

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

*Л.А. ОНУЧАК, Ю.Г. КУРАЕВА, Т.С. КАПРАЛОВА*

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева» в качестве практикума для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

С А М А Р А  
Издательство Самарского университета  
2024

УДК 544.7(075)  
ББК Г6я7+Г58я7  
О-596

Рецензенты: канд. хим. наук, доц. А.Р. Абдульмянов,  
канд. хим. наук, доц. Е.Ю. Мощенская

*Онучак, Людмила Артемовна*  
О-596      **Поверхностные явления и дисперсные системы:**  
практикум / Л.А. Онучак, Ю.Г. Кураева, Т.С. Капралова. –  
Самара: Издательство Самарского университета, 2024. – 96 с.

**ISBN 978-5-7883-2108-0**

Практикум содержит методические рекомендации к лабораторным работам по основным разделам дисциплины «Коллоидная химия» (молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем, термодинамика поверхностных явлений, электрохимические явления, образование и свойства лиофильных и лиофобных дисперсных систем), выполняемым на кафедре физической химии и хроматографии Самарского университета. Каждой работе предшествуют краткие теоретические сведения, необходимые для понимания сути изучаемого физико-химического процесса. Подробно изложен порядок выполнения работ и обработки результатов эксперимента. Предложены вопросы для самоконтроля знаний по основным разделам дисциплины.

Практикум предназначен для обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Подготовлено на кафедре физической химии и хроматографии.

УДК 544.7(075)  
ББК Г6я7+Г58я7

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
1. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ .....	5
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ЗОЛЯ МЕТОДОМ СПЕКТРА МУТНОСТИ.....	16
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЧАСТИЦ ЗОЛЯ КАНИФОЛИ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ.....	23
4. АДСОРБЦИЯ СПИРТА НА ПОВЕРХНОСТИ «РАСТВОР – ВОЗДУХ» .....	30
5. АДСОРБЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЯ .....	40
6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО $\zeta$ -ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА .....	52
7. ИЗУЧЕНИЕ КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ .....	60
8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ АМФОТЕРНОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА .....	66
9. ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ .....	71
10. ЭМУЛЬСИИ И ИХ СВОЙСТВА .....	80
ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВОВ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	91
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>93</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

Практикум охватывает основные разделы колloidной химии, являющейся наукой о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Данный практикум поможет студентам углубить знания в области специфических свойств дисперсных систем и методов их изучения.

Практикум состоит из 10 лабораторных работ, касающихся основных разделов колloidной химии: молекулярно-кинетических и оптических свойств дисперсных систем, термодинамики поверхностных явлений, электрокинетических явлений, образования и свойств лиофильных и лиофобных дисперсных систем. Каждая лабораторная работа содержит пояснительный теоретический материал для изучаемой темы и порядок выполнения работы. В теоретическом обосновании работы достаточно полно рассматриваются основные понятия, закономерности изучаемых физико-химических процессов и расчетные уравнения. В конце каждой лабораторной работы предложены вопросы для самоконтроля знаний, необходимых для подготовки студента к собеседованию по результатам выполнения работы.

Практикум предназначен для обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

# **1. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ**

## ***Цель работы***

Изучить явление седиментации в полидисперсной суспензии, построить седиментационную кривую, интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц суспензии по радиусам.

## ***Теоретическое обоснование работы***

Суспензии – коллоидные системы, имеющие жидкую дисперсионную среду и твердую дисперсную фазу с размером частиц  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  м. Суспензии чрезвычайно распространены в природе и занимают важное место в практической деятельности человека (например, глина в воде, мел в воде). Относительно большие размеры частиц суспензий являются причиной практически полного отсутствия в них диффузии, броуновского движения и осмотического давления.

Агрегативная устойчивость суспензий достигается за счет образования сольватных оболочек на поверхности частиц, а также за счет адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) и наличия двойного электрического слоя, который возникает вследствие диссоциации поверхностного слоя минеральных частиц. Одним из основных условий существования сольватных оболочек является удовлетворительная смачиваемость поверхности частиц. Хорошим стабилизатором суспензий являются поверхностно-активные вещества.

Как правило, суспензии благодаря большому размеру частиц кинетически (седиментационно) неустойчивы. Они подвержены седиментации (оседанию) под действием силы тяжести гравитационного поля. Для измерения размера частиц в таких системах применяют метод седиментационного анализа.

Седиментационный анализ заключается в том, что исследуемый порошок переводят в суспензию и определяют скорость оседания частиц. Известно несколько принципов седиментационного анализа.

1. Наблюдение за скоростью оседания в спокойной жидкости. Этот метод применим для грубодисперсных систем, у которых скорость седиментации достаточно велика.

2. Наблюдение за оседанием в центробежном поле (ультрацентрифугирование). Этот принцип используется для высокодисперсных систем и растворов полимеров.

Осадение частиц суспензии происходит под действием силы тяжести:

$$F_g = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_o)g, \quad (1.1)$$

где  $r$  – радиус сферической частицы (эквивалентный радиус для несферической частицы);  $\rho$  – плотность дисперсной фазы;  $\rho_o$  – плотность дисперсионной среды;  $g$  – ускорение свободного падения.

Движение частиц в вязкой (ニュ顿овской) среде противодействует сила сопротивления, определяемая законом Стокса:

$$F_\eta = 6\pi\eta rv, \quad (1.2)$$

где  $\eta$  – вязкость среды,  $v$  – скорость движения частиц.

Условием оседания частицы с постоянной скоростью  $v$  является равенство  $F_g = F_\eta$  или

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_o)g = 6\pi\eta rv, \quad (1.3)$$

откуда радиус частицы можно найти из экспериментальных данных по скорости ее оседания:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_o)g}} v = K\sqrt{v}, \quad (1.4)$$

где  $K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_o)g}}$  – величина, постоянная для данных условий опыта.

Скорость движения частицы определяют как отношение пройденного пути  $H$  к времени оседания  $\tau$ :

$$\nu = \frac{H}{\tau}. \quad (1.5)$$

В реальной полидисперсной суспензии радиусы частиц распределены в диапазоне от  $r_{min}$  до  $r_{max}$ , а ее фракционный состав может быть охарактеризован с помощью интегральной и дифференциальной функций распределения массы (веса) частиц по их радиусам.

Функции распределения можно найти различными способами, например, по результатам непрерывного определения веса оседающих частиц суспензии (седиментационный анализ). Седиментационный анализ проводят с помощью торсионных весов, регистрируя изменение во времени веса осадка, накапливающегося на чашечке при оседании частиц дисперсной фазы, равномерно распределенных в начальный момент времени по высоте  $H$  в объеме дисперсионной среды (рисунок 1).

За время  $\tau_{min}$  от начала опыта успевают осесть только самые крупные частицы суспензии. Полностью оседание частиц заканчивается при  $\tau_{max}$ , далее вес осадка уже не меняется. Форма седиментационной кривой описывается уравнением Сведберга – Одена:

$$P(\tau_i) = q_i + \tau_i \left[ \frac{dP(\tau)}{d\tau} \right]_{\tau=\tau_i}, \quad (1.6)$$

где  $q_i$  – суммарный вес осевших частиц, радиусы которых больше радиуса  $r_i$ , соответствующего времени оседания  $\tau_i$ , при этом частицы с радиусами от  $r_{min}$  до  $r_i$  еще продолжают оседать, а их вклад в вес осадка  $P(\tau_i)$ , накопившегося на чашечке весов составляет  $\tau_i \left[ \frac{dP(\tau)}{d\tau} \right]_{\tau=\tau_i}$ .

Величину  $q_i$  в момент времени  $\tau_i$  можно найти графически как отрезок, отсекаемый касательной к седиментационной кривой

(рис. 1). Проводя несколько касательных, получают данные для построения интегральной кривой, которая может быть представлена по-разному (рис. 2а): либо как зависимость  $Q(r) = \frac{q(r)}{P_{max}}$ , причем величина  $\frac{q_i}{P_{max}}$  представляет собой массовую долю частиц суспензии, радиусы которых лежат в диапазоне от  $r_i$  до  $r_{max}$ , либо как зависимость  $\bar{Q}(r) = 1 - \frac{q(r)}{P_{max}}$ , где  $1 - \frac{q_i}{P_{max}}$  представляет собой долю частиц, радиусы которых лежат в диапазоне от  $r_{min}$  до  $r_i$ .

Очевидно, что функция  $Q(r)$  является убывающей, а функция  $\bar{Q}(r)$  – возрастающей. Кроме того, поскольку  $Q(r) = 1 - \bar{Q}(r)$ , соответствующие производные равны по абсолютной величине и различаются знаком:  $\frac{dQ(r)}{dr} = -\frac{d\bar{Q}(r)}{dr}$ , причем  $\frac{d\bar{Q}(r)}{dr} > 0$ .

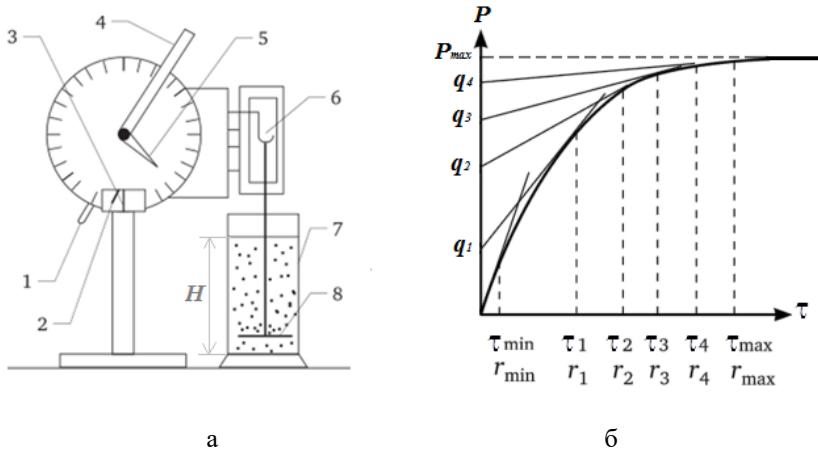


Рис. 1. Схема седиментационного анализа с помощью торсионных весов (а) (1 – арретир; 2 – стрелка весов; 3 – риска; 4 – рычаг; 5 – стрелка циферблата; 6 – крючок для чашечки; 7 – стеклянный цилиндр; 8 – чашечка) и седиментационная кривая  $P(\tau)$  для полидисперсной суспензии (б)

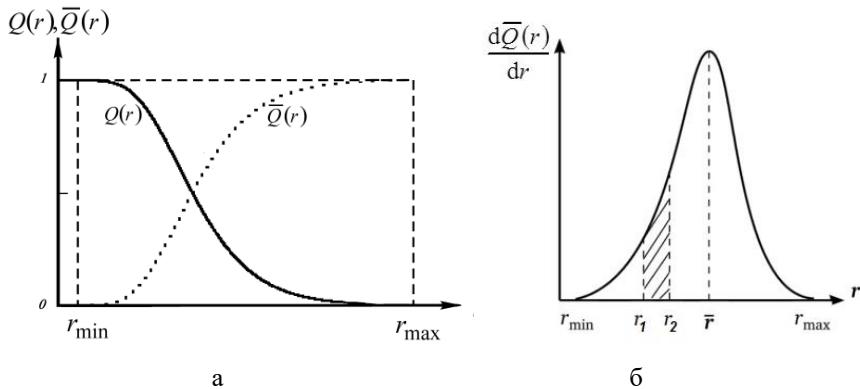


Рис. 2. Два способа представления интегральной кривой (а) и дифференциальная кривая (б) распределения частиц по радиусам

Таким образом, оба варианта представления интегральной кривой абсолютно эквивалентны, и для построения дифференциальной функции распределения частиц суспензии по радиусам  $f(r)$  может использоваться любой из них. Однако на практике чаще используют вариант представленный на рисунке 2б.

С помощью дифференциальной функции распределения можно найти долю частиц, радиусы которых лежат в диапазоне от  $r_1$  до  $r_2$  (при  $r_{min} \leq r_1 < r_2 < r_{max}$ ), как отношение  $\int_{r_1}^{r_2} f(r) dr / \int_{r_{min}}^{r_{max}} f(r) dr$  (следует иметь ввиду, что для нормированной дифференциальной функции распределения должно выполняться условие  $\int_{r_{min}}^{r_{max}} f(r) dr = 1$ ), поскольку величина  $f(r_i)$  пропорциональна (в случае нормированной функции – равна) доле частиц, радиус которых лежит в интервале от  $r_i$  до  $r_i + dr$ . Эта величина также пропорциональна вероятности того, что у наугад взятой частицы суспензии радиус попадет в тот же интервал от  $r_i$  до  $r_i + dr$ , что позволяет найти наиболее вероятный радиус частиц. Например, если  $f(r) = \frac{d\bar{Q}(r)}{dr}$ , то наиболее вероятный радиус отвечает максимуму функции распределения.

Таким образом, как интегральная, так и дифференциальная кривые позволяют охарактеризовать распределение массы частиц суспензии по радиусам. Обычно седиментационный метод используют для изучения грубодисперсных систем, когда радиусы частиц дисперсной фазы лежат в диапазоне от 1 до 100 мкм. В случае более крупных частиц нужно вводить поправки, связанные с турбулентным обтеканием средой и ускоренным их движением в начале седиментации. Для более мелких частиц существенно влияние диффузионных явлений (установление седиментационно-диффузионного равновесия). На практике, если частицы распределены в широком диапазоне радиусов и седimentируют в достаточно вязкой среде, то их полное оседание может потребовать очень большого времени, которое трудно определить. Целесообразно поэтому прекратить эксперимент до достижения максимального веса осадка, используя для обработки полученных экспериментальных данных аналитические методы, основанные на приближенных уравнениях, позволяющих более или менее точно описать реальные седиментационные кривые.

### *Оборудование и реактивы*

1. Седиментационные весы.
2. Стеклянный стакан на 50 см<sup>3</sup>.
3. Стеклянная палочка.
4. Секундомер.
5. Водный раствор глицерина.
6. Порошок крахмала (картофельный или кукурузный).

### *Порядок выполнения работы*

1. В качестве дисперсной среды берут воду или водный раствор глицерина. Значения плотности и вязкости воды и растворов глицерина приведены в таблице 1. Выбранную в качестве диспер-

сионной среды жидкость наливают в стакан так, чтобы высота  $H$  столба жидкости от верхнего уровня до чашечки весов составляла  $4,5 - 5 \text{ см}$ , затем измеряют начальное значение веса  $P_o$  чашечки весов, погруженной в жидкость.

Таблица 1. Плотность и вязкость воды и водных растворов глицерина при температуре  $20^\circ\text{C}$

	Содержание глицерина в растворе, % масс.				
	0	10	20	30	40
$\rho_o, \text{кг}/\text{м}^3$	998,2	1022,1	1047,0	1072,7	1099,5
$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$1,005\cdot10^{-3}$	$1,311\cdot10^{-3}$	$1,769\cdot10^{-3}$	$2,501\cdot10^{-3}$	$3,750\cdot10^{-3}$

2. Для приготовления суспензии ( $0,5\text{-}1\%$  масс) берут порошок оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\rho = 3700 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) или крахмала ( $\rho = 1500 \text{ кг}/\text{м}^3$ ). Суспензию тщательно перемешивают стеклянной палочкой, добиваясь равномерного распределения частиц по всему объему, быстро погружают чашечку весов в суспензию и освобождают арретир.

3. Первый отчет веса чашечки с осадком  $P'$  производят через  $10 \text{ с}$  после начала оседания частиц. В начале опыта происходит быстрое изменение веса, поэтому измерения делают через  $15\text{-}20 \text{ с}$ , затем промежуток времени между измерениями увеличивают, в конце опыта отсчеты делают через  $5 \text{ мин}$ .

4. Измерения заканчивают, когда два последних отсчета дают одинаковый вес чашечки с осадком.

5. Вес осадка рассчитывают как разность измеренного веса чашечки с осадком  $P'$  и начального веса чашечки  $P_o$ . Максимальный вес осадка на чашечке  $P_{max}$  определяют по последнему измерению.

6. Условия проведения эксперимента и полученные данные записывают в таблицу 2.

Таблица 2. Условия эксперимента и результаты измерений

$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	$\rho_o, \text{кг}/\text{м}^3$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$H, \text{м}$	$P_o, \text{мг}$	$K, (\text{м}\cdot\text{с})^{1/2}$
...	...	...	...	...	...
$\tau, \text{с}$	...	...	...	...	...
$P', \text{мг}$	...	...	...	...	...
$P = P' - P_o, \text{мг}$	...	...	...	...	...

### Обработка экспериментальных данных

1. На основе полученных результатов строят седиментационную кривую – график зависимости  $P(\tau)$ .

2. Из начала координат проводят касательную к начальному участку графика  $P(\tau)$  (рис. 1б), опустив перпендикуляр из точки отрыва касательной от седиментационной кривой, определяют время  $\tau_{min}$ , за которое происходит оседание наиболее крупных частиц суспензии.

3. Время полного оседания всех частиц  $\tau_{max}$  определяют, опустив перпендикуляр из точки выхода седиментационной кривой на горизонтальный участок, соответствующей величине  $P_{max}$ .

4. В интервале от  $\tau_{min}$  до  $\tau_{max}$  выбирают не менее 9 значений  $\tau_i$  так, чтобы расстояние между соседними значениями увеличивалось при увеличении  $\tau$ . Проводят касательные к точкам седиментационной кривой, соответствующим выбранным значениям  $\tau_i$ , по точкам пересечения касательных с осью ординат определяют значения  $q_i$ , соответствующие величинам  $\tau_i$ .

5. По формуле (1.4) находят радиусы частиц суспензии  $r_{max}$ ,  $r_{min}$  и  $r_i$ , скорость оседания вычисляют по формуле (1.5), подставляя в нее значения  $\tau_{min}$ ,  $\tau_{max}$  и выбранные промежуточные значения  $\tau_i$ .

6. Для построения интегральной кривой распределения частиц вычисляют значения  $\bar{Q}_i = 1 - \frac{q_i}{P_{max}}$ , показывающие, какая доля частиц суспензии имеет радиусы от  $r_{min}$  до  $r_i$ . Полученные данные записывают в таблицу 3. По данным таблицы строят график зависимости  $\bar{Q} = f(r)$ .

Таблица 3. Расчет радиусов частиц суспензии и величин, необходимых для построения интегральной кривой распределения частиц

$\tau, с$	$v = \frac{h}{\tau}, м/с$	$r = K \cdot \sqrt{v}, м$	$q, мг$	$\bar{Q} = 1 - \frac{q}{P_{max}}$
$\tau_{min}=...$	$v_{max}=...$	$r_{max}=...$	$0$	$1$
$\tau_1$	$v_1$	$r_1$	$q_1$	$\bar{Q}_1$
...	...	...	...	...
$\tau_i$	$v_i$	$r_i$	$q_i$	$\bar{Q}_i$
...	...	...	...	...
$\tau_{max}=...$	$v_{min}=...$	$r_{min}=...$	$P_{max}$	$0$

7. Далее строится дифференциальная кривая распределения частиц суспензии. Для этого воспользуемся следующим допущением

$$f(r) = \frac{d\bar{Q}(r)}{dr} \approx \frac{\Delta\bar{Q}}{\Delta r}. \quad (1.7)$$

Конечные разности  $\Delta\bar{Q}$  и  $\Delta r$  рассчитывают на основании данных таблицы 3 по формулам

$$\begin{aligned} \Delta\bar{Q} &= \bar{Q}_{i+1} - \bar{Q}_i, \\ \Delta r &= r_{i+1} - r_i. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Результаты расчетов записывают в таблицу 4 (следует обратить внимание на то, что данные из таблицы 3 переносятся в таблицу 4 в порядке возрастания радиусов частиц, т.е. от  $r_{min}$  до  $r_{max}$ ).

8. По данным таблицы 4 строят зависимость отношения  $\Delta \bar{Q} / \Delta r$  от величины  $\frac{1}{2}(r_{i+1} + r_i)$ . Максимум дифференциальной кривой соответствует наиболее вероятному радиусу частиц суспензии,  $\bar{r}$ .

Таблица 4. Расчет величин, необходимых для приближенного построения дифференциальной кривой распределения частиц

$r, м$		$\Delta r, м$	$\bar{Q}$	$\Delta \bar{Q}$	$\frac{\Delta \bar{Q}}{\Delta r}$
$r_{min}=...$	—	—	0	—	—
$r_1=...$	$\frac{1}{2}(r_2 + r_{min})$	$r_1 - r_{min}$	$\bar{Q}_1=...$	$\bar{Q}_1 - 0 =$ $\bar{Q}_1=...$	...
$r_2=...$	$\frac{1}{2}(r_2 + r_1)=...$	$r_2 - r_1=...$	$\bar{Q}_2=...$	$\bar{Q}_2 -$ $\bar{Q}_1=...$	...
...	...	...	...	...	...
$r_i=...$	$\frac{1}{2}(r_i + r_{i-1})=...$	$r_i - r_{i-1}=...$	$\bar{Q}_i=...$	$\bar{Q}_i -$ $\bar{Q}_{i-1}=...$	...
$r_{i+1}=...$	$\frac{1}{2}(r_{i+1} + r_i)=...$	$r_{i+1} - r_i=...$	$\bar{Q}_{i+1}=...$	$\bar{Q}_{i+1} -$ $\bar{Q}_i=...$	...
...	...	...	...	...	...
$r_{max}=...$	...	...	1	...	...

### Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицы с экспериментальными данными, графики седиментационной кривой, интегральной и дифференциальной кривых распределения размера частиц по радиусам, результаты расчета. В выводах приводят численные значения  $r_{min}$ ,  $\bar{r}$  и  $r_{max}$ , на основании формы дифференциальной кривой обсуждают характер распределения частиц суспензии по радиусам.

### ***Вопросы для самоконтроля***

1. Напишите формулу для определения радиуса частиц седиментационным методом анализа.
2. Запишите выражение силы трения, противодействующей оседанию частиц.
3. Напишите уравнение гипсометрического закона Лапласа.
4. Приведите графическую зависимость скорости седиментации частиц монодисперсной суспензии.
5. Приведите графическую зависимость скорости седиментации частиц бидисперсной суспензии.
6. Приведите графическую зависимость скорости седиментации частиц полидисперсной суспензии.
7. Приведите график дифференциального распределения частиц полидисперсной системы по размерам.
8. Дайте определение седиментационной устойчивости.
9. Запишите интервал размеров грубодисперсных частиц.
10. Объясните, что принято за меру кинетической устойчивости.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ЗОЛЯ МЕТОДОМ СПЕКТРА МУТНОСТИ

### *Цель работы*

Изучить зависимость оптической плотности бесцветного золя от длины волны падающего света, определить средний размер частиц золя.

### *Теоретическое обоснование работы*

При прохождении через неоднородную среду (дисперсную систему) свет распространяется как в направлении падения первичной волны, так и в отличных от данного направлениях. Если в системе отсутствует поглощение, то

$$I_o = I_n + I_p, \quad (2.1)$$

где  $I_o$  – интенсивность падающего на систему света,  $I_n$  – интенсивность прошедшего через систему света (в направлении падения),  $I_p$  – интенсивность света, рассеянного системой имеющей толщину  $l$  в направлениях, отличных от направления падения.

Если принять рассеянный свет за фиктивно поглощенный, то можно записать выражение, аналогичное закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$I_n = I_o \exp(-\tau l) = I_o 10^{-D}. \quad (2.2)$$

где  $D = \lg \frac{I_o}{I_n} = \frac{1}{\ln 10} \tau l$  – оптическая плотность,  $l$  – толщина слоя, вызывающего ослабление интенсивности падающего света,  $\tau$  – т.н. мутность системы, характеризующая ее способность рассеивать свет (величина, обратная расстоянию, на котором интенсивность падающего света уменьшается в  $e$  раз).

Если  $I_p \ll I_o$ , то с использованием двух оптических законов (Рэлея и Бугера – Ламберта – Бера) можно записать, что

$$D \approx \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{I_p}{I_o} = \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{R}{I_o} l, \quad (2.3)$$

Интенсивность света, рассеянного дисперсной системой единичного объема (соответственно, единичной толщины), можно выразить как

$$R = I_o B n V^2 \lambda^{-\chi} = I_o \tau, \quad (2.4)$$

где  $B$  – константа, зависящая от показателей преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды,  $n$  – концентрация частиц дисперсной фазы, выраженная как количество частиц в единице объема дисперсной системы,  $V$  – объем частицы дисперсной фазы,  $\lambda$  – длина волны падающего света,  $\chi$  – показатель степени, зависящий от радиуса частицы  $r$  и соотношения показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды  $n_1/n_o$  (при условии  $r/\lambda \leq 0,05 \div 0,1$  имеет место рэлеевское рассеяние, при котором  $\chi = 4$ ).

Метод спектра мутности, с помощью которого можно найти радиус частиц дисперсной фазы, основан на экспериментальном определении оптической плотности при различных значениях длины волны падающего света. Это позволяет рассчитать величину  $\chi$  с последующей оценкой размера частиц с помощью специальной градуировочной кривой Геллера  $\chi(r)$ .

Из соотношений (2.3) и (2.4) следует, что

$$D = B' \lambda^{-\chi}, \quad (2.5)$$

где  $B' = \frac{B \nu V^2 l}{\ln 10}$  – величина, постоянная при постоянной концентрации частиц дисперсной фазы и толщине рассеивающего слоя.

Данное уравнение можно преобразовать к виду:

$$\ln D = \ln B' + \chi \cdot (-\ln \lambda), \quad (2.6)$$

Уравнение (2.6) показывает, что величину  $\chi$  можно определить как тангенс угла наклона прямой, соответствующей зависимости величины  $\ln D$  от  $-\ln \lambda$ . Прямую строят по экспериментальным значениям оптической плотности дисперсной системы  $D$ , измеренной при различных значениях длины волны падающего

света  $\lambda$ . Уравнение (2.5) записано для такого случая, когда все измерения выполнены при постоянной толщине  $l$  рассеивающего слоя. Вместе с тем, при увеличении длины волны оптическая плотность резко падает, поэтому удобно выбирать толщину слоя  $l$  так, чтобы оптическая плотность при изменении длины волны лежала в интервале от 0,1 до 0,3. При этом результаты измерений нужно привести к некоторой фиксированной толщине слоя  $l_o$ . Если при данной длине волны  $\lambda$  и толщине слоя  $l_i$  измеренная оптическая плотность составила  $D_i$ , то ее пересчитывают по формуле:

$$D = D_i \frac{l_o}{l_i}. \quad (2.7)$$

### *Оборудование и реактивы*

1. Фотоэлектрический колориметр КФК-2.
2. Набор кювет для КФК-2.
3. Мерные колбы на 50 и 100 см<sup>3</sup>.
4. Пипетки на 25 и 50 см<sup>3</sup>.
5. Раствор золя канифоли с концентрацией 0,1 г/л.
6. Дистиллированная вода.

### *Порядок выполнения работы*

1. Работу проводят с использованием золя канифоли с исходной концентрацией  $C_o \approx 0,1$  г/л. Из исходного золя разбавлением готовят еще один рабочий золь объемом 50-100 мл с концентрацией  $C_1 \approx 0,05$  г/л. При выполнении работы нет необходимости точно определять концентрацию канифоли в золях, однако, значительные отклонения от рекомендуемых значений нежелательны.
2. Измерение оптической плотности проводят с помощью концентрационного фотоэлектрического колориметра КФК-2. Прибор включают в сеть за 15 мин до начала измерений, открыв кюветное отделение (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой поток).

3. После того, как прибор прогреется, выбирают и устанавливают светофильтр с необходимой длиной волны. Устанавливают ручку «Чувствительность» в положение «1» (при использовании светофильтров  $315\div540\text{ нм}$  положения ручки отмечены черным цветом, для светофильтров  $590\div980\text{ нм}$  – красным цветом), а ручку «Установка 100 грубо» – в крайнее левое положение. В кюветодержатель помещают две одинаковые кюветы, заполненные рабочим золем и дистиллированной водой. В световой пучок помещают кювету с водой, закрывают крышку кюветного отделения и устанавливают стрелку прибора на «0» на шкале оптической плотности (на «100» по шкале коэффициента пропускания) ручками «Чувствительность», «Установка 100 грубо» и «Установка 100 точно».

4. Поворотом рукоятки помещают в световой пучок кювету с рабочим золем, записывают значение его оптической плотности. **Переключать светофильтры и менять чувствительность можно только при открытой крышке кюветного отделения!** При слишком большой (или слишком маленькой) оптической плотности нужно взять другие кюветы с меньшей (или большей) толщиной слоя.

5. Измерение оптической плотности проводят при  $\lambda = 364, 400, 440, 490, 540$  и  $670\text{ нм}$  сначала для первого, а затем для второго рабочего золя. Результаты измерений записывают в таблицу 1.

### ***Обработка экспериментальных данных***

1. В две последние колонки таблицы записывают значения вспомогательных переменных  $x = -\ln \lambda$  и  $y = \ln D$ , которые рассчитываю на основании экспериментальных данных.

2. Для определения показателя степени  $\chi$  строят зависимости  $y = f(x)$ , проводя соответствующие прямые методом наименьших квадратов (рисунок 1). Если какие-то точки не ложатся на прямую их исключают (выброс эксперимента).

Таблица 1. Оптическая плотность золей при различных значениях длины волны падающего света

$\lambda, \text{ нм}$	$D_i$	$l_i, \text{ м.м}$	$\frac{l_o}{l_i}$	$D = D_i \cdot \frac{l_o}{l_i}$	$x = -\ln \lambda$	$y = \ln D$
<b>Золь №1 (<math>C_1 \approx 0,1 \text{ г/л}</math>)</b>						
<b>364</b>	...	...	...	...	...	...
<b>400</b>	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...
<b>670</b>	...	...	...	...	...	...
<b>Золь №2 (<math>C_2 \approx 0,05 \text{ г/л}</math>)</b>						
<b>364</b>	...	...	...	...	...	...
<b>400</b>	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...
<b>670</b>	...	...	...	...	...	...

3. Получают два значения  $\chi$  ( $\chi_1$  и  $\chi_2$ ), соответствующие двум используемым в работе золям.

Расчет величины  $\chi$  проводят по формулам:

$$\chi_1 = \operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{y'_2 - y'_1}{x_2 - x_1}; \quad \chi_2 = \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{y''_2 - y''_1}{x_2 - x_1}, \quad (2.8)$$

где  $x_1, x_2$  – абсциссы, а  $y'_1, y'_2$  и  $y''_1, y''_2$  – ординаты точек, лежащих на прямых, построенных по экспериментальным данным (см. рисунок 1).

4. Поскольку для данной дисперской системы величина  $\chi$  зависит от радиуса частиц  $r$  и не зависит от их концентрации  $n$  (если эта концентрация достаточно мала), близость значений  $\chi$  для золей с разной концентрацией частиц свидетельствует о правильности измерений и расчетов. В этом случае можно вычислить их среднее значение  $\bar{\chi} = \frac{1}{2} \cdot (\chi_1 + \chi_2)$ , на основании которого по градиро-вочной кривой, изображенной на рисунке 2, оценить средний радиус частиц золя канифоли.

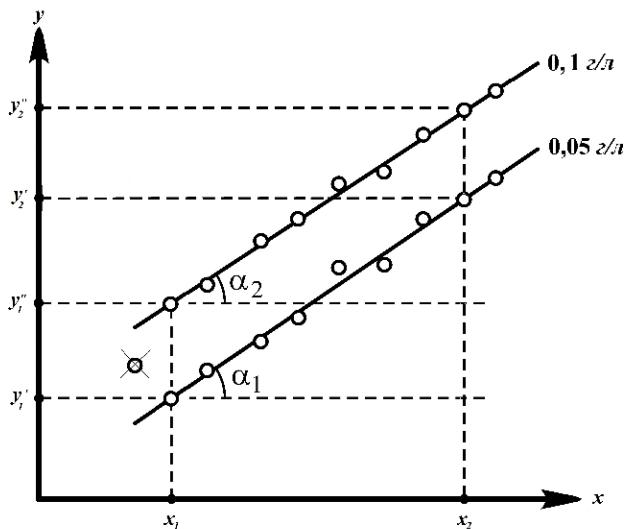


Рис. 1. Обработка экспериментальных данных  
для определения величины  $\chi$

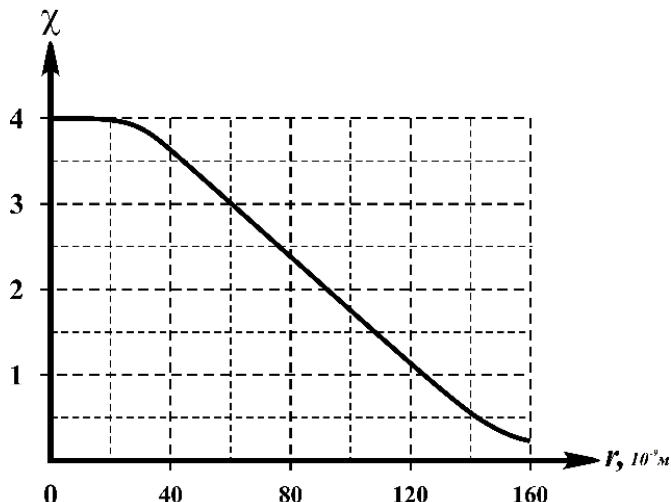


Рис. 2. Зависимость показателя степени  $\chi$  от радиуса частиц  $r$   
при сильном различии показателей преломления дисперсной фазы  
и дисперсионной среды (кривая Геллера)

### ***Форма отчета***

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицу с экспериментальными данными, зависимость оптической плотности золей от длины волны падающего света, результаты расчета. В выводах по работе нужно привести численные значения показателя степени  $\chi$ , найденные для двух золей с разными концентрациями дисперсной фазы ( $\chi_1$  и  $\chi_2$ ), среднее значение показателя степени  $\bar{\chi}$  и определенный с помощью градуировочной кривой средний радиус частиц золя.

### ***Вопросы для самоконтроля***

1. Уравнение Рэлея и его анализ.
2. Для каких дисперсных систем применимо уравнение Рэлея?
3. Каков порядок расчета средних размеров частиц, полученных методом светорассеяния?
4. Приведите уравнение Бугера-Ламберта-Бера. Что такое оптическая плотность?
5. Какие оптические методы используются для определения размеров частиц дисперсной фазы?
6. Перечислите факторы, от которых зависит интенсивность рассеянного света.
7. Чем объясняется мутность дисперсных систем? Какой оптический метод основан на измерении мутности коллоидных растворов?

### **3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЧАСТИЦ ЗОЛЯ КАНИФОЛИ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ**

#### ***Цель работы***

Изучить зависимость интенсивности рассеянного дисперсной системой света от концентрации частиц дисперсной фазы, определить неизвестную концентрацию золя путем построения градуировочной кривой.

#### ***Теоретическое обоснование работы***

В простейшем случае рэлеевского рассеяния интенсивность света, рассеянного в данном направлении единицей объема дисперсной системы, выражается следующим соотношением:

$$I_V(\varphi, R) = 9\pi^2 \left( \frac{n_1^2 - n_o^2}{n_1^2 + 2n_o^2} \right)^2 \frac{nV^2}{\lambda^4} \frac{\sin^2 \varphi}{R^2} I_o, \quad (3.1)$$

где  $n_1$  и  $n_o$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды,  $n$  – число частиц в единице объема (концентрация),  $V$  – объем частицы дисперсной фазы,  $\lambda$  – длина волны падающего света,  $I_o$  – интенсивность падающего света,  $R$  – расстояние от наблюдателя до источника рассеянного света,  $\varphi$  – угол между плоскостью, в которой колеблется вектор напряженности электрического поля падающей поляризованной световой волны, и направлением распространения рассеянной световой волны (см. рисунок 1).

Метод изучения дисперсных систем, основанный на определении интенсивности  $I_V$  света, рассеянного в некотором заданном направлении, называется *нефелометрией*. Нефелометрию широко используют для определения концентрации частиц дисперсной фазы, поскольку соотношение  $\frac{I_V(\varphi, R)}{I_o} \sim n$  для систем с постоянным объемом частиц дисперсной фазы имеет место не только в области рэлеевского светорассеяния, но и в случае более крупных частиц

(когда показатель степени, в которой длина волны падающего света входит в закон Рэлея, меньше четырех, а форма индикатрисы светорассеяния искажена). Вместо абсолютных измерений и непосредственных расчетов по уравнению Рэлея на практике чаще применяется метод сопоставления свойств исследуемых дисперсных систем со свойствами систем с известной концентрацией и размером частиц. Используют, например, градуировочную кривую, построенную на основании данных для дисперсных систем, получаемых разбавлением исходной дисперсной системы.

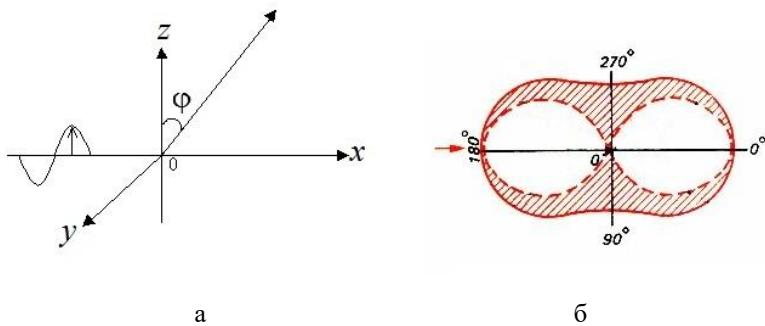


Рис. 1. Схематичное изображение падения поляризованного света на коллоидную частицу (а) и вид индикатрисы светорассеяния в области выполнения закона Рэлея (б)

### *Оборудование и реактивы*

1. Нефелометр «НФМ».
2. Мерные колбы на  $50 \text{ см}^3$  – 7 штук.
3. Пипетки на 2, 5, 10 и  $25 \text{ см}^3$ .
4. Раствор золя канифоли с концентрацией  $0,1 \text{ г/л}$ .
5. Дистиллированная вода.

### *Порядок выполнения работы*

1. Работу проводят с использованием золя канифоли с исходной концентрацией  $C_o \approx 0,1 \text{ г/л}$ . Градуировочные золи получают,

разбавляя исходный золь. В мерные колбы объемом 50 мл наливают 25, 20, 15, 10, 5 и 2 мл исходного золя, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2. Золь, концентрацию которого считают неизвестной и определяют по градуировочной кривой, получают, разбавляя 12 мл исходного золя в мерной колбе объемом 50 мл (при необходимости можно взять любой точно отмеренный объем исходного золя в диапазоне 12÷18 мл).

3. Измерения проводят с помощью нефелометра «НФМ», оптическая схема которого приведена на рисунке 2. Исследуемую дисперсную систему помещают в кювету, которую устанавливают в камеру, заполненную дистиллированной водой. Камеру заполняют водой до белой отметки, нанесенной на ее внутреннюю стенку. Кювета с помощью специального центратора должна быть установлена строго по оси камеры. Включают осветительную лампу (только на время измерений).

Световой поток от лампы падает на делитель. Пройдя через делитель и линзу-конденсор, часть светового потока попадает в камеру. Рассеянный частицами дисперсной системы световой поток создает яркость правой половины поля зрения в окуляре прибора. Свет, отраженный делителем, попадает на рассеиватель и создает яркость левой половины поля зрения. Оба световых потока проходят через диафрагмы, связанные с измерительными барабанами, вращая которые можно регулировать яркость полей зрения в окуляре. Светофильтр, устанавливаемый перед окуляром, нужен для нивелирования разницы длин волн света, рассеянного дисперсной системой и рассеивателем прибора.

Измерительные барабаны имеют две шкалы. На шкале светопропускания прибора, выкрашенной в черный цвет, в % нанесено отношение площади диафрагмы при данном ее раскрытии к площади диафрагмы при максимальном раскрытии.

При использовании эталонной призмы мутности, входящей в комплект прибора, с помощью нефелометра можно измерять абсолютную мутность рассеивающей системы.

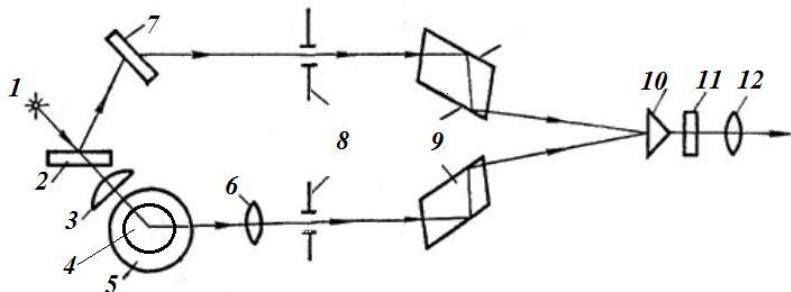


Рис. 2. Упрощенная оптическая схема нефелометра «НФМ»:  
1 – источник света; 2 – делитель светового потока; 3 – линза-конденсор, в фокусе которой находится источник света; 4 – кювета с исследуемой системой; 5 – камера, заполненная дистиллированной водой; 6 – объектив нефелометра; 7 – рассеиватель; 8 – диафрагмы, регулирующие световой поток; 9 – призмы, изменяющие ход лучей; 10 – призма, сводящая лучи к одной оси; 11 – светофильтр; 12 – окуляр нефелометра

4. При выполнении работы измерения проводят с использованием зеленого светофильтра № 5, начиная с градуировочного золя, имеющего наибольшую концентрацию. Оба барабана устанавливают на 100% по шкале светопропускания прибора. Рассеиватель подбирают таким образом, чтобы правое поле было немного светлее левого. Вращают левый барабан, добиваясь одинаковой яркости полей зрения. Тем самым добиваются равенства интенсивностей света, рассеянного наиболее концентрированной дисперсной системой, и света, рассеянного рассеивателем при максимальном раскрытии связанной с правым барабаном диафрагмы, регулирующей световой поток от рассеивателя. **Все дальнейшие измерения проводят при неизменном положении левого барабана.** Таким образом, для наиболее концентрированного золя принимают

величину условного светорассеяния  $R = 100\%$  (по черной шкале правого барабана).

5. После этого кювету вынимают из камеры, тщательно промывают, ополаскивают следующим градуировочным золем, заполняют и устанавливают в прибор. Яркости полей зрения уравнивают вращением правого барабана, определяют величину интенсивности светорассеяния в % относительно наиболее концентрированного золя (по черной шкале правого барабана).

6. Аналогично проводят измерения для остальных золей, включая тот, концентрацию которого считают неизвестной (контрольный золь).

7. Результаты измерений записывают в таблицу 1.

8. По окончании работы нужно выключить прибор, промыть кювету и слить воду из камеры.

Таблица 1. Результаты измерения условного светорассеяния для золей канифоли с различной концентрацией

$C_i$ , мг/л	$R_i$ , %	$C_i$ , мг/л	$R_i$ , %
50	100	10	...
40	...	4	...
30	...	$C_x^{usm} = \dots$	$R_x = \dots$
20	...		

### *Обработка экспериментальных данных*

1. На основании данных, представленных в таблице, строят градуировочную кривую, примерный вид которой показан на рисунке 3.

2. С использованием полученной градуировочной кривой определяют концентрацию контрольного золя  $C_x^{usm}$  и рассчитывают отклонение измеренной величины от истинного значения концентрации:

$$\delta = \frac{C_x^{usm} - C_x^{uzm}}{C_x^{uzm}} \cdot 100\%. \quad (3.2)$$

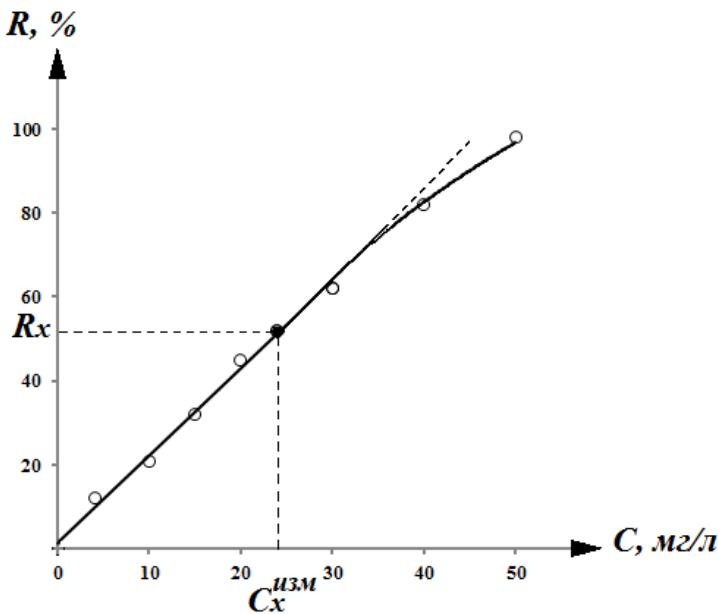


Рис. 3. Пример построения градуировочной кривой и определение концентрации контрольного золя (пунктирная линия аппроксимирует экспериментальные данные в узком интервале концентраций)

### ***Форма отчета***

В выводах по работе обсуждают характер зависимости относительной величины светорассеяния  $R$  от концентрации золей при постоянстве размеров частиц дисперсной фазы, указывают численное значение концентрации контрольного золя, найденное с использованием градуировочной кривой, и отклонение (в %) измеренного значения концентрации от истинного.

### ***Вопросы для самоконтроля***

1. Какие оптические явления наблюдаются при падении света на коллоидную систему?

2. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах и истинных растворах?
3. При каких условиях справедливо уравнение Рэлея?
4. Перечислите факторы, от которых зависит интенсивность рассеянного света.
5. Какая зависимость лежит в основе нефелометрического метода анализа?
6. Как можно определить концентрацию золя с помощью нефелометрии?

## 4. АДСОРБЦИЯ СПИРТА НА ПОВЕРХНОСТИ «РАСТВОР – ВОЗДУХ»

### *Цель работы*

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

### *Теоретическое обоснование работы*

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

Поверхностное натяжение идеального раствора связано с величиной избыточной гиббсовской адсорбции ПАВ уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (4.1)$$

Следовательно, имея зависимость  $\sigma(C)$  – изотерму поверхностного натяжения, можно получить изотерму адсорбции ПАВ на поверхности «раствор – воздух»  $\Gamma(C)$ .

Изотерма адсорбции на границе «жидкий раствор – газ» может быть описана также уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (4.2)$$

где  $C$  – равновесная концентрация ПАВ в растворе,  $K$  – константа адсорбционного равновесия, численно равная отношению константы скорости адсорбции к константе скорости десорбции,  $\Gamma_\infty$  – предельная адсорбция, соответствующая образованию на поверхности плотного мономолекулярного слоя вертикально ориентированных молекул ПАВ.

### *Оборудование и реактивы*

1. Стала́гмометр.
2. Мерная колба на 50 см<sup>3</sup>.
3. Пипетка на 25 см<sup>3</sup>.
4. Плоскодонная колба с притертой пробкой – 6 штук.
5. Растворы спиртов с числом атомов углерода С<sub>3</sub> – С<sub>5</sub> (пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, пентанол и изопентанол).
6. Дистиллированная вода.

### *Порядок выполнения работы*

1. Из раствора спирта с исходной концентрацией  $C$  готовят серию разбавленных растворов (исходный спирт указывается преподавателем). Для этого в мерную колбу объемом 50 мл отбирают пипеткой 25 мл спирта с исходной концентрацией  $C$ , приливают дистиллированную воду (до метки). Полученный раствор переливают в колбу с пробкой. Концентрация спирта в разбавленном растворе составит  $C/2$  моль/л. Таким же образом, т.е. путем последовательного разбавления, готовят растворы с концентрациями  $C/4$ ,  $C/8$ ,  $C/16$  и  $C/32$  моль/л.

2. Измерение поверхностного натяжения проводят сталагмометрическим методом. Заполняют калиброванный объем сталагмометра дистиллированной водой, настраивают сталагмометр так, чтобы вода медленно капала через капилляр, подсчитывают число капель, заключающихся в объеме сталагмометра  $n_o$ . Необходимо, чтобы сталагмометр располагался строго вертикально, его нижний срез находился на расстоянии 1 – 2 см над поверхностью раствора, а капли отрывались от капилляра с интервалом не менее 5 – 6 с. Измерения повторяются не менее четырех раз, допустимое расхождение результатов не более одной капли.

3. Аналогичным образом измеряют число капель  $n_i$  для каждого раствора, начиная с наиболее разбавленного, предварительно ополаскивая сталагмометр исследуемым раствором. Для дальнейших расчетов берут среднее значение  $\bar{n}_o$  и  $\bar{n}_i$ .

4. Результаты измерений заносят в таблицу 1.

### ***Обработка экспериментальных данных***

1. Расчет поверхностного натяжения проводят по формуле:

$$\sigma_i = \sigma_o \cdot \frac{\bar{n}_o \cdot \rho_i}{\bar{n}_i \cdot \rho_o} \approx \sigma_o \cdot \frac{\bar{n}_o}{\bar{n}_i}, \quad (4.3)$$

поскольку для разбавленных растворов можно принять, что их плотности одинаковы и равны плотности воды, т.е. считать, что  $\rho_i \approx \rho_o$ .

Поверхностное натяжение воды  $\sigma_o$  ( $мДж/м^2$ ) вычисляют по формуле:

$$\sigma_o = 73,48 - 0,153 \cdot (t - 15), \quad (4.4)$$

где  $t$  – температура, при которой проводится эксперимент ( $^{\circ}C$ ).

2. Для каждого раствора рассчитывают величину  $\Delta\sigma$ , равную разности поверхностного натяжения воды и раствора. Результаты расчетов также записывают в таблицу 1.

3. По данным таблицы строят изотерму поверхностного натяжения  $\sigma = f(C)$  (рисунок 1).

Таблица 1. Экспериментальные данные и результаты расчетов поверхности натяжения растворов

Исследуемое ПАВ: ...							
Температура эксперимента: ... °C (... K)							
$C$ , моль/л	$n$				$\bar{n}$	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\ln C$
0	...	...	...	...	$\bar{n}_o = ...$	$\sigma_o = ...$	—
...	...	...	...	...	...	...	...
$C_i = ...$	...	...	...	...	...	$\sigma_i = ...$	...
...	...	...	...	...	...	...	...
$C = ...$	...	...	...	...	...	...	...

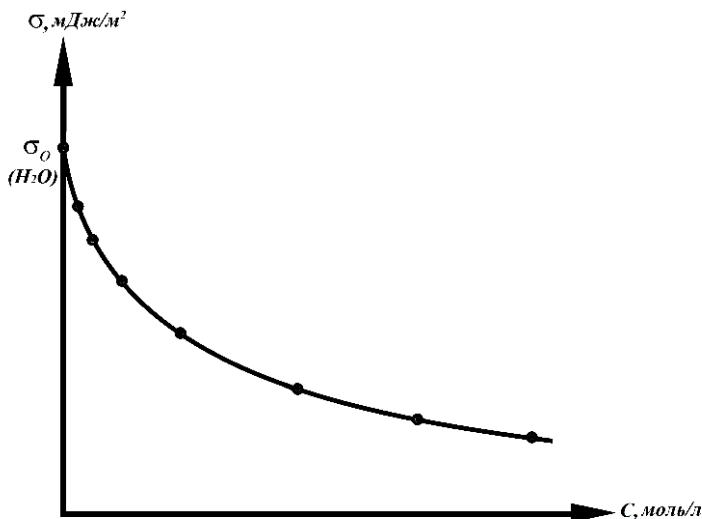


Рис. 1. Изотерма поверхности натяжения – зависимость поверхности натяжения растворов ПАВ от концентрации

4. Уравнение Гиббса (4.1) можно представить в более удобном для дальнейших расчетов виде:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\Delta\sigma(C)}{d \ln(C)}. \quad (4.5)$$

Для расчета гиббсовской адсорбции по уравнению (4.5) изотерму адсорбции представляют как зависимость  $\Delta\sigma$  от  $\ln(C)$  (рисунок 2).

5. Произвольно выбирают на графике не менее пяти значений  $\ln(C)$ , при которых строят касательные. Значения производной в точках касания определяют как

$$\frac{d\Delta\sigma(C)}{d \ln(C)} = \frac{F}{D}, \quad (4.6)$$

где  $D$  и  $F$  – отрезки, отсекаемые касательной на координатных осях (с учетом масштаба).

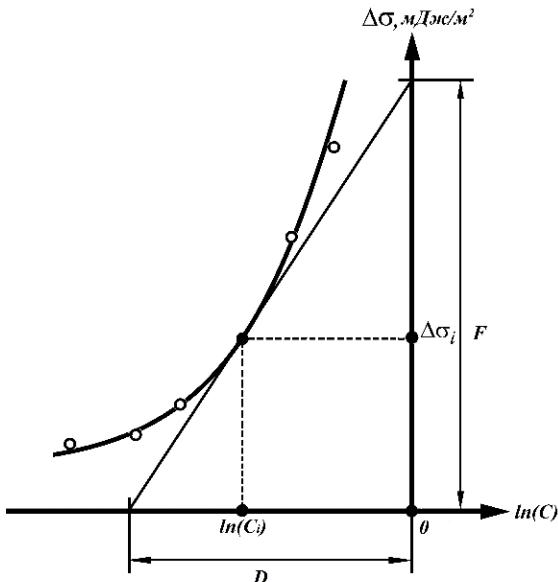


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения в координатах  $\Delta\sigma - \ln(C)$

6. Найденные значения производной подставляют в уравнение (4.5), в котором  $T = t + 273,15$  – температура эксперимента ( $K$ ),  $R = 8,314 \cdot 10^3$   $мДж/моль\cdot К$  – газовая постоянная. Результаты расчетов записывают в таблицу 2.

7. На основании представленных в таблице 2 данных строят изотерму адсорбции  $\Gamma = f(C)$  (рисунок 3).

Таблица 2. Результаты расчета гиббсовской адсорбции

$\ln(C)$ (в точках касания)	$C$ , моль/л	$D$	$F,$ $мДжс/$ $m^2$	$\frac{d\Delta\sigma(C)}{d \ln(C)} = \frac{F}{D}$	$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{F}{D},$ моль/ $m^2$	$1/C,$ л/моль	$1/\Gamma,$ $m^2/моль$
...	...	...	...	...	...	...	...
$\ln(C_i)$	$C_i$	...	...	...	$\Gamma_i$	$1/C_i$	$1/\Gamma_i$
...	...	...	...	...	...	...	...

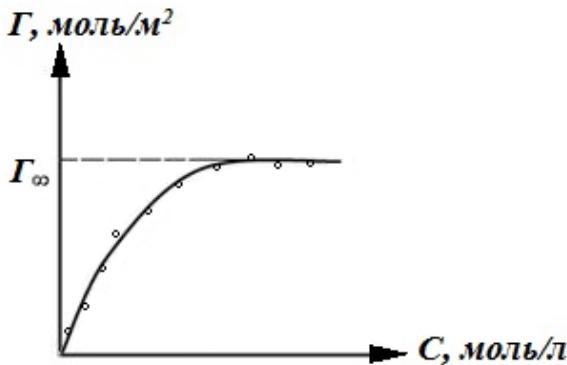


Рис. 3. Изотерма адсорбции ПАВ на поверхности межфазного раздела «раствор – воздух»

8. Для определения констант  $\Gamma_\infty$  и  $K$  уравнения Ленгмюра строят по данным таблицы 2 график зависимости величины  $1/\Gamma$  от  $1/C$  (рисунок 4). Из уравнения (4.2) следует, что

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K} \cdot \frac{1}{C} = b + a \cdot \frac{1}{C}, \quad (4.7)$$

где коэффициенты линейной регрессии  $a$  и  $b$  определяют методом наименьших квадратов, причем  $\Gamma_\infty = \frac{1}{b}$ , а  $K = \frac{b}{a}$ .

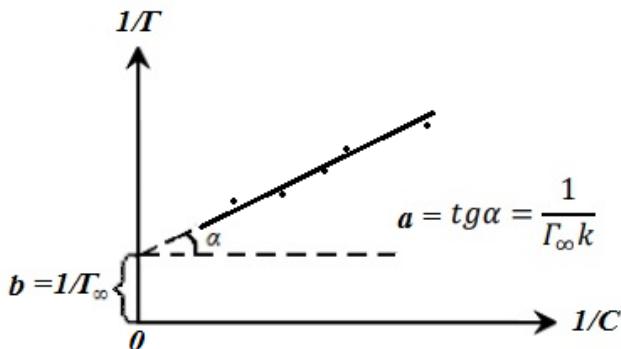


Рис. 4. Изотерма адсорбции ПАВ в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра (прямая проводится методом наименьших квадратов по данным таблицы 2)

9. Правильность расчета значений  $\Gamma_\infty$  и  $K$  проверяют, подставляя их в уравнение Шишковского:

$$\sigma = \sigma_o - \Gamma_\infty RT \ln(1 + KC). \quad (4.8)$$

По уравнению (4.8) рассчитывают поверхностное натяжение растворов, для которых определялись экспериментальные значения  $\sigma$  (см. таблицу 1). Расхождение между экспериментальными и рассчитанными значениями поверхностного натяжения  $\Delta = \frac{\sigma_{\text{эксп}} - \sigma_{\text{расч}}}{\sigma_{\text{эксп}}} \cdot 100$  не должно превышать 10 %. Результаты расчетов записывают в таблицу 3.

Таблица 3. Проверка правильности расчета констант уравнения Ленгмюра и выполнимости уравнения Шишковского

$\Gamma_\infty$ , моль/м <sup>2</sup>	$K$ , л/моль	$C$ , моль/л (см. табл. 1)	$\sigma, мДж/м^2$		$\Delta$ , %
			эксперимент	расчет по уравнению (4.8)	
...	...	$C_i = ...$	$\sigma_i = ...$	...	...
...	...	...	...	...	...
...	...	$C = ...$	...	...	...

Таблица 4. Молярные объемы жидкких спиртов  $V_M$  ( $\text{см}^3/\text{моль}$ <sup>\*)</sup> при некоторых температурах

Вещество	Temperatura $T, K$			
	288	293	298	303
<i>n</i> -Пропанол	74,2	74,7	75,2	75,8
<i>n</i> -Бутанол	90,9	91,5	92,1	92,7
<i>n</i> -Пентанол	107,5	108,1	108,8	109,4
Изопропанол	75,9	76,4	77,0	77,6
Изобутанол	91,8	92,4	93,0	93,6
Изопентанол	108,2	108,8	109,5	110,1

10. Зная величину предельной адсорбции  $\Gamma_\infty$ , можно вычислить толщину плотного адсорбционного монослоя молекул спирта  $\delta$  и площадку, приходящуюся на одну молекулу спирта в плотном монослое  $s_1$ :

$$\delta = \Gamma_\infty \cdot V_M, \quad (4.9)$$

$$s_1 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A}, \quad (4.10)$$

где  $V_M$  – молярный объем жидкого спирта ( $\text{м}^3/\text{моль}$ ) при температуре эксперимента (см. таблицу 4),  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}$  – число Авогадро.

На основании экспериментальных данных для различных спиртов составляют итоговую таблицу, в которой приводят значения  $\Gamma_\infty$ ,  $K$ ,  $\delta$  и  $s_1$  (см. таблицу 5).

---

<sup>\*)</sup> Для перевода в  $\text{м}^3/\text{моль}$  величины, приведенные в таблице, нужно умножить на  $10^{-6}$ .

Таблица 5. Толщина плотного адсорбционного монослоя  $\delta$   
и площадка, приходящаяся на одну молекулу в плотном монослое  $s_1$ ,  
для различных спиртов

Вещество	$\Gamma_\infty$ , моль/м <sup>2</sup>	$K$ , л/моль	$\delta$		$s_1$	
			$m$	$\text{\AA}^{**}$	$m^2$	$\text{\AA}^2$
<i>n</i> -Пропанол	...	...	...	...	...	...
<i>n</i> -Бутанол	...	...	...	...	...	...
<i>n</i> -Пентанол	...	...	...	...	...	...
Изопропанол	...	...	...	...	...	...
Изобутанол	...	...	...	...	...	...
Изопентанол	...	...	...	...	...	...

### ***Форма отчета***

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицы с экспериментальными данными, графики, результаты расчета, выводы по проделанной работе. В выводах по работе обсуждают закономерности изменения приведенных в таблице 5 величин в гомологических рядах спиртов, указывают, согласуются ли полученные данные для всех спиртов с предположением о мономолекулярном характере их адсорбции на поверхности межфазного раздела «раствор – воздух», сопоставляют значения  $s_1$  с площадью поперечного сечения гидроксильной группы ( $20\div22 \text{ \AA}^2$ ) и указывают, как ориентированы молекулы спирта в адсорбционном монослое.

### ***Вопросы для самоконтроля***

1. Что такое поверхностное натяжение, в каких единицах оно измеряется?
2. Проанализируйте причины, приводящие к изменению поверхностного натяжения на границе раздела «вода-воздух».

*\*\*) 1  $\text{\AA} = 10^{-10} m$ .*

3. Чем обусловлена сферическая форма капель жидкости в условиях невесомости?
4. Как зависит поверхностное натяжение от температуры?
5. Какие методы используются для определения поверхностного натяжения?
6. Какие вещества называют поверхностно-активными? В чем особенность строения молекулы ПАВ? Приведите примеры ПАВ.
7. Как зависит поверхностное натяжение растворов ПАВ от концентрации?
8. Что такое «поверхностная активность»? Как можно ее определить?
9. В чем заключается правило Дюкло-Траубе?
10. Изобразите изотермы поверхностного натяжения для ряда спиртов:  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_7OH$ ,  $C_4H_9OH$ ,  $C_5H_{11}OH$ .
11. Что называется адсорбцией и как количественно ее характеризуют?
12. Какое уравнение устанавливает зависимость между адсорбцией и поверхностным натяжением?
13. Приведите уравнение, описывающие зависимость адсорбции от концентрации (изотермы мономолекулярной адсорбции).
14. Как графически рассчитать предельную адсорбцию?
15. Как рассчитать толщину адсорбционного слоя ПАВ и площадь, занимаемую одной молекулой?

## **5. АДСОРБЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЯ**

### ***Цель работы***

Изучить характер зависимости адсорбции уксусной кислоты на поверхности угля от концентрации при постоянной температуре, по экспериментальным данным построить изотерму адсорбции, графически определить константы уравнения Фрейндлиха и проверить его применимость к адсорбции уксусной кислоты из раствора на угле.

### ***Теоретическое обоснование работы***

Адсорбция на границе твердое тело – раствор в общем похожа на адсорбцию газа на поверхности твердого тела. Но в данном случае явление адсорбции сильно усложняется наличием третьего компонента – растворителя. Молекулы растворителя тоже могут адсорбироваться на поверхности адсорбента и, следовательно, могут составлять конкуренцию молекулам адсорбата. Кроме того, адсорбция на границе твердое тело – раствор усложняется взаимодействием молекул адсорбата с молекулами растворителя.

При рассмотрении адсорбции из раствора различают два случая: адсорбцию неэлектролита (адсорбируются молекулы адсорбата) и адсорбцию электролитов, когда избирательно адсорбируется один из ионов электролита. Адсорбционная способность зависит от природы растворителя, адсорбента и адсорбата, температуры и концентрации.

При адсорбции из раствора молекулы адсорбата и растворителя являются конкурентами, то, очевидно, что чем хуже адсорбируется растворитель на адсорбенте, тем лучше будет адсорбироваться растворенное вещество.

Критерием адсорбируемости вещества (растворителя или растворенного вещества) на поверхности твердого тела может быть его поверхностное натяжение. Как известно, ПАВ обладают малым поверхностным натяжением. Поэтому, чем больше поверхностное натяжение самой среды (растворителя), тем меньше молекулы растворителя способны к адсорбции на твердом теле и тем лучше на нем адсорбируется растворенное вещество (ПАВ). Адсорбция ПАВ на поверхности твердого тела обычно хорошо идет из водных растворов и много хуже из растворов органических растворителей, имеющих сравнительно малое собственное поверхностное натяжение.

Другим критерием пригодности растворителя в качестве среды для адсорбции является теплота смачивания этим растворителем адсорбента. Чем больше теплота смачивания, тем больше энергетическое взаимодействие растворителя с адсорбентом и тем менее пригодной средой для адсорбции является данный растворитель. Таким образом, можно сформулировать общее правило: если взятый растворитель плохо смачивает твердую поверхность адсорбента, то адсорбция растворенного вещества из такого растворителя будет велика.

Твердые вещества, состоящие из полярных молекул (алюмосиликаты), дают большой тепловой эффект при смачивании полярными растворителями (водой). Вещества, состоящие из неполярных частиц (уголь), выделяют больше тепла при смачивании неполярными жидкостями (углеводородами). Неполярные адсорбенты, как правило, лучше адсорбируют неполярные адсорбаты, а полярные адсорбенты – полярные адсорбаты.

Поскольку диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  до некоторой степени является мерой полярности вещества, то существует связь ее с адсорбционной способностью в этих жидкостях различных адсорбатов. Рассматривая влияние химической природы

адсорбата на его способность адсорбироваться на поверхности твердого тела, можно руководствоваться правилом, сформулированным П. А. Ребиндером:

Вещество  $B$  может адсорбироваться на границе раздела фаз  $A$  и  $C$ , если оно будет уравнивать полярности этих фаз.

Следовательно, на границе вода ( $\epsilon_{\text{воды}} = 78,3$ ) – уголь ( $\epsilon_{\text{уголь}} \approx 1$ ) будет идти адсорбция веществ, имеющих промежуточные значения диэлектрической постоянной, таких как уксусная кислота ( $\epsilon_{\text{уксус.к-та}} \approx 6$ ), бутиловый спирт ( $\epsilon_{\text{бутил.спирт}} \approx 18$ ), анилин ( $\epsilon_{\text{анилин}} \approx 7$ ) и ряда других. То есть должно соблюдаться условие:

$$\epsilon_A > \epsilon_B > \epsilon_C \quad \text{или} \quad \epsilon_A < \epsilon_B < \epsilon_C.$$

Правило уравнивания полярности Ребиндера справедливо для любой границы раздела фаз. Например, на границе вода ( $\epsilon \approx 78,3$ ) – толуол ( $\epsilon \approx 2,4$ ) анилин ( $\epsilon \approx 7$ ) будет выступать в роли ПАВ и может адсорбироваться на границе раздела фаз. На границе толуол – воздух ( $\epsilon \approx 1$ ) анилин не может адсорбироваться. Толуол может выступать в роли ПАВ на границе анилин – воздух, так как он будет уравнивать полярности анилина и воздуха.

Из правила уравнивания полярностей вытекает, что чем больше разность полярностей между растворимым веществом и растворителем, а, следовательно, меньше растворимость вещества, тем лучше оно будет адсорбироваться. И наоборот – чем лучше растворитель растворяет адсорбат, тем хуже в этой среде протекает его адсорбция.

Из правила Ребиндера вытекает, что дифильные молекулы ПАВ должны ориентироваться на границе таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная часть – к неполярной.

К общим закономерностям для молекулярной адсорбции растворенных веществ на твердой поверхности относится зависимость от температуры и ее обратимость, так как по своей природе

она носит физический характер. С увеличением температуры адсорбция из раствора уменьшается.

Кроме общих положений о влиянии природы адсорбата на адсорбцию имеется и ряд частных правил. Так, с увеличением молярной массы способность адсорбироваться возрастает. В данном классе органических соединений адсорбционная способность возрастает с увеличением числа двойных связей и гидроксильных групп. Органические соединения можно классифицировать в порядке убывания адсорбционной способности следующим образом: кислоты > спирты, альдегиды, кетоны > непредельные углеводороды > предельные углеводороды. Ароматические соединения адсорбируются лучше чем алифатические, а непредельные соединения лучше чем насыщенные. И наконец, так же как и при адсорбции на границе раствор – воздух, при адсорбции жирных кислот и спиртов на твердых веществах соблюдается правило Траубе.

Количество адсорбированного вещества определяется избытком вещества на границе фаз по сравнению с равновесным количеством. Избыток вещества в молях, отнесенный к 1 см<sup>2</sup> (или 1 м<sup>2</sup>) поверхности – называют адсорбцией.

Если поверхность адсорбента неизвестна (пористые твердые адсорбенты), количество адсорбированного вещества относят к 1 г (или 1 кг) адсорбента.

Адсорбцию ( $\Gamma$ ) чаще всего выражают зависимостью количества адсорбированного вещества от равновесной концентрации ( $C_p$ ) (или равновесного давления ( $P_p$ )) адсорбата при постоянной температуре, т.е. строят графики:

$$\Gamma=f(C_p) \quad \text{или} \quad \Gamma=f(P_p) \quad \text{при } T=const,$$

которые называются изотермами адсорбции (рис. 1).

Для количественного описания изотерм мономолекулярной адсорбции используют уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Урав-

нение Ленгмюра хорошо описывает процесс на энергетически однородных поверхностях:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (5.1)$$

где  $C$  – равновесная концентрация адсорбата в растворе,  $K$  – константа адсорбционного равновесия, численно равная отношению константы скорости адсорбции к константе скорости десорбции,  $\Gamma_\infty$  – предельная адсорбция.

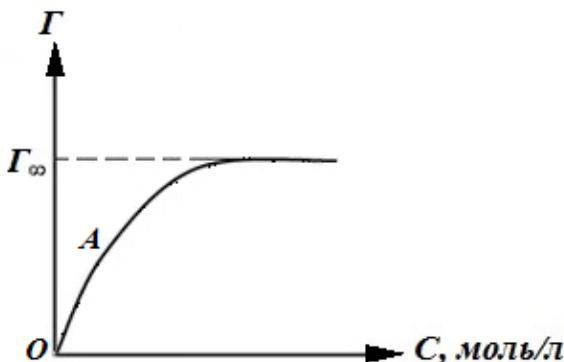


Рис. 1. Изотерма адсорбции

Уравнение Ленгмюра не учитывает взаимодействия между адсорбированными частицами, реальную структуру поверхности адсорбента, а также возможность адсорбции адсорбата в несколько слоев.

Фрейндлихом эмпирически было получено уравнение для более сложных случаев адсорбции в виде степенного уравнения:

$$\Gamma = \beta \cdot C^{1/n} \quad (5.2)$$

где  $\beta$  и  $n$  – константы.

Физический смысл константы  $\beta$  состоит в том, что она равна величине адсорбции при равновесной концентрации равной единице.

нице (если  $C = 1$  моль/л, то  $\beta = \Gamma$ ). Постоянная  $\beta$  зависит от природы адсорбента и адсорбата. Значение адсорбционного показателя  $1/n$  лежит в пределах  $0,1 \div 1$  и зависит от температуры и природы адсорбата и характеризует степень отклонения изотермы от линейной зависимости.

Эксперимент показывает, что в области малых и средних концентраций уравнение Фрейндлиха иногда более удачно, чем уравнение Ленгмюра, поэтому его часто используют для практических целей.

При поглощении растворенных веществ твердыми адсорбентами удельная адсорбция не может быть рассчитана по уравнению Гиббса, так как нет приемлемых методов измерения поверхностного натяжения на границе раздела твердое вещество – жидкость. Величина удельной адсорбции для твердых адсорбентов – количество вещества адсорбированного 1 кг (или 1г) адсорбента по изменению его концентрации в растворе. Удельная адсорбция и равновесная концентрация в растворе при постоянной температуре связаны эмпирическим уравнением изотермы Фрейндлиха

$$\Gamma = \frac{\nu(x)}{m} = \beta \cdot C^{1/n} \quad (5.3)$$

Обе константы  $\beta$  и  $1/n$  легко определяются графически. Для этого логарифмируют уравнение Фрейндлиха, преобразуя его в уравнение прямой:

$$\lg \frac{\nu(x)}{m} = \lg \Gamma = \lg \beta + 1/n \cdot \lg C \quad (5.4)$$

Определив экспериментально ряд значений  $\nu(x)$ , строят график в координатах  $\lg \Gamma - \lg C$  (рис. 2).

Отрезок прямой, отсекаемый на оси ординат, представляет собой величину  $\lg \beta$ , а тангенс угла наклона прямой – величину  $1/n$ .

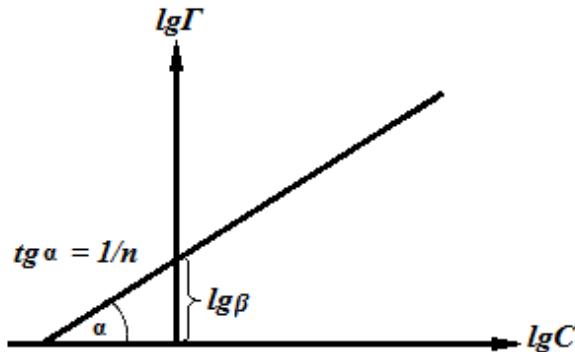


Рис. 2. Изотерма адсорбции в логарифмических координатах

При расчетах по уравнению Фрейндлиха значение и размерность удельной адсорбции зависит от способа выражения равновесной концентрации. Концентрацию в растворе чаще всего выражают как молярную концентрацию эквивалента или моляльность. При проведении адсорбции на твердом адсорбенте определяют начальные и равновесные концентрации адсорбата в растворе. Метод определения концентрации зависит от природы ПАВ и наличия приборов в лаборатории (потенциометры, кондуктометры, интерферометры и т. д.). Для органических кислот, чаще всего применяют титрование раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. При изучении адсорбции уксусной кислоты можно не применять физико-химические методы анализа, так эта кислота титруется с достаточно большим скачком pH и определение конечной точки титрования не вызывает затруднений.

### *Оборудование и реактивы*

1. Бюретка для титрования на  $25 \text{ см}^3$ .
2. Колба для титрования – 2 штуки.

3. Конические колбы с притертыми пробками – 5 штук.
4. Конические колбы – 10 штук.
5. Мерная колба на  $100\text{ см}^3$ .
6. Пипетки на 10, 25 и  $50\text{ см}^3$ .
7. Растворы уксусной кислоты с концентрациями 1,2 моль/л и 0,8 моль/л.
8. Дистиллированная вода.
9. Навески активированного угля массой 1 грамм.
10. Раствор NaOH с концентрацией 0,2 моль/л.
11. Фенолфталеин.
12. Бумажные фильтры или фильтровальная бумага в рулоне.

### ***Порядок выполнения работы***

1. Для выполнения работы используют растворы уксусной кислоты с исходными концентрациями 1,2 М и 0,8 М. Из этих растворов уксусной кислоты готовят растворы с молярной концентрацией (моль/л): 0,6 М; 0,4 М; 0,3 М; 0,2 М; 0,12 М. Например: для приготовления 0,3 М раствора исходный 1,2 М раствор уксусной кислоты разбавляют в четыре раза, т.е. в колбу на 100 мл отбирают 25,0 мл 1,2 М раствора кислоты и приливают к нему 75,0 мл дистиллированной воды. Приготовление растворов кислоты с концентрациями 0,4 М; 0,3 М, 0,2 М и 0,12 М проводят аналогичным образом из исходных 1,2 и 0,8 М растворов.

2. Затем проводят процесс адсорбции. Для этого в пять конических колб с пробками насыпают по 1г предварительно растертого в фарфоровом тигле активированного угля и приливают по 50 мл приготовленного раствора кислоты концентраций: 0,6 М, 0,4 М, 0,3 М, 0,2 М, 0,12 М. Растворы с углем тщательно перемешивают, затем оставляют стоять примерно на 30 минут, периодически встряхивая для ускорения достижения адсорбционного равновесия.

3. Пока идет процесс адсорбции определяют концентрацию исходного раствора уксусной кислоты ( $C_{\text{исх.}}$ ) Для этого в конические колбы для титрования отмеряют по 10 мл исходного раствора и титруют раствором  $\text{NaOH}$  с концентрацией 0,2 моль/л в присутствии фенолфталеина (1-2 капли). Фиксируют объем щелочи, пошедшей на титрование (в точке эквивалентности окраска индикатора из бесцветной становится малиновой).

4. Расчеты титрования заносят в таблицу 1.

Таблица 1. Изменение концентрации уксусной кислоты в результате адсорбции

№ раствора	$C_{\text{пригот.,}} \text{мл}$	До адсорбции		После адсорбции	
		$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	$C_{\text{исх.}}, \text{моль/л}$	$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	$C_{\text{равн.}}, \text{моль/л}$
1					
2					
3					
4					

5. По истечении времени адсорбции суспензию угля отфильтровывают в конические колбы через фильтры, смоченные водой. Первые порции фильтратов (10-15 капель) отбрасывают, так как в них концентрация кислоты может быть понижена за счет адсорбции кислоты фильтровальной бумагой.

6. Затем проводят титрование отфильтрованных растворов кислоты 0,2 М раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина (1-2 капли). Результаты титрований заносят в таблицу 1.

## **Обработка экспериментальных данных**

1. Точную концентрацию приготовленных растворов уксусной кислоты рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{исх}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_K} \quad (5.5)$$

2. Равновесную концентрацию раствора уксусной кислоты в растворе (после адсорбции) рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{равн}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_K} \quad (5.6)$$

3. Находят удельную адсорбцию кислоты для каждого раствора кислоты:

$$\Gamma = \frac{v(x)}{m} = \frac{[C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}] \cdot V(p-pa)}{m} \cdot 10^3, \text{ (ммоль/г)} \quad (5.7)$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{равн}}$  – исходная и равновесная концентрация уксусной кислоты (до и после адсорбции), моль/л;  $m$  – масса угля, г;  $V(p-pa)$  – объем раствора из которого адсорбировали кислоту, л.

4. На основе результатов опыта и расчетов, представленных в таблице 2 строят график изотермы адсорбции  $\Gamma=f(C_{\text{равн}})$ .

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные данные по адсорбции уксусной кислоты

№ раствора	$C_{\text{равн}}$ , моль/л	$\Gamma$ , ммоль/л	$\lg C_{\text{равн}}$	$\lg \Gamma$
1				
2				
3				
4				

5. Для определения констант уравнения Фрейндлиха  $\beta$  и  $1/n$  находят значения логарифмов  $\Gamma$  и  $C_{\text{равн}}$  и строят график линейной формы изотермы в координатах  $\lg \Gamma - \lg C_{\text{равн}}$ . Графически определяют константы по уравнению

$$\lg \Gamma = \lg \beta + 1/n \lg C \quad (5.8)$$

и определяют область применимости уравнения Фрейндлиха к данному виду адсорбции.

Для области, где найденные точки дают линейную зависимость, уравнение Фрейндлиха **применимо**.

### ***Форма отчета***

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицу с экспериментальными данными, результаты расчета, графики изотермы адсорбции, выводы по проделанной работе. В выводах по работе приводят рассчитанные из графика значения констант уравнения Фрейндлиха  $\beta$  и  $1/n$  и указывают область концентраций, где это уравнение применимо.

### ***Вопросы для самоконтроля***

1. Чем отличается адсорбция из растворов на твердой поверхности от адсорбции на границе раздела «жидкость-газ»?
2. Перечислите факторы, влияющие на молекулярную адсорбцию из растворов на твердом адсорбенте.
3. Дайте определения понятиям: адсорбция, адсорбент, адсорбат. Какие величины используют для количественного описания адсорбции?
4. Какие уравнения используются для описания процесса адсорбции на твердой поверхности?
5. Расскажите об ориентации молекул алифатических спиртов (или кислот) при адсорбции их из водных растворов на активном угле.
6. Как влияет природа твердого тела и жидкости на адсорбцию молекул из раствора?
7. Сформулируйте правило уравнивания полярностей Ребиндера.

8. Какие адсорбенты (полярные или неполярные) следует выбирать для очистки питьевой воды от примесей фенола?

9. Напишите уравнение Ленгмюра. Какой физический смысл имеют входящие в него величины? При каких условиях это уравнение выполняется?

10. При каких условиях используют для описания адсорбции уравнение Фрейндлиха? Каков физический смысл констант в этом уравнении и как их можно вычислить?

## **6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ζ-ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

### ***Цель работы***

Изучить явление электрофореза, определить скорость электрофоретического смещения частиц дисперсной фазы, вычислить величину электрокинетического  $\zeta$ -потенциала.

### ***Теоретическое обоснование работы***

Электрофорез относится к т.н. электрокинетическим явлениям, протекающим в дисперсных системах, мембранах и капиллярах. Эти явления обусловлены возникновением двойного электрического слоя вблизи поверхности межфазного раздела. Электрофорезом называется движение твердых частиц или капель жидкости, взвешенных в электролите, под действием электрического поля. Электрическое поле действует на ионы диффузной части двойного электрического слоя, заставляя жидкость перемещаться относительно поверхности частицы. Поскольку частицы дисперсной фазы малы, то при отсутствии внешних сил будет двигаться не дисперсионная среда, а сами частицы. Скорость электрофоретического смещения частиц будет зависеть от напряженности электрического поля и характеристик двойного электрического слоя. В частности, электрофорез (и другие электрокинетические явления) чувствительны к присутствию электролитов в дисперсионной среде. Как правило, введение электролитов уменьшает скорость электрофореза. Если электролит способен вызвать «перезарядку» поверхности частицы, т.е. изменить знак потенциала поверхности, то направление смещения частиц меняется на противоположное.

Распределение потенциала в двойном электрическом слое от расстояния до поверхности частицы схематически показано на рисунке 1.

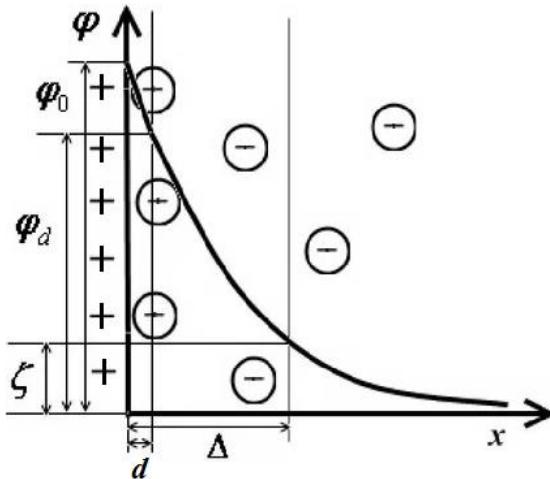


Рис. 1. Распределение потенциала  $\varphi$  в зависимости от расстояния  $x$  до поверхности частицы ( $d$  – толщина плотной части двойного электрического слоя,  $\varphi_0$  – потенциал поверхности твердой фазы относительно дисперсионной среды,  $\zeta = \varphi|_{x=d}$  – электрохимический потенциал, т.е. потенциал плоскости скольжения, находящейся на расстоянии  $\Delta$  от поверхности частицы и отделяющей неподвижную часть жидкой фазы от остальной ее части, в которой реализуется смещение с экспериментально наблюдаемой скоростью  $v_0$ ).

Если поверхность частицы плоская, то наблюдаемая скорость электрофоретического смещения  $v_0$ , вызванного электрическим полем с напряженностью  $E$ , направленным вдоль поверхности частицы, определяется по уравнению Гельмгольца – Смолуховского:

$$v_0 = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \zeta}{\eta} \cdot E, \quad (6.1)$$

где  $\zeta$  – электрохимический потенциал,  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды,  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды,  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$  – электрическая постоянная. Электрохимический потенциал является

важнейшей непосредственно определяемой характеристикой двойного электрического слоя (наряду с толщиной ионной атмосферы).

Тот факт, что скорость электрофореза  $v_o$  определяется не величиной термодинамического потенциала  $\varphi_o$ , а величиной электрохимического  $\zeta$ -потенциала, связан с изменением свойств дисперсионной среды вблизи поверхности частицы. Жидкость вблизи твердой поверхности структурируется вследствие действия сил адгезии, поэтому некоторая ее часть (на расстоянии от поверхности, меньшем  $\Delta$ ) не вовлекается в движение. Вследствие структурирования увеличивается вязкость дисперсионной среды, одновременно уменьшается ее диэлектрическая проницаемость, поэтому при  $0 < x < \Delta$  отношение  $\varepsilon/\eta$  близко к нулю, а на границе скольжения скачкообразно возрастает до значения, характерного для объема дисперсионной среды.

### *Оборудование и реактивы*

1. Прибор для электрофореза с медными электродами.
2. U-образная трубка.
3. Секундомер.
4. Измерительная линейка.
5. Раствор золя гидроксида железа (III).
6. Водный раствор хлорида натрия с массовой долей 5%.
7. Дистиллированная вода.

### *Порядок выполнения работы*

1. Работу проводят с использованием заранее приготовленного золя гидроксида железа (III).
2. Скорость электрофореза определяют методом подвижной границы в U-образной трубке (рисунок 2). Заполняют золем ре-

зервуар 2, предварительно переведя кран 3 в положение *A*, затем в положении *B* заполняют золем просвет крана. Золь, попавший в U-образную трубку, удаляют, переводя кран в положение *B*. При этом в кране не должно быть воздушных пузырьков. Переключают кран в положение *A* и заливают в U-образную трубку через одно из вертикальных колен боковую жидкость (5%-ный водный раствор хлорида натрия) так, чтобы она заполнила закругленную часть трубы; при необходимости ее излишки и воздушные пузырьки в нижней части трубы удаляют, переводя кран в положение *B*. В оба колена трубы вставляют электроды 4. Осторожно открывают кран, чтобы золь медленно перетекал из резервуара в U-образную трубку, вытесняя боковую жидкость и не смешиваясь с ней. Подачу золя в трубку прекращают, переводя кран в положение *A*, когда электроды погружаются в боковую жидкость. Необходимо убедиться, что между боковой жидкостью и золем имеется четкая граница раздела, а расстояние между границей и электродами составляет не менее 2,5 см.

3. Расстояние между электродами по ходу тока (см. рисунок 2) рассчитывают по формуле:

$$L = H_1 + H_2 + \pi R, \quad (6.2)$$

где  $H_1$  и  $H_2$  – расстояния от электродов до закругленной части U-образной трубы,  $R$  – радиус закругленной части трубы.

4. На электроды подают постоянный ток с напряжением  $V = 200 \div 250$  В. Наблюдают опускание окрашенной границы между золем и боковой жидкостью в одном из колен, следя за тем, чтобы заданное значение напряжения оставалось постоянным в течение всего эксперимента.

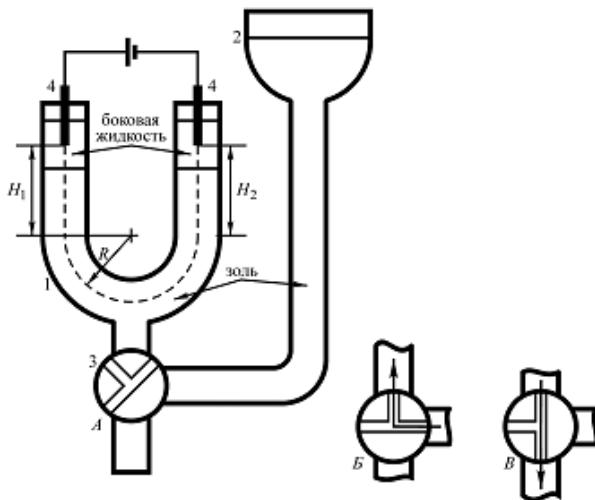


Рис. 2. Схема прибора для электрофореза: 1 – U-образная трубка, 2 – резервуар с золем, 3 – кран для заполнения трубки ( $A$ ,  $B$ ,  $B'$  – положения крана), 4 – медные электроды, длина пунктирной линии соответствует расстоянию между электродами по ходу тока

5. В таблицу 1 записывают время  $\tau$  от начала опыта и расстояние  $l$ , пройденное границей (не менее 6 измерений).

Таблица 1. Время от начала опыта и расстояние, пройденное окрашенной границей между золем и боковой жидкостью ( $V = \dots B$ ,  $L = \dots m$ )

$\tau, c$	0	...	...	...	...	...	...
$l, m$	0	...	...	...	...	...	...

### Обработка экспериментальных данных

1. Для определения скорости электрофоретического смещения частиц золя на основании экспериментальных данных, представленных в таблице 1, строят график зависимости  $l$  от  $\tau$  (рисунок 3).

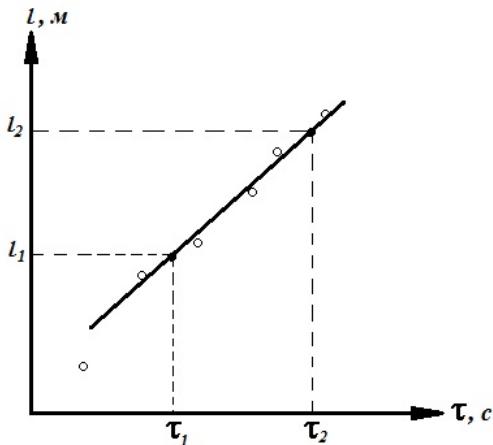


Рис. 3. Пример построения зависимости расстояния, пройденного границей между золем и боковой жидкостью, от времени для определения скорости электрофореза

2. Скорость электрофоретического смещения частиц золя определяют как тангенс угла наклона прямой, проведенной методом наименьших квадратов по экспериментальным точкам в области установившегося равномерного движения частиц. Расчет проводят по формуле:

$$v_o = \frac{l_2 - l_1}{\tau_2 - \tau_1} [\text{м/с}], \quad (6.3)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – абсциссы,  $l_1$  и  $l_2$  – ординаты двух точек, выбранных на прямой, описывающей зависимость  $l$  от  $\tau$ .

3. Вычисляют напряженность электрического поля:

$$E = \frac{V}{L} [\text{В/м}]. \quad (6.4)$$

4. Относительную диэлектрическую проницаемость и вязкость дисперсионной среды определяют при комнатной температуре, принимая их равными диэлектрической проницаемости и вязкости воды (см. таблицу 2).

Таблица 2. Относительная диэлектрическая проницаемость и вязкость воды при различных температурах

$t, ^\circ C$	15	20	25	30	40
$\epsilon$	–	80,08	78,25	76,47	73,02
$\eta, Pa \cdot s$	$1,140 \cdot 10^{-3}$	$1,005 \cdot 10^{-3}$	$0,894 \cdot 10^{-3}$	$0,801 \cdot 10^{-3}$	$0,656 \cdot 10^{-3}$

5. Величину электрокинетического потенциала рассчитывают по формуле:

$$\zeta = \frac{\nu_0 \cdot \eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot E} [B]. \quad (6.5)$$

### ***Форма отчета***

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицу с экспериментальными данными, график зависимости расстояния, пройденного границей между золем и боковой жидкостью, от времени для определения скорости электрофореза, результаты расчета, выводы по проделанной работе. В выводах по работе приводят численное значение скорости электрофоретического смещения частиц золя и рассчитанное значение электрокинетического  $\zeta$ -потенциала, а также изображают строение мицеллы золя гидроксида железа (III), учитывая что он стабилизирован FeOCl (коллоидная частица заряжена положительно).

### ***Вопросы для самоконтроля***

1. Назовите причины возникновения двойного электрического слоя на межфазной поверхности.
2. Покажите, каково строение двойного электрического слоя? Из каких частей состоит двойной электрический слой?
3. Объясните, что понимают под толщиной двойного электрического слоя. Чем определяется толщина адсорбционной и диффузной частей двойного электрического слоя?

4. Объясните, какие явления называют электрохимическими. Чем они обусловлены?
5. Дайте характеристику явления электрофореза. Объясните, в каких дисперсных системах оно наблюдается.
6. Дайте характеристику явления электроосмоса. Объясните, в каких дисперсных системах его можно наблюдать.
7. Дайте определение электрохимического потенциала. Назовите факторы, влияющие на величину  $\xi$ -потенциала.
8. Поясните, как изменяется величина  $\xi$ -потенциала при введении в дисперсионную систему электролита.
9. Приведите уравнение для расчета  $\xi$ -потенциала. Какие экспериментальные данные необходимо получить для такого расчета?

## **7. ИЗУЧЕНИЕ КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

### ***Цель работы***

Изучить явление коагуляции гидрофобного золя, стабилизированного за счет электростатического барьера, определить порог коагуляции и коагулирующую способность электролитов в зависимости от величины заряда противоиона.

### ***Теоретическое обоснование работы***

Лиофобные дисперсные системы (золи, суспензии, эмульсии) агрегативно неустойчивы, поскольку обладают избытком поверхностной энергии Гиббса. Процесс укрупнения частиц (коагуляция) протекает самопроизвольно, так как он ведет к уменьшению удельной поверхности и снижению поверхностной энергии Гиббса. Коагуляция представляет собой процесс слипания (или слияния) частиц дисперской фазы при потере системой агрегативной устойчивости.

При коагуляции изменяются физико-химические свойства систем: появляется мутность, снижается осмотическое давление, изменяются электрическая проводимость и характер вязкости. На изменении физико-химических свойств основаны методы наблюдения и изучения процесса коагуляции.

Фактором, вызывающим коагуляцию, может быть любой агент, нарушающий агрегативную устойчивость системы, например изменение температуры (сильное нагревание или охлаждение вплоть до замораживания), механическое воздействие (интенсивное встряхивание, перемешивание, перекачивание по трубам), действие света и различного рода излучений, действие электрических зарядов. Однако наиболее важным фактором является действие электролитов. Электролиты, добавляемые к золям, чрезвычайно быстро и резко влияют на толщину ДЭС и на  $\zeta$ -потенциал, являющийся одним из главных факторов устойчивости гидрофобных коллоидных систем.

Наблюдения Г.Шульце (1882) показали, что коагулирующей способностью обладает один из ионов добавляемого электролита (ион-коагулятор). Коагулирующая способность иона-коагулятора возрастает с увеличением его заряда (правило Шульце). Несколько позже М.Гарди (1900) нашел, что заряд коагулирующего иона всегда противоположен заряду коллоидной частицы (правило Гарди). Следовательно, коагуляцию отрицательного золя вызывают катионы добавленного электролита. Для золя с положительно заряженными частицами ионами-коагуляторами являются анионы.

Закономерности, найденные Шульце и Гарди и подтвержденные многочисленными исследователями, известны как правило Шульце-Гарди:

*коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора (правило значности).*

Порогом коагуляции ( $f$ ) называют наименьшее количество электролита, необходимое для коагуляции 1 м<sup>3</sup> золя. Его выражают в ммоль/л или моль/л.

### ***Оборудование и реактивы***

1. Мерные пробирки на 10 см<sup>3</sup> – 14 штук.
2. Пипетки на 5 и 10 см<sup>3</sup>.
3. Микропипетки на 1 и 2 см<sup>3</sup>.
4. Раствор золя гексацианоферрата железа (III).
5. Раствор KCl с концентрацией 1 моль/л.
6. Раствор CaCl<sub>2</sub> с концентрацией 1 моль/л.
7. Раствор LaCl<sub>3</sub> с концентрацией 10<sup>-2</sup> моль/л.
8. Дистиллированная вода.

## **Порядок выполнения работы**

1. Работу проводят с использованием готового золя берлинской лазури (гексацианоферрата железа (III)). В качестве электролитов-коагулянтов используют соли с одно-, двух- и трехзарядными катионами (например,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{LaCl}_3$ ) в случае отрицательно заряженной мицеллы.

2. Сначала определяют грубый порог коагуляции. Для этого используют растворы электролитов со следующими начальными концентрациями  $C_o = 1$  моль/л для  $\text{KCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  и  $C_o = 10^{-2}$  моль/л для  $\text{LaCl}_3$ . Берут 3 пробирки, в которых путем последовательного разбавления готовят растворы электролита-коагулянта. В первую наливают 1 мл раствора электролита с концентрацией  $C_o$  и добавляют 9 мл дистиллированной воды, получают раствор с концентрацией  $C_1 = 10^{-1}C_o$ . Отбирают 1 мл этого раствора и переносят в следующую пробирку, добавляют 9 мл воды, получают раствор с концентрацией  $C_2 = 10^{-2}C_o$ . Аналогичным образом получают раствор с концентрацией  $C_3 = 10^{-3}C_o$ .

3. После этого берут 5 чистых пробирок, в которые наливают по 5 мл золя. Затем в первую (контрольную) пробирку с золем добавляют 5 мл воды, во вторую, третью, четвертую и пятую пробирки с золем добавляют по 5 мл растворов электролита-коагулянта с концентрациями  $C_o$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ , соответственно.

4. Через 20 минут сравнивают состояние золя в пробирках с контрольным золем, отмечают, в каких пробирках произошла коагуляция, результаты заносят в таблицу (если золь коагулирует, это отмечают в таблице знаком «+», если не коагулирует – знаком «–»).

5. Проводят анализ полученных в таблице 1 данных для определения более точного порога коагуляции. Например, пусть коагуляция произошла при добавлении к золю раствора электролита с концентрацией  $C$  (соответственно, при добавлении раствора с концентрацией, меньшей в 10 раз коагуляция еще не наблюдается). Это означает,

что порог коагуляции лежит в интервале концентраций от  $10^{-1}C$  до  $C$ . Для приготовления растворов электролита с концентрациями, лежащими в том интервале, берут 1 мл оставшегося от предыдущего опыта раствора с концентрацией  $10C$  и добавляют 9 мл воды. Получают 10 мл раствора с концентрацией  $C$ , которые смешивают с 4 мл такого же раствора, оставшегося от предыдущего опыта.

Таблица 1. Определение грубого порога коагуляции

Электролит	Концентрация электролита			
	$C_0/2$	$C_1/2$	$C_2/2$	$C_3/2$
Хлорид калия $KCl$				
Хлорид кальция $CaCl_2$				
Хлорид лантана $LaCl_3$				

(концентрации электролитов разделены пополам, чтобы учесть разбавление растворов при смешении с золем)

6. Из суммарного объема (14 мл) в 4 новые пробирки отбирают 4, 3, 2 и 1 мл раствора и приливают, соответственно, 1, 2, 3 и 4 мл воды. Получают по 5 мл раствора электролита с концентрацией  $0,8C$ ,  $0,6C$ ,  $0,4C$  и  $0,2C$ . В пробирки с этими растворами вводят по 5 мл золя. Через 20 минут сравнивают состояние золя в пробирках с контрольным золем, отмечают, в каких пробирках произошла коагуляция, результаты заносят в таблицу 2.

### *Обработка экспериментальных данных*

1. В качестве величины точного порога коагуляции  $C_k$  принимают среднее арифметическое концентраций в соседних пробирках, в одной из которых коагуляция наблюдается, а в другой – нет, которое необходимо для учета разбавления электролита коагулируемым золем разделить на 2 (поскольку во всех опытах смешиваются равные объемы золя и раствора электролита).

Таблица 2. Определение точного порога коагуляции

Электролит	Концентрация электролита			
	0,8C/2	0,6C/2	0,4C/2	0,2C/2
Хлорид калия KCl				
Хлорид кальция CaCl <sub>2</sub>				
Хлорид лантана LaCl <sub>3</sub>				

(концентрации электролитов разделены пополам, чтобы учесть разбавление растворов при смешении с золем)

2. На основании полученных в работе данных рассчитывают коагулирующую способность электролитов ( $f$ ) как величину, обратную точному порогу коагуляции:

$$f = 1/C_k. \quad (7.1)$$

3. И определяют соотношение коагулирующих способностей всех электролитов:

$$f_{KCl} : f_{CaCl_2} : f_{LaCl_3}$$

### ***Форма отчета***

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицы с экспериментальными данными, результаты расчета, выводы по проделанной работе. В выводах по работе указывают, каким образом в опыте обнаруживается коагуляция золя (что происходит при добавлении раствора электролита), изображают строение мицеллы золя берлинской лазури, зная, что она заряжена отрицательно и потенциалопределяющими являются оксалат-ионы, противоионами – ионы водорода. Для использованных в работе электролитов указывают найденные значения порога коагуляции  $C_k$ , коагулирующей способности  $f$  и отмечают, согласуются ли полученные данные с правилом Шульце-Гарди.

### ***Вопросы для самоконтроля***

1. Какие виды устойчивости характерны для гидрофобных золей?
2. Какие существуют факторы стабилизации дисперсных систем?
3. Какие силы преобладают при сближении частиц: устойчивой дисперсной системы, агрегативно неустойчивой коллоидной системы?
4. Что такое коагуляция? Какие воздействия на дисперсные системы могут ее вызвать?
5. Что называют порогом коагуляции и как он зависит от заряда иона-коагулятора?
6. Сформулируйте правила электролитной коагуляции золей. Приведите лиотропные ряды.
7. Как выражается порог коагуляции золей электролитами по теории Дерягина-Ландау?
8. Приведите соотношение порогов коагуляции одно-, двух-, и трехзарядных ионов-коагуляторов.

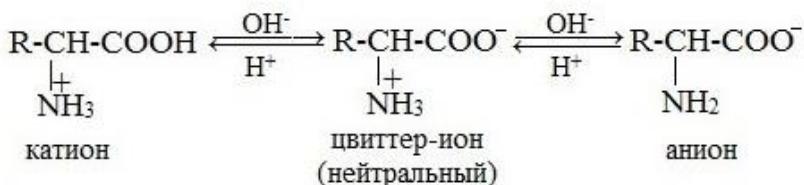
## 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ АМФОТЕРНОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА

### *Цель работы*

Изучить зависимость светорассеяния водных растворов желатины от величины  $pH$ , определить значение  $pH$ , соответствующее изоэлектрическому состоянию молекул белка.

### *Теоретическое обоснование работы*

Молекула амфотерного электролита в растворе способна присоединять или отщеплять протоны, превращаясь либо в катион, либо в анион. В частности, молекула белка приобретает заряд за счет концевых ионогенных групп ( $-COOH$  и  $-NH_2$ ) и боковых ионогенных групп в полипептидной цепи, что можно проиллюстрировать схемой на примере концевых групп:



Степень ионизации каждой группы зависит от  $pH$  среды и ионной силы раствора. Для полiamфолитов характерным является такое состояние, когда число ионизированных кислотных групп равно числу ионизированных основных, т.е. суммарный заряд макромолекул равен нулю. Это наблюдается при определенной концентрации ионов водорода, отвечающей изоэлектрической точке.

В кислой среде, например в присутствии  $HCl$ , диссоциация карбоксильных групп подавлена и макромолекулы содержат в основном положительно заряженные группы  $-RNH_3^+$ . С увеличени-

ем содержания в растворе HCl степень диссоциации аминогрупп повышается. В результате электростатическое отталкивание групп –  $\text{RNH}_3^+$  возрастает и происходит развертывание молекулярных клубков полиамфолита. Это сопровождается увеличением вязкости и уменьшением мутности раствора. При значительном содержании HCl (большое количество хлорид-ионов) степень диссоциации основных групп понижается в результате образования солевой формы  $\text{RNH}_3\text{Cl}$ , а эффективные размеры молекулы снова уменьшаются.

При возрастании pH раствора относительно изоэлектрической точки (изменяется от нейтральной до слабощелочной) преобладает процесс диссоциации кислотных групп, что приводит к постепенному развертыванию молекулярных клубков. При значительном повышении щелочности, так же как и при увеличении кислотности, количество заряженных групп уменьшается и макромолекулы снова сворачиваются в плотные клубки. В соответствии с таким поведением макромолекул желатина на кривой зависимости свойства раствора полиамфолита от pH среды имеется несколько экстремумов.

В изоэлектрической точке макромолекулы сворачиваются в глобулы и способны к агрегированию. По мере удаления от нее макромолекулы становятся более вытянутыми за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных функциональных групп, а их агрегаты распадаются. В связи с этим максимальное светорассеяние должно наблюдаться у растворов вблизи изоэлектрической точки, что позволяет на основании измерения светорассеяния растворов при различных  $pH$  определить величину  $pH_I$ .

### *Оборудование и реактивы*

1. Нефелометр «НФМ».
2. Конические колбы на  $50 \text{ см}^3$  – 8 штук.

3. Пипетка на 25 см<sup>3</sup>.
4. Микропипетки на 1 и 2 см<sup>3</sup>.
5. Водный раствор желатины с массовой долей 1%.
6. Раствор HCl с концентрацией 0,1 моль/л.
7. Раствор NaOH с концентрацией 0,1 моль/л.
8. Дистиллированная вода.

### ***Порядок выполнения работы***

1. Работу проводят с 1%-ным водным раствором желатины, которую растворяют в горячей воде, фильтруют через бумажный фильтр для удаления взвешенных частиц и охлаждают до комнатной температуры.
2. В восемь колб объемом 50 мл отбирают по 25 мл раствора желатины. С помощью микропипеток в колбы добавляют кислоту или щелочь для достижения различных значений *pH*. Объемы приливаемых растворов и ориентировочные значения их *pH* указаны в таблице 1.

Таблица 1. Объем приливаемых к растворам желатины кислоты или щелочи и устанавливающиеся при этом *pH*

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Объем 0,1М HCl, мл</b>	<b>2,0</b>	<b>1,3</b>	<b>0,9</b>	<b>0,65</b>	<b>0,25</b>	–	–	–
<b>Объем 0,1М NaOH, мл</b>	–	–	–	–	–	–	<b>0,24</b>	<b>0,38</b>
<b>pH</b>	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>	<b>3,5</b>	<b>4,0</b>	<b>4,5</b>	<b>5,0</b>	<b>7,0</b>	<b>9,0</b>

3. После добавления кислоты или щелочи растворы тщательно без взбалтывания перемешивают. При необходимости точные значения *pH* растворов устанавливают с помощью *pH*-метра.

4. Измерения проводят с помощью нефелометра «НФМ», оптическая схема которого приведена в работе 3. Кювету нефелометра заполняют исследуемым раствором и устанавливают в камеру прибора, камеру заполняют дистиллированной водой до белой отметки, нанесенной на ее внутреннюю стенку. Оба барабана устанавливают на 100 % по шкале светопропускания прибора (черного цвета). Измерения проводят с красным светофильтром № 4 и рассеивателем № 4 (если оба барабана установлены в исходное положение, то при этом левая половина поля зрения должна быть светлее правой). Вращением правого барабана уравнивают яркость полей зрения и отсчитывают значение величины условного светорассеяния  $R$  по черной шкале правого барабана. При необходимости можно выбрать другой рассеиватель или установить левый барабан на произвольное целое значение по черной шкале таким образом, чтобы все измерения были выполнены при его неизменном положении. Перед новым измерением кювету тщательно промывают водой и ополаскивают следующим исследуемым раствором.

5. Полученные результаты записывают в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты измерения величины условного светорассеяния растворов желатины при различных значениях  $pH$

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8
$pH$	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	7,0	9,0
$R, \%$	...	...	...	...	...	...	...	...

### *Обработка экспериментальных данных*

1. На основании данных таблицы 2 строят график зависимости величины условного светорассеяния  $R$  от  $pH$  растворов. Величина  $pH_I$  в изоэлектрической точке желатины соответствует максимальной мутности системы и определяется по максимуму на графике.

### ***Форма отчета***

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицу с экспериментальными данными, график зависимости величины условного светорассеяния  $R$  от  $pH$  растворов, выводы по проделанной работе. В выводах по работе указывают численное значение  $pH_I$  желатины.

### ***Вопросы для самоконтроля***

1. Какие высокомолекулярные соединения называют полиэлектролитами?
2. На какие группы делятся полиэлектролиты?
3. Как диссоциирует молекула желатина в кислой и щелочной среде?
4. Что называется изоэлектрической точкой?
5. Какие физико-химические свойства белка меняются при изменении  $pH$  среды?
6. Как меняется структура молекулы желатина при изменении  $pH$  среды?
7. В чем заключается сущность определения изоэлектрической точки с помощью нефелометра?

## 9. ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

### *Цель работы*

Изучить зависимость вязкости растворов полимера от концентрации, проверить выполнимость закона Эйнштейна.

### *Теоретическое обоснование работы*

Вязкостью называется свойство газов и жидкостей оказывать сопротивление необратимому перемещению одной их части относительно другой при сдвиге, растяжении и прочих видах деформации. Вязкое поведение ньютоновской жидкости характеризуется линейной зависимостью между напряжением сдвига  $\tau$  и скоростью деформации  $\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt}$  и описывается законом Ньютона:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}. \quad (9.1)$$

При ламинарном сдвиговом течении (рисунок 1) между двумя плоскопараллельными пластинами площадью  $S$  под действием силы  $F$ , когда одна пластина движется, а другая неподвижна, а расстояние между ними  $H$ , можно записать:

$$\begin{aligned} \tau &= F/S, \\ \dot{\gamma} &= v/H, \\ F/S &= \eta v/H, \end{aligned} \quad (9.2)$$

где  $v$  – максимальная скорость течения,  $\eta = \frac{F \cdot H}{S \cdot v}$  – динамическая вязкость ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ ,  $1 \text{ Па}\cdot\text{с} = 1 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2 = 10 \text{ пуз}$ ).

Природа вязкого течения связана с переносом массы вследствие обмена местами частиц вещества при их тепловом движении (т.н. самодиффузия вещества). Приложенное напряжение снижает потенциальный барьер такого перемещения частиц в одном направлении и увеличивает в другом. В итоге через некоторое время обнаруживается макроскопическая деформация. Поскольку вязкое течение обусловлено тепловым движением частиц, оно яв-

ляется термически активируемым процессом, при этом вязкость обнаруживает характерную экспоненциальную зависимость от температуры. В связи с этим при измерении вязкости нужно тщательно термостатировать исследуемое вещество.

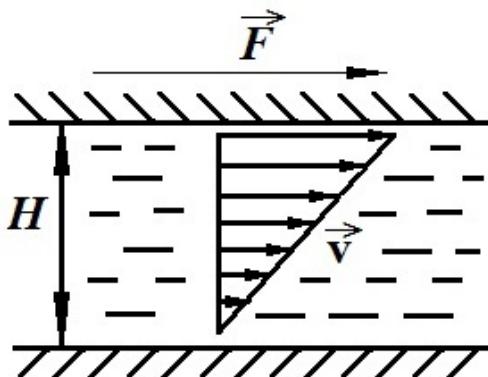


Рис. 1. Распределение скоростей при ламинарном сдвиговом течении ньютоновской жидкости

Вязкость свободнодисперсной системы  $\eta$  при малых концентрациях частиц больше вязкости чистой дисперсионной среды  $\eta_0$ . Вследствие диссипации энергии при вращательном движении частиц дисперсной фазы в поле сдвиговых напряжений вязкость системы пропорциональна объемной доле  $\phi$  дисперсной фазы (закон Эйнштейна):

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta} = k\varphi, \quad (9.3)$$

причем для сферических частиц  $k = 2,5$ .

Таким образом, при отсутствии взаимодействия частиц дисперсная система со сферическими частицами ведет себя как ньютоновская жидкость. Если частицы несферические (эллипсоиды, стержни, пластины и т.п.) или способны деформироваться (капли,

макромолекулярные клубки), то это приводит к зависимости вязкости от скорости течения, поскольку поток стремится деформировать и определенным образом ориентировать частицы (рисунки 2 и 3).

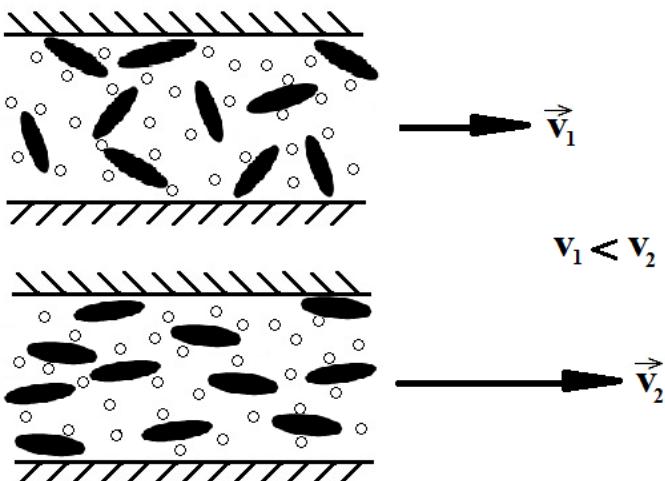


Рис. 2. Ориентация анизометрических частиц в потоке

Системы, для которых имеет место зависимость вязкости от напряжения сдвига, называются неньютоновскими, их реологическое поведение характеризуется эффективной вязкостью  $\eta_{\text{эфф}} = \tau/\dot{\gamma}$ . При малых скоростях течения эффективная вязкость максимальна, затем она падает до некоторого постоянного значения, не изменяющегося при увеличении скорости течения, когда частицы в потоке полностью ориентированы. Возможно и обратное явление – рост  $\eta_{\text{эфф}}$  с увеличением скорости потока, например, когда макромолекулы в растворе испытывают сильные деформации при его течении.

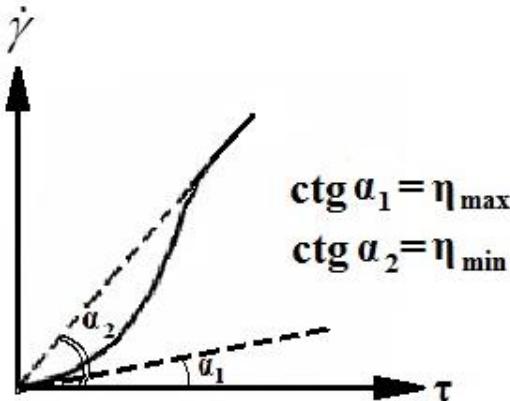


Рис. 3. Зависимость вязкости неьютоновской жидкости от напряжения сдвига (скорости течения)

### *Оборудование и реактивы*

1. Капиллярный вискозиметр ВПЖ-2.
2. Стеклянный стакан на 50 см<sup>3</sup>.
3. Мерная колба на 50 или 100 см<sup>3</sup>.
4. Пипетка на 5, 10, 25 и 50 см<sup>3</sup>.
5. Секундомер.
6. Раствор водорастворимого полимера (поливиниловый спирт или полиэтиленгликоль).
7. Дистиллированная вода.

### *Порядок выполнения работы*

1. Для выполнения работы используют водорастворимые полимеры, например, поливиниловый спирт или полиэтиленгликоль с объемной долей полимера  $\phi$ .
2. Из исходного раствора путем разбавления готовят растворы с объемной долей полимера  $3\phi/4$ ,  $\phi/2$ ,  $\phi/4$  и  $\phi/10$ . Объем каж-

дого раствора должен быть достаточным для измерения вязкости с помощью капиллярного вискозиметра.

3. Экспериментальное определение вязкости с помощью капиллярного вискозиметра основано на измерении времени истечения жидкости из резервуара, имеющего калибранный объем, через капилляр под действием собственного веса. Устройство капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 изображено на рисунке 4.

Таблица 1. Определение вязкости растворов полимера

Объемная доля полимера	Время протекания жидкости, с				$\nu, \text{см}^2/\text{с}$	$\eta/\eta_0$
	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$\bar{t} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n t_i$		
0	...	...	...	$\bar{t}_0 = \dots$	$\nu_0 = \dots$	1
$3\phi/4$	...	...	...	...	...	...
$\phi/2$	...	...	...	...	...	...
$\phi/4$	...	...	...	...	...	...
$\phi/10$	...	...	...	...	...	...
$\phi$	...	...	...	...	...	...

При заполнении вискозиметра жидкостью надевают на отводную трубку 3 резиновый шланг с грушей. Далее, зажав пальцем колено 2, переворачивают вискозиметр и опускают колено 1 в сосуд с жидкостью. Заполняют жидкостью колено 1 до отметки  $M_2$ , следя, чтобы в ней не образовывалось воздушных пузырьков. Когда уровень жидкости достигнет отметки  $M_2$ , вискозиметр вынимают из сосуда и переворачивают в нормальное положение. Избыток жидкости на внешней стороне колена 1 удаляют. Устанавливают вискозиметр в сосуд с водой для терmostатирования так, чтобы расширение 5 было ниже уровня воды в сосуде. Выдерживают вискозиметр при заданной температуре не менее 15 минут.

Зажимают колено 2 и вытесняют резиновой грушей исследуемую жидкость из резервуара 6 через капилляр 7 в расширения 4 и 5 колена 1 до 1/3 высоты расширения 5. Сообщают колена 1 и 2 с атмосферой и измеряют время  $t$  опускания мениска исследуемой жидкости от отметки  $M_1$  до отметки  $M_2$ .

4. По изложенной выше методике определяют время протекания через капилляр вискозиметра дистиллированной воды, а затем всех растворов, начиная с самого разбавленного. Измерения проводят не менее трех раз для каждой жидкости. Переходя к следующему раствору, ополаскивают им вискозиметр.

5. Результаты измерений записывают в таблицу 1.

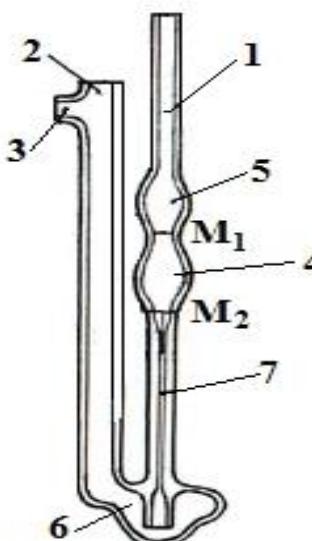


Рис. 4. Устройство капиллярного вискозиметра ВПЖ-2: 1, 2 – колена, 3 – отводная трубка, 4, 5 – расширение, 6 – резервуар, 7 – капилляр,  $M_1$ ,  $M_2$  – метки

### Обработка экспериментальных данных

1. На основании измеренных значений времени протекания кинематическую вязкость  $\nu = \eta/\rho$  (отношение динамической вяз-

кости  $\eta$  к плотности жидкости  $\rho$ ) рассчитывают по среднему из нескольких измерений значению времени истечения жидкости  $\bar{t}$  по формуле:

$$\nu = \bar{t} \cdot K, \quad (9.4)$$

где  $K$  – константа вискозиметра (указана в паспорте прибора).

2. Относительную вязкость  $\eta/\eta_0$  определяют по формуле:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\nu \cdot \rho}{\nu_0 \cdot \rho_0} \approx \frac{\nu}{\nu_0} = \frac{\bar{t}}{\bar{t}_0}, \quad (9.5)$$

где  $\nu_0$ ,  $\rho_0$  и  $\bar{t}_0$  – кинематическая вязкость, плотность и время протекания через вискозиметр чистой дисперсионной среды (дистиллированной воды),  $\nu$ ,  $\rho$  и  $\bar{t}$  – аналогичные величины для исследуемого раствора, причем при малой концентрации можно считать, что  $\rho \approx \rho_0$ .

3. При необходимости (например, при изучении более концентрированных растворов) плотность дисперсной системы можно рассчитать по формуле:

$$\rho = \rho_0 + c \cdot \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_s}\right), \quad (9.6)$$

где  $c$  – концентрация полимера в растворе ( $g/ml$ ).

4. Рассчитанные значения кинематической и относительной вязкости растворов желатины записывают в таблицу.

5. По данным таблицы строят график зависимости относительной вязкости растворов от объемной доли полимера в растворе. Примерный вид зависимости показан на рисунке 5.

6. Начальную часть зависимости аппроксимируют прямой линией, что соответствует выполнимости закона Эйнштейна. Тангенс угла наклона линейной зависимости в области выполнения закона Эйнштейна рассчитывают по формуле:

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{(\eta_1/\eta_0)-1}{\varphi_1}, \quad (9.7)$$

где  $\eta_1/\eta_0$  и  $\varphi_1$  – координаты некоторой произвольным образом выбранной точки, лежащей на прямой (см. рисунок 5).

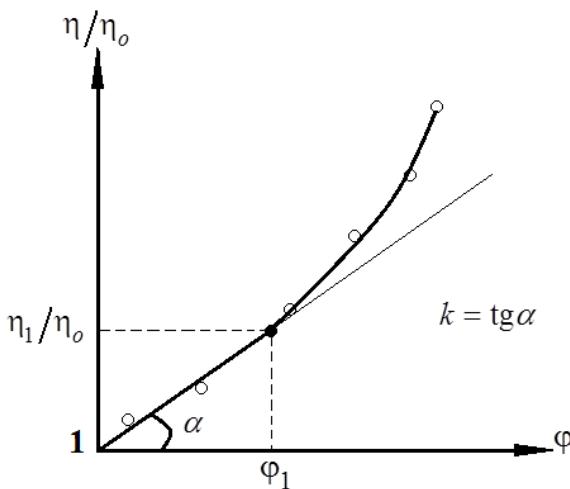


Рис. 5. Зависимость относительной вязкости растворов от объемной доли полимера (прямая проведена по начальным точкам в области выполнимости закона Эйнштейна)

### ***Форма отчета***

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицу с экспериментальными данными и расчетами, график зависимости относительной вязкости растворов от объемной доли полимера, выводы по проделанной работе. В отчете по работе указывают, выполняется ли для исследованных растворов закон Эйнштейна, если выполняется, то в каком диапазоне концентраций; приводят численное значение константы  $k$  и обсуждают возможные причины отклонения полученного значения константы от теоретического.

### ***Вопросы для самоконтроля***

1. Что такое вязкость? Какую вязкость называют относительной?
2. Для каких систем применимы уравнения Ньютона и Пуазейля?

3. В чем заключается явление внутреннего трения в жидкостях?
4. Чем отличаются реологические кривые для аномальных жидкостей от таковых для нормальных жидкостей?
5. Каким образом на вязкость растворов влияют изменения температуры и концентрации?
6. На чем основан принцип действия капиллярного вискозиметра в данной работе?
7. Время истечения жидкости в вискозиметре равнялось 60 сек. При последующем измерении – 40 сек, в каком случае температура жидкости была выше?

## **10. ЭМУЛЬСИИ И ИХ СВОЙСТВА**

### ***Цель работы***

Получить эмульсии первого и второго рода и изучить их свойства (устойчивость, обращение фаз и разрушение).

### ***Теоретическое обоснование работы***

Эмульсии – грубодисперсные системы, состоящие из двух практически нерастворимых друг в друге жидкостей. Образуются эмульсии в результате энергичного перемешивания этих жидкостей.

Размеры капель (глобул) дисперсной фазы в эмульсиях обычно находятся в пределах 0,1-50 мкм. Различают два типа эмульсий: «масло в воде» – М/В (эмульсии 1-го рода, или прямые эмульсии), где дисперсионной (непрерывной) средой является вода, и «вода в масле» – В/М (эмульсия 2-го рода, или обратная эмульсия), где дисперсионная среда – любая неполярная жидкость, условно называемая маслом.

По относительному содержанию дисперсной фазы эмульсии делятся на разбавленные (объемное содержание дисперсной фазы до 0,1% объем.), концентрированные, где дисперсная фаза составляет от 0,1 до 74 % объем.; высококонцентрированные эмульсии представляют собой системы с содержанием дисперсной фазы выше 74% объем. В них глобулы деформированы в многогранники с тонкой межфазной пленкой, предупреждающей слияние капелек. Концентрация высококонцентрированных эмульсий, содержащих 95% и более дисперсной фазы, ограничена некоторым пределом. Превышение предельной концентрации снижает толщину пленок дисперсионной среды до критической, величины, ниже которой пленка теряет прочность и эмульсия разрушается. Схема строения высококонцентрированной эмульсии представлена на рис. 1.

Обычно при энергичном перемешивании двух резко отличающихся по полярности жидкостей одновременно образуются эмульсии типа В/М и М/В. При этом существенно возросшая межфазная поверхность и, следовательно, избыточная поверхностная энергия ( $\sigma_s$ ). Снижение избыточной поверхностной энергии происходит в результате слияния капель (глобул) дисперсной фазы и эмульсия быстро разрушается. Для приготовления стабильных эмульсий используют вещества, называемые стабилизаторами или эмульгаторами. Тип образующейся эмульсии определяется природой эмульгатора.

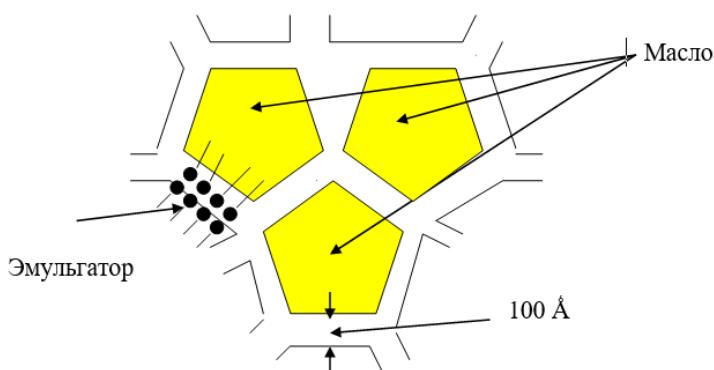


Рис. 1. Строение высококонцентрированной эмульсии

Согласно правилу Банкрофта при образовании эмульсий дисперсионной средой становится та жидкость, которая лучше смачивает или растворяет эмульгатор.

Эмульгаторами могут быть:

- 1) поверхностью-активные вещества или коллоидные электролиты;
- 2) высокомолекулярные соединения (ВМС);
- 3) высокодисперсные порошки, в частности, гидрофильные вещества (мыла щелочных металлов, желатина, альбумин, танин,

протеин, мел, гипс, глина и др.) дают эмульсии типа М/В, а гидрофобные вещества (мыла многовалентных металлов, ланолин, каучук, церезин, парафин, сажа и др.) дают эмульсии типа В/М.

Механизм эмульгирующего действия ПАВ определяется специфической адсорбцией молекул ПАВ на границе раздела фаз и последующим образованием сольватных оболочек вокруг капелек. На рис. 2а показана глобула эмульсии М/В, образовавшаяся в результате энергичного перемешивания толуола и воды в присутствии эмульгатора – олеата натрия.

Стабильность, полученной в данном случае эмульсии определяется как снижением межфазного поверхностного натяжения, так и образованием гидратной оболочки; кроме того, за счет ионной диссоциации полярной группы  $-COONa$  капелька (глобула) становится электрически заряженной, что способствует увеличению стабильности эмульсии. На рис. 2б показана глобула эмульсии В/М, образовавшаяся в присутствии олеата кальция.

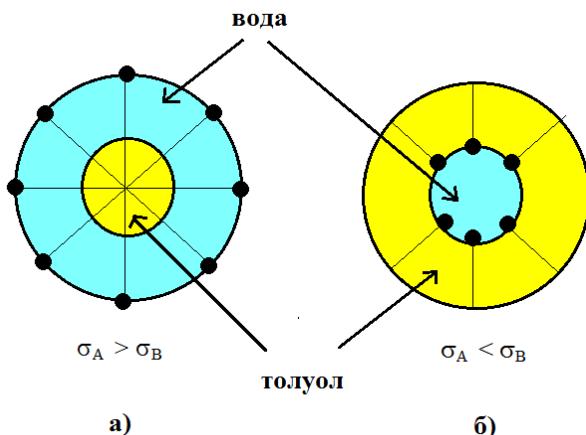


Рис. 2. Ориентация молекул эмульгатора на границе раздела фаз  
(а – эмульсия М/В, б – эмульсия В/М)

Вопрос о строении стабилизирующего межфазного слоя очень сложен. Для коллоидного электролита полярная группа втягивается водной фазой, а неполярная часть обращена к неполярной фазе. На границе образуются как бы две поверхности раздела с различным поверхностном натяжением:  $(\sigma_A)$  и  $(\sigma_B)$ . Слой эмульгатора вокруг капелек мешает им слипаться. Если поверхностное натяжение между эмульгатором и маслом  $(\sigma_A)$  больше поверхностного натяжения между эмульгатором и водой  $(\sigma_B)$  получается эмульсия М/В. Для масляной фазы с большим значением  $(\sigma_A)$  вероятнее образование минимальной шарообразной поверхности по сравнению с водной фазой. Наоборот, если  $(\sigma_A) > (\sigma_B)$ , образуется эмульсия В/М (рис. 2б).

Для эмульгирующей способности эмульгатора весьма важно соотношение между гидрофильной и липофильной (гидрофобной) частями молекулы, так называемый гидролильно-липофильный баланс (ГЛБ). В настоящее время не существует теории, позволяющей оценить величину ГЛБ исходя из строения молекулы или ее физико-химических свойств. Однако существует эмпирическая система ГЛБ, согласно которой каждый эмульгатор с дифильной молекулой может охарактеризован числом ГЛБ, который изменяется от 1 до 40. Их находят либо экспериментально, проводя сравнительные опыты, либо расчетным путем, используя эмпирические формулы.

Чем больше сдвинуто соотношение эффективности гидрофильных и гидрофобных групп в молекуле эмульгатора в сторону гидрофильности, тем выше число ГЛБ. Это соотношение определяет тип образующейся эмульсии. Так, для приготовления эмульсии типа В/М надо выбирать эмульгатор с низким числом ГЛБ, например 4, если же речь идет о получении эмульсии типа М/В, то нужен эмульгатор с числом ГЛБ, не меньшим 10. Для моющих средств это число равно 13, а для солюбилизаторов – 15.

В случае использования в качестве эмульгаторов высокомолекулярных веществ на капельках эмульсии адсорбируются макромолекулы ВМС, образуя прочные пленки. Такие пленки, как правило, обладают значительной механической прочностью и обеспечивают высокую агрегативную устойчивость эмульсии.

Особо прочные эмульсии образуются при адсорбции на границе раздела фаз высокодисперсных порошков, образующих твердые (броневые) оболочки вокруг капелек эмульсий.

Природные нефтяные эмульсии образуются в процессе добычи нефти, и, как правило, являются эмульсиями типа В/М. Природными нефтяными и эмульгаторами являются: кальциевые и магниевое соли нафтеновых кислот; нефтяные смолы и асфальтены; карбены, карбиды, высокодисперсные частицы парафина и церезина, порфирины и металло-порфириновые комплексы, а также гидрофобизированные нефтью частички глины и минералов нефтяного коллектора.

Основными способами разрушения эмульсий являются: отстаивание, фильтрация, центрифugирование, термическая и термохимическая обработка, обработка в электрическом поле. Как правило, в промысловых и заводских условиях применяют термохимическую и электрическую обработку эмульсий.

Трудность и сложность процесса разрушения природных нефтяных эмульсий заключается в том, что в них глобулы (капельки воды) упрочняются несколькими оболочками: первую образует нафтенат-Са и нафтенат-Мg в виде сольватной оболочки; вторая оболочка – прочная пленка из адсорбированных на поверхности глобулы молекул смол и асфальтенов; и третья – броневая оболочка из твердых частичек, адсорбировавшихся на поверхности водной глобулы (рис. 3).

Этот трехслойный «пирог» способен «стареть», особенно в присутствии порфиринов, содержащихся в нефти и выполняющих роль гелеобразователей.

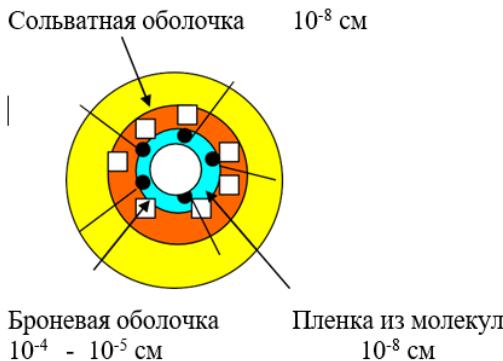


Рис. 3. Глобула природной нефтяной эмульсии типа В/М

В связи с этим эмульгированная нефть со скважин подается на термохимическое обезвоживание и обессоливание, и, при необходимости, подвергается обработке на электрообезвоживающих установках. В последние годы на некоторых промыслах стали применять закачку деэмульгатора непосредственно на забой скважины (при этом используется тепло, которым обладает пластовая нефть и обеспечивается хороший контакт деэмульгатора с нефтью, а также внутритрубная деэмulsация).

С нефтяными эмульсиями не только борются, но и специально получают. На базе нефтяных эмульсий созданы и широко применяются на промыслах эмульсионные глинистые растворы, содержащие до 50% нефти и продуктов ее переработки. Эмульгаторами таких эмульсий являются частицы твердой фазы (гидратированные частицы глин, мыла, крахмал, полифосфаты, гидрофобный мел и др. реагенты).

Основными преимуществами применения эмульсионных глинистых растворов является увеличение смазывающей способности раствора и уменьшение липкости и проницаемости глинистой корки, что приводит к снижению водоотдачи, улучшает условия освоения пластов, уменьшает возможность прихватов и др.

Определенный интерес представляет применение нефте-эмульсионных цементных растворов, где жидкой фазой является эмульсия типа В/М. Цемент, введенный в эту эмульсию, перемешивается с нефтью, а капли воды остаются в цементном растворе во взвешенном состоянии.

В химической промышленности широко используют эмульсионную полимеризацию, позволяющую на непрерывных процессах получать большоесчисло различных латексов.

Эмульсии играют большую роль в жизнедеятельности организма человека. В частности, большинство пищевых продуктов усваивается организмом только в эмульгированном состоянии. В качестве эмульгатора выступает желчь, в состав которой входят желчные кислоты. Последние понижают межфазное поверхностное натяжение в сотни раз, при этом лиофобная система переходит в лиофильную. В результате образуется прямая эмульсия жира в воде (М/В), которая через стенки тонких кишок поступает в лимфу и кровь и усваивается организмом.

### *Оборудование и реактивы*

1. Мерный цилиндр с притертymi пробками на 25 см<sup>3</sup> – 4 штуки.
2. Плоскодонная колба с притертой пробкой на 100 см<sup>3</sup>.
3. Микроскоп ученический с набором предметных стекл.
4. Пипетки на 1, 5 и 10 см<sup>3</sup>.
5. Толуол.
6. Краситель Судан III.
7. Раствор олеата натрия с массовой долей 2%.
8. Концентрированная соляная кислота HCl.
9. Высокодисперсный порошок угля.
10. Высокодисперсный порошок гипса.
11. Раствор хлорида кальция 0,01 н.
12. Касторовое масло (льняное или минеральное).

13. Раствор этилового спирта с массовой долей 95%.
14. Твердое мыло.
15. Камфора.
16. Дистиллированная вода.

### ***Порядок выполнения работы***

Работа по эмульсиям разделена на 4 отдельных опыта. Выполните их согласно описанию ниже и сделайте вывод по результатам каждого опыта.

#### *Опыт 1. Получение и разрушение эмульсий.*

В два цилиндра емкостью по  $25 \text{ см}^3$  с притертymi пробками наливают по  $20 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и по  $5 \text{ см}^3$  толуола, окрашенного красителем Судан III в красный цвет. В один из цилиндров добавляют  $1 \text{ см}^3$  2% раствора олеата натрия. Энергично встряхивает 20-25 раз оба цилиндра и дают постоять 10 минут, затем еще встряхивает 20 раз, после чего ставят цилиндры на стол. В одном цилиндре смесь быстро расслаивается, в другом цилиндре, где был добавлен стабилизатор – олеат натрия, образуется устойчивая эмульсия. Половину полученной эмульсии толуола в воде, отлить в третий цилиндр и добавить туда несколько капель концентрированной соляной кислоты, и снова встряхнуть цилиндр, при этом эмульсия расслаивается.

Определите каков тип образовавшейся эмульсии и почему полученная эмульсия распалась при добавлении соляной кислоты? Нарисуйте увеличенном виде глобул эмульсии с ориентированными молекулами эмульгатора на границе раздела фаз.

#### *Опыт 2. Стабилизация эмульсий порошками.*

В цилиндр емкостью  $25 \text{ см}^3$  с притертой пробкой наливают  $10 \text{ см}^3$  толуола,  $0,5 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и всыпают  $0,5 \text{ г}$

высокодисперсного порошка угля. Закрытый цилиндр энергично встряхивается 30-40 раз. Образуется эмульсия.

Какого типа эмульсия образуется в этом опыте? Нарисуйте глобулу этой эмульсии с расположенным на границе раздела фаз твердым эмульгатором. Проверьте сделанный вывод о типе эмульсии методом слияния капли эмульсии с каплями жидкостей, входящих в ее состав.

В другой цилиндр емкостью 25 см<sup>3</sup> наливают 10 см<sup>3</sup> толуола, 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и всыпают 1 г высокодисперсного порошка гипса (каолина, серы, каломели, ликоподия). Закрытый цилиндр, энергично встряхивают 30-40 раз. Образуется стабильная эмульсия.

Какого типа образуется эмульсия? Нарисуйте глобулу этой эмульсии с расположенным на границе фаз твердым эмульгатором. Подтвердите тип эмульсии, пользуясь методом слияния капель жидкостей, составляющих фазы эмульсии.

### *Опыт 3. Получение и обращение эмульсий*

Олеат натрия хорошо растворим в воде, поэтому его можно применять как эмульгатор при получении эмульсий типа М/В. Введение в раствор ионов кальция, образующих водонерастворимый олеат кальция, меняет картину на обратную. Своей углеводородной частью олеат кальция адсорбируется на поверхности толуола и тем самым способствует образованию устойчивой эмульсии типа В/М. Происходит обращение (инверсии) эмульсии. Введя в эмульсию краситель, например, Судан III, который хорошо растворим только в углеводородной жидкости, можно легко определить, какая из жидкостей выполняет функцию дисперсной фазы, а какая – дисперсионной среды.

*Выполнение опыта.* В колбу на 100 см<sup>3</sup> с хорошо притертой пробкой наливают 10 см<sup>3</sup> 2%-ного раствора олеата натрия и 10 см<sup>3</sup>

толуола. Колбу энергично встряхивают до получения однородной устойчивой эмульсии.

Для определения типа эмульсии небольшое ее количество заливают в пробирку. Вводят несколько кристаллов Судана III и встряхивают. Каплю окрашенной эмульсии помещают под микроскоп и наблюдают за тем, что окрашено: капли или окружающая их среда. Помня, что Судан III растворим только в толуоле, делают вывод о типе полученной эмульсии.

К остатку эмульсии в колбе приливают несколько см<sup>3</sup> 0,01 н раствора хлорида кальция. Тщательно взбалтывают и снова определяют тип эмульсии, наблюдая под микроскопом, что окрашено. Очевидно, что в этом случае должно происходить обращение фаз.

Зарисуйте глобулу эмульсии до и после обращения (инверсии) фаз. Приведите схему строения слоя эмульгатора на поверхности капелек эмульсии типов М/В и В/М.

#### *Опыт 4. Получение эмульсии масла без применения механического воздействия.*

Через капилляр вливают в воду раствор, состоящий из 3 см<sup>3</sup> касторового масла (льняного или минерального), 25 см<sup>3</sup> 95%-ного этилового спирта, 0,1 г мыла и 0,1 г камфоры. Капельки масла самопроизвольно диспергируются в растворе и получается стойкая эмульсия. Самопроизвольно образующиеся эмульсии называются эмульсолами. Они широко применяются в промышленности, в частности для охлаждения и смазывания режущего инструмента (фрез, сверл и др.). Чем объясняется самопроизвольное образование эмульсолов?

#### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какие системы называют эмульсиями? Как они классифицируются?

2. Какие факторы влияют на агрегативную устойчивость эмульсии?
3. Какие типы эмульгаторов Вы знаете? Механизм их действия?
4. Как определить тип эмульсии?
5. Что называется обращением фаз эмульсии?
6. Какие существуют методы разрушения эмульсий?
7. Перечислите способы практического использования эмульсий.
8. Приведите примеры пищевых продуктов, являющихся эмульсиями.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВОВ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

### **Лабораторная работа №2. Приготовление золя канифоли.**

Канифоль в количестве 0,1 г растворяют в 2,5 мл этилового спирта, полученный раствор каплями при интенсивном перемешивании вливают в 0,5 л дистиллированной воды. Полученный золь фильтруют через бумажный фильтр и доводят фильтрат дистиллированной водой до объема 1 л. Получается золь с концентрацией канифоли  $C_o \approx 0,1$  г/л.

### **Лабораторная работа №3. Приготовление золя канифоли.**

Приготовление золя канифоли проводится также как в работе №2.

### **Лабораторная работа №4. Приготовление растворов спиртов.**

Приблизительно 2 мл спирта (пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, пентанол и изопентанол) помещают в предварительно взвешенную мерную колбу объемом 100 мл. Точную массу спирта определяют по разности масс пустой колбы и колбы со спиртом. Наливают в колбу дистиллированную воду (до метки), раствор тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрацию  $C$  (моль/л) спирта в растворе по формуле:

$$C = \frac{g}{M} \cdot \frac{1000}{100},$$

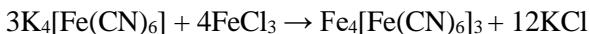
где  $g$  – масса спирта (г),  $M$  – молярная масса спирта (г/моль).

### **Лабораторная работа №6. Приготовление золя гидроксида железа (III).**

Золь гидроксида железа (III) готовят, прибавляя по каплям 10 мл 10%-ного водного раствора хлорида железа (III) к 100 мл кипящей дистиллированной воды. Полученный золь кипятят в течение пяти минут и охлаждают до комнатной температуры.

## **Лабораторная работа №7. Приготовление золя берлинской лазури.**

Золь берлинской лазури (гексацианоферрата железа (III)) готовят по реакции:



В стакан вносят 1,5 мл 20%-го раствора гексацианоферрата калия и прибавляют 0,5 мл насыщенного хлорида железа (III). Выпавший осадок переносят на фильтр и промывают сначала водой, а затем 0,05 М раствором щавелевой кислоты. Грубодисперсный осадок пептизируется. Через фильтр проходит золь с отрицательно заряженными коллоидными частицами (потенциалопределяющим является оксалат-ион).

## **Лабораторная работа №9. Приготовление раствора полимера.**

Навеску  $g$  полимера (приблизительно 0,1-0,2 г) растворяют в дистиллированной воде. Для ускорения процесса можно использовать нагревание на водянной бане (не выше 60 °C). Полученный раствор охлаждают и разбавляют в мерной колбе до объема  $V = 100$  мл. Объемную долю полимера в исходном растворе рассчитывают по формуле:

$$\varphi = \frac{g}{\rho_s V},$$

где  $\rho_s$  – плотность твердого полимера (для поливинилового спирта ее можно принять равной 1,25 г/мл, для полиэтиленгликоля – 1,12 г/мл).

## **СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Первцов, Е. А. Амелина. – М.: Юрайт, 2014. – 464 с.
2. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – СПб.: Лань, 2010. – 416 с.
3. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов – М.: ООО ТИД «Альянас», 2004. – 444 с.
4. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии / Б. Д. Сумм. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. – 240 с.
5. Практикум по коллоидной химии: учеб. пособие для студ. вузов / под ред. В. Г. Куличихина. – М.: Инфра-М, 2012. – 288 с.
6. Кудряшов, С. Ю. Коллоидная химия: лаб. практикум / С. Ю. Кудряшов, Л. А. Онучак; Федер. агентство по образованию, Самар. гос. ун-т. – Самара: Универс-групп, 2006.
7. Баранов, В. Я. Изучение свойств эмульсий: метод. указ. / В. Я. Баранов, В. И. Фролов. – М.: ФГУП «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 19 с.

Учебное издание

*Онучак Людмила Артемовна,  
Кураева Юлия Геннадьевна,  
Капралова Татьяна Сергеевна*

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ  
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

*Практикум*

Редакционно-издательская обработка  
издательства Самарского университета

Подписано в печать 13.12.2024. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 6,0.

Тираж 120 экз. (1-й з-д 1-27). Заказ № .

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»  
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

---

Издательство Самарского университета.  
443086, Самара, Московское шоссе, 34.



