

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Емец Валерий Сергеевич
Должность: Директор филиала
Дата подписания: 19.10.2023 12:24:34
Уникальный программный ключ:
f2b8a1573c931f1098cfe699d1debd94fcff35d7

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Рязанский институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
"Московский политехнический университет"

Кафедра «Информатика и информационные технологии»

Е.В. Воробьева

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Методические указания по выполнению лабораторных работ

Рязань
2021

УДК 544
ББК 24.5
В 75

Воробьева, Е. В.

В 75 Поверхностные явления дисперсных систем: методические указания по выполнению лабораторных работ / Е.В. Воробьева. – Рязань: Рязанский институт (филиал) Московского политехнического университета, 2021. – 34 с.

Методические указания предназначены для студентов очной формы обучения направлений подготовки 08.03.01 «Строительство», 15.03.05 «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств».

Данные методические указания содержат описание выполнения лабораторных работ и математической обработки полученных экспериментальных данных.

Тематика лабораторных работ охватывает часть разделов курса химии.

Печатается по решению методического совета Рязанского института (филиала) Московского политехнического университета.

УДК 544
ББК 24.5

© Воробьева Е.В., 2021
© Рязанский институт (филиал)
Московского политехнического
университета, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 4 |
| 1 Поверхностные явления..... | 5 |
| 1.1 Работа 1. Определение величины поверхностного натяжения растворов пав | 8 |
| 1.2 Работа 2. Адсорбция пав из растворов. Определение удельной поверхности адсорбента. | 10 |
| 1.3 Работа 3. Адсорбция из растворов на твердых пористых адсорбентах... | 13 |
| 2 Образование, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем | 16 |
| 2.1 Работа 4. Синтез, коагуляция и стабилизация коллоидных систем..... | 18 |
| 2.2 Работа 5. Влияние заряда коагулирующего иона на величину порога коагуляции латекса..... | 20 |
| 3 Структурообразование и структурно-механические свойства коллоидных систем | 25 |
| 3.1 Работа 6. Определение вязкости растворов вмс методом капиллярной вискозиметрии | 27 |
| 3.2 Работа 7. Получение и свойства эмульсий | 30 |
| Библиографический список..... | 34 |

ВВЕДЕНИЕ

Целью лабораторных занятий по химии является углубление и закрепление теоретических знаний в области химии, полученных на лекциях и практических занятиях по решению задач, ознакомление с экспериментальными методами исследования физико-химических явлений а также формирование у студентов навыков научного исследования.

Данные методические указания содержат перечень методик выполнения ряда лабораторных работ и способов описания и математической обработки полученных экспериментальных данных. Также предусматривается достижение следующих задач в процессе изучения химии. Во-первых, совокупное рассмотрение теории и практики решения конкретных задач при изучении какого-либо химического или физико-химического процесса. Во-вторых, выполнение лабораторных работ должно быть направлено на выработку у студентов навыков экспериментальной работы в этой области науки. В-третьих, в процессе выполнения лабораторных работ студенты должны научиться анализировать полученные результаты и делать соответствующие выводы о характере протекающего процесса.

Тематика лабораторных работ охватывает основные разделы курса. Сущность каждой работы заключается в раскрытии взаимосвязи физических и химических характеристик исследуемой системы (процесса).

1 Поверхностные явления

Поверхностные явления дисперсных систем обусловлены особым состоянием молекул поверхностного слоя по сравнению с молекулами в глубине фазы. Силовые поля молекул, находящихся в глубине фазы, полностью компенсированы.

Молекулы поверхностного слоя взаимодействуют с соседними молекулами фазы и одновременно с молекулами, образующими другую фазу. Сила притяжения к молекулам одной фазы отличается от притяжения к молекулам другой фазы.

Поэтому каждая молекула на поверхности обладает большей энергией по сравнению с молекулами в глубине фазы на величину некомпенсированной потенциальной энергии притяжения ее молекулами внешней фазы на межфазной поверхности (поверхностной энергии).

Для увеличения поверхности нужно преодолеть силу внутреннего давления и совершить определенную механическую работу. Если увеличение поверхности производится при постоянном давлении и температуре (изобарно-изотермический процесс) или при постоянной объеме и температуре (изохорно-изотермический процесс), то оно сопровождается увеличением поверхностной энергии системы (энергии Гиббса или энергии Гельмгольца).

Для жидкостей бесконечно малое изменение поверхностной энергии Гиббса с изменением величины поверхности при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ равно:

$$dG = \sigma dS, \quad (1.1)$$

где dS – бесконечно малое изменение поверхности;

σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Из уравнения (1.1) следует:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, p, n_i}. \quad (1.2)$$

Таким образом, поверхностное натяжение можно представить как частную производную от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ и постоянных числах молей компонентов.

Коэффициент поверхностного натяжения или просто поверхностное натяжение σ , является важной характеристикой любой поверхности раздела фаз.

Физический смысл поверхностного натяжения может иметь энергетическое и силовое выражения.

Согласно энергетическому выражению, поверхностное натяжение σ есть поверхностная энергия Гиббса единицы поверхности. В таком случае величина σ равна работе, затраченной на образование единицы поверхности. Энергетической единицей σ является Дж/м².

Силовое определение поверхностного натяжения формулируется следующим образом: σ – это сила, действующая на поверхность по касательной к ней и стремящаяся сократить свободную поверхность тела до наименьших возмож-

ных пределов при данном объеме. В этом случае единицей измерения σ является Н/м.

В коллоидных высокодисперсных системах удельная поверхность, приходящаяся на единицу массы вещества, и поверхностная энергия Гиббса чрезвычайно велики. Поэтому почти все явления, изучаемые в коллоидной химии, так или иначе, связаны с большой поверхностной энергией систем.

Согласно второму закону термодинамики, энергия Гиббса системы самопроизвольно стремится к минимуму. У индивидуальных жидкостей уменьшение энергии Гиббса осуществляется в основном за счет сокращения поверхности (слияние мелких капель в более крупные, шарообразная форма капель жидкости, находящихся во взвешенном состоянии). В растворах уменьшение поверхностной энергии Гиббса может происходить также за счет изменения концентрации веществ в поверхностном слое.

Поверхностная энергия, а, следовательно, и поверхностное натяжение зависят от температуры, природы граничащих фаз, природы и концентрации растворенных веществ.

Самопроизвольное уменьшение σ может происходить в результате концентрирования вещества с меньшим поверхностным натяжением в поверхностном слое. Этот процесс может рассматриваться как физическая адсорбция.

Уравнение Гиббса устанавливает связь между величиной адсорбции (Γ) и изменением поверхностного натяжения растворов в зависимости от концентрации вещества в поверхностном слое (C):

$$\Gamma = - \frac{d\sigma \cdot C}{dCR} \quad (1.3)$$

Производная $\left(-\frac{d\sigma}{dC} \right)_{c \rightarrow \infty}$ получила название поверхностной активности.

Определение поверхностной активности ПАВ чаще всего производят графическим путем (рисунок 1.1).

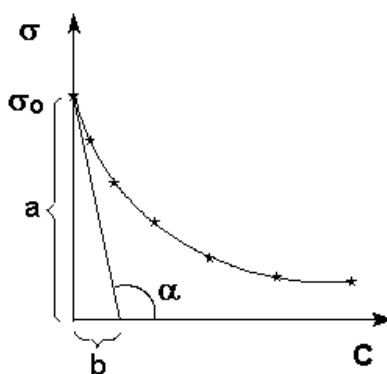


Рисунок 1.1 - Определение величины поверхностной активности ПАВ

Для этого к изотерме поверхностного натяжения через ее начальную точку проводят касательную. Тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс,

выраженный как отношение катетов взятых в размерностях σ и c , численно равен величине поверхностной активности.

На рисунке видно, что с увеличением концентрации величина поверхностной активности уменьшается. Вследствие этого для сравнения различных ПАВ определяют их поверхностную активность в области наименьших концентраций (стандартные условия), когда $C \rightarrow 0$, обозначая

$$G_{\text{макс}} = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}. \quad (1.4)$$

В зависимости от знака производной вещества делятся на поверхностно-активные – ПАВ $\left(\frac{d\sigma}{dC} \leq 0 \right)$ и поверхностно-инактивные $\left(\frac{d\sigma}{dC} \geq 0 \right)$.

ПАВ – органические соединения с дифильным строением молекул. Одна часть молекулы гидрофильная и обладает сродством к воде (полярная группа), другая часть является гидрофобной составляющей – неполярным углеводородным радикалом. Такое строение имеют молекулы спиртов, органических кислот, аминов, фенолов, сульфокислот и т.п. Полярными группами здесь являются гидроксилы $-\text{OH}$, аминогруппы $-\text{NH}_2$, карбоксилы $-\text{COOH}$, сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$.

Дифильная природа молекул ПАВ является основной причиной их большой адсорбционной активности на границе вода–воздух, вода – твердое тело, вода – масло. В адсорбционных слоях молекулы ПАВ ориентируются полярной группой в сторону полярной среды (воды), а гидрофобной, неполярной частью – в сторону менее полярной фазы (воздух, масло).

Поверхностная активность веществ определяет его способность понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбированного вещества при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.

Математическим выражением молекулярной адсорбции жидкостей или газов на гладкой твердой поверхности является уравнение Лэнгмюра:

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{KC}{1+KC} \quad (1.5)$$

где A_{∞} - предельная величина адсорбции, соответствующая образованию мономолекулярного слоя адсорбированного вещества ($K \cdot C > 1$);

K – константа адсорбционного взаимодействия, характеризующая отношение константы адсорбции к константе десорбции $\left(\frac{K_{\text{адсорб}}}{K_{\text{десорб}}} \right)$.

Сочетание уравнений Гиббса и Лэнгмюра для ПАВ с большой поверхностной активностью дает уравнение Шишковского, связывающее изменение поверхностного натяжения с концентрацией ПАВ в объеме:

$$\Delta \sigma = - \frac{RT}{V} \ln \left(1 + \frac{A}{A_{\infty}} \right) \quad (1.6)$$

Использование уравнений Гиббса, Лэнгмюра и Шишковского позволяет рассчитывать адсорбцию ПАВ на границе раздела фаз; определять параметры

монослоя ПАВ (толщина, размер ПАВ); рассчитывать удельную поверхность твердого адсорбента.

1.1 Работа 1. Определение величины поверхностного натяжения растворов ПАВ

Цель работы: на основании экспериментально полученных изотерм поверхностного натяжения водных растворов алифатических спиртов:

- 1 Определить поверхностные активности ПАВ и соотношение между ними;
- 2 Рассчитать параметры адсорбционного слоя ПАВ (величину адсорбции ПАВ);
- 3 Построить изотерму гиббсовской адсорбции $\Gamma = f(C)$.

Измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ производят с помощью сталагмометра.

Сталагмометр представляет собой стеклянную трубку с расширением в средней части и капилляром – в нижней. Капилляр предназначен для ограничения скорости образования капель. Внизу трубка оканчивается отшлифованной площадкой, в центре которой находится выходное отверстие капилляра.

В основе метода лежит правило: масса капли, отрывающейся от кончика капилляра тем больше, чем больше поверхностное натяжение исследуемой жидкости. В момент отрыва капли сила поверхностного натяжения жидкости, действующая по окружности капилляра радиуса r , равна $2\pi \cdot r \cdot \sigma$. Ее уравновешивает масса капли P . Таким образом:

$$P = 2\pi r \cdot \sigma. \quad (1.7)$$

Ввиду трудности определения радиуса капиллярной трубки обычно для измерения σ пользуются методом ее сравнения с результатами определения σ_0 стандартной жидкости. В качестве стандартной жидкости применяют такую, которая образует капли, близкие по объему к каплям исследуемой жидкости.

Тогда

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{P}{P_0} \quad \text{или} \quad \sigma = \sigma_0 \frac{P}{P_0}. \quad (1.8)$$

Для определения массы капли P используют метод подсчета капель. Отсчитывают число капель n , вытекающих из объема сталагмометра V , а также определяют плотность раствора ρ :

$$P = \frac{m \rho}{n} = \frac{V \rho g}{n}, \quad (1.9)$$

где m – масса жидкости в объеме V .

Для стандартной жидкости:

$$P_0 = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n_0}. \quad (1.10)$$

Подставив полученные значения P и P_0 в формулу (1.8), получим:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho n} \quad (1.11)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение стандартной жидкости, Дж/м²;
 σ – поверхностное натяжение исследуемой жидкости, Дж/м²;
 n_0, n – число капель, вытекающих из капилляра стандартной и исследуемой жидкости;
 ρ_0, ρ – плотности этих же жидкостей, кг/м³.

Перед началом работы сталагмометр тщательно промывают хромовой смесью и несколько раз – водой. Прибор закрепляют в штативе строго вертикально. На верхний конец сталагмометра надевают резиновую трубку с грушей, с помощью которой засасывают жидкость чуть выше верхней метки резервуара сталагмометра.

По ходу работы отсчитывают число капель жидкости, свободно вытекающей из шарика сталагмометра (от верхней до нижней метки). Измерения проводят 3-4 раза и для расчетов берут среднее число капель.

Порядок выполнения работы:

1 Для исследования в мерных колбах емкостью 100 см³ готовят:

1.2 Растворы бутилового спирта следующих концентраций:

0,1; 0,05; 0,025 и 0,01 кмоль/м³;

1.3 Растворы изоамилового спирта следующих концентраций:

0,15; 0,01; 0,05 и 0,025 кмоль/м³.

В качестве растворителя используют дистиллированную воду. Следят за тем, чтобы произошло полное растворение ПАВ.

2 Определяют плотность полученных растворов, используя ареометр, и измеряют поверхностное натяжение воды и всех указанных растворов, переходя от меньшей концентрации к большей.

3 Сначала производят измерения растворов бутилового спирта, а затем (после промывания сталагмометра хромовой смесью и водой) – растворов изоамилового спирта.

Данные эксперимента оформляют в таблицу 1.1.

Таблица 1.1 - Данные эксперимента

| Концентрация ПАВ, кмоль/м ³ | Взято для приготовления раствора | | Плотность раствора, кг/м ³ | Число капель | | | | Поверхностное натяжение, Дж/м ² |
|--|----------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------|---|---|---------|--|
| | ПАВ, см ³ | Вода, см ³ | | 1 | 2 | 3 | Среднее | |
| | | | | | | | | |

По экспериментальным данным постройте кривую поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$. Пользуясь изотермой, рассчитайте величину поверхностной активности:

$$G = -\frac{d\sigma}{dC} \quad (1.12)$$

Определение поверхностной активности ПАВ чаще всего производят графическим путем (рисунок 1.1).

Для этого к изотерме поверхностного натяжения через ее начальные точки проводят касательную. Тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс, выраженный как отношение катетов, взятых в размерностях σ и c , численно равен величине поверхностной активности.

На рисунке видно, что с увеличением концентрации величина поверхностной активности уменьшается. Вследствие этого для сравнения различных ПАВ определяют их поверхностную активность в области наименьших концентраций (стандартные условия), когда $C \rightarrow 0$, обозначая

$$G_{\text{макс}} = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}. \quad (1.13)$$

По экспериментальным данным рассчитайте величину адсорбции Γ для каждого раствора, используя уравнение Гиббса (1.3), и постройте изотермы адсорбции $\Gamma = f(C)$ для бутилового и изоамилового спирта.

Сравните поверхностную активность исследуемых ПАВ.

1.2 Работа 2. Адсорбция ПАВ из растворов. Определение удельной поверхности адсорбента.

Цель работы: получение изотерм адсорбции растворов ПАВ; определение предельной адсорбции ПАВ из водного раствора на твердом сорбенте; вычисление удельной поверхности исследуемого сорбента.

Дифильные молекулы ПАВ обладают способностью самопроизвольно накапливаться на границе раздела фаз, понижая свободную поверхностную энергию Гиббса и образуя адсорбционный слой определенной структуры. При небольших концентрациях ПАВ возникают разреженные адсорбционные слои.

Образующиеся поверхностные пленки можно считать двухмерным газом, поскольку в них молекулы ПАВ способны перемещаться по поверхности сорбента в результате теплового движения. Газообразные пленки наиболее типичны для ПАВ с длиной углеродного радикала, содержащего не более 20 атомов углерода.

С увеличением длины радикала, а также с ростом концентрации молекул ПАВ в растворе становится возможным образование насыщенного адсорбционного слоя. Поверхностное натяжение раствора при этих концентрациях приближается к значению поверхностного натяжения самих ПАВ. Такие конденсированные пленки образуют только молекулы ПАВ с длинными углеводородными цепями.

При введении твердых сорбентов в растворы ПАВ последние адсорбируются на границе вода – твердая поверхность. Их адсорбционная способность зависит от полярности сорбента и среды. Все полярные гидрофильные поверхности в большей степени адсорбируют ПАВ из неполярных сред. неполярные

сорбенты (уголь, полимеры) адсорбируют преимущественно ПАВ из полярных жидкостей.

Большое влияние на адсорбцию ПАВ оказывает пористость сорбента. С уменьшением диаметра пор адсорбция небольших молекул ПАВ возрастает. В определенный момент времени в системе «водный раствор ПАВ – адсорбент» устанавливается динамическое равновесие между количеством адсорбата, перешедшего на поверхность сорбента, и его объемной равновесной концентрацией. Это равновесие для разбавленных растворов ПАВ описывается уравнением Лэнгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1+KC} \quad \text{или} \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{C}, \quad (1.14)$$

где A_{∞} - предельная адсорбция (емкость монослоя).

Предельная адсорбция может быть определена по графику зависимости $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат этой прямой, соответствует значению $\frac{1}{A_{\infty}}$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $\frac{1}{A_{\infty} \cdot K}$. Отсюда можно найти величину константы адсорбции K .

Определив экспериментально емкость монослоя A_{∞} , можно рассчитать удельную поверхность адсорбента ($S_{уд}$) – величину поверхности, приходящуюся на 1 кг сорбента. Удельная поверхность рассчитывается по формуле:

$$S_{уд} = S_0 \cdot N_A \cdot A_{\infty}, \quad (1.15)$$

где N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{20}$ кмоль⁻¹);

S_0 - площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в насыщенном слое.

Для большинства молекул одноосновных жирных кислот $S_0 = 20-30 \cdot 10^{-20}$ м².

Порядок выполнения работы:

1 Готовят 6 водных растворов ПАВ, указанных преподавателем, в соответствии с таблицей 1.2.

Таблица 1.2 – Измеренные данные

| № колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------------|-----|----|----|----|----|---|
| Объем раствора ПАВ, см ³ | 50* | 35 | 25 | 15 | 10 | 5 |

Продолжение таблицы 1.2

| | | | | | | |
|-----------------------------|---|----|----|----|----|----|
| Объем воды, см ³ | 0 | 15 | 25 | 35 | 40 | 45 |
|-----------------------------|---|----|----|----|----|----|

где * – исходная концентрация растворов: изоамилового спирта 0,3 М;

н-бутилового спирта – 0,6 М;
уксусной кислоты – 0,2 М.

2 Для каждого раствора берут навеску адсорбента в 1 грамм (активированный уголь и др.)

3 Все приготовленные растворы делят на две равные части по 25 см³. В первую серию растворов вносят навеску адсорбента и оставляют стоять 30-40 минут для установления адсорбционного равновесия (при периодическом перемешивании через каждые 4-5 мин.), после чего растворы фильтруют. Для фильтратов находят значение поверхностного натяжения.

4 Вторую серию растворов используют для определения поверхностного натяжения σ и построения калибровочной кривой $\sigma=f(C_{\text{ПАВ}})$.

Измерение σ осуществляют с помощью сталагмометра (см. работу 1). Прибор настраивают по дистиллированной воде, измерения σ начинают с растворов ПАВ наименьшей концентрации. По калибровочной кривой $\sigma = f(C_{\text{ПАВ}})$ определяют равновесную концентрацию ПАВ после адсорбции.

5 Для каждого раствора находят величину адсорбции (А) по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V, \quad (1.16)$$

где C_0, C_p – начальная и равновесная концентрации ПАВ в растворе, кмоль/м³,
 m – масса адсорбента, кг;

V – объем раствора ПАВ, взятый для адсорбции, м³.

Полученные результаты заносят в таблицу 1.3.

Таблица 1.3 - Полученные результаты

| До адсорбции | | После адсорбции | | | | |
|---|-------------------------|---|-------------------------|--|---------------|-----------------|
| $C_0,$ $\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}$ | $n,$ число капель | $C_p,$ $\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}$ | $n,$ число капель | $A,$ $\frac{\text{кмоль}}{\text{кг}}$ | $\frac{1}{A}$ | $\frac{1}{C_p}$ |
| | | | | | | |

По полученным данным постройте изотерму адсорбции $A = f(C_p)$ и график зависимости $1/A = f(\frac{1}{C_p})$.

Определите по графику значения емкости монослоя (предельной адсорбции A_∞) и величину константы адсорбции K .

Рассчитайте величину удельной поверхности сорбента S_0 , используя формулу (1.13).

При графическом методе точность определения параметров уравнения Лэнгмюра зависит от выбора масштаба графика и точности проведения прямой линии.

1.3 Работа 3. Адсорбция из растворов на твердых пористых адсорбентах

Процесс адсорбции из разбавленных растворов на твердых пористых адсорбентах достаточно точно описывается уравнением Фрейндлиха–Бедекера

$$A = \frac{x}{m} = k c^{1/n} \quad (1.17)$$

где x/m – количество адсорбированного вещества (адсорбата) x , приходящегося на единицу массы m адсорбента;

c – равновесная концентрация;

k – константа, выражающая количество адсорбата при $c = 1$ (значения k изменяются в широких пределах в зависимости от концентрации адсорбата);

n – константа, величина которой находится в пределах 0,1-0,5.

При малых концентрациях количество адсорбированного вещества пропорционально его концентрации и $1/n = 1$, при полном насыщении поверхности сорбента $1/n = 0$ и только при средних значениях концентраций $1/n$ является дробной величиной.

Следовательно, уравнение Фрейндлиха применимо только для растворов адсорбтива средних концентраций.

Уравнение Фрейндлиха широко используется при обработке экспериментальных данных и инженерных расчетах.

Для нахождения констант уравнения k и n оно применяется в логарифмической зависимости $\lg A = f(\lg p)$:

$$\lg A = \lg K + \frac{1}{n} \lg p. \quad (1.18)$$

Тогда по углу наклона прямой $\lg A = f(\lg p)$ определяют $1/n$, а $\lg K$ по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат (рисунок 1.2).

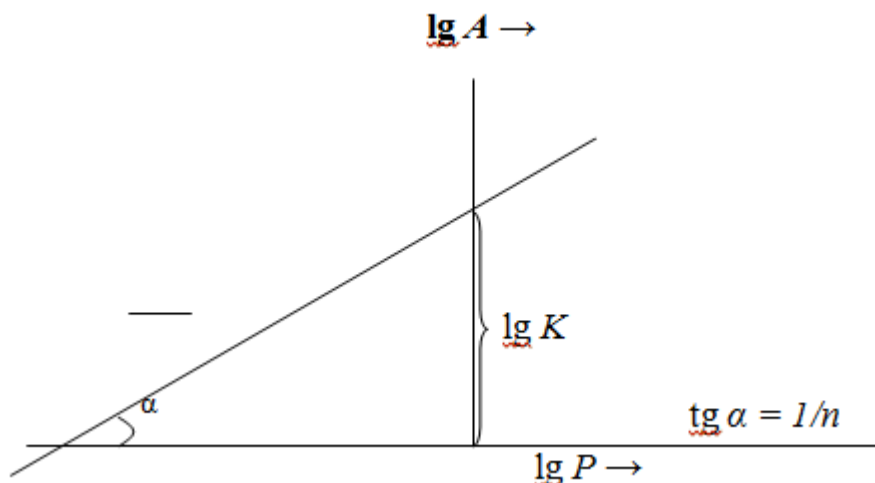


Рисунок 1.2 - Графическое определение констант уравнения Фрейндлиха.

Если полученные точки хорошо укладываются на прямую, то можно сделать вывод о применимости уравнения к данному виду адсорбции в изучаемой области концентраций. Наиболее близкое совпадение экспериментальных и расчетных данных имеет место лишь при средних давлениях или концентрациях адсорбата.

Цель работы: Определить величину адсорбции уксусной кислоты на активированном угле методом титрования. Установить зависимость адсорбции от концентрации адсорбата. Определить константы уравнения Фрейндлиха.

Порядок выполнения работы.

1 Приготовить по 100 см^3 0,2 н; 0,1 н; 0,05 н; 0,025 н; 0,012 н водных растворов уксусной кислоты из 0,4 н исходного раствора CH_3COOH .

2 В 5 сухих колб поместить по 0,5 г порошкообразного активированного угля и прилить по 50 см^3 приготовленных растворов уксусной кислоты. Интенсивно перемешать и оставить на 30 минут для достижения равновесия адсорбции. Взбалтывать растворы через каждые 3-5 минут.

3 По истечении 30 минут растворы отфильтровать и в каждом фильтрате определить концентрацию кислоты титрованием щелочью. Титрование повторить 2-3 раза.

4 Концентрацию до и после адсорбции рассчитать по уравнению, соответствующему закону эквивалентов: $C_{\text{кислоты}} \cdot V_{\text{кислоты}} = C_{\text{щелочи}} \cdot V_{\text{щелочи}}$

Экспериментальные данные оформить в виде таблицы 1.4:

Таблица 4 - Экспериментальные данные

| Количество взятых для приготовле- ния раство- ра $V, \text{см}^3$ | Результаты титрования | | | | | |
|--|-------------------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------------------|--------------------------------------|--|
| | До адсорбции | | | После адсорбции | | |
| | $V_{\text{кисл.}}$ см^3 | $V_{\text{щелоч.}}$ см^3 | $C_{\text{кисл.}}$ ($C_{\text{нач.}}$) | $V_{\text{кисл.}}$ см^3 | $V_{\text{щелоч.}}$ см^3 | $C_{\text{кисл.}}$ ($C_{\text{равн.}}$) |
| | | | | | | |

По полученным данным вычисляют количество адсорбированной кислоты (A):

$$A = \frac{C_{\text{нач.}} - C_{\text{равн.}}}{m} \cdot V \quad (1.19)$$

где $C_{\text{нач}}$ – начальная концентрация кислоты, моль/л;
 $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация кислоты после адсорбции;
 V – объем раствора, взятый для адсорбции (л);
 m – масса адсорбента (г)

Результаты расчетов заносят в таблицу 1.5.

Таблица 1.5 - Результаты расчетов

| Концентрация кислоты | | A, ммоль/г | $\lg C_{\text{равн.}}$ | $\lg A$ |
|----------------------|-----------------|---------------|------------------------|---------|
| До адсорб- ции | После адсорбции | | | |
| | | | | |

Построить график в координатах $\lg A = f(\lg C_{\text{равн.}})$. По графику рассчитать значения k и $1/n$ и сделать вывод о применимости уравнения Фрейндлиха для расчетов величины адсорбции уксусной кислоты из растворов данных концентраций.

2 Образование, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем


К коллоидным системам относятся многокомпонентные, высокодисперсные гетерогенные системы. В любой дисперсной системе различают дисперсную фазу с размером частиц 10^{-9} – 10^{-7} м и дисперсионную среду, в которой распределены частицы фазы.

Получение коллоидных систем возможно двумя основными методами: диспергирования и конденсации.

Методы диспергирования вещества основаны на механическом дроблении вещества и химической пептизации (перевод в коллоидное состояние свежеполученных осадков).

Конденсационные методы в основе своей имеют физическую или химическую конденсацию атомов или молекул, приводящую к образованию новой фазы в виде дисперсных частиц, распределенных в объеме среды.

Примером физической конденсации может быть получение золь конденсацией паров вещества в жидкой среде или путем замены одного растворителя другим, в котором вещество мало растворимо и выделяется в виде новой фазы. При химической конденсации частицы дисперсной фазы возникают в результате протекающей химической реакции с образованием трудно растворимых веществ.

Мельчайшая частица коллоидной системы называется мицеллой. Основу мицеллы составляет ядро, состоящее из молекул или атомов нерастворимого в данной среде вещества, имеющего в большинстве случаев кристаллическое строение:  и др., где «n» - число атомов или молекул, входящих в ядро.

На поверхности ядра формируется слой электрических зарядов вследствие избирательной адсорбции ионов из среды. В соответствии с правилом Пескова-Фаянса адсорбируются, главным образом, ионы, общие с составом ядра, называемые потенциалопределяющими.

Заряд ядра компенсируется эквивалентным зарядом ионов противоположного знака (противоионов), расположенных в объеме раствора. Часть противоионов, находящихся непосредственно у поверхности ядра (в пределах ионного радиуса), помимо электростатических испытывает действие силы адсорбционного притяжения ядра. Они прочно связаны с ядром и образуют вместе с потенциалопределяющими ионами адсорбционный слой.

Остальные противоионы образуют рыхлый диффузионный слой. Потенциалопределяющие ионы и противоионы образуют в совокупности так называемый двойной электрический слой.

Строение мицеллы золя гидроксида железа:



Ядро мицеллы вместе с потенциалопределяющими ионами и часть противоионов адсорбционного слоя называют частицей. Частица имеет определенный электрический заряд. Вся мицелла – электронеутральна.

Двойные электрические слои на поверхности частиц дисперсной фазы могут возникать также в результате преимущественного перехода ионов одного знака из одной фазы в другую (диссоциация ионов с поверхности металлов и их оксидов).

Если межфазная поверхность образована веществами, способными обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образоваться в результате адсорбции недиссоциирующих полярных молекул, находящихся в растворе.

Образование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно, в результате стремления системы уменьшить свободную энергию Гиббса (G) поверхностного слоя. Уменьшение поверхностной энергии сопровождается возрастанием устойчивости дисперсной системы.

Устойчивость включает в себя два различных понятия: устойчивость к осаждению дисперсной фазы (седиментационная устойчивость). Она определяется размером частиц и интенсивностью их броуновского движения. Второй вид устойчивости носит название агрегативной. Агрегативная устойчивость обусловлена действием ионо-сольватного и структурно-механического факторов стабилизации.

Ионо-сольватный фактор характеризуется образованием двойного электрического слоя сольватированных ионов на поверхности твердой фазы, приводящего к уменьшению поверхностного натяжения.

Структурно-механический фактор стабилизации обусловлен возникновением на поверхности частиц структурированных пленок, обладающих упругостью и механической прочностью.

Нейтрализация каждого из факторов агрегативной устойчивости ведет к слипанию частиц, т.е. коагуляции.

В общем случае под коагуляцией понимают потерю системой агрегативной устойчивости, которая может заканчиваться в зависимости от условий или осаждением дисперсной фазы (разделение фаз) или структурированием системы.

Коагуляция дисперсных систем может происходить в результате различных воздействий: механического перемешивания, действия ультразвука, изменение температуры (сильное нагревание или охлаждение вплоть до замораживания), механического воздействия (интенсивное встряхивание, перемешивание, перекачивание по трубам), действия света и различного рода излучений.

Однако наиболее важным фактором является действие электролитов.

Важной характеристикой коагулирующей способности ионов электролита по отношению к данной коллоидной системе является порог коагуляции, определяемый наименьшим количеством электролита, необходимого для коагуляции единицы объема золя. Вместе с тем порог коагуляции может служить критерием устойчивости золь при электролитной коагуляции.

Электролиты, добавляемые к золям, чрезвычайно быстро и резко влияют на толщину двойного электрического слоя и на ζ - потенциал, являющийся одним из главных факторов устойчивости гидрофобных коллоидных систем. Механизм коагулирующего действия электролита обусловлен внедрением коагулирующего иона в двойной электрический слой мицеллы и замещением противоионов сначала диффузного, а затем и адсорбционного слоя мицеллы (происходит «перезарядка поверхности»).

Наблюдения Г.Шульце показали, что коагулирующей способностью обладает один из ионов добавляемого электролита (ион-коагулятор). Коагулирующая способность иона коагулятора возрастает с увеличением его заряда (правило Шульце). Затем М.Гарди нашел, что заряд коагулирующего иона всегда противоположен заряду коллоидной частицы (правило Гарди).

Следовательно, коагуляцию отрицательного золь всегда вызывают катионы добавленного электролита. Для золь с положительно заряженными частицами ионами-коагуляторами являются анионы.

Порог коагуляции резко уменьшается при увеличении валентности коагулирующих ионов (Правило Шульце-Гарди). Зависимость порога коагуляции от заряда противоионов можно выразить следующим уравнением:

$$\gamma_3 = \frac{K}{Z^6}. \quad (2.1)$$

Для предотвращения агрегации частиц и защиты дисперсных систем от действия электролитов часто используются высокомолекулярные соединения, образующие на поверхности частиц дисперсной фазы гелеобразные пленки (например, белки, мыла, крахмал и др.). В результате адсорбции этих веществ дисперсные системы помимо ионной оболочки дополнительно стабилизируются поверхностным структурированным слоем ВМС.

Защитная способность полимера по отношению к данной дисперсной системе характеризуется защитным числом – количеством сухого стабилизирующего вещества, отнесенного к единице объема золь.

Наиболее сильным защитным действием обладают белки: желатин, казеинат натрия (защитные числа 0,01-0,1 кг/м³), а более слабым – крахмал, декстрин (защитные числа 20-45 кг/м³).

2.1 Работа 4. Синтез, коагуляция и стабилизация коллоидных систем

Цель работы: получение золь гидроксида железа методом конденсации; определение порога коагуляции золь; определение защитного числа желатина.

Порядок выполнения работы:

1 Получение золь гидроксида железа реакцией гидролиза

В колбу наливают 100 мл дистиллированной воды и, не снимая с огня, в кипящую воду приливают 3-4 см³ насыщенного раствора FeCl₃. Сразу образуется красно-коричневый золь гидроксида железа.

Напишите уравнения реакции гидролиза гидроксида железа. Учтите, что при нагревании и разбавлении гидролиз идет по 3-ей стадии.

Приведите структуру мицеллы золя, если потенциалопределяющими ионами будут ионы Fe^{3+} , а противоионами – ионы Cl^{-} .

2 Исследование электролитной коагуляции золя гидроксида железа

К свежеприготовленному золю гидроксида железа добавляют равный объем дистиллированной воды и отбирают по 10 см^3 золя в три колбы. Содержимое колб титруют до помутнения, соответственно:

- 1 5 М раствором $NaCl$;
- 2 0,02 М раствором Na_2SO_4 ;
- 3 0,003 М раствором $K_3[Fe(CN)_6]$.

Выпадение осадка указывает на коагуляцию золя.

Порог коагуляции C_K вычисляют по формуле:

$$C_K = \frac{C \cdot V \cdot 10^4}{10} \quad (2.2)$$

где C – молярная концентрация электролита;

V – наименьшее число см^3 раствора электролита, достаточное для коагуляции золя.

Результаты эксперимента оформляют в виде таблицы 2.1. Строят график зависимости порога коагуляции от величины заряда коагулирующего иона $C_K = f(z)$.

Таблица 2.1 - Результаты эксперимента

| Электролит | Коагулирующий ион электролита | Количество электролита, пошедшего на коагуляцию, см^3 | Молярная концентрация электролита Моль/л | Порог коагуляции, Моль/л |
|------------|-------------------------------|--|--|--------------------------|
| | | | | |

3 Защитное действие высокомолекулярных соединений.

Золь гидроксида железа наливают в 10 пробирок по 10 см^3 . Затем в каждую добавляют возрастающее количество 0,2% раствора желатина так, что в первую пробирку – $0,1\text{ см}^3$; во вторую – $0,2\text{ см}^3$ и т.д.

Содержимое пробирок тщательно перемешивают и через 1-2 минуты добавляют в каждую раствор Na_2SO_4 в количестве, соответствующем порогу коагуляции, приведенному в разделе 2.

Результаты наблюдений помещают в таблицу 2.2.

Таблица 2.2 - Результаты наблюдений

| | | | | | | | | | | |
|----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
| Номер пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|

Продолжение таблицы 2.2

| | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Количество желатина, см ³ | | | | | | | | | | |
| Наличие помутнения | | | | | | | | | | |

Наличие помутнения отмечают знаком «+», отсутствие – знаком «-». Помутнение золя в пробирке означает, что добавленного количества золя недостаточно для защиты 10 см³ золя от коагуляции.

Отметьте количество желатина (см³), необходимое для защиты 10 см³ золя. Рассчитайте защитное число (S) по формуле:

$$S = \frac{C_{\text{защ}} V_{\text{защ}}}{V_{\text{золя}}}, \quad (2.3)$$

где $C_{\text{защ}}$ – концентрация защитного вещества, кг/м³;

$V_{\text{защ}}$ – объем раствора защитного вещества, необходимый для защиты золя, см³;

$V_{\text{золя}}$ – взятый объем золя, см³.

Сделайте вывод о механизме стабилизирующего действия желатина.

2.2 Работа 5. Влияние заряда коагулирующего иона на величину порога коагуляции латекса

Цель работы: определение порогов коагуляции полистирольного латекса коагулирующими ионами разного заряда; выяснение влияния величины заряда ионов на величину порога коагуляции; определение константы скорости коагуляции латекса.

Синтетические латексы – дисперсии полимеров в воде. Агрегативная устойчивость латексов обусловлена существованием на поверхности частиц полимеров адсорбционного слоя ПАВ. Если последние диссоциируют на ионы, то латексные частицы несут на своей поверхности заряд и окружены двойным электрическим слоем ионов.

Агрегативная устойчивость синтетических латексов определяется помимо электростатического фактора действием ряда факторов неэлектростатической природы: типа стабилизатора, степени адсорбционной насыщенности им поверхности частиц, концентрации латекса и др.

В зависимости от коагулирующей способности электролита вероятность слипания частиц различна, т.е. возможен различный тип коагуляции: быстрая и медленная.

В зависимости от коагулирующей способности электролита вероятность слипания частиц различна, т.е. возможен различный тип коагуляции: быстрая и медленная. Теория кинетики быстрой коагуляции Смолуховского – Фукса дает

следующие уравнения для времени половинной коагуляции Θ , фактора стабильности W и константы скорости быстрой коагуляции K_b :

$$\Theta = \frac{W}{K_b \cdot v_0}; \quad (2.4)$$

$$W = \frac{K_b}{k}; \quad (2.5)$$

$$K_b = \frac{8k \cdot T}{3\eta}, \quad (2.6)$$

где v_0 – начальное число частиц в системе;
 K_b - константа скорости медленной коагуляции;
 k - константа Больцмана;
 T – температура;
 η - вязкость среды.

Поскольку латексы являются белыми золями со сферическими частицами, интенсивно рассеивающими свет, кинетику их электролитной коагуляции можно исследовать с помощью оптических методов.

Тогда, согласно уравнению Рэлея, при условии отсутствия поглощения света системой:

$$I_p = I_0 \cdot A \cdot v \cdot V^2 \quad \text{или} \quad \tau = \frac{I_p}{I_0} = 2D_\lambda A v V^2, \quad (2.7)$$

где I_p и I_0 – интенсивность рассеянного и падающего света;
 V – средний объем частицы;
 v – концентрация частиц дисперсной фазы;
 τ, D_λ – мутность (коэффициент светопропускания) и оптическая плотность системы;
 A – оптическая постоянная, равная

$$A = \frac{2\pi^3}{\lambda} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2, \quad (2.8)$$

где λ – длина падающего света;
 n_1, n_2 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Учитывая положения теории кинетики коагуляции, получаем выражение для оптической плотности:

$$D = A \cdot v \cdot V^2 (1 + K_b \cdot v_0 \cdot \tau). \quad (2.9)$$

Изменения оптической плотности D_λ разбавленных растворов латексов в процессе коагуляции в начальный период времени носят линейный характер. Нарушение линейной зависимости наблюдается при повышении концентрации электролита и обусловлено образованием крупных агрегатов, рассеяние света которых не подчиняется закону Рэлея.

Дифференцируя по времени уравнение (2.9) получаем:

$$\frac{dD}{dt} = A \cdot B^2 \cdot V \cdot K_s, \quad (2.10)$$

где K – константа медленной коагуляции.

Отсюда можно получить уравнение для линейного участка кинетической кривой коагуляции:

$$\left(\frac{dD}{d\tau}\right)_{\tau \rightarrow 0} = \frac{A \cdot K_s}{\rho}, \quad (2.11)$$

где C – массовая концентрация золя;
 ρ – плотность частиц.

Уравнение (2.11) позволяет найти константу скорости быстрой коагуляции по зависимости оптической плотности от времени коагуляции.

Для нахождения экспериментальных значений K_b необходимо установить величину $\left(\frac{dD}{d\tau}\right)_{\tau \rightarrow 0}$ в условиях быстрой коагуляции, когда концентрация электролита в системе равна порогу быстрой коагуляции ($C_3 = C_k$). Значение порогов быстрой коагуляции находят по зависимости (рисунок 2.1).

По достижении концентрации C_k скорость изменения оптической плотности латексов не зависит от дальнейшего введения коагулирующих ионов.

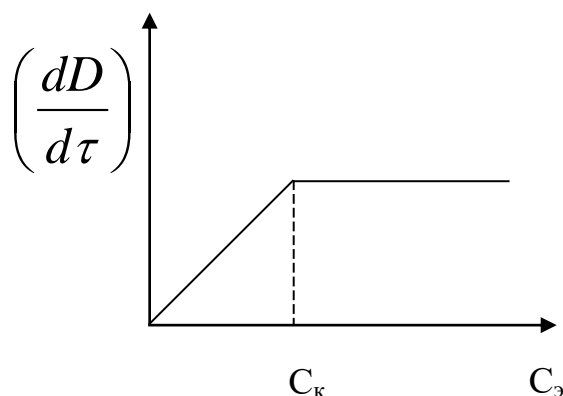


Рисунок 2.1 - Зависимость скорости изменения оптической плотности латексов от концентрации электролита

Порядок выполнения работы.

Измерение значений оптической плотности D_λ латексов производят на фотоэлектрокалориметрах ФЭКМ. Действие ФЭКМ основано на принципе выравнивания интенсивностей двух световых потоков, проходящих через контрольный и исследуемый растворы, с помощью переменной щелевой диафрагмы.

Вращением отсчетных барабанов регулируют ширину щели диафрагмы и величину светового потока, падающего на фотоэлемент. Свет, падающий на фотоэлементы, возбуждает в них электрические фототоки, разность которых регистрируется гальванометром.

В правы световой поток помещают кювету A_2 с исследуемым раствором, оставляя щель диафрагмы полностью открытой, в левый – кювету A_1 с контрольным раствором. Вследствие бóльшего поглощения света исследуемым раствором на фотоэлемент Φ_2 будет падать пучок света меньшей интенсивности, чем на Φ_1 , и гальванометр покажет наличие тока. Уменьшая щель диафрагмы D_1 , ослабляют световой поток до полного отсутствия ЭДС. По отсчету на барабане определяют оптическую плотность D_λ . Измерения оптической плотности проводят в кювете длиной 10 мм с синим фильтром.

В качестве электролитов коагуляторов используют NaCl и BaCl_2 указанных преподавателем концентраций.

Исследования коагуляции латексов проводят при добавлении в образец электролита объемом от $0,3 \text{ см}^3$ до $1,0 \text{ см}^3$ с интервалом в $0,1 \text{ см}^3$. Измерения ведут при постоянной концентрации латекса ($C = 0,05\%$) и одинаковом общем объеме образца $V_{\text{общ}} = 10 \text{ см}^3$.

Сначала измеряют оптическую плотность латекса, не содержащего добавок электролита. Для этого в правую кювету наливают 5 см^3 исходного ($c = 0,1\%$) латекса и такое же количество воды.

При измерении оптической плотности в присутствии электролита:

1 В кювету вводят латекс объемом 5 см^3 и воду в количестве от 4 до $4,7 \text{ см}^3$ (в зависимости от количества электролита, добавляемого к латексу);

2 В кювету устанавливают в кюветодержатель и помещают в световой пучок ФЭКМ;

3 С помощью пипетки в кювету быстро вводят точно отмеренный объем электролита-коагулятора;

4 Включают секундомер и фиксируют изменение оптической плотности через каждые 15 с;

5 Измерения заканчивают через 3-4 мин после добавления электролита.

Результаты, полученные при исследовании коагуляции латексов, заносят в таблицу 2.3.

Таблица 2.3 – Полученные результаты

| Электролит | Концентрация электролита кмоль/м ³ | Время, с | Оптическая плотность, D_λ | ΔD_λ | $\left(\frac{\Delta D_\lambda}{\Delta t}\right)_{t \rightarrow 0}$ |
|-----------------|---|----------|-----------------------------------|--------------------|--|
| NaCl | | | | | |
| BaCl_2 | | | | | |

По полученным данным строят график $\Delta D_\lambda = f(t)$ и рассчитывают величины $\left(\frac{\Delta D_\lambda}{\Delta t}\right)_{t \rightarrow 0}$ (для всех значений концентраций электролитов).

По найденным значениям $\left(\frac{\Delta D_\lambda}{\Delta t}\right)_{t \rightarrow 0}$ строят графики

$\left(\frac{\Delta D_\lambda}{\Delta t}\right)_{t \rightarrow 0} = f(C_{\text{электролита}})$ и определяют величины порогов коагуляции.

Используя полученные в работе данные:

- 1 Сделайте заключение о зависимости порога быстрой коагуляции от заряда катиона электролита $C = f(z)$ для латексов;
- 2 Сопоставьте найденные значения порога коагуляции с правилом Дерягина-Ландау и объясните возможные отклонения;
- 3 По значениям $\left(\frac{\Delta D_\lambda}{\Delta t}\right)_{t \rightarrow 0}$ с помощью уравнения (2.11) вычислите константы быстрой коагуляции K латекса.

3 Структурообразование и структурно-механические свойства коллоидных систем

Коллоидные системы по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы могут быть разделены на бесструктурные и структурированные системы.

Примером бесструктурных систем являются гидрозолы металлов или разбавленные эмульсии, частицы дисперсной фазы которых не связаны между собой и свободно перемещаются среди молекул дисперсионной среды. Структурно-механические свойства этих систем мало отличаются от свойств дисперсионной среды. Например, вязкость гидрозолей несколько больше вязкости дисперсионной среды.

Для второй группы – структурированных дисперсных систем – характерна способность к образованию пространственных структур по всему занимаемому объему.

Явлению структурирования наиболее подвержены золи, обладающие асимметричной формой частиц (золи гидроксидов железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$, оксида ванадия V_2O_5 ; суспензии глины; растворы ВМС) и неоднородностью сольватации поверхности частиц дисперсной фазы. Процессу структурирования таких систем способствует также невысокая температура и увеличение концентрации золя.

В зависимости от природы сил, ответственных за возникновение пространственных структур, различают системы:

Коагуляционные, или тиксотропные, образующиеся за счет молекулярных сил взаимодействия. Такие пространственные структуры непрочны, легко разрушаются при перемешивании и вновь образуются в состоянии покоя.

Кристаллизационно-дисперсные, в которых частицы дисперсной фазы, достаточно прочно связанные силами межмолекулярного взаимодействия, утрачивают свою подвижность и текучесть.

Важнейшей характеристикой структурированных систем является комплекс структурно-механических свойств: статическая и динамическая прочность структуры, упругость, пластичность, реологические свойства и др. В совокупности реологических свойств наибольшее значение имеет динамическая вязкость.

Вязкость рассчитывается как сила внутреннего трения, возникающая под действием приложенного извне напряжения.

Для идеально вязких, бесструктурных систем градиент скорости течения жидкости пропорционален приложенному извне напряжению, и вязкость есть величина постоянная (уравнение Ньютона):

$$F = \eta \frac{dV}{d\tau}, \quad (3.1)$$

где F - приложенное напряжение;

$\frac{dV}{d\tau}$ - градиент скорости течения жидкости;

η - коэффициент вязкости, или вязкость.

В структурированных тиксотропных системах в отличие от идеально вязких жидкостей вязкость не является постоянной величиной. Как показали эксперименты, она уменьшается с ростом приложенного напряжения F в связи с разрушением структуры. Поэтому для таких систем в уравнение Ньютона (3.1) вводится величина F_0 , которая характеризует минимальное напряжение, необходимое для разрушения пространственной структуры:

$$F = F_0 + \eta \frac{dV}{dt} \quad (3.2)$$

Идеально вязкие жидкости (вода, растворы, разбавленные эмульсии, суспензии), подчиняющиеся закону Ньютона, дают пропорциональную зависимость градиента скорости течения жидкости от приложенного напряжения (рисунок 3.1).

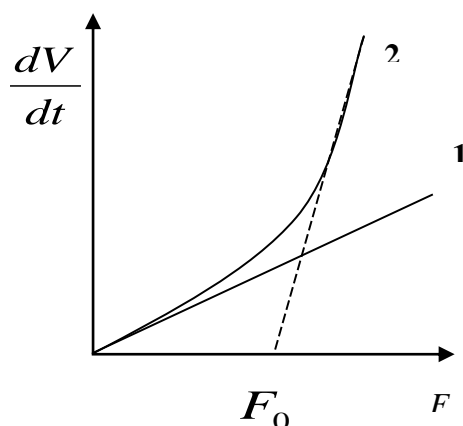


Рисунок 3.1- Кривые зависимости $\frac{dV}{d\tau} = f(F)$: для идеально вязких (кривая 1) и структурированных систем (кривая 2)

Идеально вязкие жидкости (вода, растворы, разбавленные эмульсии, суспензии), подчиняющиеся закону Ньютона, дают пропорциональную зависимость градиента скорости течения жидкости от приложенного напряжения (кривая 1). Для структурированных систем (кривая 2) реологическая кривая зависимости $\frac{dV}{d\tau} = f(F)$ имеет более сложный вид. Когда развиваемое внешнее напряжение достигает величины, необходимой для разрушения структуры (предельное напряжение F_0), система резко увеличивает текучесть.

Зависимость вязкости разбавленных бесструктурных систем от концентрации описывается уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + k \cdot c), \quad (3.3)$$

где η - вязкость дисперсной системы;
 η_0 - вязкость дисперсионной среды;
 c - объемная концентрация частиц;
 k - коэффициент, зависящий от формы частиц (для сферических частиц $k = 2,5$).

В соответствии с уравнением Эйнштейна относительное повышение вязкости в бесструктурных системах пропорционально концентрации частиц дисперсной фазы.

3.1 Работа 6. Определение вязкости растворов ВМС методом капиллярной вискозиметрии

Цель работы: определить зависимость вязкости раствора желатина от его концентрации; определить графически характеристическую вязкость; рассчитать молекулярную массу желатина.

Метод капиллярной вискозиметрии основан на измерении объемной скорости истечения растворов через капиллярные трубки. Определение вязкости растворов производят с помощью капиллярных вискозиметров различного устройства.

Наиболее простой из них, вискозиметр Оствальда, представляет собой U-образную трубку с двумя расширениями - большим резервуаром в нижней части колена трубки и небольшим расширением в верхней части другого колена.

Объем верхнего резервуара ограничен двумя метками. Под верхним расширением впаян капилляр.

Для определения вязкости в нижнюю часть вискозиметра наливают постоянный объем исследуемого раствора, и после того как прибор, помещенный в термостат, примет постоянную температуру, с помощью груши засасывают раствор в верхний шарик выше метки. Далее определяют с помощью секундомера время истечения через капилляр объема раствора, заключенного между верхней и нижней метками.

В условиях ламинарного течения применение закона Ньютона приводит к следующему соотношению между объемной скоростью W (т.е. объемом V жидкости, протекающей в единицу времени), приложенным давлением F и вязкостью жидкости η :

$$W = \frac{V}{\tau} = \frac{\pi r^4 \cdot F}{8l \cdot \eta} \quad (3.4)$$

где l – длина капилляра;
 r – радиус капилляра.

Отсюда:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \cdot F \cdot \tau}{8l \cdot V} \quad (3.5)$$

Объединяя все постоянные величины в уравнении Пуазейля (3.5) в коэффициент K , получают: $\eta = K \cdot \tau$.

Однако этим уравнением трудно пользоваться, так как определение постоянной вискозиметра K затруднительно. Поэтому определяют относительную вязкость, т.е. отношение вязкости раствора к вязкости растворителя:

$$\frac{\eta_{ра}}{\eta_{раств}} = \frac{F_{ра} \cdot \tau_{ра}}{F_{раств} \cdot \tau_{раств}} \quad (3.6)$$

где $\eta_{р-ра}$ - вязкость раствора;
 $\eta_{р-ля}$ - вязкость растворителя ;
 $\tau_{р-ра}, \tau_{р-ля}$ - время истечения раствора и растворителя;
 $\rho_{р-ра}, \rho_{р-ля}$ – плотности раствора и растворителя.

Зная величину относительной вязкости $\eta_{отн}$, можно рассчитать удельную вязкость раствора $\eta_{уд}$:

$$\frac{\eta_{р-ра}}{\rho_{р-ра}} = \frac{\eta_{р-ля}}{\rho_{р-ля}} + \eta_{уд}, \quad (3.7)$$

где η – вязкость раствора;
 η_0 – вязкость растворителя.

Удельная вязкость выражает относительное приращение вязкости растворителя при введении в него некоторого количества полимера.
 Зависимость $\eta_{уд}$ от концентрации полимера в растворе описывается уравнением:

$$\eta_{уд} = k \cdot M \cdot C, \quad (3.8)$$

где M – молекулярная масса полимера;
 k – постоянная;
 C – концентрация полимера в г на 100 см³ раствора.

Преобразуя уравнение (3.8), получим

$$\frac{\eta_0}{C} = \eta_{прив} + kM, \quad (3.9)$$

где $\eta_{прив}$ – приведенная к единице концентрации вязкость.

Из уравнения (3.9) следует, что для одного полимера приведенная вязкость не зависит от концентрации, но пропорционально возрастает с увеличением его молекулярной массы M . Однако с ростом молекулярной массы ВМС изменяются размер и форма макромолекул (жесткая палочкообразная молекула или клубок), которые оказывают различное сопротивление движению жидкости. Гидродинамическое сопротивление потоку молекул данного полимера отражает вязкость характеристическую $[\eta]$, т.е. приведенную вязкость раствора при его бесконечном разбавлении:

$$\frac{\eta_0}{C} = [\eta] + k' M, \quad (3.10)$$

Величина характеристической вязкости может быть определена графически (рисунок 3.2). Продолжение прямой отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий значению $[\eta]$, т.е. величине приведенной вязкости при бесконечном разведении раствора.

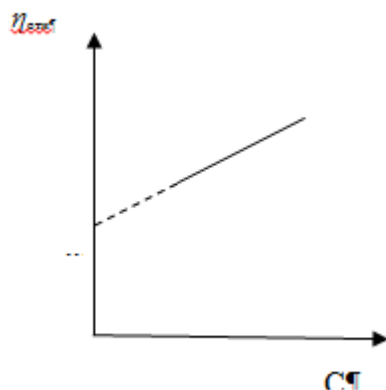


Рисунок 3.2- Зависимость приведенной вязкости от концентрации. Определение характеристической вязкости.

С учетом взаимодействия макромолекул полимера и изменения константы k с длиной молекулы в настоящее время для определения молекулярной массы M наиболее широко используют уравнение Марка-Хуна-Хаувинка:

$$[\eta] = k \cdot M^\alpha, \quad (3.11)$$

где k и α - постоянные для данного гомологического ряда и растворителя.

Величина α характеризует форму макромолекул в растворе и связана с гибкостью цепей. Значения α лежат в пределах 0,5-1,0.

Порядок выполнения работы.

Для исследования готовят 4 раствора желатина следующих концентраций: 0,05; 0,1; 0,015 и 0,2 г на 100 мл воды.

Определяют плотности приготовленных растворов и относительную вязкость при 250°C. Перед определением вискозиметр с исследуемой жидкостью выдерживают в термостате 10 минут для выравнивания температуры. Сначала определяют время истечения воды, а затем растворов желатина, начиная с меньшей концентрации. Каждое определение производят 2-3 раза. Для точных измерений необходимо, чтобы вискозиметр был установлен строго вертикально и объем исследуемой жидкости был одинаков.

Результаты эксперимента занести в таблицу 3.1.

Таблица 3.1 - Результаты эксперимента

| Концентрация Раствора моль/л | Время истечения, с | | | Вязкость относительная | Вязкость удельная | Вязкость приведенная |
|------------------------------|--------------------|---|---|------------------------|-------------------|----------------------|
| | 1 | 2 | 3 | | | |
| | | | | | | |

На основании полученных данных:

1 Вычислить относительную, удельную и приведенную вязкость всех указанных растворов;

2 Построить график зависимости $\eta_{прив}$ от концентрации (C) желатина;

- 3 Определить характеристическую вязкость $[\eta]$ графическим путем;
 - 4 Рассчитать молекулярную массу желатина, используя уравнение (3.11) в логарифмической форме: $\lg \frac{[\eta] + a}{[\eta] + b} = k \lg M$
- Для растворов желатина принять: $\alpha = 0,81$; $k = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$.

3.2 Работа 7. Получение и свойства эмульсий

Цель работы: получение эмульсии, определение ее типа и изучение ее устойчивости; получение обратной эмульсии.

Эмульсии – дисперсные системы, образованные двумя взаимно растворимыми жидкостями. Различают два основных типа эмульсий: дисперсии масла в воде М/В и дисперсии воды в масле В/М. Первые относятся к эмульсиям прямого типа, вторые – к эмульсиям обратного типа.

В зависимости от содержания дисперсной фазы эмульсии классифицируются на разбавленные (содержание дисперсной фазы ϕ менее 1% по объему), концентрированные ($\phi = 74\%$ по объему) и высококонцентрированные (ϕ выше 74% по объему).

Получают эмульсии методом механического диспергирования. Для диспергирования применяют различные мешалки, смесители, гомогенизаторы, коллоидные мельницы. Высокодисперсные эмульсии часто получают способом ультразвукового диспергирования.

Высокая степень диспергирования (размер капли 10^{-6}м) предполагает образование значительной поверхности раздела фаз S между двумя жидкостями и, как следствие, термодинамическую неустойчивость системы ($F = \sigma \cdot S$). Поэтому в эмульсиях самопроизвольно протекает процесс слияния капель и разделения фаз – коалесценция.

Образование поверхности раздела фаз всегда требует затраты работы, а работа эта тем больше, чем выше поверхностное натяжение на этой поверхности. Повышение устойчивости эмульсии обеспечивается введением веществ, которые, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Такие вещества называются эмульгаторами.

Различают несколько классов эмульгаторов:

- 1 Поверхностно-активные вещества;
- 2 Электролиты;
- 3 Высокомолекулярные соединения;
- 4 Порошкообразные твердые эмульгаторы (сажа, глины).

Выбор эмульгатора определяется количественным содержанием дисперсной фазы. Так, устойчивость разбавленных эмульсий резко возрастает от прибавления небольших количеств электролита, который создает на поверхности раздела фаз двойной электрический слой сольватированных ионов.

Существование высококонцентрированных эмульсий возможно при образовании на межфазной поверхности очень прочных пленок, предупреждающих

слияние капель. Такими свойствами обладают пленки из ВМС и твердых порошков. Для стабилизации высококонцентрированных эмульсий типа масло/вода обычно применяются мыла – натриевые и калиевые соли высокомолекулярных жирных кислот ($C_{15}H_{31}COOK$, $C_{17}H_{35}COONa$).

Стабилизирующее действие мыл объясняется двумя факторами устойчивости. Адсорбируясь на поверхности капель масла углеводородным концом молекулы, мыла создают защитную структурированную пленку (структурно-механический фактор стабилизации). Кроме того, обладая свойствами электролитов, мыла диссоциируют в растворе, создавая двойной электрический слой сольватированных ионов на поверхности капель масла. Все это увеличивает агрегативную устойчивость типа масло-вода (М/В).

Специфическим свойством большинства эмульсий является взаимное превращение эмульсий двух типов: М/В (масло-вода) \leftrightarrow В/М (вода-масло). Этот процесс, получивший название обращение фаз, приводит к тому, что дисперсная фаза данной эмульсии становится дисперсионной средой во вновь образовавшейся системе, а дисперсионная среда данной эмульсии – дисперсной фазой новой эмульсии.

Обращение фаз в эмульсиях осуществляется введением ПАВ, которые стабилизируют обратный тип эмульсий. Этими свойствами обладают растворимые в масле, но нерастворимые в воде мыла – соли двух и трехзарядных катионов жирных кислот. Например, эмульсию типа М/В, стабилизированную олеатом натрия, переводят в эмульсию В/М введением избытка олеата кальция. Эмульсию бензола в воде (М/В), стабилизированную мылом щелочного металла, превращают в эмульсию воды в бензоле (В/М) прибавлением к ней при встряхивании небольшого количества $CaCl_2$. Образующаяся при этом кальциевая соль мыла. Хорошо растворимая в бензоле, стабилизирует эмульсию воды в бензоле. При встряхивании этой эмульсии со щелочью $NaOH$ снова образуется эмульсия М/В.

Для определения типа эмульсии применяют следующие методы:

1 Метод смещения. Небольшую каплю эмульсии помещают на предметное стекло, и стекло наклоняют так, чтобы капли пришли в соприкосновение. Если капли сольются, то дисперсной фазой является вода, если не сольются – масло.

2 Метод электропроводности. Этот метод основан на том, что водные растворы значительно лучше проводят электрический ток, чем масла, углеводороды и другие малополярные и неполярные жидкости. Электропроводность раствора рассчитывается по его сопротивлению. Определение сопротивления раствора проводят с помощью реохордного моста Р-38 методом компенсации (схема моста находится на рабочем месте). В электрическую цепь моста включается специальный сосуд (электролитическая ячейка), в которую заливается исследуемая эмульсия. Измеряется сопротивление эмульсии и рассчитывается сопротивление.

3 Метод окрашивания. Метод основан на применении красителей, растворимых в неполярных растворителях и нерастворимых в воде. Таким краси-

телем является судан I или метиленовый синий. Сухой краситель наносится на слой эмульсии, помещенной на предметное стекло. Если дисперсионной средой является масло, то происходит быстрое распределение краски в жидкости. Если масло – дисперсная фаза, то окрашиваются капельки, но окрашивание происходит спустя некоторое время. За окрашиванием удобно следить при помощи микроскопа.

Порядок выполнения работы.

1. Получение эмульсии толуола в воде и ее свойства.

1.1 В колбу с пробкой отбирают цилиндром 20 см³ 2%-го водного раствора олеата натрия и столько же толуола. В другую колбу 20 см³ воды и столько же толуола. Обе колбы закрывают пробками, энергично перемешивают и оставляют стоять 10-15 минут.

Отметьте время разделения фаз. Сделайте вывод о роли эмульгатора. Определите тип устойчивой эмульсии все тремя способами описанными выше. Вид эмульсии под микроскопом зарисуйте.

1.2 К устойчивой эмульсии добавляют постепенно 10 см³ 2%-ного раствора CaCl₂. Хорошо перемешивают.

Определите тип эмульсии всеми тремя методами. Объясните, за счет чего произошло обращение фаз в эмульсии.

2 Коагуляция эмульсий.

Приготовьте 1%-ный раствор машинного масла в ацетоне. Добавьте 0,5 см³ этого раствора к 30 см³ воды, интенсивно встряхивая. Разлейте полученную эмульсию в три пробирки по 10 см³ и титруйте каждую пробу соответственно растворами 0,1 н раствора NaCl; 0,05 н BaCl₂ и 0,001 н AlCl₃ до помутнения. Определите порог коагуляции для каждого раствора:

$$K = \frac{C_{\text{элект}} \cdot V_{\text{элект}}}{V_{\text{золя}}}, \quad (3.12)$$

где C – концентрация электролита;

V_{элект.} – объем электролита, пошедший на коагуляцию;

V_{золя} – объем золя, взятого для коагуляции.

Результаты эксперимента оформляют в виде таблицы 3.2.

Таблица 3.2 - Результаты эксперимента

| Элек- тролит | Коагулиру- ющий ион электролита | Количество электролита, пошедшего на коагуляцию, Моль/л | Молярная концентра- ция электролита, моль/л | Величина порога коагуляции |
|-----------------|--|---|---|----------------------------------|
| | | | | |

Сделайте вывод о влиянии заряда коагулирующего иона электролита на коагуляцию зольей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гельфман, М.И. Коллоидная химия: учебник / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб.: Издательство "Лань", 2010 – 332с.
2. Кувшинников, И.М. Коллоидная химия: учеб. пособие / И.М. Кувшинников, Т.А Чарикова. – Москва: Изд-во МГОУ, 2011. – 56 с.
3. Родин, В.В. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.В. Родин, Э.В. Горчаков, В.А. Оробец. – Электрон. текстовые данные. – Ставрополь: Ставропольский государственный аграрный университет, АГРУС, 2013. – 156 с.

Учебное издание

Воробьева Елена Владимировна

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ
СИСТЕМ**

Методические указания
по выполнению лабораторных работ

Подписано в печать _____. Тираж 15 экз.
Рязанский институт (филиал)
Московского политехнического университета
390000, г. Рязань, ул. Право-Лыбедская, 26/53