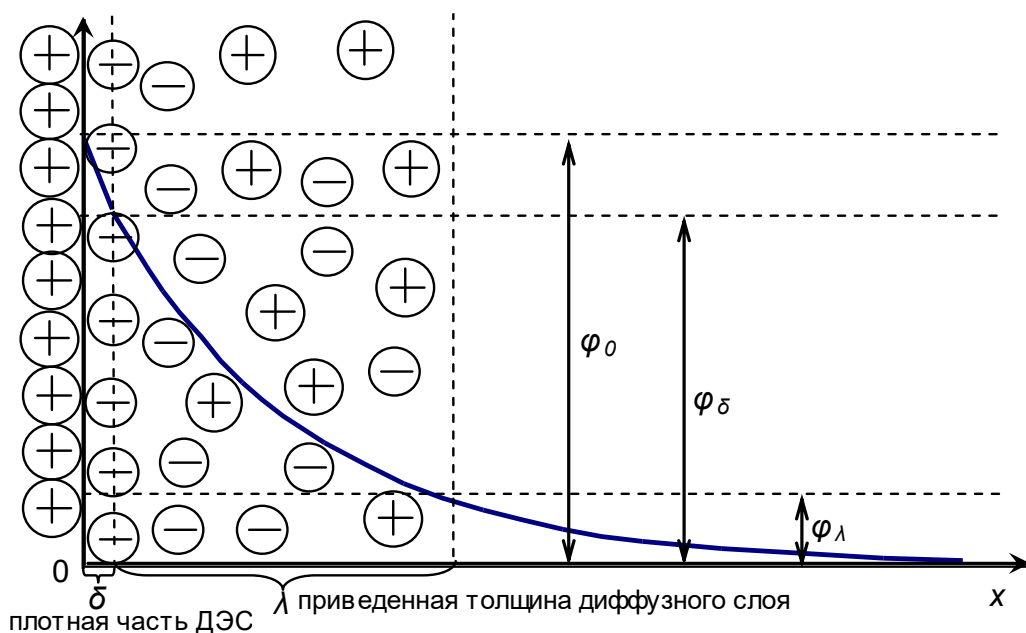


Рисунок 1 – Модель Штерна строения ЭДС и падение потенциала при удалении от поверхности

Противоионы, компенсирующие заряд поверхности, делят на две группы:

1 Противоионы плотной части ЭДС (слой Штерна) – они строго локализованы на поверхности за счёт адсорбционных и кулоновских сил и частично нейтрализуют её заряд, причем адсорбированные противоионы дегидратированы со стороны поверхности, а у вторых – гидратная оболочка остается неизменной. Толщина плотного слоя δ соответствует радиусу гидратированных противоионов. Эту часть ЭДС можно рассматривать как плоский конденсатор, в котором электрический потенциал линейно снижается от φ_0 до φ_δ .

2 Противоионы диффузной части ЭДС – они не связаны жестко с поверхностью и находятся в приповерхностном слое раствора в избыточном количестве по сравнению с коионами – ионами того же знака, что и потенциалопределяющие (рисунок 2).

Поведение противоионов диффузной части регламентируют два конкурирующих фактора: дальнедействующие кулоновские силы притягивают их к поверхности, а тепловое движение отгоняет вглубь раствора. В пределах диффузной части ЭДС выполняется условие электронейтральности: заряд поверхности, не скомпенсированный ионами плотного слоя, плюс суммарный заряд коионов равен по величине суммарному заряду противоионов.

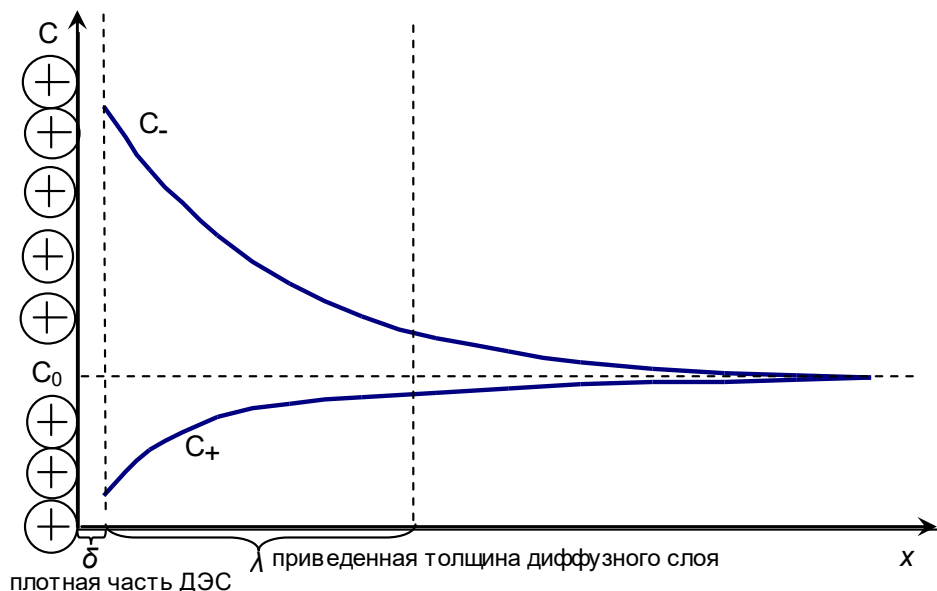


Рисунок 2 – Изменение концентрации противоионов и коионов в диффузной части ДЭС (C_0 – молярная концентрация симметричного электролита)

В приближении малых потенциалов в диффузной части ДЭС потенциал снижается от φ_δ до нуля и рассчитывается по уравнению:

$$\varphi_x = \varphi_\delta \cdot \exp\{-kx\}, \quad (1)$$

где φ_δ – часть потенциала поверхности, приходящаяся на диффузную часть ДЭС, В;

x – расстояние, отсчитанное от границы плотной части ДЭС, м;

k – параметр, связанный с характеристиками дисперсионной среды, м^{-1} :

$$k = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}}, \quad (2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды;

$\varepsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума;

$F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея;

$R = 8,3145$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная;

T – температура, К;

$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ – ионная сила раствора (дисперсионной среды), моль/дм³.

Расстояние $\frac{1}{\kappa}$ называют приведенной толщиной диффузной части ДЭС и обозначают λ – это расстояние от границы плотной части ДЭС до точки, где потенциал диффузной части φ_δ уменьшается в $e = 2,718$ раз:

$$\varphi_\lambda = \frac{\varphi_\delta}{e} = \frac{\varphi_\delta}{2,718}. \quad (3)$$

Из уравнения (2) следует, что

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 I}} \quad (4)$$

и, таким образом, приведенная толщина диффузной части ДЭС увеличивается при уменьшении ионной силы раствора (дисперсионной среды) и при повышении температуры, а уменьшается при увеличении ионной силы раствора (дисперсионной среды), понижении температуры и уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя (при переходе от водных растворов к водно-органическим).

Параметры ДЭС очень чувствительны к изменению химического состава раствора (дисперсионной среды) за счет добавок к нему растворимых электролитов. По характеру влияния на параметры ДЭС электролиты делятся на индифферентные и неиндифферентные. Ионы индифферентных электролитов не являются потенциалопределяющими и потому не способны изменять заряд поверхности, а значит и величину её электрического потенциала φ_0 , а их влияние распространяется на параметры плотной и диффузной частей ДЭС. Возможны два дополняющих друг друга механизма этого влияния: во-первых, противоионы, особенно способные к специфической адсорбции на твердой поверхности (обычно это крупные многозарядные ионы), внедряясь в плотную часть ДЭС, нейтрализуют заряд поверхности, а во-вторых, происходит общее увеличение ионной силы раствора (дисперсионной среды) – оба фактора ведут к сжатию диффузной части ДЭС и снижению её потенциала φ_δ . Неиндифферентные электролиты содержат потенциалопределяющие катионы или анионы, способные изменять величину заряда твердой поверхности – как увеличивать, так и уменьшать – в результате чего меняется значение электрического потенциала поверхности φ_0 , а увеличение при этом ионной силы раствора влечет за собой соответствующие изменения параметров φ_δ и λ диффузной части ДЭС.

Первопричиной всех электрокинетических явлений (ЭКЯ) в дисперсных системах является образование ДЭС на границе раздела твердая дисперсная фаза – раствор электролита (дисперсионная среда). Они представляют собой или движение частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды (электрофорез, потенциал седиментации), или движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (электроосмос, потенциал

течения), осуществляющиеся под действием внешних сил: при наложении внешнего электрического поля (электрофорез, электроосмос), сил гравитации (потенциал седиментации), избыточного внешнего давления (потенциал течения).

При относительном движении фаз дисперсной системы возникает плоскость скольжения, которая лежит в пределах диффузной части ДЭС, а электрический потенциал, отсчитанный от плоскости скольжения и являющийся частью потенциала поверхности, называют электрокинетическим потенциалом (ЭКП) или ζ -потенциалом (дзета-потенциалом) (рисунок 3).

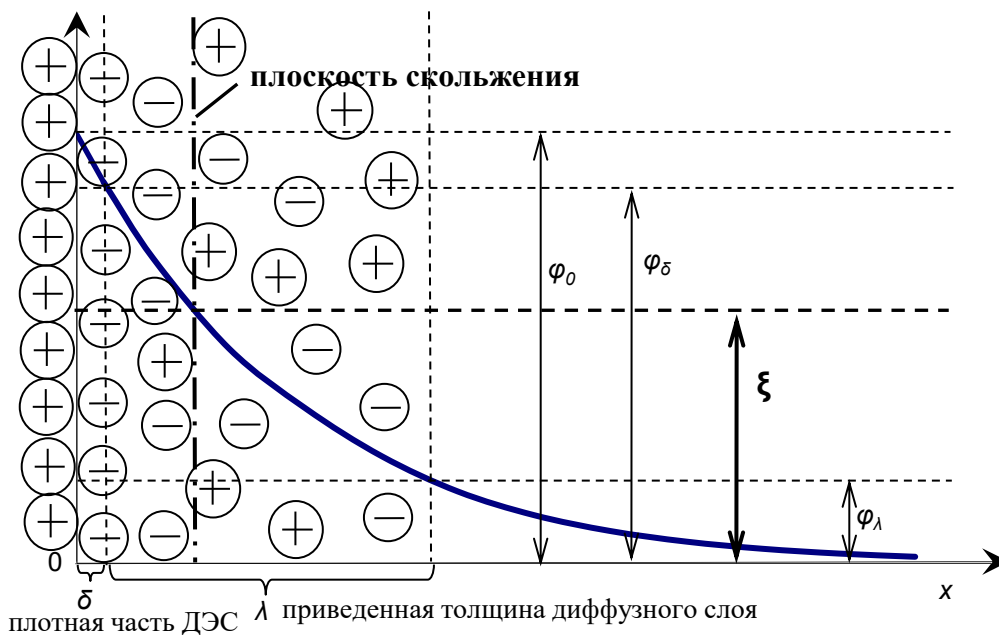


Рисунок 3 – Плоскость скольжения и электрокинетический потенциал

Значение ЭКП, определяемое с помощью любого ЭКЯ, является главной экспериментальной характеристикой ДЭС. При отсутствии сверхэквивалентной адсорбции противоионов в плотной части ДЭС знак ЭКП совпадает со знаком заряда поверхности и обычно $|\zeta| < 100$ мВ. Важно помнить, что величины φ_0 и φ_δ нельзя определить экспериментально и их абсолютные значения нам не известны. Экспериментально определяемый ζ -потенциал соотносится с величиной φ_δ согласно неравенству $|\varphi_\delta| \geq |\zeta|$, где равенству соответствует предельный случай, когда плоскость скольжения совпадает с границей плотной части ДЭС. Это достигается для достаточно разбавленных растворов электролитов с малой ионной силой.

Влияние химического состава дисперсионной среды на величину ЭКП повторяет указанные выше закономерности, характерные для диффузной части ДЭС – любые изменения приведенной толщины λ вызывают аналогичные изменения значения ЭКП.

Электрофорезом называется движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

Во внешнем электрическом поле к соответствующему полюсу движутся заряженные коллоидные частицы (ядро + плотная часть ДЭС), увлекая за собой лишь часть противоионов диффузного слоя до плоскости скольжения, при этом остальная часть противоионов этого слоя остается в шлейфе. В результате этого происходит пространственное разделение электрического заряда вдоль плоскости скольжения, позволяющее выделить ЭКП как часть потенциала поверхности φ_0 (рисунок 4).

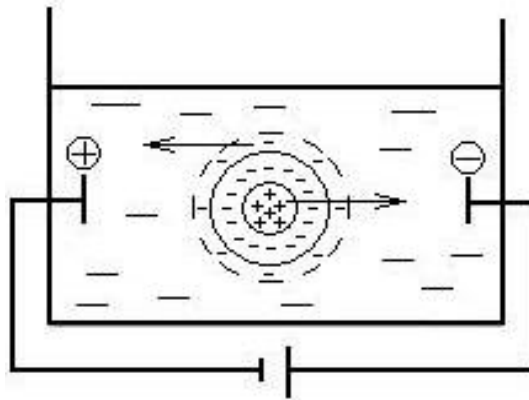


Рисунок 4 – Движение коллоидной частицы положительного золья при электрофорезе

Электрофоретическое определение ЭКП связано с измерением скорости движения коллоидных частиц при заданном градиенте электрического потенциала. Если дисперсная система окрашена или мутная, то можно использовать метод макроэлектрофореза (метод подвижной границы), где скорость движения частиц определяют по скорости смещения границы окрашенный (мутный) золь – бесцветная контактная жидкость при заданном напряжении в цепи U . В общем случае можно использовать метод микроэлектрофореза, измеряя скорость движения отдельной частицы при наблюдении за ней в микроскоп, или ультрамикрофореза с использованием ультрамикроскопа, в котором золь помещают на темную подложку и при боковом освещении наблюдают за перемещением коллоидных частиц по рассеянному ими свету (эффект Тиндаля).

Уравнение Генри устанавливает взаимосвязь между скоростью электрофореза v и ζ -потенциалом (ЭКП) для непроводящих сферических частиц:

$$v = f(kr) \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta E}{3\eta}, \quad (5)$$

где v – скорость смещения границы окрашенный золь/контактная жидкость, м/с;

η – вязкость дисперсионной среды, Па·с;

ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;

$\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$ Кл²/(Дж·м) – диэлектрическая проницаемость вакуума;

$E = \frac{U}{l}$ – градиент электрического потенциала, В/м;

$f(kr)$ – поправочный коэффициент, зависящий от соотношения между радиусом частицы r и приведенной толщиной диффузной части ДЭС $\lambda = 1/\kappa$.

При $kr = r / \lambda \rightarrow \infty$, когда размеры частиц значительно превосходят приведенную толщину диффузной части ДЭС (приближение тонкого ДЭС), коэффициент $f = 3/2$ и уравнение Генри переходит в уравнение Смолуховского:

$$v = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta E}{\eta}. \quad (6)$$

Если $kr = r / \lambda \rightarrow 0$ (приближение толстого ДЭС), то коэффициент $f = 1$ и уравнение Генри переходит в уравнение Хюккеля:

$$v = \frac{2\varepsilon \varepsilon_0 \zeta E}{3\eta}. \quad (7)$$

Сопоставление уравнений (6) и (7) показывает, что в одной и той же дисперсионной среде очень маленькие частицы двигаются в полтора раза медленнее, чем крупные частицы того же химического состава.

Из уравнения Смолуховского (6) получаем расчетную формулу для ЭКП:

$$\zeta = \frac{\eta v}{\varepsilon \varepsilon_0 E} = \frac{\eta v_0}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (8)$$

где величину $v_0 = \frac{v}{E}$ называют электрофоретической подвижностью.

Электрокинетические явления находят широкое практическое применение. Электроосмос используют, например, для ускорения сушки пористых материалов (торф, древесина), дубления кожи, а электрофорез – для получения чистого каолина из глинистой суспензии, нанесения покрытий на поверхности сложных конфигураций, при работе электрофорезных дисплеев, в медицине – для транспорта лекарственных средств в организм человека через кожу. С явлениями потенциалов течения и седиментации необходимо считаться в производствах, где осуществляется транспортировка жидкостей (перекачка нефти, технологических растворов, жидкого топлива), осаждение суспензий и эмульсий при разделении фаз и т.д. При плохом заземлении на концах трубопроводов и аппаратов могут возникать высокие разности

электрических потенциалов, которые являются причиной искровых разрядов, вызывающих пожары и взрывы.

Цель работы

1) Синтез золя гидроксида железа (III) и определение его электрокинетического потенциала методом макроэлектрофореза; изучение влияния химического состава дисперсионной среды на знак и величину ЭКП.

2) Синтез золя берлинской лазури (гексацианоферрат (II) калия–железа (III)) и определение его электрокинетического потенциала методом макроэлектрофореза.

Оборудование и реактивы

установка для проведения макроэлектрофореза с титановыми электродами;

универсальный источник питания УИП-2;

вольтметр;

секундомер;

иономер «Эксперт-001»;

кондуктометр «Эксперт-002»;

электрическая плитка;

колбы конические вместимостью 100 и 250 см³;

стаканы вместимостью 100 см³;

пипетки мерные вместимостью 1,00 см³, 5,00 см³ и 50,00 см³;

цилиндр мерный вместимостью 50 см³;

I вариант: слабоосновный анионит в OH – форме;

раствор хлороводородной кислоты ($c(\text{HCl}) = 0,2$ моль/дм³);

раствор гидроксида натрия ($c(\text{NaOH}) = 0,2$ моль/дм³);

раствор хлорида железа (III) ($\omega(\text{FeCl}_3) = 2\%$);

раствор сульфата натрия ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01$ моль/дм³);

раствор хлорида кальция ($c(\text{CaCl}_2) = 0,002$ моль/дм³).

II вариант: насыщенный раствор хлорида железа (III) ($s^{10} = 81,8$ г/100 г H₂O);

раствор гексацианоферрата(II) калия ($\omega(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 20\%$);

раствор хлорида калия ($c(\text{KCl}) = 0,1$ моль/дм³).

Экспериментальная часть

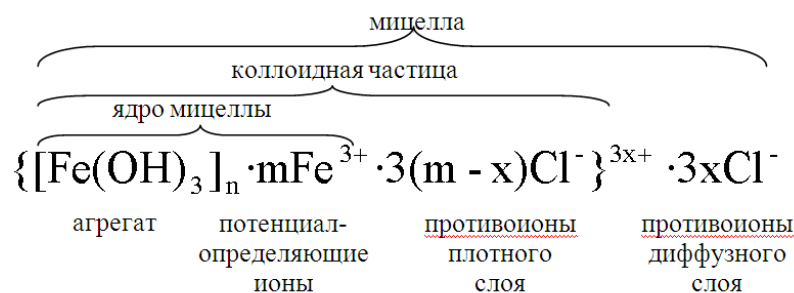
I вариант

1) *Синтез и подготовка гидрозоля гидроксида железа (III).* В основе синтеза (метод химической конденсации) лежит эндотермическая реакция гидролиза растворимой соли железа (III), равновесие в которой

можно легко сместить вправо вплоть до образования малорастворимого гидроксида железа (III), повышая температуру реакционной смеси:

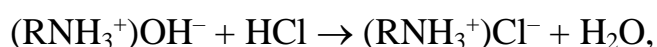


С этой целью к 170 см³ нагретой до кипения дистиллированной воды медленно, при перемешивании, прибавляют отмеренные мерным цилиндром 30 см³ раствора хлорида железа (III) ($\omega(\text{FeCl}_3) = 2 \%$), смесь доводят до кипения и затем охлаждают до комнатной температуры. В результате образуется красно-коричневый золь гидроксида железа (III), мицеллу которого можно записать в виде:



Представленная формула мицеллы носит отчасти формальный характер, поскольку она позволяет судить лишь о качественном составе поверхностных ионных слоев, но не отражает реальные структуру и количественный химический состав коллоидных частиц. Потенциалоопределяющими ионами здесь могут служить не только ионы Fe^{3+} , но и продукты гидролиза FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, а так же их различные гидратированные полимерные формы сложного состава (точка нулевого заряда золя $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,1$ и при $\text{pH} < 7,1$ заряд коллоидной частицы положительный, а при $\text{pH} > 7,1$ – отрицательный).

Образовавшуюся при гидролизе хлороводородную кислоту удаляют из дисперсионной среды с помощью ионообменной смолы – низкоосновного анионита в OH^- -форме:



при этом ионы Cl^- из раствора переходят на поверхность смолы, вытесняя в раствор эквивалентное количество ионов OH^- , которые, взаимодействуя с ионами H^+ , дают воду. Данная процедура необходима, чтобы в дальнейшем при изучении влияния химического состава дисперсионной среды на значение ЭКП строго контролировать ее характеристики путем внесения добавок растворов электролитов различной природы.

С этой целью отбирают шпателем небольшую порцию замоченного в растворе щелочи анионита и переносят в стеклянный стакан вместимостью 100 см³. Далее анионит отмывают от раствора щелочи до нейтральной реакции – смолу заливают дистиллированной водой, интенсивно перемешивают и после её осаждения промывную жидкость декантируют, эту операцию повторяют несколько раз, контролируя на каждом этапе pH промывной жидкости с помощью бумажных

индикаторных полосок. Отмытый анионит порциями добавляют к охлажденному золю, интенсивно перемешивают и доводят рН золя до нейтрального значения.

После полного осаждения смолы отбирают пипеткой 50,00 см³ нейтрализованного золя, переносят его в стакан вместимостью 100 см³ и далее по заданию преподавателя делают добавки растворов электролитов в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 – Добавки растворов электролитов

Номер добавки	Объемы растворов электролитов (отмеряют с использованием пипеток)
1	1,00 см ³ раствора HCl ($c(\text{HCl}) = 0,2$ моль/дм ³)
2	1,00 см ³ раствора HCl ($c(\text{HCl}) = 0,2$ моль/дм ³) + 1,00 см ³ раствора Na ₂ SO ₄ ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01$ моль/дм ³)
3	0,40 см ³ раствора NaOH ($c(\text{NaOH}) = 0,2$ моль/дм ³)
4	0,40 см ³ раствора NaOH ($c(\text{NaOH}) = 0,2$ моль/дм ³) + 1,00 см ³ раствора CaCl ₂ ($c(\text{CaCl}_2) = 0,002$ моль/дм ³).

В заключение измеряют значение рН золя на иономере «Эксперт-001», его удельную электропроводность κ , См/ом, на кондуктометре «Эксперт-002» и рассчитывают концентрации добавленных электролитов в золе.

2) *Приготовление контактной жидкости.* В идеале химический состав контактной жидкости должен в точности воспроизводить химический состав дисперсионной среды и иметь с ней одинаковую удельную электропроводность. Если же они различаются по этим параметрам, то переход коллоидных частиц из золя в контактную жидкость будет сопровождаться изменением толщины диффузной части ДЭС и скорости их движения, а значит и ЭКП. Идеальный вариант реализуется, если дисперсную фазу приготовленного золя отделить на микропористом фильтре и бесцветный фильтрат использовать в качестве контактной жидкости. В нашем случае её готовят искусственным путем, зная характеристики добавок растворов электролитов:

а) добавки 1 и 3 – на магнитную мешалку ставят стакан с 60–70 см³ дистиллированной воды и при перемешивании, по каплям добавляют раствор хлороводородной кислоты (1) или гидроксида натрия (2) до рН исследуемого золя, проводя текущий потенциометрический контроль кислотности с использованием иономера «Эксперт-001»;

б) добавка 2 – полностью воспроизводят пункт а), используя раствор хлороводородной кислоты, затем пипетками отбирают в коническую колбу 51,00 см³ полученной смеси и к ней пипеткой добавляют 1,00 см³ раствора Na₂SO₄;

в) добавка 4 – полностью воспроизводят пункт а), используя раствор гидроксида натрия, затем пипетками отбирают в коническую колбу $50,40 \text{ см}^3$ полученной смеси и к ней пипеткой добавляют $1,00 \text{ см}^3$ раствора CaCl_2 .

У приготовленной контактной жидкости проводят измерение удельной электропроводности, которая в идеале должна совпадать с удельной электропроводностью золя.

3) *Подготовка установки для электрофоретического определения ЭКП (рисунок 5).*

Электрофоретическая трубка имеет U-образную форму с двумя впаянными стеклянными кранами, диаметры каналов которых соответствуют диаметру трубки. Трубка закреплена с помощью лапки на штативе и соединена полихлорвиниловым шлангом со вспомогательным сосудом, с тыльной стороны она прислонена к планшету с миллиметровой. Внешняя разность электрических потенциалов подается от источника питания к металлическим электродам, изготовленным из титана, и фиксируется вольтметром.

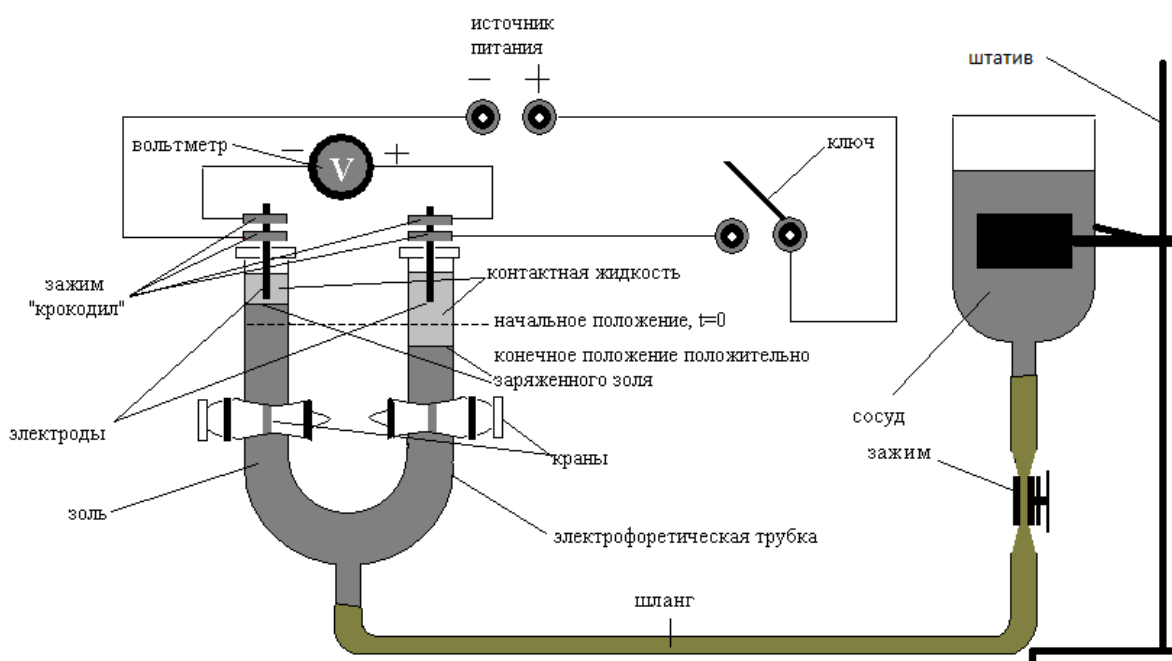


Рисунок 5 – Схема установки для проведения макроэлектрофореза

Порядок подготовки установки к работе:

а) *заполнение установки золем:* открывают оба крана электрофоретической трубки и зажим на шланге; вспомогательный сосуд снимают со штатива, опускают его чуть ниже уровня трубки и заполняют всем объемом приготовленного золя – при этом золя частично перетекает в электрофоретическую трубку; далее, плавно поднимая и опуская сосуд, ополаскивают трубку золем, добиваясь при этом полного удаления возможных пузырьков воздуха из соединительного шланга и самой

трубки; на заключительном этапе подбирают положение вспомогательного сосуда так, чтобы уровень золя в обоих коленах трубки был на 1-2 см выше кранов, затем **сначала плотно закрывают зажим на шланге, а затем оба крана**; вспомогательный сосуд с остатком золя закрепляют на штативе чуть выше трубки;

б) *заполнение электрофоретической трубки контактной жидкостью*: трубку с лапкой снимают со штатива и выливают из нее находящийся над кранами золь в кристаллизатор; далее оба колена трубки над кранами ополаскивают дистиллированной водой, а затем частью приготовленной контактной жидкости; после этого трубку закрепляют на штативе так, чтобы её боковые края были параллельны вертикальным линиям на миллиметровке; с помощью пипетки оба колена трубки заполняют наполовину их объема контактной жидкостью, уровень жидкости в них должен быть одинаков;

в) в верхние отверстия трубки вставляют зачищенные наждачной бумагой электроды, глубина их погружения должна составлять 1,5-2 см; далее собирают при разомкнутом ключе электрическую схему согласно рисунку 5;

г) **ВНИМАНИЕ** – *самый ответственный этап*: медленно и одновременно открывают краны на обоих коленах трубки, а затем **медленно ослабляют** зажим на соединительном шланге до тех пор, пока золь из вспомогательного сосуда не начнет **медленно** перетекать в электрофоретическую трубку – это позволяет получить четкую, без размывов, границу окрашенный золь – бесцветная контактная жидкость; уровни жидкости в коленах трубки поднимаются и после того, как контактная жидкость практически полностью покрывает оба электрода, зажим на шланге плотно закрывают; на миллиметровке карандашом отмечают катод и анод, а также начальное положение границ в обоих коленах трубки;

д) включают источник питания для разогрева; измеряют расстояние между электродами l в соответствии с рисунком 6 – для этого с помощью проволоки выкладывают указанный на рисунке путь и далее линейкой измеряют её длину; выбирают целочисленное значение разности потенциалов (напряжения) U , подаваемых на электроды, из расчета, что градиент потенциала $E = U/l \approx 1 \text{ В/см} = 100 \text{ В/м}$; замыкают ключ и ручкой на передней панели источника питания выставляют по вольтметру выбранное значение напряжения, одновременно с этим включают секундомер – электрофорез проводят в течение 60 минут.

Проведение измерений и расчет. По окончании опыта размыкают ключ и выключают секундомер, фиксируя время проведения опыта в секундах. Отмечают конечное положение границ в обоих коленах трубки и определяют их сдвиг в метрах. По направлению сдвига границы в сторону одного из электродов определяют знак заряда коллоидных частиц золя и знак ЭКП.

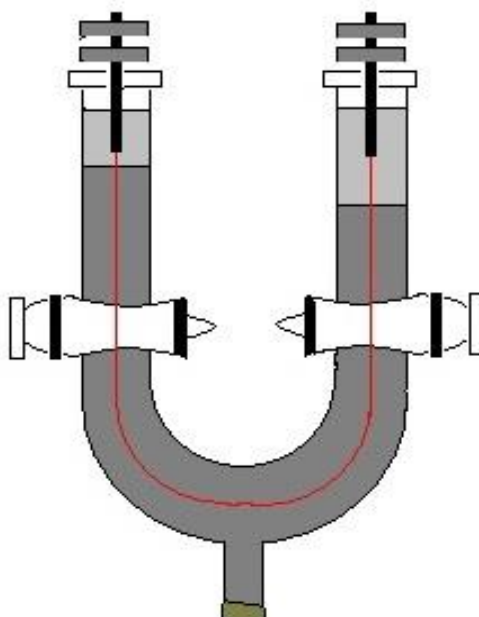


Рисунок 6 – Определение расстояния между электродами l

При проведении электрофореза на катоде и аноде протекают полуреакции восстановления и окисления (какие?) с участием компонентов контактной жидкости, в результате которых её химический состав вблизи электродов меняется. В связи с этим для последующего расчета величины ЭКП используют значение электрофоретического сдвига в том колене трубки, где происходит опускание границы – в этом случае коллоидные частицы перемещаются в собственной дисперсионной среде и удаляются от электрода. В соседнем колене частицы перемещаются из дисперсионной среды в контактную жидкость и приближаются к электроду, в области которого возможны изменения ионной силы и рН среды, что, в конечном счете, делает некорректным сопоставление результатов расчета по данным для разных колен трубки.

Расчет электрофоретической подвижности v_0 коллоидных частиц проводят по формуле:

$$v_0 = \frac{\alpha}{\tau E} = \frac{\alpha l}{\tau U}, \quad (9)$$

где α – электрофоретический сдвиг границы золь / контактная жидкость, м;

τ – время проведения электрофореза, с;

l – расстояние между электродами вдоль трубки, м;

U – приложенная разность потенциалов, В.

Расчет величины ЭКП проводят по формуле (8), учитывая, что характеристики дисперсионной среды близки к характеристикам воды, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Диэлектрическая проницаемость и вязкость воды при разных температурах

Температура	$t, ^\circ\text{C}$	15	16	17	18	19	20
Диэлектрическая проницаемость	ε	81.97	81.59	81.21	80.84	80.46	80.08
Вязкость	$\eta \cdot 10^3, \text{Па}\cdot\text{с}$	1.138	1.111	1.084	1.057	1.029	1.002

Температура	$t, ^\circ\text{C}$	21	22	23	24	25	26
Диэлектрическая проницаемость	ε	79.71	79.35	78.98	78.62	78.25	77.89
Вязкость	$\eta \cdot 10^3, \text{Па}\cdot\text{с}$	0.980	0.957	0.935	0.913	0.890	0.874

Экспериментальные и расчетные результаты электрофоретического определения ЭКП золя гидроксида железа (III) свести в таблицу 3 и представить на рисунке 7.

Таблица 3 – Экспериментальные и расчетные результаты электрофоретического определения ЭКП золя гидроксида железа (III) ($t = \dots ^\circ\text{C}$; $\varepsilon = \dots$; $\eta = \dots \text{Па}\cdot\text{с}$)

рН и концентрация солевой добавки в золе, моль/дм ³	Время электрофореза, с	Расстояние между электродами, м	Разность потенциалов, В	Сдвиг границы, м		Электрофоретическая подвижность U_0 , м ² /(с·В)	Знак и величина ξ -потенциала, В
				коллено			
				катод	анод		

В отчете обосновать отнесение добавок электролитов к разряду индифферентных и неиндифферентных и предложить механизм влияния рН дисперсионной среды на заряд и электрический потенциал ϕ_0 поверхности частиц золя гидроксида железа (III) ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,1$).

II вариант

1) *Синтез отрицательно заряженного золя берлинской лазури:* в коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят отмеренные мерным цилиндром 150 см³ дистиллированной воды, добавляют по каплям 0,5 см³ раствора гексацианоферрата(II) калия ($\omega(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 20 \%$) и далее при интенсивном перемешивании одну каплю насыщенного на холоду раствора хлорида железа (III).

Синтез положительно заряженного золя берлинской лазури: в коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят отмеренные мерным цилиндром 150 см³ дистиллированной воды, добавляют одну каплю насыщенного на холоду раствора хлорида железа (III) и далее при

интенсивном перемешивании три капли раствора гексацианоферрата(II) калия ($\omega(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 20\%$).

Полученные золи оставляют на 5-10 минут и в течение этого времени проверяют знак заряда коллоидных частиц с помощью фильтровальной бумаги: на фильтровальную бумагу нанести на расстоянии 2-3 см по капле приготовленных золь – положительно заряженный золь дает мокрое пятно, окрашенное в синий цвет в центре и бесцветное по краям, а отрицательно заряженный золь дает равномерно окрашенное пятно. Этот эффект объясняется отрицательным зарядом стенок целлюлозных капилляров фильтровальной бумаги при ее пропитке водными растворами.

Записать химические реакции, лежащие в основе получения этих золь методом химической конденсации, указать электролит – стабилизатор и составить формулы мицелл приготовленных золь.

По заданию преподавателя один из приготовленных золь используют далее для определения ЭКП.

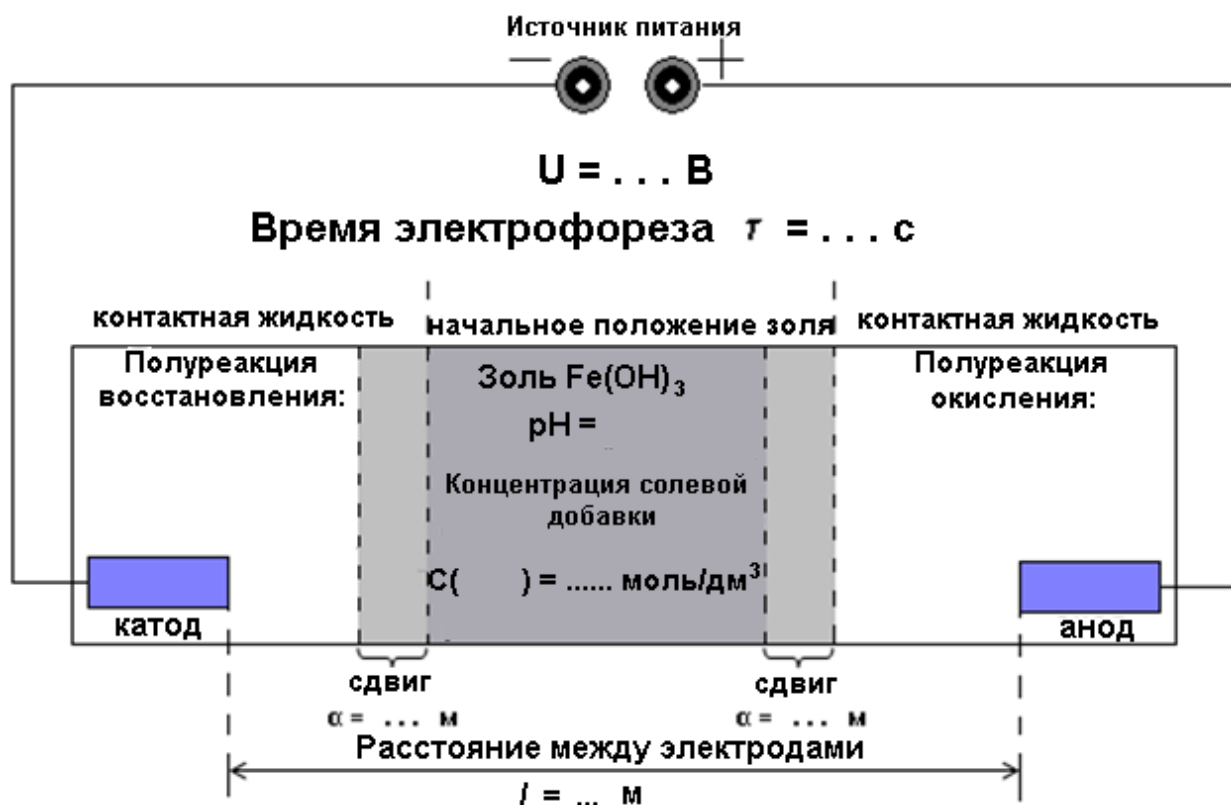


Рисунок 7 – Результаты макроэлектрофореза золь гидроксида железа (III)

2) Приготовление контактной жидкости. На кондуктометре «Эксперт-002» измерить удельную электропроводность κ , См/ом приготовленного золь. В стакан вместимостью 250 см³ внести отмеренные мерным цилиндром 100 см³ дистиллированной воды, опустить в нее кондуктометрическую ячейку и добавлять по каплям при перемешивании раствор хлорида калия ($c(\text{KCl}) = 0,1$ моль/дм³) до тех пор, пока

электропроводность контактной жидкости не будет максимально близка к электропроводности золя.

3) *Подготовка установки для электрофоретического определения ЭКП* (рисунок 4), а также проведение измерений и расчет – смотри пункты 3 и 4 варианта I.

По данным опыта определить знак заряда коллоидных частиц и ЭКП, провести расчеты электрофоретической подвижности частиц по уравнению (9) и значения ЭКП по уравнению (8). Экспериментальные и расчетные результаты свести в таблицу 3 и представить на рисунке, аналогичному рисунку 7.

Контрольные вопросы

1. Механизм образования ДЭС на границе твердая фаза / раствор электролита. Природа и виды электрокинетических явлений.

2. Закономерности падения электрического потенциала в ДЭС и ζ -потенциал (ЭКП). Влияние природы электролитов на параметры ДЭС и ЭКП. Изоэлектрическое состояние в дисперсных системах и его признаки. Перезарядка плотной части ДЭС, зоны коагуляции.

3. Электрофоретическое определение ζ -потенциала. Уравнения Генри, Смолуховского и Хюккеля.

4. Химическое строение синтетических ионообменных смол. Виды ионогенных функциональных групп ионитов. Аниониты и катиониты, формы ионитов. Слабо- и сильноосновные аниониты. Механизм и закономерности ионообменной адсорбции. Практическое применение ионообменных смол – умягчение воды, обессоливание воды на теплоэлектростанциях. Регенерация ионитов.

Задачи

1. Рассчитайте приведенную толщину диффузного слоя λ на поверхности частиц сульфата бария, находящихся в водном растворе хлорида натрия с концентрацией 25 мг/дм³. Относительная диэлектрическая проницаемость раствора при 288 К равна 82,2.

2. Рассчитайте электрофоретическую подвижность частиц золя трисульфида мышьяка по следующим данным: ζ -потенциал частиц 42,3 мВ, расстояние между электродами 0,4 м, внешняя разность потенциала 149 В, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды 80,1. Запишите химическую реакцию получения золя и формулу его мицеллы.

3. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц золя Fe(OH)₃ по данным электрофореза: внешняя ЭДС 170 В, расстояние между электродами 0,45 м, смещение границы золя к катоду составило 12 мм за 30 минут. При температуре опыта (298 К) вязкость дисперсионной

(водной) среды равна $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, а её относительная диэлектрическая проницаемость – 78,2.

4. При исследовании золя почвенных частиц методом электрофореза было зарегистрировано их перемещение на 2,5 мм за 1 час при разности потенциалов 5,8 В. Расстояние между электродами $l = 0,346$ м. Вычислите величину электрокинетического потенциала. Диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с

Раздел 5 – Коллоидные свойства растворов полимеров
Лабораторная работа № 7
Определение средней молекулярной массы высокомолекулярных соединений (ВМС) по вязкости их растворов

К объектам коллоидной химии относят растворы полимеров и высокомолекулярных соединений (ВМС), которые называют молекулярными коллоидами. По существу они являются истинными растворами, в которых растворенное вещество присутствует в виде отдельных молекул, но размеры макромолекул ВМС являются гигантскими по сравнению с размерами обычных молекул и соизмеримы с размерами коллоидных частиц. Кроме того, в зависимости от природы растворителя (дисперсионной среды) гибкие макромолекулы обладают способностью изменять свое пространственное строение – от палочкообразной формы при полном выпрямлении цепи до плотного клубка, причем в последнем случае образовавшуюся систему можно рассматривать как аналог микроэмульсий.

От степени полимеризации высокомолекулярных соединений и, следовательно, от длины их цепи и молекулярной массы зависят такие свойства полимеров, как прочность и эластичность, способность к набуханию и растворению. Молекулярно-кинетические методы определения средней молекулярной массы ВМС основаны на перемещении сольватированных макромолекул относительно растворителя и сводятся к определению соответствующей силы трения. К этой группе методов относится определение средней молекулярной массы полимера по вязкости его растворов.

Динамическая вязкость η – характеризует сопротивление жидкости смещению ее слоев относительно друг друга и является следствием внутреннего трения между слоями, возникающего при их движении с разными скоростями. Величина, обратная вязкости $1/\eta$, называется текучестью. В системе СИ динамическую вязкость выражают в паскаль·секунда (Па·с), в системе СГС – в пуазах (Пз), причем $1 \text{ Пз} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Наука, изучающая закономерности деформации и течения разнообразных реальных твердых тел и жидкостей, называется реологией.

Расчет динамической вязкости жидкостей можно проводить по времени истечения их фиксированного объема через капилляр в вискозиметрах Оствальда или Убеллоде. В случае ламинарного течения жидкости в цилиндрических капиллярах существует взаимосвязь между характеристиками вискозиметра, временем истечения и свойствами жидкости, установленная Пуазейлем:

$$\eta = \frac{\Delta P \pi r^4 t}{8Vl}, \quad (1)$$

где ΔP – перепад давления на концах капилляра;
 r – радиус капилляра;

l – длина капилляра;
 V – объем вытекающей жидкости;
 t – время истечения жидкости.

Поскольку характеристики вискозиметра постоянны, то величина $K = \frac{\pi r^4}{8Vl}$, постоянна и формула (1) примет вид:

$$\eta = K\Delta P t. \quad (2)$$

Во многих практических приложениях определяют относительную вязкость раствора $\eta_{\text{отн}}$ (безразмерная величина), т.е. вязкость раствора η относительно вязкости чистого растворителя η_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (3)$$

С учетом уравнения Пуазейля (2) отношение (3) примет вид:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K\Delta P t}{K\Delta P_0 t_0} = \frac{\Delta P t}{\Delta P_0 t_0}. \quad (4)$$

Если жидкости вытекают под действием собственной силы тяжести при одинаковых гидродинамических условиях, то отношение перепадов давлений можно заменить отношением их плотностей:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}, \quad (5)$$

где ρ и ρ_0 – плотности соответственно раствора и растворителя.

Для разбавленных растворов $\rho \approx \rho_0$ и уравнение (5) упрощается:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}, \quad (6)$$

где t и t_0 – время истечения фиксированного объема соответственно раствора и растворителя.

Особенности концентрационной зависимости вязкости растворов ВМС связаны как с формой макромолекул в растворе, которую определяют межмолекулярные взаимодействия между полимером и растворителем, так и со взаимодействием макромолекул друг с другом. Гибкие цепи полимера в растворе могут быть распрямлены и ориентированы по направлению течения раствора в случае “хороших” растворителей, которые эффективно сольватируют макромолекулы по всей их длине, а при снижении степени сродства между полимером и растворителем (“плохие” растворители) макромолекулы свертываются в более или менее плотные клубки.

При вискозиметрическом определении средней молекулярной массы полимеров используют следующие реологические характеристики их растворов:

а) удельная вязкость $\eta_{\text{уд}}$ (безразмерная величина) – относительное

приращение динамической вязкости при введении полимера в чистый растворитель:

$$\eta_{y\partial} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - 1 = \eta_{омн} - 1; \quad (7)$$

б) приведенная вязкость η_{np} (дл/г) – отношение удельной вязкости $\eta_{y\partial}$ к массовой концентрации полимера в растворе c (г/дл) (1 децилитр (дл) = 0,1 дм³):

$$\eta_{np} = \frac{\eta_{y\partial}}{c}; \quad (8)$$

в) характеристическая вязкость $[\eta]$ (дл/г) – предельное значение приведенной вязкости, определяемое графически путем экстраполяции экспериментальной зависимости приведенной вязкости от массовой концентрации полимера на нулевое значение концентрации:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{y\partial}}{c} \right). \quad (9)$$

Характеристическая вязкость определяет гидродинамическое сопротивление макромолекул потоку жидкости в бесконечно разбавленных растворах, когда полимерные молекулы находятся на больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют.

Эмпирическое уравнение связи между молекулярной массой полимера M и удельной (приведенной) вязкостью его растворов было установлено М. Штаудингером, а его теоретическое обоснование предполагает выполнение следующих условий:

- а) отсутствие взаимодействия между макромолекулами;
- б) предельное выпрямление цепи макромолекулы в растворе:

$$\eta_{y\partial} = K_m M c, \quad (10)$$

или

$$\frac{\eta_{y\partial}}{c} = K_m M, \quad (11)$$

где c – массовая концентрация раствора полимера (г/дл);

K_m – константа для данного полимергомологического ряда в данном растворителе.

Для подобной модельной системы, согласно уравнению (11), концентрационная зависимость приведенной вязкости представляет собой прямую линию, параллельную оси абсцисс.

В случае реальных растворов полимеров приведенная вязкость увеличивается линейно в области разбавленных растворов в соответствии с уравнением Хаггинса (рисунок 1):

$$\frac{\eta_{y\partial}}{c} = [\eta] + K_1 [\eta]^2 c. \quad (12)$$

Вискозиметрическая константа Хаггинса K_1 характеризует взаимодействие макромолекул с растворителем и не зависит от молекулярной массы полимера. Ее значение позволяет оценить степень сродства между полимером и растворителем – чем больше компоненты раствора различаются по природе, тем больше значение K_1 , для «хороших» растворителей значение константы лежит в интервале $0,2 \div 0,3$.

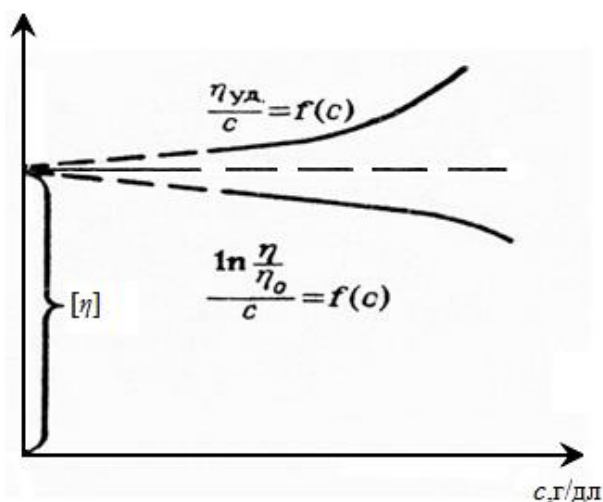


Рисунок 1 – Зависимости приведенной вязкости $\frac{\eta_{уд}}{c}$ и $\frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c}$ от массовой концентрации раствора полимера

В лабораторной практике для оценки средней молекулярной массы полимера используют модификацию уравнения (11), известную как уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Во-первых, в уравнение (11) вводят величину характеристической вязкости $[\eta]$, которая учитывает первое из условий применимости уравнения Штаудингера. Второе условие вообще не реализуется, поэтому необходимо введение поправки, учитывающей конфигурацию макромолекулы в растворе. Это влияние может быть выражено посредством возведения величины средней молекулярной массы в степень α – постоянную величину для данной системы полимер-растворитель и обычно лежащую в пределах $0,6-0,8$ в зависимости от степени сольватации макромолекул полимера растворителем. Таким образом, расчетная формула приобретает вид:

$$[\eta] = KM^\alpha. \quad (13)$$

Теоретический анализ модельных растворов полимера с гибкими макромолекулами, свернутыми в плотный клубок, дает значение параметра $\alpha = 0,5$, а в случае жестких палочкообразных макромолекул $\alpha = 1$. Для нахождения реальных констант K и α в уравнении (13) были экспериментально определены величины характеристической вязкости $[\eta]$ для нескольких низших членов полимергомологического ряда с известными молекулярными массами M в конкретном растворителе. На

основании этих результатов были определены параметры линейной зависимости логарифмической формы уравнения (13):

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M . \quad (14)$$

В таблице 1 приведены значения констант уравнения Марка-Куна-Хаувинка для некоторых систем полимер–растворитель.

Таблица 1 – Константы K и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка

Полимер	Растворитель	Температура растворения, $t, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^4$, дл/г	α	Диапазон молекулярных масс, $M \cdot 10^{-5}$, а.е.м. (Да)
Целлюлоза	Медно - аммиачный реактив	25	0,85	0,81	–
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	25	1,49	0,82	0,3–3,9
Полиизобутилен	Толуол	–	2,6	0,64	–
Полиизобутилен	Диизобутилен	20	3,6	0,64	0,05–13
Полиизопрен (НК)	Толуол	–	5,03	0,67	0,4–15
Полиизопрен (НК)	Бензол	20	4,9	0,66	–
Дивинилстирольный каучук	Толуол	30	5,4	0,66	0,25–9,2
Полистирол	Толуол	30	3,7	0,62	2–18
Полиметилметакрилат	Хлороформ	20	0,60	0,79	0,2–80
Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,94	0,76	0,5–9,8
Поливинилацетат	Ацетон	50	2,8	0,67	0,8–8,5
Поливиниловый спирт	Вода	50	5,9	0,67	0,4–1,1
Найлон	Муравьиная кислота	–	11,0	0,72	0,05–0,25
Диметилсилоксан	Толуол	–	2,0	0,66	0,002–0,12

Значение характеристической вязкости и вискозиметрическую константу Хаггинса находят графически согласно уравнению (12), используя для этого экспериментальные точки, образующие линейный участок концентрационной зависимости приведенной вязкости.

В тех случаях, когда зависимость $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = f(c)$ оказывается не линейной (отклонение связано с наличием взаимодействия между макромолекулами), для нахождения характеристической вязкости целесообразно на том же графике отложить зависимость $\frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c}$ от массовой концентрации раствора полимера. Этот прием облегчает экстраполяцию на нулевое значение концентрации, поскольку функция $\frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c}$ слабо изменяется с концентрацией и, кроме того, оба графика

должны пересекаться на оси ординат в точке, соответствующей значению характеристической вязкости (рисунок 1). Действительно, разлагая эту функцию в ряд по степеням $\frac{\eta_{y\vartheta}}{c}$, получаем (здесь использован степенной

ряд $\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n}$):

$$\frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c} = \frac{\ln(\eta_{y\vartheta} + 1)}{c} = \frac{\eta_{y\vartheta}}{c} - \left(\frac{\eta_{y\vartheta}}{c}\right)^2 \frac{c}{2} + \left(\frac{\eta_{y\vartheta}}{c}\right)^3 \frac{c^2}{3} - \dots, \quad (15)$$

и при экстраполяции на бесконечное разбавление ($c \rightarrow 0$) находим:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\ln \frac{\eta}{\eta_0}}{c} \right] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{y\vartheta}}{c} \right) = [\eta]. \quad (16)$$

Цель работы

Определение средней молекулярной массы полиметилметакрилата (ПММА) по вязкости его хлороформных растворов.

Оборудование и реактивы

Вискозиметр ВПЖ-2, резиновая груша;
Конические колбы вместимостью 25 см³;

Пипетки;

Магнитная мешалка;

Секундомер;

Раствор ПММА в хлороформе (массовая концентрация $c_0(\text{ПММА}) = 0,2$ г/дл хлороформа);

Хлороформ.

Экспериментальная часть

1. Работу следует выполнять в вытяжном шкафу, поскольку используемый органический растворитель легколетуч. Отработанные растворы необходимо сливать в специальную бутылку для сбора органических отходов. Посуда, предназначенная для выполнения эксперимента, должна быть идеально сухой. Исходный раствор ПММА и растворитель должны быть предварительно профильтрованы через стеклянный фильтр для удаления механических примесей.

2. С помощью градуированных пипеток приготовить серию рабочих растворов ПММА в хлороформе согласно таблице 2 путем разбавления исходного – пропорции выбрать самостоятельно ($V_{\text{общ}} = 15$ см³, $c_0(\text{ПММА}) = 0,2$ г/дл хлороформа).

Таблица 2 – Данные для приготовления рабочих растворов ПММА в хлороформе

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора ПММА, $V(\text{ПММА}), \text{см}^3$	0,0	15,0
Объем хлороформа, $V(\text{CHCl}_3), \text{см}^3$	15,0	0,0

3. Методика работы на вискозиметре ВПЖ-2:

Стеклянный капиллярный вискозиметр типа ВПЖ-2 (рисунок 2) представляет собой U-образную трубку, в колено (1) которой впаян капилляр (7). Измерение вязкости с его помощью основано на определении времени истечения через капилляр фиксированного объема жидкости из измерительного резервуара (5) между метками M_1 и M_2 .

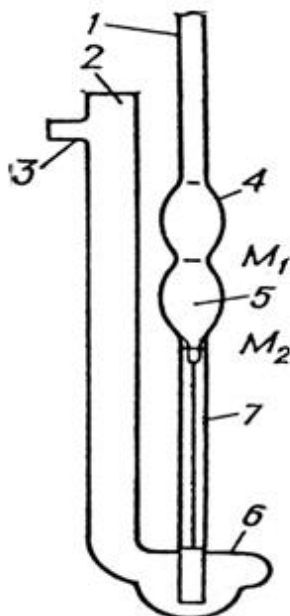


Рисунок 2 - Вискозиметр ВПЖ-2

Чистый и сухой вискозиметр укрепить строго вертикально на штативе, зажимая в лапке колено (2). На отводную трубку (3) надеть резиновый шланг с грушей, а в резервуар (6) ввести через колено (2) с помощью воронки строго определенный объем изучаемого раствора, отмеренный пипеткой или мерным цилиндром. Данный объем должен быть постоянным для всей серии измерений, что обеспечит воспроизводимость гидродинамических условий вытекания жидкости из измерительного резервуара (5). Подачу раствора в колено (1) провести следующим образом: отверстие колена (2) зажать указательным пальцем и с помощью груши создать избыточное давление. Колено (1) заполнить жидкостью до половины расширения (4), следя за тем, чтобы в жидкости не образовывались пузырьки воздуха. Затем палец убрать и с помощью

секундомера определить время опускания мениска жидкости от метки M_1 до метки M_2 . Измерение времени истечения каждого раствора провести несколько раз, добиваясь, чтобы расхождения в параллельных измерениях составляли не более 0,2-0,4 с, и взять среднее значение.

а) С помощью секундомера измерить время истечения чистого растворителя и далее рабочих растворов, начиная с наименее концентрированного (почему?). Для этого из колбы № 1 перенести весь растворитель (15 см³) в вискозиметр, а первый раствор (колба № 2) поставить на магнитную мешалку для перемешивания. Измерить время истечения чистого растворителя. Чистый растворитель слить в колбу, удалив его остатки из вискозиметра с помощью груши.

б) Второй раствор (колба № 3) поставить на магнитную мешалку. Заполнить вискозиметр первым раствором и измерить время его истечения. После этого раствор слить в колбу и промыть вискозиметр растворителем из колбы № 1, удалив его остатки с помощью груши.

в) Повторить пункт б), измеряя время истечения оставшихся рабочих растворов.

г) По окончании эксперимента тщательно промыть вискозиметр чистым растворителем из колбы №1 для удаления остатков раствора полимера.

д) Экспериментальные и расчетные данные свести в таблицу 3.

Таблица 3 – Реологические характеристики растворов ПММА в хлороформе (вискозиметр ВПЖ-2, диаметр капилляра $d = \dots$ мм, время истечения чистого растворителя t_0 (хлороформ) = \dots с, $t = \dots$ °С)

Массовая концентрация раствора, c , г/дл хлороформа	Среднее время истечения, t , с	Относительная вязкость, $\eta_{отн}$	Удельная вязкость, $\eta_{уд}$	Приведенная вязкость, $\eta_{уд}/c$, дл/г	$\frac{\ln \eta / \eta_0}{c}$, дл/г

4. Построить зависимости величин $\eta_{уд}/c$ и $\frac{\ln \eta / \eta_0}{c}$ от массовой концентрации полимера в растворе c [г/дл хлороформа] и определить характеристическую вязкость и вискозиметрическую константу Хаггинса K_1 , используя МНК для обработки линейных зависимостей. По величине вискозиметрической константы Хаггинса K_1 сделать вывод о характере взаимодействия растворителя и полимера.

5. Вычислить среднюю молекулярную массу ПММА по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, взяв константы K и α из таблицы 1.

Контрольные вопросы

1. Теоретические основы лабораторной работы и методика проведения эксперимента.

2. Признаки растворов высокомолекулярных соединений как коллоидных систем. Уравнение Эйнштейна для вязкости свободнодисперсных систем и причина отклонения от него в случае растворов ВМС.

3. Уравнение Пуазейля для стационарного ламинарного течения жидкости и его использование для определения вязкости с помощью капиллярного вискозиметра.

4. Реологические характеристики растворов полимера – вязкость, а также относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкости; их размерность и расчет из экспериментальных данных.

5. Модельное уравнение Штаудингера и эмпирическое уравнение Марка-Куна-Хаувинка, устанавливающие связь между характеристической вязкостью и средней молярной массой полимера.

Задачи

1. Рассчитайте по уравнению Марка-Куна-Хаувинка молекулярную массу натурального каучука, если характеристическая вязкость его раствора в бензоле $[\eta] = 0,126 \text{ м}^3/\text{кг}$, константа $K = 5 \cdot 10^{-5}$, параметр $\alpha = 0,67$. Приведите структурную формулу натурального каучука и его геометрическую конфигурацию.

Ответ: 119 321

2. Для установления значений K и α для растворов поливинилацетата в ацетоне были выделены узкие фракции, определены их молекулярные массы \bar{M} (осмометрически) и характеристические вязкости $[\eta]$. Оказалось, что для фракции с $\bar{M} = 22500$ характеристическая вязкость $[\eta] = 0,194$, а для фракции с $\bar{M} = 40000$ - $[\eta] = 0,289$. Вычислить значения K и α .

Ответ: $K = 2,0 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,686$

Лабораторная работа № 7а

Определение изоэлектрической точки белка по зависимости вязкости и мутности его растворов от pH среды

Молекулы белков относятся к амфотерным полиэлектролитам. Полиэлектролиты – это высокомолекулярные соединения, содержащие вдоль цепи макромолекулы ионогенные группы, за счет ионизации которых в полярных растворителях образуются полиионы. Амфотерные полиэлектролиты содержат одновременно как кислотные, так и основные группы. Белковые макромолекулы построены из остатков аминокислот, соединенных друг с другом пептидными связями $-\text{CO}-\text{NH}-$, и содержат в своем составе кислотную карбоксильную ($-\text{COOH}$) и основную амино- ($-\text{NH}_2$) группы.

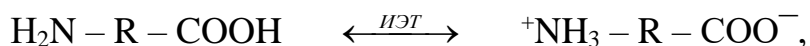
Условно цепь белковой молекулы обозначают:



где R – достаточно длинная углеводородная цепочка, вдоль которой располагаются ионогенные группы.

В водных растворах белков происходит ионизация их ионогенных групп, и молекула приобретает электрический заряд, знак и величина которого зависят от pH раствора. Важнейшей характеристикой любого белка является его изоэлектрическая точка (ИЭТ) – это значение pH среды, при котором белковая молекула находится в изоэлектрическом состоянии, когда суммарный электрический заряд всех ионизированных групп равен нулю (таблица 1).

В изоэлектрическом состоянии белок существует в растворе в виде двух находящихся в равновесии нейтральных форм – молекулярной и цвиттер-иона, причем преобладает последняя:



молекулярная
форма

цвиттер – ион

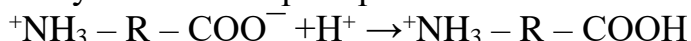
а сама белковая молекула имеет наиболее плотную клубковую упаковку. Раствор белка, соответствующий изоэлектрической точке, имеет специфические физико-химические свойства – его вязкость и осмотическое давление имеют минимальное значение, а светорассеяние (мутность и оптическая плотность) и показатель преломления – максимальное. Кроме того, при наложении постоянного электрического поля макромолекулы белка остаются неподвижными. В водных средах с $\text{pH} = \text{ИЭТ}$ наблюдаются минимальное набухание и растворимость белка. Это и есть те признаки, по которым экспериментально определяют изоэлектрическую точку. ИЭТ белков, как правило, не совпадают с нейтральной средой ($\text{pH}=7$) из-за неравенства кислотной и основной констант диссоциации ионогенных групп и обычно они сдвинуты в кислую область.

Таблица 1 – Значения изоэлектрических точек некоторых полиэлектролитов

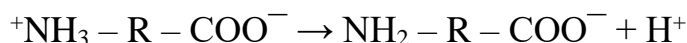
Белок	Изоэлектрическая точка	Белок	Изоэлектрическая точка
Желатина	4,7	Шелк	5,0
Казеин	4,6	Фибриноген	5,5
Альбумин яйца	4,8	Сывороточный альбумин	2,7
Гемоглобин	6,8	γ - глобулины	7,3
Шерсть	4,6	Церулоплазмин	4,4

Сдвиг рН относительно ИЭТ приводит к преимущественной ионизации одной из функциональных групп, и белковая молекула приобретает электрический заряд. В результате появляющегося электростатического отталкивания избыточных одноименных зарядов меняется конформация макромолекулы и, следовательно, физико-химические свойства белковых растворов. Таким образом, ИЭТ белка можно определить экспериментально, выявляя зависимость свойств этих растворов (например, вязкости или мутности) от рН среды.

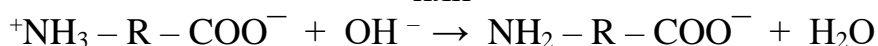
а) При смещении рН раствора в кислую область относительно ИЭТ ($pH_{\text{раствора}} < \text{ИЭТ}$) молекулы белков приобретают положительный заряд:



б) При смещении рН раствора в щелочную область относительно ИЭТ ($pH_{\text{раствора}} > \text{ИЭТ}$) молекулы белков приобретают отрицательный заряд:



или



Таким образом, варьируя рН среды, можно менять электрический заряд макромолекулы и тем самым менять направление и скорость ее движения в постоянном электрическом поле. Это свойство широко используется при электрофоретическом разделении смесей белков, аминокислот, ферментов, когда при определенном значении рН разделяемые компоненты в зависимости от знака и величины электрического заряда будут или неподвижны, или двигаться к катоду или аноду с разной скоростью (А.Тизелиус (Швеция), Нобелевская премия 1948 г.).

В данной работе исследуются свойства растворов желатины, которая представляет собой продукт переработки коллагена – распространенного в природе белкового вещества.

Цель работы

Определение изоэлектрической точки желатины по зависимости вязкости и мутности ее водных растворов от рН среды.

Оборудование и реактивы

Вискозиметр ВПЖ-3 или ВПЖ-1;

Фотоэлектроколориметр КФК-3;

Иономер «Эксперт-001»

Магнитная мешалка;

Секундомер;

Химические стаканы вместимостью 50 см³;

Пипетки;

Водный раствор желатины ($\omega(\text{желатина}) = 1,5\%$);

Растворы уксусной кислоты ($c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$) и ацетата натрия ($c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$).

Экспериментальная часть

1. Настроить иономер «Эксперт-001» по стандартным буферным растворам в интервале рН = 1,68 ÷ 6,86 (если это необходимо).

2. В пронумерованных стаканчиках (колбах) приготовить с помощью градуированных пипеток серию ацетатных буферных растворов. Необходимые объемы децимолярных растворов уксусной кислоты и ацетата натрия указаны в таблице 2. Затем в каждый из стаканчиков внести пипеткой по 10,0 см³ охлажденного до комнатной температуры и отфильтрованного раствора желатины ($\omega(\text{желатина}) = 1,5\%$).

Таблица 2 – Объемы растворов уксусной кислоты и ацетата натрия для приготовления буферных растворов

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Объем раствора уксусной кислоты ($c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$), $V, \text{ см}^3$	10,0	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,0
Объем раствора ацетата натрия ($c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$), $V, \text{ см}^3$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0

Приготовленные рабочие растворы будут использованы для проведения вискозиметрических и турбидиметрических (определение мутности) исследований.

3. Методика работы на вискозиметре ВПЖ-3:

Стеклянный капиллярный вискозиметр типа ВПЖ-3 (рисунок 1) представляет собой капиллярную трубку (5) с измерительным резервуаром (4), ограниченным двумя метками M_1 и M_2 . Капиллярная трубка (5) впаяна внутрь корпуса (6) вискозиметра, имеющего два отвода (8), (9), которые используют для подключения к термостату, если по условию эксперимента температура исследуемой жидкости должна быть отлична от комнатной и необходимо провести предварительное термостатирование этой жидкости. К прибору прилагается насадка (1) с краном (2). Насадка соединяется конусом (3) с корпусом. Продолжение капиллярной трубки (5) опускают в емкость (7) с исследуемой жидкостью.

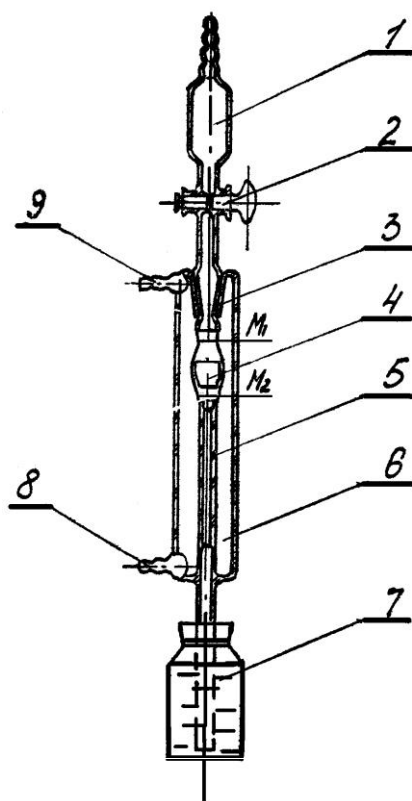


Рисунок 1 – Вискозиметр ВПЖ-3 (пояснения в тексте)

Измерение динамической вязкости с помощью вискозиметра основано на определении среднего времени истечения через капилляр фиксированного объема жидкости из измерительного резервуара (4) между метками M_1 и M_2 .

Динамическую вязкость жидкости η вычисляют по следующей формуле

$$\eta = Kt\rho, \quad (1)$$

где K – константа вискозиметра, значение которой приводится в паспорте к прибору;

t – среднее время истечения жидкости, с;

ρ – плотность жидкости, г/см³.

Подготовка вискозиметра к работе. Перед определением вязкости водных растворов желатины вискозиметр следует предварительно промыть хромовой смесью (обычно это делает лаборант) и далее тщательно ополоснуть дистиллированной водой. Корпус вискозиметра (6) укрепить строго вертикально на штативе и собрать прибор, как указано на рисунке. Наполнить водой емкость (7) и опустить в нее нижнюю трубку вискозиметра, затем через насадку (1), открыв стеклянный кран (2), засосать в вискозиметр дистиллированную воду при помощи резиновой груши или водоструйного насоса до тех пор, пока верхний шарик измерительного резервуара (4) выше метки M_1 будет заполнен не менее чем наполовину. Затем воде дают вытечь через капилляр. Данную процедуру выполняют несколько раз, при этом можно проводить тренировочные замеры времени истечения жидкости, используя секундомер. По окончании промывки емкость с водой убрать из-под вискозиметра и с помощью груши выдуть остатки жидкости из капилляра.

Работа на вискозиметре. Опустить нижнюю трубку вискозиметра в стакан с исследуемой жидкостью и при открытом кране (2) с помощью резиновой груши заполнить ею измерительный резервуар (4) выше метки M_1 . Заполнение проводить медленно, чтобы избежать образования пены. Затем дать жидкости вытечь через капилляр и с помощью секундомера определить время истечения, соответствующее опусканию мениска жидкости от метки M_1 до метки M_2 . Измерение времени истечения необходимо провести несколько раз, добиваясь, чтобы расхождения в параллельных измерениях составляли не более 0,2-0,4 с, и взять среднее значение.

4. Поместить первый исследуемый раствор желатины на магнитную мешалку, опустить в него электроды иономера и после 7-10 минут перемешивания измерить при отключенной мешалке значение рН. Далее определить среднее время истечения фиксированного объема этого раствора с помощью капиллярного вискозиметра. Во время проведения вискозиметрических измерений следующий раствор должен перемешиваться на магнитной мешалке и по окончании опыта следует измерить рН этого раствора. Вискозиметр перед загрузкой перемешанного раствора промыть дистиллированной водой, удалив ее остатки из капилляра с помощью груши.

Среднее время истечения и рН всех приготовленных растворов желатины занести в таблицу 3.

Таблица 3 – Зависимость времени истечения водных растворов желатины от рН среды (вискозиметр ВПЖ-3, диаметр капилляра $d = \dots$ мм, $t = \dots$ °С)

№ раствора	рН раствора	Среднее время истечения, t , с

5. Прохождение света через коллоидные растворы сопровождается его рассеянием (опалесценцией) на частицах дисперсной фазы, размеры которых меньше длины волны падающего излучения. Этот эффект связан с дифракцией световых волн на неоднородностях среды (коллоидные частицы), в результате чего изменяется направление их распространения. Количественной характеристикой рассеяния является мутность раствора:

$$\tau = \frac{I_p}{I_0}, \quad (2)$$

где I_p – интенсивность света, рассеянного единицей объема коллоидного раствора во всех направлениях;

I_0 – интенсивность падающего света.

При проведении турбидиметрических исследований дисперсных систем, не поглощающих в видимой области спектра (белых золь), измеряют их оптическую плотность A , которая связана с мутностью уравнением:

$$\tau = \frac{2,303A}{l}, \quad (3)$$

где l – толщина рассеивающего слоя (длина кюветы).

В ИЭТ макромолекула белка имеет плотную клубковую упаковку, чем и обеспечивается наибольшее светорассеяние. Таким образом, положение максимума на графике зависимости мутности (оптической плотности) растворов желатины от рН среды соответствует ИЭТ этого белка. С этой целью измеряют оптическую плотность приготовленных растворов желатины на светофильтре $\lambda = 400$ нм в кювете длиной 3 см относительно дистиллированной воды и экспериментальные результаты заносят в таблицу 4.

Таблица 4 – Зависимость мутности водных растворов желатины от рН среды (светофильтр $\lambda = 400$ нм, длина кюветы 3 см, раствор сравнения – вода)

№ раствора	рН раствора	Оптическая плотность, A	Мутность, τ , см ⁻¹

6. Построить графики зависимости времени истечения t и мутности τ водных растворов желатины от рН среды и по положению экстремумов на кривых определить изоэлектрическую точку белка. На рисунках указать

заряды белковой молекулы в разных областях рН.

Контрольные вопросы

1. Теоретические основы лабораторной работы и методика проведения эксперимента.

2. Белки как амфотерные полиэлектролиты, их ионизация по кислотному и основному типу. Влияние рН среды на заряд молекул белка.

3. Изoeлектрическое состояние и изoeлектрическая точка (ИЭТ) белка. Методы экспериментального определения ИЭТ (вискозиметрия, светорассеяние) и ее практическое использование.

4. Качественная взаимосвязь между величиной ИЭТ ($\text{pH} <, >, = 7$) и числом кислотных и основных групп в белковой молекуле, а также константами их ионизации.

5. Желатин: его характеристика, свойства, применение.

Задачи

1. В какой форме находятся следующие белки в водном растворе при рН 2; 6 и 12: сывороточный альбумин; гемоглобин; альбумин яйца. К какому из электродов они будут двигаться при электрофоретическом разделении при рН = 6?

2. Как изменяется вязкость разбавленного раствора полиамфолита при изменении рН раствора и прохождении его через изoeлектрическую точку?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии: Учебник для вузов / Д.А. Фридрихсберг. – 4. изд., исправл. и доп. – СПб.: Лань, 2010. – 411 с.
2. Гельфанд М. И. Коллоидная химия: Учебник для вузов/ М.И. Гельфанд, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – 5. изд., стереотип. – СПб.: Лань, 2010. – 332 с.
3. Кудряшева Н. С. Физическая и коллоидная химия: учеб. и практикум для прикладного бакалавриата / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Юрайт, 2015. – 473 с.
4. Физическая и коллоидная химия. Задачник: учеб. пособие для студ. по направлению 060301 Фармация / А.П. Беляев, А.С. Чухно, Л.А. Бахолдина, В.В. Гришин; под ред. А.П. Беляева. – М.: Изд. группа ГЭОТАР–Медиа, 2014. – 285 с.

Дополнительная литература

1. Сумм Б. Д. Основы коллоидной химии: Учеб. пособие для вузов. – 2.изд., стереотип. – М.: Академия, 2007. – 239 с.
2. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии: Учебник для вузов / С.С. Воюцкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
3. Зимон А. Д. Коллоидная химия: Учебник для вузов. – 4-е изд., исправл. и доп.– М.: АГАР, 2003. – 318 с.
4. Щукин Е. Д. Коллоидная химия: Учебник для вузов/Щукин Е.Д.,Перцов А.В., Амелина Е.А. – 4.изд., исправл.– М.:Высш. школа, 2006. – 444 с.
5. Измайлова В. Н. Поверхностные явления в белковых системах / В. Н. Измайлова, Г. П. Ямпольская, Б. Д. Сумм. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
6. Рогов И. А. Дисперсные системы мясных и молочных продуктов / И. А. Рогов, А. В. Горбатов, В. Я. Свинцов. – М.: Агропромиздат, 1990. – 320 с.
7. Кругляков П. М. Физическая и коллоидная химия: рек. УМО вузов РФ по образованию в области строительства в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по строит. спец. / П. М. Кругляков, Т. Н. Хаскова. – Изд. 2-е, испр. – М.: Высшая школа, 2007. – 327 с.: ил. – Библиогр.: с. 319.

Кривошапкин Павел Васильевич, Кривошапкина Елена Федоровна,
Назарова Елена Александровна, Сталюгин Валерий Васильевич

Основы коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж: 100 экземпляров

Отпечатано на ризографе

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