

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«Тульский государственный университет»

КАФЕДРА ХИМИИ

ПОВЕХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ  
СИСТЕМЫ

Учебное пособие для студентов очного обучения

ТУЛА 2013

Разработали: кандидат технических наук доцент кафедры химии Ефимова Е.Н. и кандидат химических наук доцент кафедры химии Дмитриева Е.Д.

УДК.67.

Е.Н. Ефимова «Коллоидная химия». Лабораторные работы. Учебное пособие для студентов очного обучения.

Тула: ТулГУ, 2013 - с.

Настоящий сборник включает в себя теоретические сведения по основным разделам «Коллоидной химии» и 16 лабораторных работ, предназначенных для закрепления знаний по курсу «Коллоидная химия».

## СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа №1.	
Получение коллоидных растворов.	4
Лабораторная работа №2.	
Изучение свойств эмульсий и пен.	17
Лабораторная работа №3.	
Коагуляция коллоидных растворов.	25
Лабораторная работа №4.	
Определение порога коагуляции.	35
Лабораторная работа №5.	
Электрокинетические явления. Электрофорез.	42
Лабораторная работа №6.	
Электрические свойства коллоидных систем. Электрофорез.	51
Лабораторная работа №7.	
Определение электрокинетического потенциала частиц суспензии методом электроосмоса.	54
Лабораторная работа №8.	
Определение степени дисперсности коллоидных систем.	62
Лабораторная работа №9.	
Поверхностные явления.	70
Лабораторная работа №10.	
Определение изоэлектрической точки и молекулярной массы желатина вискозиметрическим методом.	81
Лабораторная работа №11.	
Нарушение устойчивости растворов высокомолекулярных соединений: высаливание и коацервация.	92
Лабораторная работа №12	

Определение поверхностного натяжения на границе жидкость-газ с помощью сталагмометра.	96
Лабораторная работа №13	
Кондуктометрическое исследование мицелло- образования в растворах ПАВ.	103
Лабораторная работа №14..	
Нефелометрическое определение мицеллярной массы.	107
Лабораторная работа №15.	
Очистка зольей методом диализа.	113
Лабораторная работа №16	
Определение степени набухания ВМС.	117

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ.

**1.1.Цель работы:** изучить методы получения лиофобных коллоидных растворов.

### 1.2.ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

Каждое тело ограничено поверхностью, на которой могут развиваться поверхностные явления. Однако, наиболее существенно поверхностные явления проявляются на высокоразвитой поверхности: капилляры, поры, волокна. Отдельные элементы высокоразвитых поверхностей называются дисперсиями. Совокупность этих дисперсий вместе со средой, в которой они распределены, называется дисперсной системой.

Дисперсные системы делятся на лиофобные и лиофильные.

Лиофобные системы - для образования требуют затраты работы. Такие системы термодинамически неравновесны, требуют стабилизации.

Лиофильные системы - возникают самопроизвольно.

Методы получения дисперсных систем делятся на конденсационные и диспергационные.

Диспергирование — это дробление и измельчение веществ.

Диспергирование может быть самопроизвольным и несамопроизвольным. Самопроизвольное диспергирование характерно для

лиофильных систем и его протекание определяется соотношением:  $dG < 0$

$$dG = dH - TdS.$$

Энтропийный фактор связан с ростом беспорядка системы (из одного куска образуется много мелких частиц). При диспергировании рост энтропии должен превышать изменение энтальпии. В отношении лиофобных систем самопроизвольное диспергирование исключено. Для диспергирования нужно преодолеть когезионные силы, которые обуславливают целостность определенного объема твердого тела или жидкости.

При диспергировании под действием внешних сил конденсированное вещество сначала претерпевает объемное деформирование и только после этого при определенном механическом усилии оно разрушается. То есть работу, необходимую для диспергирования, можно разделить на две составляющие, одна из которых расходуется на объемное деформирование тела, другая – на образование новых поверхностей.

Работа деформирования пропорциональна объему тела:

$$W_{\text{деф}} = k \cdot V \quad (1.1),$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, равный работе объемного деформирования единицы объема конденсированного тела,  $V$  – объем тела.

Работа образования новой поверхности пропорциональна приращению поверхности:

$$W_o = \sigma \cdot \Delta S \quad (1.2),$$

где  $\sigma$  - работа образования единицы поверхности или поверхностное натяжение,  $\Delta S$  – приращение поверхности.

Полная работа диспергирования выражается уравнением Ребиндера:

$$W = W_{\text{деф}} + W_o = k \cdot V + \sigma \cdot \Delta S \quad (1.3)$$

Работа объемного деформирования пропорциональна объему тела ( $V \approx d^3$ ). При больших размерах тела можно пренебречь работой образования поверхности, тогда  $W \approx k \cdot d^3$ . То есть полная работа диспергирования определяется, главным образом, работой деформирования. При малых размерах тела работа деформирования будет определяться работой образования поверхности.

При помощи методов коллоидной химии можно снижать затраты энергии, необходимые для диспергирования. К числу таких методов относится адсорбционное понижение прочности. В результате адсорбции ПАВ на внешней и внутренней поверхности твердого тела снижается межфазовое поверхностное натяжение, облегчается деформирование твердого тела.

Снижение энергии диспергирования может быть достигнуто следующими методами: проведение процесса в жидкой среде, помол с одновременной вибрацией, применение ультразвукового метода.

### ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ЗА СЧЕТ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ.

Конденсационные методы: конденсация, десублимация, кристаллизация.

В основе конденсационных методов лежит процесс образования частиц дисперсной фазы из

вещества, находящегося в молекулярном или ионном состоянии. Необходимым требованием всех методов конденсации является создание пересыщенного раствора, из которого должна быть получена коллоидная система. Этого можно достичь при определенных физических и химических условиях.

Необходимые условия конденсации и кристаллизации - пересыщение и неравномерное распределение вещества в дисперсионной среде и образование центров конденсации (**зародышей**).

Эти процессы вызваны уменьшением энергии Гиббса. При зарождении новой фазы и образовании частиц изменяется химический потенциал  $\mu_i$  компонента, возникает поверхность раздела фаз, которая становится носителем избыточной свободной энергии. Процессы конденсации, десублимации и кристаллизации заканчиваются при  $\Delta G = 0$ , то есть  $S\Delta\sigma + n\Delta\mu_i = 0$ . Образование новой фазы возможно, если  $\mu_i' > \mu_i''$ , где  $\mu_i'$  - химический потенциал компонента в гомогенной фазе.  $\mu_i''$  - химический потенциал компонента на поверхности раздела фаз.

**Степень пересыщения  $\beta$**  для раствора и пара можно выразить следующим образом:

$$\beta_{\text{ж}} = c/c_s, \beta_{\text{п}} = p/p_s \quad (1.4),$$

где  $p$ ,  $c$  - давление пересыщенного пара и концентрация вещества в пересыщенном растворе,  $p_s$  - равновесное давление насыщенного пара над плоской поверхностью,  $c_s$  - равновесная растворимость, соответствующая образованию новой фазы.

### **Физические методы конденсации .**

1. Сгущение паров жидкостей и твердых тел при охлаждении в результате адиабатического расширения или смешивания продуктов испарений с большим объемом воздуха,

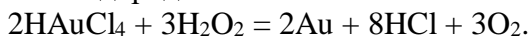
2. Конденсация из раствора путем постепенного удаления (выпаривания растворителя или замены его другим растворителем, в котором вещество дисперсной фазы нерастворимо. Например, NaCl растворим в этиловом спирте, но не растворим в эфире. Если спиртовой раствор хлорида натрия добавлять по каплям к эфиру, то получится светлый опалесцирующий золь.

В качестве примера физической конденсации можно привести метод получения водяного тумана в камере Вильсона.

### **Химические методы конденсации.**

Получение золей благородных металлов: золота, серебра, платины – методом восстановления было известно давно. Устойчивость золей очень велика, особенно при получении из разбавленных растворов и в чистой посуде. Два образца коллоидного золота, приготовленные Фарадеем в 1857 году, и сейчас хранятся в Лондонском музее. О процессе коллоидообразования можно судить по окраске, электропроводности и другим физико-химическим свойствам растворов.

Уравнение реакции восстановления золотохлористоводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4$  перекисью водорода:



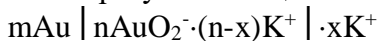
В качестве восстановителей металлов можно применять различные вещества: сахар, непредельные

углеводороды, танин и другие. Хорошим восстановителем золотой кислоты является танин:

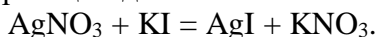
$2\text{HAuO}_2 + \text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46} = 2\text{Au} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49}$   
(флобафен).

При получении золя золота в систему в качестве нейтрализатора добавляют карбонат калия.

Частицы золота заряжены отрицательно, они адсорбируют анионы золотой кислоты  $\text{AuO}_2^-$ , в результате образуются мицеллы:



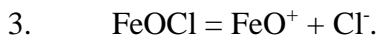
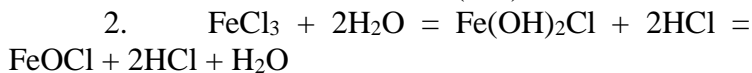
Устойчивый золь можно получить также путем реакции двойного обмена:



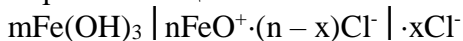
Взяв избыточное количество раствора одной из этих солей, можно получить устойчивый коллоидный раствор с частицами определенного знака заряда.

Положительно заряженный золь можно получить, используя реакции гидролиза солей, образованных слабым основанием тяжелого металла и сильной кислотой. Наилучшие условия гидролиза – невысокая концентрация соли и нагревание.

Например, получение гидрозоль железа (III).



Строение мицеллы:



ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ. МИЦЕЛЛА.

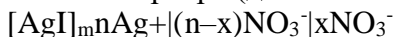
Возникновение двойного электрического слоя на межфазных поверхностях является результатом взаимодействия соприкасающихся фаз благодаря избыточной поверхностной энергии. Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов и электронов в поверхностном слое, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины.

Двойной электрический слой образуется, например, на межфазной поверхности между водой и малорастворимым иодидом серебра. В результате, поверхность иодида серебра будет иметь избыток отрицательных ионов йода (потенциалоопределяющих ионов), который нейтрализуется избытком положительных ионов серебра в прилегающем водном слое (противоионы).

В дисперсных системах ДЭС образуется на поверхности частиц. Частицу дисперсной фазы в гетерогенно-дисперсной системе вместе с ДЭС называют мицеллой. Внутреннюю часть мицеллы составляет агрегат основного вещества. На поверхности агрегата расположены потенциалопределяющие ионы. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет ядро мицеллы. Ядро с противоионами плотной части ДЭС образуют гранулу. Гранулу окружают противоионы диффузного слоя. Мицелла в целом электронейтральна.

Строение мицеллы можно описать при помощи формулы. Например, формула мицеллы

иодида серебра при условии, что в растворе имеется избыток ионов серебра (добавление нитрата серебра).



$n$  - число потенциалопределяющих ионов,  $x$  - число противоионов в диффузной части слоя.

### 1.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

1.3.1. Пробирки на 20 мл.

1.3.2. Плитка электрическая или газовая горелка.

1.3.3. Химические стаканы на 50-100 мл.

1.3.4. Раствор хлорида железа (III) 2%.

1.3.5. Мел.

1.3.6. Раствор желатина 15%.

1.3.7. Нитрат серебра 0,001н.

1.3.8. Растворы хлорида железа (III) 0,005н, 0,1н и насыщенный.

1.3.9. Растворы желтой кровяной соли -0,005н, 0,1н и насыщенный.

1.3.10. Крахмал.

1.3.11. Штативы для пробирок.

1.3.12. Карбонат калия – 1%.

1.3.13. Таннин или чайная заварка.

1.3.14. Фарфоровая ступка с пестиком.

### 1.4. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Опыт 1. Получение и стабилизация мела в воде.

а) Налить в две пробирки дистиллированной воды до половины объема, в одну из них добавить 15% раствор желатина (примерно 2-3 мл).

б) Внести в обе пробирки порошок мела и взболтать.

в) Поставить пробирки в штатив и наблюдать за расслоением суспензии.

Опыт 2. Получение коллоидного раствора серебра методом восстановления.

а) Налить в пробирку до 1/2 объема 0,001н раствора нитрата серебра, 1-2 капли 1% раствора карбоната калия и 2-3 капли свежеприготовленного раствора таннина. Раствор приобретает желто-коричневую окраску, которая при слабом нагревании становится более интенсивной

Опыт 3. Получение золя хлорида железа (III) посредством гидролиза.

100 мл дистиллированной воды нагреть до кипения. В кипящую воду по каплям добавить 5-10 мл 2% раствора хлорида железа (III). Получится коллоидный раствор гидроксида железа (III) красно-коричневого цвета

Опыт 4. Получение золя крахмала.

0,5 г крахмала растереть в фарфоровой ступке, перенести в фарфоровую чашечку и перемешать с 10 мл дистиллированной воды, затем добавить еще 90 мл воды. Довести смесь до кипения при помешивании. Получается золь крахмала.

По результатам опытов 1-4 заполнить таблицу.

Таблица.

Состав раствора	Способ получения	Тип раствора	Формула мицеллы	Устойчивость	Стабилизатор

Опыт 5. Значение концентраций реагирующих веществ для получения коллоидных растворов.

а) В стакан на 100 мл налить 5 мл 0,005н раствора хлорида железа (III), добавить 5 мл 0,005н раствора желтой кровяной соли. Разбавить раствор 50 мл дистиллированной воды. Получается прозрачный коллоидный раствор берлинской лазури.

б) Выполнить то же, что и в первом опыте, но взять растворы 0,1н концентрации.

в) Выполнить то же, что и в первом опыте, но взять насыщенные растворы хлорида железа (III) и желтой кровяной соли.

г) Описать внешний вид полученных растворов, сделать вывод о влиянии концентрации на коллоидные растворы.

## 1.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Определение дисперсных систем.
2. Лиофобные и лиофильные системы.
3. Диспергирование. Работа диспергирования.
4. Конденсационные методы получения дисперсных систем..
5. Двойной электрический слой. Модели Гельмгольца, Гуи-Чепмена, Штерна.
6. Формула мицеллы.
7. Примеры написания формул мицелл.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЭМУЛЬСИЙ И ПЕН.

2.1. Цель работы: изучить свойства эмульсий и пен и способы их стабилизации.

## 2.2.ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

Существует много различных видов дисперсных систем. Одними из них, находящими большое применение в промышленности и быту, являются эмульсии и пены.

### ЭМУЛЬСИИ.

Эмульсии - дисперсные системы, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых являются взаимно нерастворимыми жидкостями. Наибольший практический интерес представляют эмульсии, в которых одной из жидких фаз является вода (В), а другая формируется из водонерастворимой жидкости, называемой в общем случае маслом (М).

В зависимости от состава дисперсной фазы и дисперсионной среды могут быть прямые и обратные эмульсии.

Прямые эмульсии типа М/В - это дисперсия масла в воде. Обратные эмульсии - В/М. Пример прямой эмульсии - молоко, обратной - маргарин.

Эмульсии различаются в зависимости от содержания дисперсной фазы, которая выражается через объемную концентрацию:

$$V_{об} = \frac{V_{д.ф.}}{V_{д.с.}} \cdot 100 \quad (2.1),$$

где  $V_{об}$  - объемная концентрация,  $V_{д.ф.}$ ,  $V_{д.с.}$  - объемы дисперсной фазы и дисперсионной среды.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ ПО ОБЪЕМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ.

- 1.Разбавленные  $V_{об} < 0,1\%$
- 2.Концентрированные  $0,1\% < V_{об} < 74\%$

### 3.Высококонцентрированные $V_{об} > 74\%$

Стремление поверхностной энергии к минимуму, вследствие подвижности жидкой границы раздела фаз в эмульсиях, приводит к самопроизвольному снижению поверхности раздела. По этой причине капли в эмульсиях приобретают шарообразную форму.

При концентрации выше 74% наблюдается деформация жидкости, обрамляющей капли, сферичность капель нарушается, эмульсия приобретает новые свойства. Высококонцентрированные эмульсии способны сохранять форму (маргарин, кремы).

Эмульсии могут быть лиофильными и лиофобными. Леофильные - термодинамически устойчивы и образуются самопроизвольно.

Большинство эмульсий - лиофобны. Они термодинамически неустойчивы, не могут самопроизвольно образовываться, существовать долгое время и нуждаются в стабилизации.

Разрушение и потеря агрегативной устойчивости проходит в несколько стадий. Первая из них обусловлена контактом между собой по крайней мере двух капель. Вероятность подобного контакта для разбавленных эмульсий мала, поэтому они обладают большей агрегативной устойчивостью.

Леофобные эмульсии нуждаются в повышении их агрегативной устойчивости, чего можно достигнуть введением веществ, называемых эмульгаторами и способных стабилизировать эмульсии.

Эмульгаторы бывают гидрофобными и гидрофильными. Наиболее распространенными гидрофильными эмульгаторами являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они способны стабилизировать прямые эмульсии. Полярные радикалы образующегося на границе раздела фаз адсорбционного слоя ПАВ находятся на наружной стороне капель масла, препятствуя их сближению. Стабилизация обратных эмульсий производится при помощи ПАВ, которые лучше растворяются в масле.

Эффективность эмульгатора характеризуется соотношением между гидрофильной и гидрофобной частями молекул ПАВ. Гидрофильные свойства определяются взаимодействием полярных групп молекул ПАВ с водой. Гидрофобный радикал обуславливает лиофильное взаимодействие между неполярной цепью молекул ПАВ и маслом.

Поверхностная активность определяется соотношением между гидрофильной и гидрофобной частями молекулы ПАВ. Для короткоцепочечных ПАВ преобладает гидрофильное взаимодействие, в результате которого молекулы втягиваются в воду. Противоположный эффект наблюдается в случае длинноцепочечных ПАВ. Уравновешивание гидрофильного и лиофильного взаимодействий называется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ).

ГЛБ - эмпирическая величина:

$$\text{ГЛБ} = (b + \psi\gamma)/a, \quad (2.2),$$

где  $\gamma$  - число групп  $\text{CH}_2$ ,  $\psi$  - свободная энергия взаимодействия в расчете на одну  $\text{CH}_2$  группу,  $b$  -

безразмерный параметр, зависящий от природы ПАВ, а - сродство полярной молекулы ПАВ к воде.

Адсорбционные слои ПАВ на границе раздела фаз являются одним из факторов устойчивости эмульсий. Адсорбционные слои могут изменять межфазовое поверхностное натяжение и формировать структурно-механический барьер. Все перечисленные факторы препятствуют сближению капель и способствуют повышению агрегативной устойчивости эмульсий.

Разрушение эмульсий или деэмульгирование может происходить самопроизвольно или под действием деэмульгаторов. Деэмульгирование происходит в результате фазового перехода дисперсионной среды или дисперсной фазы.

В качестве своеобразного способа разрушения можно рассматривать обращение эмульсий, то есть превращение прямой эмульсии в обратную.. Обращение характерно для высококонцентрированных эмульсий.

### ПЕНЫ.

Пены - дисперсная система Г/Ж, дисперсионная среда - жидкость, дисперсная фаза - газ.

Пены относятся к концентрированным дисперсным системам.

Пены характеризуются содержанием дисперсионной среды. Объемное содержание характеризуется кратностью пены  $\beta$ , которая показывает, во сколько раз объем пены  $V_{п}$  превышает объем жидкости  $V_{ж}$ , необходимой для ее формирования:

$$\beta = V_{\text{п}} / V_{\text{ж}} \quad (2.3)$$

Пены называют влажными (низкократными), если  $\beta < 10$ , для сухих (высокократных) пен значение  $\beta$  превышает 100.

Пены - неустойчивые дисперсные системы.

Особенность структуры пен определяется формой пузырьков газа, их размерами, упаковкой.

В пене происходит контакт пузырьков, разделенных слоем жидкости. При осуществлении контакта четырех пузырьков одного размера возникает неустойчивое равновесие, которое разрушается и переходит в устойчивый контакт трех пузырьков. Монослой пены будет иметь регулярную структуру с гексагональной упаковкой. В каждом ребре многогранника сходятся три жидкие пленки, которые образуют углы, близкие к  $120^\circ$ .

Разрушение пены происходит в результате укрупнения пузырьков газа. Кроме того, разрушение пен вызывают внешние факторы - увеличение или уменьшение давления.

Пены - неустойчивые лиофобные дисперсные системы.

На практике оценку агрегативной устойчивости пен производят при помощи коэффициента устойчивости:

$$K_y = \tau_p / V_{\text{п}} \quad (2.4),$$

где  $V_{\text{п}}$  - первоначальный объем пены,  $\text{см}^3$ ,  $\tau_p$  - время разрушения пены, с.

Коэффициент устойчивости определяют по времени жизни столбика пены.

Пленки, обрамляющие пузырьки самопроизвольно истончаются до критической толщины и пены разрушаются.

Для получения пен и стабилизации их применяют вещества - пенообразователи. Наиболее часто в качестве пенообразователей используют поверхностно-активные вещества.

## 2.3.ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

2.3.1. Мыло сухое.

2.3.2.Подсолнечное масло.

2.3.3.Химические стаканы на 50-100 мл.

2.3.4.Предметное стекло.

2.3.5.Градуированные пробирки.

2.3.6. 10% раствор щелочи.

2.3.7. 1% раствор олеата натрия.

2.3.8.Бензол.

2.3.9. Фильтровальная бумага.

2.3.10. 0, 05н раствор хлорида магния.

2.3.11. Амиловый спирт или желатиновая пена.

2.3.12. Олеиновая кислота.

## 2.4.ПРОГРАММА РАБОТЫ.

2.4.1. Приготовить 2% раствор мыла.

2.4.2.Получить эмульсию путем диспергирования.

а) Смешать 1 мл растительного масла с 10 мл воды. Образуется грубо - дисперсная эмульсия, которая быстро расслаивается.

б) К полученной нестойкой эмульсии добавить 1 мл 2% раствора мыла и встряхнуть. Образуется стойкая эмульсия.

в) 1 мл олеиновой кислоты встряхнуть с 10 мл воды. Эмульсия неустойчива. Добавить 1 мл 10% щелочи и снова встряхнуть. Получится стойкая эмульсия.

#### 2.4.3. Определение типа эмульсий.

Определить тип эмульсий, полученных в предыдущем опыте следующими методами:

а). **Метод смещения.** Каплю эмульсии и каплю воды поместить рядом на предметное стекло. Наклонить стекло так, чтобы капли соприкоснулись. Если капли сольются, то дисперсионной средой служит вода (м/в). Если не сольются, то эмульсия типа в/м.

б) На фильтровальную бумагу нанести каплю эмульсии. Капля эмульсии м/в сразу всасывается бумагой и остается жирное пятно. Капля эмульсии в/м не всасывается.

#### 2.4.4. Получение концентрированных эмульсий.

В коническую колбу на 200 мл налить 1 мл 1% раствора олеата натрия в воде и добавить 3 мл бензола. Смесь интенсивно перемешать. Получается устойчивая эмульсия. Добавить еще 3 мл бензола, опять интенсивно перемешать. Следующую порцию бензола вводят после полного эмульгирования предыдущей порции.

Всего ввести 36 мл бензола.

Одним из методов определить тип эмульсии.

#### 2.4.5. Получение и разрушение пен.

а). В градуированную пробирку налить 5 мл воды и добавить 2 мл 2% раствора мыла. Заметить первоначальный объем системы.

б). Интенсивно взболтать пробирку до получения пены. Заметить объем системы.

в). Вычислить кратность пены по уравнению:

$$\beta = V_{\text{п}}/V_{\text{ж}},$$

где  $V_{\text{п}}$  - объем пены,  $\text{см}^3$ ,

$V_{\text{ж}}$  - объем жидкой дисперсионной среды,  $\text{см}^3$ .

г). Определить относительную долю воздуха в пенах по уравнению:

$$\varepsilon = 1 - 1/\beta.$$

д). Добавить в пробирку амиловый спирт, пронаблюдать за разрушением пены.

## 2.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА.

По итогам эксперимента заполнить таблицу:

Название дисперсной системы	Метод получения	Тип системы	выводы

## 2.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Состав эмульсий.
2. Классификация эмульсий.
3. Устойчивость эмульсий и их разрушение.
4. Обращение эмульсий.
5. Состав пен.
6. Методы получения и разрушения пен.
7. Другие типы дисперсных систем: аэрозоли, порошки и т.п.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

### КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

3.1. **Цель работы:** Изучить влияние различных факторов на коагуляцию коллоидных растворов. Ознакомиться с механизмами медленной и быстрой коагуляции.

#### 3.2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

Устойчивость коллоидных систем - это постоянство их свойств во времени. Существует два вида устойчивости:

1. Устойчивость к осаждению частиц дисперсной фазы.

2. Устойчивость к агрегации частиц дисперсной фазы.

Первый вид устойчивости характеризует способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды (седиментационная устойчивость).

Второй тип устойчивости - агрегативная устойчивость, то есть устойчивость системы к укрупнению частиц и снижению поверхностной энергии.

Все дисперсные системы можно условно разделить на лиофильные, которые получают при самопроизвольном диспергировании одной из фаз, и лиофобные, которые получают в результате диспергирования или конденсации с пересыщением.

Леофобные системы обладают избытком поверхностной энергии, если она не скомпенсирована введением стабилизаторов.

Поэтому в них самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц. Такие системы называют агрегативно неустойчивыми.

Различают два механизма укрупнения частиц. По первому механизму укрупнение частиц происходит за счет переноса вещества от мелких частиц к крупным частицам. Такой перенос вещества называется изотермической перегонкой.

По второму механизму укрупнение частиц происходит за счет слипания частиц - коагуляции. Коагуляция в разбавленных системах приводит к потере седиментационной устойчивости и к расслоению фаз. В концентрированных системах коагуляция может проявляться в образовании объемной структуры.

Однако, агрегативная устойчивость нестабилизированных лиофобных систем носит кинетический характер и судить о ней можно по скорости процессов, вызываемых избытком поверхностной энергии.

Агрегативная устойчивость может носить и термодинамический характер. Различают термодинамически агрегативно устойчивые системы и системы, термодинамически устойчивые к коагуляции. Леофильные системы термодинамически агрегативно устойчивы, для них процесс коагуляции не характерен. Леофобные стабилизированные системы термодинамически устойчивы к коагуляции, но они могут быть выведены из такого состояния с помощью воздействий, приводящих к избытку поверхностной энергии.

## ФАКТОРЫ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

1.Электростатический фактор: уменьшение поверхностного натяжения происходит вследствие возникновения на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя.

2.Адсорбционно-сольватный: уменьшение поверхностного натяжения происходит вследствие взаимодействия частиц дисперсной фазы со средой.

3.Энтропийный фактор: проявляется в системах, частицы которых принимают участие в броуновском движении, выражается в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему.

4.Структурно-механический:на поверхности частиц имеются пленки, разрушение которых требует затраты энергии и времени,

5.Гидродинамический: проявляется в снижении скорости коагуляции, благодаря изменению вязкости среды.

6.Смешанные факторы.

Скорость коагуляции может быть различна: от нескольких секунд до нескольких суток, месяцев, лет.

Польский ученый Смолуховский разработал теорию коагуляции частиц при условии, что контакт между частицами - достаточное условие для коагуляции. Смолуховскому удалось найти связь между концентрацией частиц в данный момент времени и временем коагуляции, допустив, что

частицы имеют сферическую форму, сила взаимодействия между частицами не учитывается, частицы дисперсной фазы имеют коллоидные размеры и перемещаются за счет броуновского движения. Несмотря на такие допущения, теория Смолуховского позволяет с достаточной для практики точностью рассчитать концентрацию частиц.

Уравнение Смолуховского:

$$v_t = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau} \quad (3.1)$$

где  $k$  – константа скорости коагуляции,  $v_0$  – исходная концентрация системы, моль/л,  $v_t$  – концентрация частиц в момент времени  $\tau$ , моль/л,

Константу скорости коагуляции теоретически вычислить трудно, поэтому Смолуховский ввел понятие времени половинной коагуляции  $\theta$  – времени коагуляции, в течение которого общая концентрация частиц уменьшается до половины от начальной концентрации частиц:  $1 + k \cdot v_0 \cdot \theta = 2$

Различают кинетику медленной и быстрой коагуляции.

Формула (3.1) определяет кинетику быстрой коагуляции.

1) Быстрой коагуляцией называют такую коагуляцию, когда все столкновения частиц эффективны.

Быстрой коагуляции отвечает условие равенства нулю потенциального барьера  $\Delta E = 0$  и

равенство единице стерического множителя  $P=1$  (учитывает благоприятные пространственные расположения частиц при столкновении)

Константа скорости быстрой коагуляции:

$$K_6 = 8\pi DR \quad (3.2),$$

где  $R = 2r$  - расстояние между частицами

$$D = \frac{k_{\sigma}}{6\pi\eta r} - \text{коэффициент диффузии} \quad (3.3),$$

где  $\eta$  - вязкость дисперсионной среды, Па·с,  $r$  - радиус частицы, нм,  $k_B$  – константа Больцмана.

$$K_{\sigma} = \frac{8 \cdot k_{\sigma}}{3\eta} ; \quad (3.4)$$

То есть константа скорости быстрой коагуляции зависит только от температуры и вязкости среды, и не зависит от начальной концентрации частиц дисперсной фазы и размеров частиц.

2) Медленная коагуляция.

$$K_M = K_6 P \exp(\Delta E / k_B T) \quad (3.5)$$

$P$  - стерический множитель (учитывает благоприятные пространственные расположения частиц при столкновении, их форму, размер).

Связь эффективных соударений с потенциальным барьером была показана Фуксом. Он ввел понятие коэффициента замедления  $W$ , который показывает во сколько раз  $K_M$  меньше  $K_6$

$$W = \frac{K_6}{K_{\text{ж}}} = 1/P_{\text{exp}}(\Delta E / k_{\text{B}} T) \quad (3.6)$$

Коагуляция коллоидных систем может быть вызвана разными причинами: изменением температуры, механическим воздействием, влиянием света, ультразвука. Одним из способов изменения агрегативной устойчивости дисперсных систем, особенно золей, является введение электролитов. Электролиты в состоянии изменить структуру ДЭС и его диффузный слой.

Возможны нейтрализационная или концентрационная коагуляция электролитами..

Нейтрализационная коагуляция наблюдается для золей, частицы которых имеют слабый электрический заряд.

Концентрационная коагуляция характерна для золей, имеющих значительный электрический заряд.

Коагуляция зависит от природы и концентрации электролитов. Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию дисперсных систем, называется порогом коагуляции.

На основании многочисленного опытного материала можно сформулировать основные правила коагуляции золей электролитами:

1) Коагуляцию вызывает ион, заряженный противоположно частице золя.

2) Чем больше валентность иона, тем меньше порог коагуляции.- 1 правило Шульце-Гарди.

3) Ионы одной валентности. Чем больше масса иона, тем меньше порог коагуляции. - 2 правило Шульце-Гарди.

Защитить золь от коагуляции электролитами можно, вводя в него вещества, способные образовывать структуры, при этом на поверхности ядра возникает защитная пленка.

Хорошее защитное действие оказывают растворы высокомолекулярных соединений, например, желатин.

Количество мг стабилизатора, необходимое для предотвращения коагуляции 10 мл золя, называется защитным числом  $S$ :

$$S = \frac{100 \cdot c \cdot V}{w} \quad (3.7),$$

где  $C$  - молярная концентрация электролита, вызывающего коагуляцию, моль/л,  $V$  - объем желатина, который требуется для защиты, мл,  $w$  - объем защищаемого золя, мл.

### 3.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

3.3.1. Штативы с пробирками на 20 мл.

3.3.2. Электрическая плитка.

3.3.3. Хлорида железа (III) – 2%.

3.3.4. Растворы сульфата натрия- 0,1н, гексацианоферрата (III) калия- 0,1н

3.3.5. Стакан на 250 мл.

3.3.6. Колба на 250 мл.

3.3.7. Пипетки на 10 мл и на 1-2 мл.

3.3.8. 2 градуированные бюретки.

3.3.9. Желатин.

### 3.4.ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.

3.4.1.В стакан емкостью 250 мл налить 100 мл дистиллированной воды. Нагреть до кипения.

3.4.2.В воду при помешивании ввести по каплям 15-20 мл раствора хлорида железа (III).

3.4.3.Полученный раствор кипятить 2 минуты.

3.4.4. Заполнить бюретки растворами электролитов: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

### 3.5.ПРОГРАММА РАБОТЫ.

3.5.1. Коагуляция электролитами.

Налить в 2 пробирки по 5 мл гидрозоль железа. По каплям прибавить из бюреток растворы электролитов. Заполнить таблицу:

ТАБЛИЦА3. 1

реактив	число капель до помутнения.	
гидрозоль железа (III)	0,1н сульфат натрия	0,1н гексациано-феррат(III) калия

3.5.2.Нахождение защитного числа желатина.

Установить исходную концентрацию защитного вещества, для чего приготовить раствор :

50 мг желатина на 100 мл воды и провести предварительные испытания пригодности этой концентрации.

Две пробирки заполнить 5 мл золя, в первую добавить 4,5 мл воды и 0,5 мл раствора желатина, а

во вторую- 5 мл раствора желатина. Затем в пробирки ввести 0,1н раствор сульфата натрия в таком объеме, который вызвал помутнение золь в п.2.5.1.

Если золь помутнел при этом в обеих пробирках, следовательно, концентрация исходного раствора желатина мала, нужно приготовить раствор стабилизатора большей концентрации.

Если золь не помутнел ни в одной пробирке, значит, желатин слишком концентрированный.

Если в первой пробирке золь помутнел, а во второй остался светлым, то исходный раствор желатина можно применять для определения защитного числа.

*Таблица3. 2*

Определение защитного числа желатина.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь, мл	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Вода, мл	0, 0	0, 5	1, 0	1, 5	2, 0	2, 5	3, 0	3, 5	4, 0	5, 0
Желатин, мл	5, 0	4, 5	4, 0	3, 5	3, 0	2, 5	2, 0	1, 5	1, 0	0, 5
Электролит, мл										
Общий объём										
Помутнение										

По формуле (3.7) определить защитное число желатина.

3.5.3.Сделать выводы по работе.

### 3.7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Лиофильные и лиофобные системы. Виды устойчивости.
2. Факторы устойчивости дисперсных систем.
3. Факторы, способные вызвать коагуляцию дисперсных систем.
4. Особенности коагуляции дисперсных систем электролитами.
5. Защитное действие поверхностно-активных веществ.
6. Правила Шульце-Гарди.
7. Двойной электрический слой. Формула мицеллы.
8. Кинетическая теория Смолуховского.
9. Теория ДЛФО

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА N4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ.

4.1. **Цель работы:** Изучить коагуляцию коллоидных растворов под действием электролитов.

#### 4.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

Типичные лиофобные системы агрегативно устойчивы, благодаря проявлению электростатического фактора устойчивости и коагулируют при введении в систему сравнительно небольших количеств электролитов.

Наименьшая концентрация электролита, при которой начинается процесс медленной коагуляции коллоидных растворов ( $C_m$ ), называется порогом коагуляции.

Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита приведена на рис.4.1.

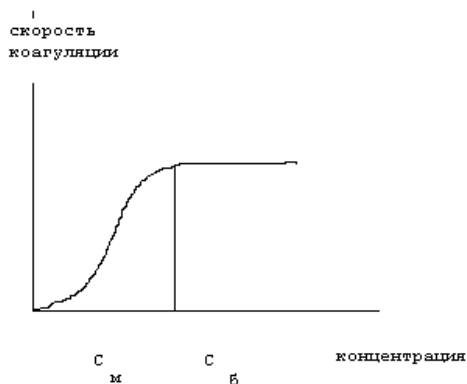


Рис.4.1.Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита.

Для осуществления быстрой коагуляции требуется такая концентрация электролита  $C_б$ , после увеличения которой скорость коагуляции остается постоянной. Введение электролита в дисперсную систему снижает потенциальный барьер, который при быстрой коагуляции становится равным нулю. Порог коагуляции зависит от момента его фиксирования, от метода наблюдения за коагуляцией и от концентрации золя.

Введение электролита в дисперсную систему вызывает сжатие двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц, вследствие чего они могут подойти друг к другу на расстояния, на которых преобладают силы притяжения. Уменьшение толщины ДЭС сопровождается обменом противоионов этого слоя на вызывающие

коагуляцию ионы электролита. Сжатие ДЭС происходит за счет уменьшения электрического потенциала в результате специфической адсорбции ионов введенного электролита на поверхности частиц и из-за ограничения диффузии противоионов в раствор в связи с увеличением ионной силы раствора.

По преобладанию того или иного механизма процесса коагуляции различают нейтрализационную и концентрационную коагуляции.

Нейтрализационная коагуляция происходит в результате уменьшения потенциала и сжатия диффузной части ДЭС, поэтому при введении электролита изменяются потенциал диффузного слоя и величина, обратная его толщине.

$$\frac{\varphi_0^2}{\chi_{кр}} = B \quad B - \text{const} \quad (4.1),$$

где  $\varphi_0$  - потенциал диффузного слоя,  $\chi_{кр}$  толщина диффузного слоя.

Если  $\varphi_0^2/\chi_{кр} > B$ , то система агрегативно устойчива, если  $\varphi_0^2/\chi_{кр} < B$ , то происходит коагуляция.

В области больших потенциалов энергия взаимодействия между частицами не зависит от значения потенциала, поэтому условие устойчивости к коагуляции определяется толщиной диффузной части слоя и критической концентрацией электролита (порогом быстрой коагуляции).

$$\frac{C_{\bar{b}}}{\chi_{кр}^3} = const \quad (4.2)$$

$$\frac{C_{\bar{b}}}{Z^6} = const \quad (4.3)$$

Из этих соотношений видно, что нейтрализационная коагуляция более характерна для систем с частицами, имеющими малые потенциалы.

Особенно сказывается на коагуляции в таких системах специфическая адсорбция ионов добавляемого электролита.

Специфичность адсорбции увеличивается с увеличением заряда адсорбируемого иона, поэтому вклад нейтрализационной коагуляции растет при переходе к электролитам с многовалентными ионами.

Концентрационная коагуляция обусловлена сжатием ДЭС в результате увеличения ионной силы раствора. Этот вид коагуляции осуществляется при добавлении индефферентного электролита, не способного к специфической адсорбции.

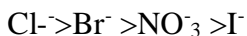
По теории ДЛФО (Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек).  $C = const$  - это соотношение хорошо обосновывает эмпирическое правило Шульце-Гарди.

Значения порогов коагуляции, вызываемой электролитами с зарядом противоионов 1, 2, 3 относятся как  $1:(1/2):(1/3) = 1:1/64:1/729$ .

По правилу Шульце-Гарди значения порогов коагуляции для тех же противоионов соотносятся как:  $1:1/20:1/500$ .

Расхождения в соотношениях, очевидно, связаны с увеличением роли специфической адсорбции, с ростом заряда противоиона.

Чем ионы более лиофобны, тем большим коагулирующим действием они обладают. Порог коагуляции уменьшается в рядах противоионов:



Коагулирующее действие смеси электролитов часто бывает неаддитивным. Если для начала коагуляции требуется смеси электролитов в большем количестве, чем одного из них - антагонистическое действие. Если смесь электролитов действует эффективней одного электролита - синергетическое действие.

#### 4.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

4.3.1. Колбы конические емкостью 200 мл.

4.3.2. Бюретки.

4.3.3. Электрическая плитка.

4.3.4. Раствор хлорида железа (III) - 2 %

4.3.5. Раствор сульфата натрия 0,005н.

4.3.6. Раствор сульфата меди 0,005н.

4.3.7. Раствор сульфата марганца 0,005н.

4.3.8. 3 штатива под пробирки.

4.3.9. 15 пробирок на 20 мл.

#### 4.4. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.

4.4.1. В коническую колбу налить 200 мл воды, нагреть до кипения и по каплям добавлять 10 мл раствора хлорида железа (III).

4.4.2. Заполнить бюретки растворами: гидрозоля железа, водой, растворами электролитов.

4.4.3. Приготовить 3 штатива по 5 пробирок в каждом.

#### 4.5..ПРОГРАММА РАБОТЫ.

Приготовить растворы в соответствии с таблицей 4.1.

Таблица 4.1

№	Кол/во о золя, мл	Кол/во о воды, мл	Кол/во электролита , мл	Наименьша я мутность	Порог коагуляции и Моль/мл
Сульфат натрия					
1	5,0	0,5	2,5		
2	5,0	1,0	2,0		
3	5,0	1,5	1,5		
4	5,0	2,0	1,0		
5	5,0	2,5	0,5		
Сульфат меди					
1	5,0	0,5	2,5		
2	5,0	1,0	2,0		
3	5,0	1,5	1,5		
4	5,0	2,0	1,0		
5	5,0	2,5	0,5		
Сульфат марганца					
1	5,0	0,5	2,5		
2	5,0	1,0	2,0		
3	5,0	1,5	1,5		
4	5,0	2,0	1,0		
5	5,0	2,5	0,5		

Каждый раствор перемешать и оставить в штативе на 10 минут (время выдержки зафиксировать с точностью до секунды!)

По наименее мутному раствору определить порог коагуляции гидрозоля железа данным электролитом.

По полученным данным построить диаграмму (по оси абсцисс расположить коагулирующие ионы, по оси ординат – значения порогов коагуляции)

Порог коагуляции вычисляется по формуле:

$$PK = \frac{c \cdot v}{w} \cdot 1000 \text{ (ммоль/л)} \quad (4.4),$$

где  $c$  – концентрация электролита, моль/л,  $v$  – объем израсходованного электролита, мл,  $w$  – объем золя, мл.

Сделать выводы по работе.

#### 4.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Дать определение коллоидных растворов.
2. Дать определение лиофобных и лиофильных дисперсных систем.
3. Факторы агрегативной устойчивости.
4. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита.
5. Быстрая коагуляция, медленная коагуляция.
6. Порог коагуляции.
7. Правила Шульце-Гарди.
8. Аддитивность действия смеси электролитов.
9. Формула мицеллы.
10. Теория ДЛФО.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5 ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ.

5.1. **Цель работы:** Изучить явление электрофореза. Определить знак заряда частиц золя. Измерить величину электрофоретической подвижности.

### 5.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

На поверхности твердого тела при его контакте с жидкостью самопроизвольно возникает избыточный электрический заряд, который компенсируется противоионами. В результате на границе раздела Т-Ж формируется двойной электрический слой (ДЭС). Образование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно, как следствие стремления поверхностной энергии к минимуму и в связи с особыми свойствами границы раздела Т-Ж.

Большая удельная поверхность частиц дисперсной фазы способствует накоплению на границе раздела фаз значительного электрического заряда, который становится причиной электрокинетических явлений - перемещения фазы среды под действием внешнего электрического поля, а также возникновение электрических зарядов при движении частиц дисперсной фазы или жидкой дисперсионной среды.

Возникновение на границе раздела фаз электрических зарядов характерно, прежде всего, для

золей и суспензий, дисперсная фаза которых формируется из твердых частиц.

Образование заряда поверхности твердого тела происходит в результате следующих процессов: адсорбции ионов на поверхности, диссоциации молекул на поверхности твердой фазы, перехода ионов из одной фазы в другую при установлении электрохимического равновесия. Возникновение зарядов на твердом теле приводит к тому, что на границе раздела фаз возникает электрический потенциал. Поверхность твердого тела приобретает ионы определенного знака. Эти ионы называются потенциалобразующими. К твердой поверхности из жидкой среды притягиваются ионы, знак которых противоположен знаку потенциалобразующего слоя, их называют противоионами. Возникает двойной электрический слой (ДЭС).

Согласно теории Штерна, которую можно рассматривать как основу современного представления о структуре ДЭС, противоионы находятся в двух положениях, одна их часть образует адсорбционный слой (иногда его называют слоем Гельмгольца). Другая часть противоионов находится в диффузном слое. В отличие от адсорбционного слоя противоионы диффузного слоя не закреплены, в результате диффузии они способны перемещаться в пределах диффузного слоя вглубь жидкости.

Диэлектрическая проницаемость адсорбционного слоя меньше диэлектрической проницаемости раствора, так как помимо противоионов в него входят ориентированные полярные молекулы среды. Адсорбционный слой

противоионов формируется в результате электростатического взаимодействия с ионами потенциалообразующего слоя и специфической адсорбции.

ДЭС может возникнуть на частицах находящихся в полярной среде в отсутствии электролитов, вследствие определенной ориентации диполей.

Адсорбционный слой в случае плоской поверхности имеет определенную толщину. Относительное перемещение заряженных частиц и жидкости происходит не по границе твердого тела с жидкостью, а за пределами этой границы, по так называемой плоскости скольжения или границе скольжения. При движении частиц дисперсной фазы часть жидкости, находящаяся на поверхности твердого тела до границы скольжения, увлекается частицами и перемещается вместе с ними. В случае движения дисперсионной среды эта часть жидкости остается на поверхности твердого тела и является неподвижной.

Потенциал на границе скольжения называется электрокинетическим или дзета-потенциалом ( $\xi$ ).

Дзета-потенциал важнейшая характеристика ДЭС: он определяет возможность и скорость относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивность электрокинетических явлений, устойчивость зольей. Значение дзета-потенциала можно достаточно точно измерить, его знак определяется знаком заряда потенциалообразующего слоя.

Изменение дзета-потенциала зависит от свойств среды и наличия в ней противоионов. Добавление в дисперсионную среду одновалентных противоионов приводит к сжатию диффузного слоя и снижению дзета-потенциала. Когда все противоионы находятся в адсорбционном слое, происходит полная компенсация потенциалобразующего слоя, и дзета-потенциал становится равным нулю. Точку, характеризующую подобное состояние ДЭС, называют изоэлектрической точкой. Электрический заряд может возникнуть на любой твердой поверхности, находящейся в контакте с жидкостью. Появление значительного заряда поверхности является причиной возникновения электрокинетических явлений, характерных только для дисперсных систем.

Электрокинетическими называют такие явления, которые возникают при воздействии электрического поля на дисперсные системы и в результате перемещения дисперсной фазы или дисперсионной среды. Внешнее электрическое поле вызывает такие явления как электрофорез и электроосмос.

Электрофорез - это перемещение под действием электрического поля частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды. При наложении внешнего электрического поля частицы дисперсной фазы начинают двигаться к электроду, знак заряда которого противоположен знаку дзета-потенциала. Движение частиц при электрофорезе обусловлено притяжением разноименных зарядов. Противоионы в диффузной части ДЭС подвижны,

распределяются неравномерно и не в состоянии экранировать действие внешнего электрического поля на частицах дисперсной фазы. В процессе электрофореза нарушается сферическая симметрия диффузного слоя противоионов, и он начинает двигаться в сторону, противоположную движению частиц. Противоположно направленный поток частиц диффузного слоя тормозит движение частиц. Этот эффект называют электрофоретическим торможением.

Скорость электрофореза зависит от  $\xi$  - потенциала и ее определяют по уравнению Гельмгольца-Смолуховского:

$$\xi = \frac{4\pi \cdot u \cdot \eta}{D} \quad (5.1),$$

где  $\eta$  - вязкость, Па·с,  $D$  - электрическая постоянная,  $u$  - электрофоретическая подвижность, В.

Электрофоретическая подвижность - это путь, который проходит частица в секунду при градиенте потенциала 1 В/см.

$$u = h/(H); \quad H = E/l \quad (5.2),$$

где  $h$  - путь, пройденный частицей за время  $\tau$ , см,  $H$  - градиент потенциала внешнего электрического поля, В/см,  $E$  - разность потенциалов, В,  $l$  - расстояние между электродами, см.

Формула (5.2) справедлива для частиц, не проводящих электрический ток, диаметр которых велик по сравнению с величиной диффузного слоя.

## 5.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

### 5.3. 1. Прибор Кена.

5.3.2. Аккумуляторная батарея.

5.3.3. Пробирки на 20 мл.

5.3.4. Растворы:

$\text{NH}_4\text{Cl}$  1%

$\text{FeCl}_3$  2%

$\text{KCl}$  0,1н

$\text{CuSO}_4$  10%.

5.3.5. Электрическая плитка.

5.3.6. Химический стакан на 100 мл

5.3.7. Амперметр.

5.3.8. Вольтметр.

5.3.9. Выпрямитель.

#### 5.4..ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.

5.4.1. Получить коллоидный раствор гидрозоля железа методом гидролиза соли железа:

а) В стакан налить 60 мл дистиллированной воды, довести ее до кипения;

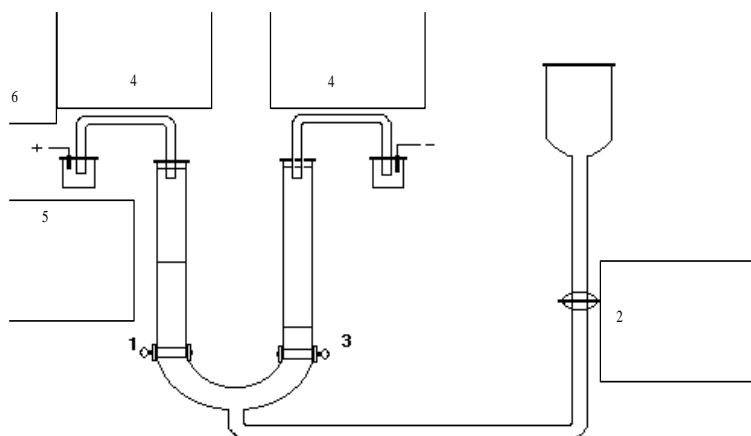
б) в воду при перемешивании внести 5 мл хлорида железа (III);

в) кипятить полученный раствор 1-2 минуты.

5.4.2. Подготовить к работе прибор Кена:

а) при закрытых кранах налить в пипетку золь;

б) открыть краны, заполнить U-образную трубку и резиновую трубку, соединенную с пипеткой, золью так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха;



в) довести уровень золя в U-образной трубке на 1-2 см выше уровня кранов 1 и 3 и закрыть все краны;

г) U-образную трубку опрокинуть, влить остаток золя;

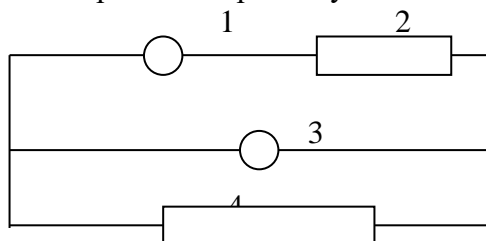
д) закрепить трубку на штативе и налить пипеткой в оба колена боковую жидкость (хлорид аммония) до половины объема;

е) трубку соединить с обратимыми медными электродами агар-агаровыми мостиками (4), приготовленными с 0,1н хлоридом калия;

ж) в сосуды с сульфатом меди (5) опустить зачищенные концы медных проволок (6) и присоединить к источнику постоянного тока на 100-120 В.

## 5.5.ПРОГРАММА РАБОТЫ.

### 5.5.1.Собрать электрическую цепь.



1.амперметр.

2.прибор Кена.

3.вольтметр.

4.выпрямитель.

### 5.5.2.Осторожно и полностью повернуть кран

4. Добиться медленного передвижения границы раздела вверх по трубкам, не допуская ее размывания. Золь вытеснит боковую жидкость в градуированные колена.

5.5.3.Верхний уровень боковой жидкости довести до такого уровня, чтобы были закрыты концы агар-агаровых мостиков.

5.5.4.Проверить контакты.

5.5.5.Включить ток и записать время и положение границы раздела.

5.5.6.Записать направление движения границы золя и его скорость, измеряя секундомером время, за которое граница перемещается на 0,5 см.

5.5.7.Сделать 3-4 измерения и вычислить среднее значение.

5.5.8.По окончании опыта разомкнуть электрическую цепь и вольтметром измерить

разность потенциалов между электродами. Расстояние между электродами - расстояние между концами мостиков.

## 5.6.ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.

5.6.1..По уравнению (5.2) вычислить электрофоретическую подвижность.

5.6.2.По уравнению (5.1) вычислить дзета-потенциал золя.

5.6.3.Полученные данные занести в таблицу 5.1.

Таблица 5.1

$E = 220\text{В}$ ,  $\eta = 0,01$  Пуаз,  $D = 81$ .

$l =$

$H = E/l =$

Расстояние, пройденное частицами, см	Время наблюдения, с	Скорость передвижения границы, см/с	$\zeta$ -потенциал, мВ

5.6.4.Сделать выводы по работе.

## 5.7.КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1..Возникновение ДЭС в дисперсных системах.

2. Структура ДЭС.

3.Что такое мицелла? Ее строение.

4.Основная причина электрокинетических явлений.

5.Что такое дзета-потенциал?

6.Сущность явления электрофореза.

7. Вывод формулы для расчета электрофоретической подвижности.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6  
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ.

**6.1. Цель работы.** Изучить явление электрофореза. Ознакомиться с методом определения скорости движения и знака заряда коллоидных частиц.

**6.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ** (См. лабораторную работу №5)

**6.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.**

6.3.1. Прибор для наблюдения электрофореза.

6.3.2. Электрофоретический зонд

6.3.3. Штатив с пятью пробирками.

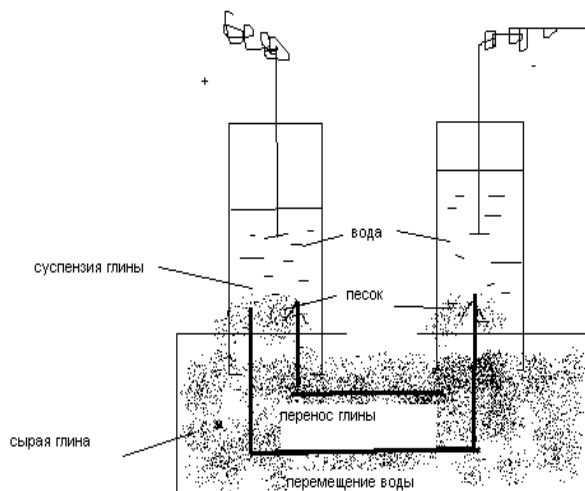
6.3.4. Гидрозоль железа (III).

6.3.5. NaOH 0,001н.

6.3.6. Фильтровальная бумага.

**6.4. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.**

6.4.1. Описание прибора для наблюдения электрофореза.



В кусок сырой глины (толщина 4 см) вдавлены 2 стеклянные трубки. В трубках насыпан слой кварцевого песка толщиной 0,5 см. В трубках налита вода так, чтобы ее уровень находился на 2-3 см выше уровня песка. В трубки вставлены медные электроды.

## 6.5. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

6.5.1. Присоединить электроды к аккумуляторной батарее с напряжением 2 В.

6.5.2. Наблюдать электрофорез в трубку с положительным электродом: сквозь слой песка должны проходить частицы глины (образуется мутная суспензия).

6.5.3. Проводить наблюдения в течение 10 минут.

6.5.4. Замерить путь, пройденный частицами глины.

6.5.5. Рассчитать скорость электрофореза по формуле:

$$U = \frac{Sl}{\tau v},$$

где S – Путь, пройденный частицами глины, см l – расстояние между медными электродами, см,  $\tau$  - время наблюдений, мин,  $v$  - напряжение батареи аккумуляторов, В.

Таблица расчетно-экспериментальных данных

вещество	время, $\tau$ , мин	Расстояние между электродами l, см	Путь, пройденный частицами S, см	Напряжение $v$ , В	Скорость фореза U,	Формула мицеллы

6.5.6. Сделать выводы по работе.

## 6.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1.. Возникновение ДЭС в дисперсных системах.

2. Структура ДЭС.

3. Что такое мицелла? Ее строение.

4. Основная причина электрокинетических явлений.

5. Что такое дзета-потенциал?

6. Сущность явления электрофореза.

7. Вывод формулы для расчета электрофоретической подвижности.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ СУСПЕНЗИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСМОСА.

**7.1.Цель работы:** методом электроосмоса исследовать влияние различных концентраций растворов на величину электрокинетического потенциала частиц суспензии.

#### 7.2.ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

В коллоидных растворах частицы дисперсной фазы находятся в виде мицелл. Форма мицеллы является статической только в статическом смысле, в реальности она имеет расплывчатые очертания облака. Если поместить мицеллу в электрическое поле, то периферийные ионы противоионного слоя будут, отделяясь, передвигаться к соответствующему электроду.

Мицелла разрывается, и на границе разрыва возникает дзета-потенциал. Оставшаяся часть, состоящая из ядра, ионного слоя и части противоионного, образует заряженную частицу, которая движется к противоположному электроду. Такое передвижение частиц в электрическом поле называется электрофорез. Более подробно о причине возникновения электрокинетических явлений написано в работе “Электрофорез”. Если в низкодисперсных системах, например, в суспензиях или пористых телах заставить двигаться не частицы ,

а жидкость, сохраняя частицы неподвижными, то такое явление называется электроосмос.

Электроосмос можно осуществить на порошке, если приготовить его в виде диафрагмы, по обе стороны которой находится раствор электролита. Ионы внешних слоев располагаются в пространстве капилляров, а ионы ионного слоя и части противоположного слоя удерживаются поверхностью. В растворе электролита, заполняющего капилляры, окажется избыточная концентрация ионов определенного заряда, так как часть ионов противоположного знака адсорбируется на поверхности частиц порошка, что приводит к снижению их концентрации в объеме. При наложении электрического поля жидкость будет передвигаться по капиллярам к соответствующему электроду. В результате уровень жидкости в сосуде переместится к одному из электродов.

На границе разрыва мицеллы возникает электрокинетический или дзета-потенциал (см. работу “Электрофорез”).

Величину электрокинетического потенциала (дзета -потенциала) высокодисперсных систем можно определить по скорости передвижения границы золь-раствор, для низкодисперсных систем величина электрокинетического потенциала может быть определена с помощью электроосмоса.

Величина дзета-потенциала зависит от природы суспензии, от концентрации электролита, метода получения суспензии.

Явления электрофореза и электроосмоса нашли применение в промышленности. С помощью

электрофореза обезвоживают и очищают каолин от примесей песка, пирита. Частицы каолина в воде заряжены отрицательно. Чтобы возник электрокинетический потенциал, суспензию подщелачивают и отстаиванием удаляют крупные примеси, после чего загружают в электроосмотическую машину и подвергают электрофорезу.

В электроосмотической машине частицы каолина под действием приложенного напряжения передвигаются к аноду, который выполнен в виде вращающегося барабана до половины погруженного в суспензию. Твердая фаза оседает на аноде в виде плотного слоя, который при вращении барабана выносится наружу и отчищается скребками. В комбинации с фильтрующими элементами сконструированы фильтрпрессы для сушки торфа, где одновременно с отпрессовкой воды протекает электроосмос в образованной прессованием торфяной диафрагме.

Для определения электрокинетического потенциала методом электроосмоса используют уравнение:

$$\xi = K \cdot \frac{\chi \cdot v}{I}, \text{ где } K = \frac{4\pi \cdot \eta}{D} \cdot 300^2 \quad (7.1),$$

где  $\chi$  - удельная электропроводность,  $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ,  $v$  - объемная скорость,  $\text{мл/с}$ ,  $I$  сила тока,  $\text{А}$ ,  $D$  - электрическая проницаемость среды,  $\eta$  - вязкость,  $\text{Па}\cdot\text{с}$ .

### 7.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

- 7.3.1. Прибор для наблюдения электроосмоса.
- 7.3.2. Раствор хлорида калия.
- 7.3.3. Сульфат меди.
- 7.3.4. Резиновая груша.
- 7.3.5. Делитель напряжения.
- 7.3.6. Вольтметр.
- 7.3.7. Миллиамперметр.
- 7.3.8. Микроамперметр.
- 7.3.9. Переключатели.
- 7.3.10. Соединительные провода.
- 7.3.11. Раствор нитрата германия (III) 0,15н.
- 7.3.12. Суспензия плавленного корунда ( $Al_2O_3$ ) в ацетоне.
- 7.3.13. Мерные колбы на 100 мл - 7 шт.
- 7.3.14. Ацетон.
- 7.3.15. Центрифуга.

#### 7.4. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.

7.4.1. Раствор нитрата германия (III) налить в пробирки в соответствии с таблицей 7.1.

Таблица 7.1.

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7
Количество исходного раствора, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
Количество ацетона, мл	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5
концентрация, $C \cdot 10^4$ , моль/л	7,5	15,0	22,5	30,0	37,5	45,0	52,5

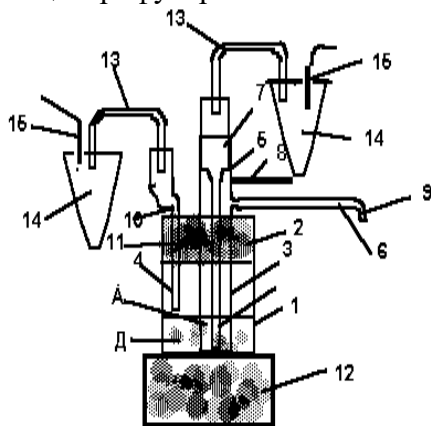
7.4.2.В пробирки добавить чистый ацетон до общего объема 10 мл (см табл. 7.1.).

7.4.3.Содержимое пробирок перелить в мерные колбочки на 100 мл и долить до метки ацетоном.

7.4.4.В каждую колбу всыпать по 30 г порошка корунда.

7.4..5.После 20 минутного отстаивания суспензию взболтать и залить в электроосмотическую ячейку.

7.4.6.Оставшуюся часть смеси отфильтровать, фильтрат в дальнейшем использовать для заполнения прибора после центрифугирования.



7.4.7.Прибор представляет собой толстостенную пробирку 1, плотно закрытую пробкой 2. Через пробку проходят трубки 3 и 4.

Трубка 4 заканчивается горловиной, шлифованной изнутри, и до нижнего уровня пробки заполнена агаровым студнем, приготовленном на хлориде калия.

7.4.8. Установить прибор в центрифугу и центрифугировать суспензию до полного осветления. В пробирке при этом образуется два пространства по обе стороны от диафрагмы.

7.4.9. В шлифованную горловину трубки 3 вставить трубку 5, снабженную градуированным толстостенным капилляром 6. Трубку 5 заполнить фильтратом суспензии так, чтобы жидкость распространилась по всему капилляру 6.

7.4.10. Внутрь трубки 5 поместить трубку 7, вся цилиндрическая часть которой заполнена агаровым студнем.

7.4.11. Надеть на капиллярный отросток 8 каучуковую трубку и, осторожно вдвывая воздух, выжать избыток жидкости в капилляре 6, стекающий через капельницу 9.

7.4.12. На горловину трубки 4 одеть пришлифованную на конце контактную воронку 10 специальной формы, предотвращающую образование пузырьков воздуха при заполнении контактной жидкостью. Капилляр служит для сообщения пространства с атмосферой.

7.4.13. Собранный прибор устанавливают в колодку 12.

Воронка 10 вставлена в направляющее кольцо.

7.4.14. Воронки 10 и 7 заполнить раствором хлорида калия, следя за тем, чтобы в трубках не образовывалось пузырьков воздуха.

7.4.15.С помощью агаровых мостиков 3 через сосуды 14 с раствором сульфата меди и медные электроды 15 прибор ввести в электрическую цепь. Перед включением тока при помощи капиллярного отростка 8 установить мениск в капилляре 6 вблизи нуля.

7.4.16.Электрическая схема включения в цепь электроосмотической ячейки.

От источника ток подается к делителю напряжения  $E$ , параллельно которому включен вольтметр  $V$ .Переключатель  $П_1$  позволяет включать попеременно либо микро-, либо миллиамперметр, так как сила тока может колебаться от десятков микроампер до десятком миллиампер. Переключатель  $П_2$  меняет направление тока, заставляя жидкость протекать по капилляру либо справа налево, либо слева направо.

## 7.5.ПРОГРАММА РАБОТЫ.

7.5.1. Собрав прибор, надеть на капиллярный отросток 8 резиновую грушу и , осторожно сжимая ее, заставить мениск в капилляре 6 остановиться в градуированной части в конце капилляра ниже нуля.

7.5.2.Включить прибор в цепь таким образом, чтобы жидкость передвигалась вверх по капилляру, и довести мениск до нулевого значения шкалы.

7.5.3.Поменять направление тока и наблюдать движение жидкости в течении одной минуты.

7.5.4.Поменять направление тока, замечая объем  $v$ , пройденный жидкостью.

7.5.5.Повторить опыт несколько раз и взять среднее значение объема.

7.5.6. Рассчитать значение объемной скорости:

$$v = v/60\text{с.}$$

7.5.7. По формуле 6.1. рассчитать значение электрокинетического потенциала.

Для ацетона  $D = 21,5$ ,  $\eta = 0,33 \cdot 10^{-2}$  пуаз

7.5.8. Данные эксперимента и расчетов занести в таблицу.

$c \cdot 10^4$ , ммоль/л	w, мл	$v \cdot 10^4$ , мл/с	$\chi \cdot 10^5$ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$I \cdot 10^3$ , А	$\xi$ , мВ
0,0	1,80				
7,5	0,45				
15,0	1,5				
22,5	2,05				
30,0	1,50				
37,5	0,80				
45,0	0,35				
52,5	0,30				

7.5.9. Построить график зависимости электрокинетического потенциала от концентрации.

7.5.10. Сделать выводы по работе.

## 7.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Строение мицеллы.

2. Возникновение электрокинетического потенциала.

3. Сущность электроосмоса.

4. Сравнить явления электроосмоса и электрофореза.

5. Практическое применение электроосмоса.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.

8.1. Цель работы: путем седиментационно-оптического анализа определить радиус частиц дисперсной фазы и степень дисперсности коллоидных систем.

### 8.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

Характерным общим свойством суспензий, порошков, эмульсий и аэрозолей, особенно если они разбавлены, является склонность к оседанию частиц дисперсной фазы. Оседание частиц дисперсной фазы называется седиментацией (всплывание частиц – обратной седиментацией).

На каждую частицу в системе действуют сила тяжести  $F_g$  и подъемная сила Архимеда  $F_A$ .

$$F_g = mg = v\rho g, F_A = v\rho_0 g, \quad (8.1),$$

где  $m$ ,  $v$  – масса и объем частицы,  $\rho$ ,  $\rho_0$  – плотность частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды,  $g$  – ускорение свободного падения.

Эти силы постоянны и направлены в разные стороны. Равнодействующая сила, вызывающая седиментацию, равна:

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = m_{\text{от}}g = v(\rho - \rho_0)g \quad (8.2),$$

где  $m_{\text{от}}$  – относительная масса частицы.

Если  $\rho > \rho_0$ , то  $F_{\text{сед}} > 0$ , и частица оседает, если  $\rho < \rho_0$ , то  $F_{\text{сед}} < 0$ , и частица всплывает, то есть происходит обратная седиментация, характерная для газовых и большинства жидких эмульсий.

Так как седиментация протекает в определенной среде, то при ламинарном движении частицы возникает сопротивление - сила трения, пропорциональная скорости движения частицы:

$$F_{\text{тр}} = Bu \quad (8.3),$$

где  $B$  - коэффициент трения,  $u$  - скорость движения частицы.

Таким образом, сила, действующая на частицу во время движения, равна:

$$F = F_{\text{сед}} - F_{\text{тр}} = vg(\rho - \rho_0) - Bu \quad (8.4)$$

В первый момент движения частицы ее скорость мала, поэтому частицы движутся под действием силы ускорения. С ростом скорости при достаточно большом коэффициенте трения наступает момент, когда сила трения становится равной силе, вызывающей седиментацию. Таким образом равнодействующая сила становится равной нулю. После этого скорость частицы становится постоянной и ее можно определить из уравнения (8.4).

$$u = \frac{m_{\text{сг}} g}{B} = \frac{vg(\rho - \rho_0)}{B} \quad (8.5)$$

Выражение для силы трения (8.3), возникающей при движении сферических частиц, можно представить в виде закона Стокса:

$$B = 6\pi\eta r \text{ и } F_{\text{тр}} = 6\pi\eta ru \quad (8.6),$$

где  $r$  - радиус частицы,  $\eta$  - динамическая вязкость среды.

Подставляя (8.6) в (8.5) и, выражая объем частицы через радиус, получаем:

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta} \quad (8.7)$$

Это соотношение показывает, что постоянная скорость седиментации частицы пропорциональна квадрату ее радиуса, разности плотностей частицы и среды и обратно пропорциональна вязкости среды.

Относительно радиуса частицы уравнение (8.7) принимает вид:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2g(\rho - \rho_0)}} \quad (8.8)$$

Способность к седиментации принято выражать через константу седиментации:

$$S_{sed} = \frac{m_{om}}{B} = \frac{v(\rho - \rho_0)}{B} = \frac{u}{g} \quad (8.9)$$

Для сферических частиц эта константа равна:

$$S = \frac{2r(\rho - \rho_0)}{9\eta} \quad (8.10)$$

То есть константа седиментации зависит от размеров частиц и от природы фаз. За единицу константы седиментации принят Сведберг ( $S_6=10^{-13}c$ ). Для аэрозолей, суспензий и эмульсий в маловязких средах константа седиментации очень велика, поэтому для таких систем ее измеряют в мегаСведбергах или просто в секундах.

**ЯВЛЕНИЕ РАССЕЯНИЯ СВЕТА.**

Явление рассеяния света коллоидными системами наблюдал Фарадей (1857 г.). Подробно это явление было исследовано Тиндалем в 1868 году. В проходящем свете золи не отличаются от истинных растворов, они ведут себя как прозрачные тела. Тиндаль установил, что светорассеяние удобно наблюдать на темном фоне при пропускании пучка лучей через золь сбоку. Особенно четко оно заметно при фокусировании световых лучей внутри коллоидной системы, когда наблюдается светящийся конус. Это явление часто называют конусом Тиндаля или эффектом Тиндаля.

В дальнейшем было установлено, что светорассеяние не является особым свойством дисперсных систем. Оно характерно также для газов и истинных растворов. Рассеяние света в этих системах обусловлено флуктуациями плотности и концентрации - непрерывным возникновением и исчезновением ассоциатов. В совершенно однородной среде свет не должен рассеиваться. В соответствии с принципом Гюйгенса каждую точку среды, до которой дошел фронт волны, можно рассматривать как новый источник колебаний. Вторичные колебания усиливают друг друга в направлении распространения волны и гасятся в других направлениях. Рассматривая распространение волнового фронта можно заключить, что в однородной среде он остается геометрически подобным себе. Если же на пути распространения плоской волны появляется локальная неоднородность, то каждая точка неоднородности станет самостоятельным центром колебаний.

Возникает фронт волны, направление которого зависит от размера неоднородности. Если размер неоднородности значительно больше длины световой волны, то в основном наблюдается отражение света по соответствующим законам. При размере неоднородности меньшей длины волны колебание рассеивается по всем направлениям. В этом случае колебания, исходящие от каждой точки неоднородности, не имеют определенных разностей фаз и более или менее усиливают друг друга во всех направлениях. Так возникает рассеяние света.

Теория светорассеяния была развита английским физиком Рэлеем. В дисперсной системе в качестве неоднородности выступают частицы дисперсной фазы.

Формула Рэлея:

$$I_p = I_0 \left[ F \frac{v \cdot v^2}{\lambda^4 \cdot R^2} \cdot (1 + \cos^2 \theta) \right] \quad (8.11),$$

где  $I_p$  - интенсивность рассеянного света,  $I_0$  - интенсивность падающего света,  $R$  - расстояние от частиц в направлении, составляющем угол  $\theta$  с направлением падающих лучей,  $\lambda$  - длина волны,  $v$  - частота излучения,  $v$  скорость распространения волны.

$$F = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \quad (8.12)$$

Рэлеевское рассеяние света практически измеряют в помощью нефелометров или фотометров. Эти приборы могут быть использованы для

определения концентрации коллоидного раствора или для изучения агрегации частиц.

Когда свет проходит через какую-то среду, он может не только рассеиваться, но и поглощаться. Зависимость между поглощающей способностью вещества, с толщиной поглощающего слоя ( $d$ ) и интенсивностью падающего ( $I_0$ ) и прошедшего ( $I$ ) света выражается уравнением Ламберта - Бугера - Бэра:

$$I = I_0 e^{-kdc} \quad (8.13),$$

где  $k$  - коэффициент поглощающего света,  $c$  - молярная концентрация растворенного вещества, моль/л,  $d$  - толщина кюветы, см.

## 8.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

8.3.1. Фотоэлектроколориметр.

8.3.2. Вискозиметр.

8.3.3. Сульфат натрия, глицерин, хлорид бария, этиловый спирт.

8.3.4. Химические стаканы на 50 - 100 мл.

8.3.5. Весы аналитические.

8.3.6. Мерный цилиндр.

8.3.7. Мерная колба на 50 мл.

8.3.8. Мерные пипетки на 5 - 10 мл.

## 8.4. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.

8.4.1. Включить ФЭК для прогревания.

Установить длину волны  $\lambda = 490$  нм

8.4.2. Приготовить два исходных раствора:

а) 1.2 г сульфата натрия в 50 мл глицерина, б) 2,45 г хлорида бария в 50 мл глицерина.

8.4.3. Приготовление раствора №1: к 4 мл раствора (а) добавить 4 мл раствора (б), 32 мл воды, 4 мл спирта, всё перемешать.

8.4.4. Приготовление раствора №2: к 2 мл раствора (а) добавить 2 мл раствора (б), 20 мл воды и 16 мл спирта.

### 8.5. ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ.

8.5.1. С помощью ФЭКа определить оптические плотности раствора №1 через 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 минут.

8.5.2. С помощью ФЭКа определить оптические плотности раствора №2 через 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 минут.

8.5.3. С помощью вискозиметра определить вязкости растворов №1 и №2.

### 8.6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА.

8.6.1. Построить графики зависимости оптической плотности от времени, определить по нему время полного осаждения частиц.

8.6.2. Рассчитать скорость седиментации по формуле:  $u = h/\tau$ , где  $h$  - = 2 см (высота кюветы).

8.6.3. Определить вязкость по формуле:

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho \cdot \tau}{\rho_0 \tau_0}$$

где  $\rho$  - плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>,  $\tau$  - время истечения, с.

Плотности растворов:

№1  $\rho_1 = 1,282 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,

№2  $\rho_2 = 1,309 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

$\eta_0 = 0,894$  Па·с..

8.6.4. Рассчитать радиус частиц по формуле (8.8).

8.6.5. Определить размер частиц, приняв допущение, что форма частиц сферическая:

$$a = 4/3\pi r^3$$

8.6.6. Рассчитать дисперсность систем:  $D = 1/a$ .

8.6.7. Заполнить таблицу 8.1.

Таблица 8.1

№ растворо- в	U, см/с	$\eta$ , спз	r, см	a, м <sup>3</sup>	D, 1/a, м <sup>3</sup>
1					
2					

8.6.8. Сделать выводы по работе.

## 8.7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Седиментация.

2. Обратная седиментация.

3. Скорость седиментации.

4. Константа седиментации.

5. Рассеяние света.

6. Поглощение света.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ.

**9.1.Цель работы:** Наблюдать адсорбцию на границе твердой и жидкой фаз. Построить изотерму адсорбции. На основе экспериментально-расчетных данных рассчитать истинную поверхность адсорбента.

## 9.2.ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

**Адсорбция** - концентрирование (сгущение) вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, которое адсорбирует другие вещества, называют **адсорбентом**. Название адсорбируемого вещества зависит от его положения по отношению к адсорбенту. Если вещество находится в объеме и может адсорбироваться, то его называют **адсорбтивом**. Если же вещество уже находится в адсорбированном состоянии, то оно называется **адсорбатом**.

Молекулы адсорбтива соприкасаются с поверхностью адсорбента и, вследствие некомпенсированности молекулярного взаимодействия на границе раздела фаз, молекулами адсорбента удерживаются на поверхности. Поэтому концентрация молекул на поверхности становится больше, чем в объеме. Часть молекул с поверхности может перейти в раствор. Этот процесс называется **десорбцией**.

В зависимости от агрегатного состояния адсорбента и адсорбтива различают адсорбцию на границе твердого тела и газа, жидкости и газа, твердого тела и жидкости.

Адсорбцию выражают в абсолютных и избыточных величинах.

**Абсолютная адсорбция (A) - количество адсорбата на единице поверхности адсорбента.**

$$A = c^B \cdot h, \quad (9.1),$$

где  $h$  - толщина поверхностного слоя,  $c^B$  - концентрация адсорбата в поверхностном слое.

Избыток адсорбата в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объемной фазе характеризует **избыточную** или **гиббсовскую адсорбцию** ( $\Gamma_i$ ). Она показывает насколько увеличилась концентрация адсорбата в результате адсорбции.

$$\Gamma_i = A - ch = A - N \quad (9.2),$$

где  $N$  - количество адсорбата в адсорбционном слое,  $c$  - равновесная концентрация адсорбата в объеме.

В случае адсорбции на границе раздела твердого и особенно пористого адсорбента, имеющего значительную поверхность раздела, адсорбцию выражают по отношению к единице массы адсорбента. То есть величины  $\Gamma_i$  и  $A$  имеют размерности моль/кг.

Адсорбция относится к поверхностным явлениям и протекает самопроизвольно. Концентрация вещества на поверхности раздела фаз происходит до достижения равновесия между процессами адсорбции и десорбции.

Адсорбция идет самопроизвольно, когда имеет место уменьшение энергии Гиббса ( $dG < 0$ ). Для изобарно-изотермического процесса в отсутствии изменения площади поверхности раздела фаз и заряда поверхности можно записать:

$$dG < \sum \mu_i dn_i \quad (9.3)$$

Для однокомпонентной системы:

$$(9.4). \quad dG < \mu_i dn_i$$

Если обозначить химический потенциал  $i$ -го компонента в объеме адсорбтива через  $\mu_i^v$  и на поверхности адсорбента  $\mu_i^B$ , то изменение энергии Гиббса определится по формуле:

$$dG < (\mu_i^B - \mu_i^v) dn_i \quad (9.5).$$

Для самопроизвольных процессов:

$$\mu_i^v > \mu_i^B \quad (9.6).$$

Химический потенциал является фактором интенсивности любого физико-химического процесса. Согласно условию (9.6) химический потенциал вещества в объеме превышает химический потенциал этого же вещества на поверхности.

Процесс адсорбции будет протекать до тех пор, пока не будут достигнуты равновесные условия ( $dG = 0$ ), что соответствует равенству химических потенциалов адсорбтива и адсорбента. В условиях равновесия скорость адсорбции и скорость десорбции становятся равными.

На основании этого адсорбцию можно определить как процесс выравнивания химического потенциала, приводящего к изменению концентрации компонентов на границе раздела фаз по сравнению с их концентрацией в объеме.

Для изобарно-изотермического процесса справедливо **фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса:**

$$\Gamma_i = -d\sigma/d\mu_i \quad (9.7).$$

Уравнение адсорбции связывает между собой гиббсовскую адсорбцию и поверхностное натяжение. Это уравнение справедливо для всех видов

адсорбции, оно показывает, что при адсорбции происходит самопроизвольное снижение удельной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) по мере изменения химического потенциала.

Термодинамический подход, определяя возможность протекания адсорбции, абстрагируется от механизма процесса.

В зависимости от природы адсорбционных сил различают физическую и химическую адсорбции. При физической адсорбции взаимодействие адсорбента и адсорбата осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, а при хемосорбции - за счет образования химических связей. В результате физической адсорбции молекулы сохраняют свою индивидуальность. Физическая адсорбция обратима, мало зависит от природы адсорбата, не локализована (адсорбированные молекулы могут передвигаться по поверхности), может привести к образованию нескольких монослоев и уменьшается с ростом температуры.

При хемосорбции молекулы адсорбата образуют с адсорбентом поверхностные химические соединения. Хемосорбция необратима, определяется свойствами взаимодействующих молекул, то есть специфична и локализована. Поэтому хемосорбция часто приводит к мономолекулярной адсорбции. С ростом температуры хемосорбция увеличивается.

К параметрам, определяющим равновесную адсорбцию, относятся концентрация **c** и температура **T**.

В теории адсорбции обычно используют функцию  $\Gamma = f(c)$ , которая определяет **изотерму адсорбции** (то есть зависимость адсорбции от концентрации адсорбтива).

Изотермы адсорбции могут иметь различный вид. Теория молекулярной адсорбции разработана Ленгмюром. Основные предпосылки теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра заключаются в следующем:

1. адсорбция происходит не на всей поверхности, а лишь в отдельных ее точках (активных центрах),

2. поверхность однородна,

3. энергия адсорбции всех молекул одинакова.

При наступлении адсорбционного равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции. Используя кинетический вывод можно получить уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра.

$$v_{\text{ад}} = v_{\text{дес}}$$

Для того, чтобы молекула адсорбировалась, она должна удариться о поверхность и попасть на незанятое место. Так как число ударов пропорционально концентрации  $c$ , а вероятность попасть на незанятое место пропорционально числу незанятых мест, то:

$$v_{\text{ад}} = k_1 c (1 - \theta) \quad (9.8),$$

где  $k_1$  - константа скорости адсорбции,  $\theta$  - доля занятых мест,  $1 - \theta$  - доля незанятых мест.

Молекула адсорбируется, когда ее энергия окажется достаточной для того, чтобы оторваться от поверхности. Число таких молекул будет

пропорционально общему числу адсорбированных молекул.

$$v_{\text{дес}} = k_2\theta \quad (9.9),$$

где  $k_2$  - константа скорости десорбции.

Решая уравнение  $k_1c(1 - \theta) = k_2\theta$  относительно  $\theta$ , получим:

$$\theta = bc/(1 + bc) \quad (9.10),$$

где  $b = k_1/k_2$ .

Если число мест на адсорбенте равно  $z$ , то адсорбция

$\Gamma_i = z\theta$ , и уравнение адсорбции будет:

$$\Gamma_i = (zbc)/(1 + bc) \quad (9.11).$$

При очень больших концентрациях вещества в объеме единицы в знаменателе можно пренебречь, и тогда  $\Gamma_i = z$ , то есть наступает предельная адсорбция  $\Gamma_\infty$ .

Отношение  $\Gamma_i/z = \Gamma_i/\Gamma_\infty = \theta$  называется степенью заполнения поверхности.

При очень малых концентрациях можно пренебречь в знаменателе величиной  $bc$ , тогда уравнение Ленгмюра переходит в уравнение Генри:

$$\Gamma_i = zbc = \gamma c \quad (9.12),$$

где  $\gamma$  - константа Генри.

Таким образом, при малых концентрациях адсорбция пропорциональна концентрации адсорбата в растворе. Это самое простое уравнение адсорбции. Уравнение Ленгмюра можно легко вывести и понять, поэтому оно широко применяется для интерпретации данных по адсорбции.

Однако, уравнение Ленгмюра неудовлетворительно истолковывает данные по

физической адсорбции. Отклонения от теории Ленгмюра являются результатом неоднородной поверхности, которая характеризуется наличием неодинаковых адсорбционных центров, обладающих различным сродством с адсорбируемым веществом.

В настоящее время полагают, что большинство поверхностей адсорбентов неоднородно. Опытные данные показывают, что когда адсорбентом является активированный уголь, бумага, целлюлоза или ткань, то более удачным, чем уравнение Ленгмюра, оказывается уравнение Фрейндлиха.

$$\Gamma_i = x/m = kc^n \quad (9.13),$$

где  $x$  - количество адсорбированного вещества, моль,  $m$  - масса адсорбента, г,  $c$  - равновесная концентрация после адсорбции, моль/л  $k$  и  $n$  - константы, которые могут быть определены графически.

$$\lg(x/m) = \lg k + n \lg c,$$

$n$  - тангенс угла наклона прямой,

$k$  - антилогарифм отрезка прямой.

Уравнение изотермы Фрейндлиха можно вывести, предположив, что поверхность энергетически неоднородна и что адсорбция на каждом из типов адсорбционных центров подчиняется уравнению Ленгмюра. Тогда константа  $k$  отвечает константе адсорбционного равновесия, а  $n$  означает степень агрегативности.

Согласно уравнению Фрейндлиха, количество адсорбированного вещества неограниченно возрастает с увеличением концентрации или давления. Поэтому уравнение Фрейндлиха не

является удовлетворительным для высоких заполнений поверхности.

Были выведены другие уравнения адсорбции с более реальными предположениями, однако, проблема неоднородности поверхности не позволяет в настоящее время вывести точные уравнения, позволяющие количественно описать все случаи адсорбции.

То есть при расчете данных по адсорбции, приходится пользоваться различными приближениями, учитывая степень погрешности.

### 9.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

9.3.1. Активированный уголь.

9.3.2. Сосуда с пробкой на 100 мл.

9.3.3. Конические колбы для титрования.

9.3.4. Мерные пипетки на 10 мл.

9.3.5. Мерные пипетки на 50 мл.

9.3.6. 4 раствора уксусной кислоты различной концентрации.

9.3.7. 0,1 н раствор гидроксида натрия..

9.3.8. Индикатор фенолфталеин.

9.3.9. Воронки.

9.3.10. Фильтровальная бумага.

### 9.4. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.

9.4.1. В четыре сосуда налить по 50 мл растворов уксусной кислоты различной концентрации.

9.4.2. В каждый сосуд добавить по одному грамму активированного угля.

9.4.3.Закрывать сосуды пробками и взболтать в течении 20 минут.

## 9.5.ПРОГРАММА РАБОТЫ.

9.5.1.Определить начальную концентрацию растворов уксусной кислоты путем титрования. Для титрования отобрать в коническую колбу 10 мл раствора, добавить 3-4 капли фенолфталеина, титровать 0,1н раствором щелочи до изменения окраски пробы.

9.5.2.Отфильтровать адсорбированные растворы кислоты.

9.5.3.Определить концентрацию растворов кислоты после адсорбции путем титрования (аналогично п.8.5.1).

9.5.4.Результаты эксперимента и расчетов занести в таблицу.

## 9.6.ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА.

9.6.1.Результаты эксперимента и последующих расчетов занести в таблицу.

Таблица расчетно-экспериментальных данных.

Масса угля, m, г	Объём щёлочи (до адс.) $V_0$ , мл	Конц. кислоты до адс, $C_0$ , Моль/л	объём щёлочи после адс., $V_p$ , мл	Конц. кислоты после адс. $C_p$ , моль/л	Кол/во адсорбированной кислоты, X	X/m	к

9.6.2. Рассчитать концентрацию кислоты до и после титрования по формуле:

$$N_k = (N_{\text{щ}} V_{\text{щ}}) / V_k,$$

где  $N_k$  - нормальность кислоты ( $N_k$  до адсорбции равна  $C_0$ ,  $N_k$  после адсорбции равна равновесной концентрации  $C_p$ ),  $V_k$  - объем кислоты, отобранной для титрования (10 мл),  $V_{\text{щ}}$  - объем щелочи, пошедший на титрования ( $V_{\text{щ}}$  до адсорбции равен  $V_0$ , объем щелочи после адсорбции равен  $V_p$ ).

8.6.3. Определить количество адсорбированного вещества X.

$$X = (C_0 - C_p) \cdot 50 / 1000,$$

где 50 мл - общий объем раствора,

$(C_0 - C_p) / 1000$  - количество адсорбированного вещества в мл раствора.

9.6.4. Построить изотерму адсорбции, откладывая на оси ординат количество адсорбированного вещества в молях ( $X/m$ ), а на оси абсцисс - равновесную концентрацию после адсорбции. По графику определить предельную адсорбцию.

9.6.5. Построить график  $\lg C_p$  -  $\lg(X/m)$ . Определить константы в уравнении Фрейндлиха ( $n$  - тангенс угла наклона прямой,  $k$  - отрезок, отсекаемый прямой на оси).

9.6.6. На основании опытных данных определить поверхность активированного угля, если площадь, занимаемая одной молекулой уксусной кислоты равна  $20 \text{ \AA}^2$ :

$$S_{\text{пов}} = \Gamma \infty N_a S,$$

где  $S_{\text{пов}}$  - площадь поверхности угля,

$N_a$  - число Авогадро,

$s$  - площадь одной молекулы.

9.6.7. Сделать выводы по работе.

### 9.7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Какие явления называются адсорбцией?
2. Сравнить явления физической адсорбции и хемосорбции.
3. Вывод изотермы Ленгмюра.
4. Уравнение Фрейндлиха.
5. От каких факторов зависит адсорбция ?
6. Термодинамическое описание адсорбции.
7. Методы исследования поверхностных явлений.
8. Поверхностное натяжение.
9. Связь поверхностного натяжения и адсорбции.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ЖЕЛАТИНА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

10.1. Цель работы: Изучить влияние различных факторов на вязкость дисперсных

систем на примере раствора желатина. Определить изоточку и молекулярную массу желатина.

## 10.2.ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

Вязкость жидкости - следствие внутреннего трения между отдельными слоями жидкости, движущимися с разными скоростями. Вязкость жидкости - сопротивление жидкости ее движению, перемещению ее элементов под действием внешних сил.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Растворы ВМС термодинамически устойчивы и при соответствующих предосторожностях могут существовать сколько угодно долго. При растворении ВМС всегда образуется гомогенная система, причем, растворение сопровождается уменьшением термодинамического потенциала. Коллоидные растворы, наоборот термодинамически неустойчивы и способны стареть.

Растворение ВМС не требует присутствия в системе стабилизатора. Наконец, растворы ВМС находятся в термодинамическом равновесии и являются обратимыми системами. К таким системам применимо правило фаз Гиббса (в отличии от коллоидных систем) .

Следует также учитывать, что равновесное состояние в растворах высокомолекулярных веществ устанавливается медленно.

Для растворов ВМС характерны **три группы свойств**. Первые две присущи истинным и коллоидным растворам, а третья группа характерна только для растворов ВМС: набухание и студнеобразование.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГРУППЫ СВОЙСТВ.

Растворам ВМС присуще осмотическое давление, которое вычисляется по формуле:

$$\pi = (c/M)RT + bc^2 \quad (10.1)$$

$c$ ,  $M$  - концентрация и молекулярная масса ВМС,  $b$  - второй вириальный коэффициент (отражает флуктуацию конформационных линейных структур макромолекул)

Разделим левую и правую части уравнения на концентрацию:

$$\pi/c = RT/M + bc \quad (10.2)$$

Величина  $\pi/c$ -приведенное осмотическое давление. Для идеальных растворов и большинства коллоидных растворов величина приведенного осмотического давления постоянна и не зависит от концентрации. Для растворов ВМС эта величина зависит от концентрации ВМС (что и отражено в уравнении 10.2).

В координатах “ $\pi/c$  -  $c$ ” уравнение 10.2 является уравнением прямой, тангенс угла наклона которой равен коэффициенту  $b$ , а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат соответствует величине  $RT/M$ .

Таким образом, по значению осмотического давления можно определить молекулярную массу макромолекулы растворенного ВМС.

Вязкость растворов ВМС зависит от концентрации вещества в растворе. В отличие от других растворов незначительная концентрация ВМС порой приводит к значительному увеличению вязкости раствора.

Вязкость растворов ВМС зависит от условий определения, в частности, от давления. Это объясняется тем, что одни и те же макромолекулы могут находиться в различных конформационных состояниях: от линейных до глобул, поэтому вязкость растворов ВМС может быть неодинакова в различных направлениях. Вязкость макромолекул с выпрямленными хаотично расположенными звеньями выше, чем вязкость макромолекул, которые имеют форму клубка.

Если вязкий полимер или его раствор продавить через капилляр, то молекулы будут выпрямляться и располагаться ориентированно, а вязкость будет снижаться.

Вязкость растворов ВМС зависит также от свойств и температуры растворителя.

Для растворов ВМС различают **относительную, удельную, приведенную и характеристическую** вязкости.

**Относительная вязкость** - отношение вязкости раствора  $\eta_r$  к вязкости растворителя  $\eta_0$ :

$$\eta_{\text{отн}} = \eta_p / \eta_0 = \tau_p / \tau_0 \quad (10.3)$$

$\tau_p$  время истечения раствора ВМС,  $\tau_0$  - время истечения растворителя (эти величины определяются с помощью вискозиметра).

**Удельная вязкость** - показывает, насколько увеличилась вязкость раствора ВМС по сравнению с вязкостью растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = (\eta_p - \eta_0) / \eta_0 = (\tau_p - \tau_0) / \tau_0 = \eta_{\text{отн}} - 1 \quad (10.4)$$

**Приведенная вязкость** - отношение удельной вязкости к концентрации:

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}} / c \quad (10.5)$$

Обычно приведенная вязкость линейно зависит от концентрации (рис.10.2). При экстраполяции прямой до пересечения с осью ординат получают величину  $[\eta]$ , которую называют **характеристической вязкостью**:

$$[\eta] = \lim \eta_{\text{уд}} / c \quad (10.6)$$

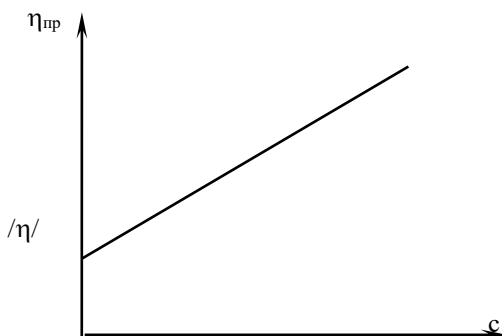


Рис.10.1.Изменение приведенной вязкости в зависимости от концентрации ВМС.

Характеристическую вязкость определяют на основании вискозиметрических измерений, используя значение относительной, удельной и приведенной вязкостей.

Характеристическая вязкость для данной пары веществ является величиной условной, но постоянной, она не зависит от концентрации растворителя и состояния макромолекул, кроме того, она связана с молекулярной массой макромолекул.

$$[\eta] = kM^a, \lg [\eta] = \lg k + a \lg M \quad (10.7)$$

$M$  - средняя молекулярная масса ВМС,  $a$ ,  $k$  - коэффициенты.

Уравнение (10.7) - уравнение Марка-Куна-Хаувинка.

Для растворов полимеров с короткими и жесткими цепями  $a = 1$  и уравнение (10.7) упрощается:

$$[\eta] = kM, \lg [\eta] = \lg k + \lg M \quad (10.8)$$

Коэффициент « $a$ » зависит от формы молекул. Значение коэффициентов определяют экспериментально, это позволяет по значению характеристической вязкости рассчитать молекулярную массу макромолекул. Зная массу, можно определить средний размер макромолекул:

$$M = 4/3 \pi r^3 N_{Ar} \quad (10.9)$$

#### Изоэлектрическая точка.

Общими признаками для коллоидных систем являются гетерогенность и дисперсность. На поверхности раздела частиц и дисперсионной среды происходит образование двойного электрического

слоя (ДЭС). Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов и электронов в поверхностном слое, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины.

Различают три различных механизма образования ДЭС. Согласно одному из них ДЭС образуется в результате перехода ионов из одной фазы в другую.

На поверхности частицы дисперсной фазы локализуется слой так называемых потенциалоопределяющих ионов, который нейтрализуется слоем противоионов.

Преимущественный переход тех или иных ионов с поверхности вещества в раствор можно количественно характеризовать изоэлектрической точкой (ИЭТ), то есть отрицательным логарифмом концентрации потенциалоопределяющего иона, при котором суммарный электрический заряд на поверхности равен нулю.

$$\text{ИЭТ}_+ = -\lg C_+ \text{ или } \text{ИЭТ}_- = -\lg C_- \quad (10.4)$$

$C_+$  и  $C_-$  - концентрации потенциалоопределяющих ионов..

Если потенциалоопределяющими ионами являются ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , то ИЭТ определяется значением pH, при котором электрический заряд поверхности равен нулю в отсутствии посторонних ионов ( на поверхности соблюдается равенство

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-].$$

Очевидно, что  $pH_{ИЭТ}$  зависит от кислотно-основных свойств вещества. Чем менее кислыми свойствами обладает вещество, помещенное в растворитель, тем большее значение имеет его ИЭТ в данном растворителе.

Важной характеристикой ВМС является молекулярная масса, которая является показателем степени полимеризации.

Метод вискозиметрии является наиболее простым для определения молекулярной массы.

#### 10.4. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

10.4.1. Пробирки. (6штук по 20мл).

10.4.2.1,5% раствор желатина или 0,2н раствор поливинилового спирта.

10.4.3. Растворы соляной кислоты: 0,2н; 0,02н; 0,002н.

10.4.4. Растворы гидроксида натрия: 0,005н и 0,2н.

10.4.5. pH-метр.

10.4.6. Вискозиметр.

#### 10.5. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

10.5.1. В 6 пробирок налить по 10 мл 1,5% раствора желатина (или 0,2% раствора поливинилового спирта) и по 5 мл следующих растворов: соляной кислоты-0,2н; 0,02н и 0,002н, гидроксида натрия- 0,005н и 0,2н.

10.5.2. Измерить pH полученных растворов.

10.5.3.Определить время истечения растворов при помощи вискозиметра.

10.5.4.При той же температуре определить время истечения воды.

10.5.5.Из исходного раствора ВМС приготовить 4 раствора различной концентрации путем разбавления, определить время истечения этих растворов из вискозиметра.

10.5.5.Данные экспериментов занести в таблицы 10.1 и 10.2

Таблица 10.1

№	жела тин мл	Н Сl 0, 2н мл	Н Сl 0,0 2н мл	НС l 0,0 02н мл	во да мл	Na ОН 0,0 05н мл	Na ОН 0,2 н мл	вре мя, с	вязк ость $\eta$ , Па· с	р Н
1	10	5								
2	10		5							
3	10			5						
4	10				5					
5	10					5				
6	10						5			

Таблица 10.2

Конце нтра- ция раство- ров жела- тина	Время ис- течени я раствор ов т, с	Удел ьная вязк ость, $\eta_{уд}$ , Па·с	Предел ьная вязкость, $\eta_{пред}$ , Па·с	Характер истичес- кая вязкость, $ \eta $	Моля рная масса , М

## 10.6.ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ.

10.6.1.Рассчитать вязкости  
рабочих растворов по формуле:

$$\eta = \eta_{\text{в}} \cdot \frac{\rho \cdot \tau}{\rho_{\text{в}} \cdot \tau_{\text{в}}},$$

где  $\eta$ ,  $\rho$ ,  $\tau$  -вязкость, Па·с, плотность, кг/м<sup>3</sup> и время истечения, с, рабочего раствора,  $\eta_{\text{в}}$ ,  $\rho_{\text{в}}$ ,  $\tau_{\text{в}}$ -вязкость, плотность и время истечения воды.

10.6.2.Построить кривую:  $\eta = f(\text{pH})$ . По минимуму вязкости определить изоточку желатина.

10.6.3.Определить молекулярную массу полимера, для чего выполнить следующее:

а) Рассчитать удельные вязкости.

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

$\eta_0$  - вязкость растворителя, Па·с,

$\eta$  -вязкость раствора, Па·с.

б). Рассчитать предельные вязкости:

в) Построить график зависимости предельной вязкости от концентрации.

в) Определить характеристическую вязкость:

$$\begin{aligned} |\eta| &= (\eta_{\text{уд}}/\text{с}) \rightarrow 0 \\ |\eta| &= K \cdot M^{\alpha} \end{aligned}$$

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{|\eta|}{K}}$$

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/\text{с}$$

10.6.4.Сделать выводы по работе.

## 10.7.КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

- 1.Вязкость разбавленных растворов ВМС.
- 2.Вязкость концентрированных растворов ВМС.
- 3.Образование ДЭС.
- 4.Изоэлектрическая точка.
- 5.Определение молекулярного веса полимеров.

## 10.8.ПРИЛОЖЕНИЯ.

### 10.8.1.Вязкость воды.

температура, °C	15	16	17	18	19	20	21	22	23
вязкость, $\eta_v$ , Па·с	1,51	1,13	1,12	1,07	1,04	1,02	1,00	0,97	0,95

### 10.8.2.Плотность воды

температура, °C	15	16	17	18	19	20	21
плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,999	0,999	0,998	0,998	0,998	0,998	0,997

### 10.8.3.Плотность растворов ПВС

температура	15	16	17	18	19	20	21
плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,100	1,100	1,009	1,008	1,007	1,006	1,006

#### 10.8.4. Плотность растворов желатина

температура	15	16	17	18	19	20	21
плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,100	1,100	1,009	1,008	1,007	1,006	1,006

Для растворов ПВС:  $K = 5,9 \cdot 10^{-4}$  ,  $\alpha = 0,67$  .

Для растворов желатина:  $K = 6,2 \cdot 10^{-4}$  ,  $\alpha = 0,70$ .

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11. НАРУШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: ВЫСАЛИВАНИЕ И КОАЦЕРВАЦИЯ.

11.1.Цель работы: изучить влияние анионов и солей тяжелых металлов на высаливание и коацервацию белков. Исследовать причину коацервации высокомолекулярных соединений (ВМС).

#### 11.1.ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

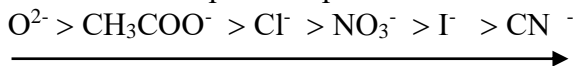
Растворы ВМС характеризуются самопроизвольностью образования, термодинамической устойчивостью, обратимостью протекающих в них процессов. Растворы ВМС подобны истинным растворам: образуются самопроизвольно с уменьшением изобарно-изотермического потенциала и поэтому термодинамически устойчивы. Устойчивость

растворов ВМС зависит от свойств полимера и взаимодействия полимера с растворителем.

Для полярных ВМС в полярных растворителях определенным фактором устойчивости является уменьшение энтальпии  $\Delta H$  в результате сольватации, в неполярных - увеличением энтропии, связанной с гибкостью цепи.

Понижение устойчивости растворов ВМС также связано с изменением энтропии и энтальпии, а, кроме того, с изменением состава среды и температуры. При добавлении к раствору жидкости, в которой полимер не растворяется, происходит выпадение осадка, вследствие изменения энтальпии. Аналогично при понижении температуры выпадает осадок или происходит расслоение на фазы.

Потеря устойчивости растворов ВМС происходит в форме высаливания и застудневания. ВЫСАЛИВАНИЕ - процесс выделения белков под влиянием высоких концентраций солей. Явление высаливания близко к явлению понижения растворимости в растворах низкомолекулярных веществ при добавлении солей. Основное значение при высаливании играют анионы, которые располагаются в лиотропный ряд:



уменьшение                      высаливающего                      действия  
анионов

В результате высаливания образуются волокна, хлопья или творожистый осадок. Высаливание связано с разрушением сольватной оболочки, окружающей данную макромолекулу

ВМС. Полярные молекулы ВМС, содержащие связанную воду, взаимодействуют с электролитами. При этом сольватные оболочки разрушаются и происходит процесс, обратный сольватации - высаливание. Интенсивность процессов высаливания определяется степенью сольватации макромолекул ВМС, структурой сольватной оболочки белка и свойствами электролита. По конечному результату высаливание похоже на денатурацию: в том и другом случае образуется осадок. Существенное отличие заключается в механизмах процессов: денатурация - необратима, высаливание - обратимо. Белки, выделившиеся в качестве самостоятельной фазы в процессе высаливания, после удаления электролитов могут вновь образовывать раствор. Высаливание может происходить не только в присутствии электролитов, но и под действием органических веществ (спиртов, ацетона).

Эти вещества, взаимодействуя с водой, гидролизуются и разрушают сольватную оболочку, снижая растворимость ВМС. При добавлении спирта к водным растворам белков

в первую очередь выпадают в осадок белки с наибольшей молекулярной массой, по мере увеличения удельного веса спирта, начинается высаливание низкомолекулярных белков.

При высаливании белков и других ВМС иногда наблюдается образование капель новой жидкостной фазы, называемой коацерватом. Сам процесс выделения из раствора новой жидкой фазы, обогащенной ВМС, называется КОАЦЕРВАЦИЕЙ. Причина коацервации - в особенности некоторых

ВМС, образующих в растворе ассоциаты, состоящие из нескольких макромолекул. При достижении определенных размеров и достаточной стабильности эти ассоциаты могут формировать новую фазу. Коацервация может происходить при пониженной температуре и не сопровождаться высаливанием. В дальнейшем отдельные капли соединяются в более крупные агрегаты и образуется слой с повышенным содержанием ВМС, способного к застудневанию.

### 11.3.ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

11.3.1.Химические стаканы на 50 - 100 мл.

11.3.2.Мерные пипетки на 5 мл.

11.3.3.Мерные цилиндры.

11.3.4.Растворы: 1% раствор желатина, 5% желатин, 5% крахмал.

11.3.5.Порошок хлорида калия, порошок сульфата калия.

11.3.6. 1% раствор агар-агара.

11.3.7. Пропиловый спирт.

11.3.8. 4н раствор KCl

### 11.4.ПРОГРАММА РАБОТЫ.

11.4.1.Исследование высаливающего действия сульфата калия и хлорида калия.

В две пробирки налить по 5 мл 1% раствора желатина. Взять равные навески сульфата калия и хлорида калия (по 3 г).В одну пробирку добавлять порошок сульфата калия, в другую - хлорида калия до начала высаливания (помутнение) Взвесить

оставшиеся порошки и вычислить количество солей, вызывающих высаливание.

11.4.2. Высаливание агара. В 3 пробирки налить по 2 мл 1% раствора агар-агара. А первую налить 8 мл воды и 1 мл пропилового спирта, во вторую – 8 мл 4н раствора KCl и 1 мл воды, в третью – 8 мл KCl и 1 мл спирта. Записать, что получилось.

11.4.3. Явление коацервации. Нагреть 10 мл 5% раствора желатина и 5% раствор крахмала до 40°C, смешать их и оставить на 20- 30 минут

## 11.5.ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ.

11.5.1. По результатам экспериментов расположить анионы в порядке убывания высаливающего действия.

11.5.2.Расположить катионы в порядке убывания высаливающего действия.

11.5.3.Сделать выводы по работе

## 11.6.КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

- 1.Общая характеристика растворов ВМС.
- 2.Явление высаливания растворов.
- 3.Лиотропный ряд анионов.
- 4.Явление коацервации.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ - ГАЗ ПРИ ПОМОЩИ СТАЛАГМОМЕТРА.

**12.1. Цель работы:** определить поверхностное натяжение различных жидкостей в зависимости от концентрации. Графически определить адсорбцию жидкостей при заданных концентрациях. Построить изотермы поверхностного натяжения и адсорбции.

## 12.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Вещества, характеризующиеся сильным взаимодействием с молекулами растворителя и большим поверхностным натяжением, в основном остаются в объеме, и поверхностный слой обеднен этими веществами. Их присутствие в поверхностном слое приводит к возрастанию поверхностного натяжения, однако это возрастание незначительно из-за малой концентрации веществ в поверхностном слое. В таком случае говорят об отрицательной адсорбции, а вещества называются поверхностно-инактивными.

Вещества, характеризующиеся слабым взаимодействием с молекулами растворителя и малым поверхностным натяжением, концентрируются у границы раздела фаз, то есть адсорбируются. При этом уменьшается поверхностное натяжение раствора. Такие вещества называются поверхностно-активными.

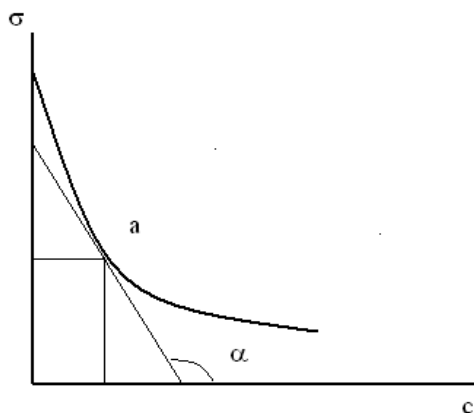
Связь между избыточным количеством вещества, приходящимся на единицу поверхности, - адсорбцией  $\Gamma_i$  (моль/см<sup>2</sup>)- и способностью вещества снижать поверхностное натяжение  $\sigma$  разбавленных растворов описывается уравнением Гиббса:

$$\Gamma_1 = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (12.1),$$

где  $c$  – концентрация, моль/л,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,31 \cdot 10^7$  эрг/(моль·К),  $d\sigma/dc$  – поверхностная активность.

Определив экспериментально зависимость поверхностного натяжения от концентрации – изотерму поверхностного натяжения, и пользуясь уравнением Гиббса, можно найти значения адсорбции при различных концентрациях и определить характеристики поверхностного слоя: максимальное значение адсорбции, площадь, занимаемую молекулой в предельно насыщенном слое, толщину адсорбционного слоя, а также получить изотерму адсорбции мономолекулярного слоя.

*Построение изотермы адсорбции и определение характеристик поверхностного слоя.*



Изотерма поверхностного натяжения.

Если в какой-либо точке кривой, например, в точке  $a$ , провести касательную к кривой, то тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс  $\operatorname{tg} \alpha$  равен первой производной в этой точке ( $d\sigma/dc$ )

Подставляя значение тангенса угла наклона в уравнение (12.1), найдем значение  $\Gamma$ .

Определив аналогичным образом адсорбцию для ряда точек на изотерме поверхностного натяжения, можно построить изотерму адсорбции.

По изотерме адсорбции, пользуясь уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma_l = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc} \quad (12.2)$$

можно вычислить предельное значение адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ , соответствующее образованию мономолекулярного слоя. Уравнение Ленгмюра можно преобразовать в уравнение прямой:

$$\frac{1}{\Gamma_l} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot b \cdot c} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \quad (12.3)$$

$1/\Gamma_{\infty} \cdot b$  -  $\operatorname{tg} \alpha$ , где  $\alpha$  - угол наклона прямой к оси абсцисс,  $1/\Gamma_{\infty}$  - отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат.

По значению  $\Gamma_{\infty}$  можно найти площадь молекулы, занимаемую ею в адсорбционном слое, и толщину поверхностного слоя.

$$\text{Площадь молекулы: } S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}$$

$$\text{Толщина слоя: } \delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho},$$

Где  $M$  – масса моля вещества,  
 $\rho$  - плотность адсорбента.

В большинстве случаев характерна вертикальная ориентация ПАВ на границе раздела фаз, тогда толщина слоя совпадает с длиной адсорбированной молекулы.

### 12.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

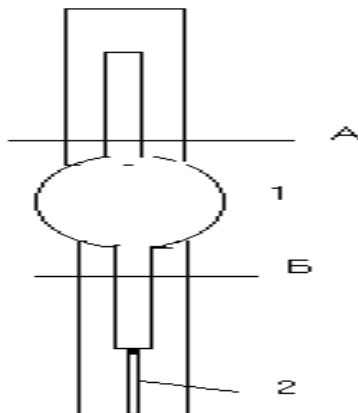
12.3.1. Сталагмометр.

12.3.2. Штатив с лапкой.

12.3.3. 6 стаканов на 100 мл.

12.3.4. Раствор додецилсульфата натрия,  
концентрация 50 мг/л

#### ОПИСАНИЕ ПРИБОРА.



Сталагмометр. 1 – расширение. 2 – отверстие капилляра, А,Б – метки.

Сталагмометр состоит из трубки, имеющей расширение 1, выше и ниже расширения находятся начальная и конечная метки. Через капиллярное

отверстие 2 в широкой отшлифованной поверхности жидкость вытекает в виде капель.

## 12.4. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

12.4.1. Приготовить 5 растворов додецилсульфата натрия (ДДС) с различной концентрацией (концентрация – по указанию преподавателя).

12.4.2. Сталагмометр укрепить в штативе в вертикальном положении и засосать жидкость так, чтобы она стояла выше верхней метки (при этом в трубке не должно быть пузырьков воздуха), затем дать жидкости вытекать из капилляра. Когда уровень жидкости совпадет с верхней меткой начать счет капель, прекратить счет тогда, когда жидкость дойдет до нижней метки. Опыт повторить несколько раз и взять среднюю величину из наблюдаемых отсчетов.

## 12.5. ПРОГРАММА РАБОТЫ

Определить число капель воды, образующихся при истечении из объема  $V$ , а затем число капель исследуемых растворов из этого же объема. Поверхностное натяжение вычислить по формуле:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot \rho \cdot n_0}{\rho_0 n},$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение исследуемой жидкости, Дж/м<sup>2</sup>,  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение для воды (из таблицы), Дж/м<sup>2</sup>,  $\rho$  – плотность исследуемой жидкости, г/см<sup>3</sup>,  $\rho_0$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>,  $n$  – число капель исследуемой жидкости,  $n_0$  – число капель воды.

Построить график в координатах  $\sigma = f(c)$ .

Провести касательные к кривой в точках указанных концентраций.

Определить тангенсы угла наклона касательных к оси абсцисс ( $d\sigma/dc$ ).

Вычислить значения изотермы адсорбции по уравнению адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)$$

По результатам эксперимента и расчетов заполнить таблицу.

Таблица экспериментально- расчетных данных

вещество	Кол/во капель	Поверхностное натяжение, $\sigma \cdot 10^3$ , н/м	Тангенс угла наклона, $d\sigma/dc$	Адсорбция, $\Gamma \cdot 10^9$ , кмоль/м <sup>2</sup>
Вода				
Ддс, с <sub>1</sub>				
Ддс, с <sub>2</sub>				
Ддс, с <sub>3</sub>				
Ддс, с <sub>4</sub>				
Ддс, с <sub>5</sub>				

Построить изотерму адсорбции.

Вычислить значение  $c/\Gamma$  и построить изотерму  $c/\Gamma = f(c)$ .

По графику найти константы адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  и  $b$  в уравнении Ленгмюра. ( $1/\Gamma_{\infty}$  - отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат  $\text{tg}\alpha$ ,  $1/(\Gamma_{\infty}b)$  – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат).

Определить площадь молекулы по формуле:

$$S_{\text{мол}} = 1/(\Gamma_{\infty} \cdot N_A)$$

Сделать вывод по работе.

## 12.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Адсорбция. Основные понятия.
2. Классификация процессов адсорбции.
3. Фундаментальное уравнения адсорбции Гиббса.
4. Уравнение адсорбции Гиббса, применяемое для обработки экспериментальных данных.
5. Изотерма адсорбции Генри.
6. Изотерма адсорбции Фрейндлиха.
7. Изотерма адсорбции Ленгмюра.
8. Поверхностно активные вещества, классификация.
9. Критическая концентрация мицеллообразования.
10. Адсорбция ПАВ.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №13 КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.

13.1. **Цель работы:** Определить критическую концентрацию мицеллообразования в растворах ПАВ.

## 13.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

Согласно представлениям Ребиндера, все поверхностно-активные вещества (ПАВ) можно разделить на два класса с достаточно резким переходом между ними.

1. Истинно растворимые в воде ПАВ. Полярные группы этих ПАВ недостаточно гидрофильны, а углеводородные радикалы невелики. Они обладают высокой поверхностной активностью. Объемные свойства их растворов ничем не отличаются от свойств истинных растворов. Их применение, как ПАВ, ограничено.

2. Коллоидные (мылоподобные) ПАВ, обладающие полярными группами высокой гидрофильности и большими углеводородными радикалами, характеризуются небольшой истинной растворимостью в воде, а при высоких концентрациях образуют в ней мицеллярные растворы. Концентрация, выше которой растворы таких ПАВ находятся в мицеллярном состоянии, называется критической концентрацией мицеллообразования ККМ.

Мицеллы – это сложные агрегаты различной формы, в которых молекулы обращены наружу полярными группами. Образование мицелл термодинамически выгодно, так как при этом происходит снижение свободной энергии системы, связанное с переходом углеводородных групп из полярной среды во внутреннюю неполярную часть мицеллы. Растворы коллоидных ПАВ термодинамически равновесны и образуются самопроизвольно. Благодаря наличию мицелл растворы ПАВ обладают особыми свойствами.

Например, водные растворы мыл способны солюбилизовать различные углеводороды.

Наряду с образованием мицелл в объеме раствора при концентрациях вблизи ККМ, завершается образование адсорбционных слоев молекул ПАВ на границе раздела фаз. Это обеспечивает стабилизирующее действие растворов ПАВ.

Определение ККМ основано на том, что при этой концентрации происходит резкое изменение свойств растворов.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ снижается с увеличением их концентрации до ККМ, а затем перестает меняться. Это обусловлено тем, что вновь добавляемое ПАВ переходит в мицеллы, концентрация же молекулярно растворенного ПАВ остается постоянной и равной ККМ. Мицеллы поверхностно-инактивны и не переходят в адсорбционные слои.

Удельная электропроводность растворов ПАВ при концентрациях ниже ККМ линейно возрастает с увеличением концентрации в результате повышения количества диссоциированных молекул. При концентрациях выше ККМ концентрационный градиент удельной электропроводности уменьшается, так как вновь вводимое вещество переходит в мицеллы.

При изменении ККМ по изменению электропроводности находят электропроводность, затем строят изотерму электропроводности и по излому определяют значение ККМ.

### 13.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

13.3.1. Кондуктометр.

13.3.2. Ячейка для исследуемого раствора ПАВ.

13.3.3. Мерный цилиндр.

13.3.4. ПАВ (додецилсульфат натрия, синтанол, мыло)

13.3.5. Аналитические весы.

### 13.4. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.

13.4.1. Приготовить раствор ПАВ заданной концентрации (концентрацию задает преподаватель).

13.4.2. Включить кондуктометр.

13.4.3. Налить в ячейку 20 мл приготовленного раствора ПАВ.

### 13.5. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

13.5.1. С помощью кондуктометра измерить удельную электропроводность раствора.

13.5.2. С помощью мерного цилиндра отобрать из ячейки 10 мл раствора, долить туда 10 мл дистиллированной воды.

13.5.3. Измерить электропроводность разбавленного раствора ПАВ.

13.5.4. Провести 5 разбавлений раствора ПАВ, измерить электропроводность каждого раствора.

13.5.5. Результаты занести в таблицу.

Таблица расчетно-экспериментальных данных

Название раствора	концентрация, С, моль/л	Удельная электропроводность $\kappa$ , Ом·м	ККМ, Моль/л

13.5.6. По результатам измерений построить график зависимости электропроводности от концентрации и по излому на кривой определить значение ККМ.

13.5.7. Сделать выводы по работе.

### 13.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Растворы ПАВ.
2. Мицеллообразование в растворах ПАВ.
3. Формы мицелл.
4. Факторы, влияющие на мицеллообразование.
5. Способы определения ККМ.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №14 НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ МАССЫ.

**14.1. Цель работы:** Исследование светорассеяния коллоидных растворов поверхностно-активных веществ и вычисление мицеллярной массы.

### 14.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

Одной из особенностей коллоидных растворов ПАВ является их способность к образованию мицелл. Молекулярная масса образующихся мицелл, так называемая мицеллярная масса, составляет обычно несколько десятков тысяч единиц. Значение молекулярной массы ПАВ можно определить различными методами. Сюда относятся методы, основанные на измерении светорассеяния растворами ПАВ и на определении диффузионной способности

мицелл, а также метод седиментационного анализа при помощи центрифуги. Наиболее эффективным и простым методом оценки размеров коллоидных частиц в растворах является метод светорассеяния. С помощью этого метода определяют значение мицеллярной массы ПАВ. Вывод теории светорассеяния применительно к растворам ПАВ, содержащим мицеллы, размер которых не превышает  $1/20$  длины видимого света, может быть записан в следующей форме:

$$\frac{H(c - c_0)}{\tau - \tau_0} = \frac{1}{M} + 2A(c - c_0) \quad (14.1)$$

$$H = \frac{32\pi^3 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{3\lambda^4 N_A} \quad (14.2),$$

где  $H$  – постоянная величина для данной системы и рода изменений,  $c$  – концентрация раствора ПАВ, г/см<sup>3</sup>,  $c_0$  – критическая концентрация мицеллообразования, г/см<sup>3</sup>,  $\tau$  – мутность исследуемого раствора, см<sup>-1</sup>,  $\tau_0$  – мутность раствора при ККМ, см<sup>-1</sup>,  $M$  – мицеллярная масса,  $A$  – константа, характеризующая отклонение от идеального раствора,  $n_0$  – показатель преломления растворителя,  $n$  – показатель преломления раствора,  $\lambda$  – длина волны падающего света в вакууме, см.

В уравнении (14.1) величина  $H(c - c_0)/(\tau - \tau_0)$  является линейной функцией концентрации, поэтому при экстраполяции соответствующей прямой до концентрации, равной  $c_0$ , отрезок ординаты, отсекаемый этой прямой, дает значение  $1/M$ , обратное мицеллярной массе.

В некоторых случаях, когда измерения проводят в растворах, концентрация которых значительно больше ККМ и  $\tau_0 \ll \tau$ , при расчете можно пренебречь значениями  $c_0$  и  $\tau_0$ . Тогда уравнение (14.1) можно написать так:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Ac \quad (14.3)$$

Мутность равна световой энергии, рассеиваемой 1 см<sup>3</sup> раствора во всех направлениях, при интенсивности падающего света, равной единице.

Для определения мутности применяют нефелометр, позволяющий сопоставить интенсивность света, рассеянного коллоидным раствором под углом 135° к падающему свету, с интенсивностью света, идущего от стандартной мутной пластинки – рассеивателя. Определение основано на уравнивании с помощью измерительных диаграмм световых потоков, идущих от раствора и рассеивателя. Для этого диафрагму на пути светового потока от раствора полностью открывают и постепенным закрытием ее добиваются равенства световых потоков. При равенстве световых потоков:

$$\tau \cdot 100 = \tau_p \cdot n_p \quad (14.4),$$

где  $\tau$  – мутность исследуемого раствора,  $\tau_p$  – мутность рассеивателя,  $n_p$  – степень раскрытия диафрагмы.

Если рассеиватель предварительно отградуировать по эталонной призме с известной мутностью, то по результатам нефелометрических измерений можно вычислить мутность раствора в относительных единицах.

Равенство световых потоков, идущих от эталонной призмы и от рассеивателя можно выразить уравнением:

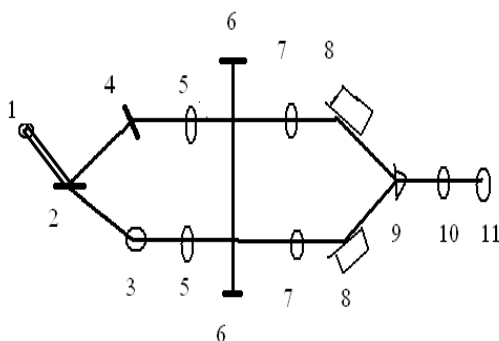
$$\tau_{\text{эт}} \cdot 100 = \tau_p \cdot n_{p,\text{эт}} \quad (14.5)$$

Подставляя значение  $\tau_p$  из (14.5) в (14.4) можно получить уравнение для вычисления мутности раствора в абсолютных единицах:

$$\tau = \tau_{\text{эт}} \cdot \frac{n_p}{n_{p,\text{эт}}} \quad (14.6),$$

где  $n_{p,\text{эт}}$  — степень раскрытия диафрагмы.

### *Устройства нефелометра.*



Световой поток от лампы 1 падает на прозрачную пластину 2, в которой помещается кювета с исследуемым раствором. Свет, рассеянный коллоидными частицами, под углом  $135^\circ$  к падающему, пройдя через линзу 5, попадает в фотометрический узел прибора и обуславливает яркость одной половины поля зрения. Другая часть

светового потока, отраженная от прозрачной пластинки 2, попадает на рассеиватель 4. Свет, прошедший через рассеиватель и линзу 5, также попадает в фотометрический узел, проходит измерительные диафрагмы 6, каждая из которых связана со своим отсчетным барабаном. Оба потока, пройдя объективы 7, призмы 8, фокусирующую линзу 9, светофильтр 10 и окуляр 11, попадают в глаз наблюдателя, который видит поле зрения в форме круга, разделенного вертикальной линией. Яркость левой половины поля зрения определяется интенсивностью света, прошедшего правую диафрагму. Отсчет ведут по черной шкале барабанов, показывающей (в %) отношение площади диафрагмы при данном раскрытии к площади максимального раскрытия диафрагмы.

#### 14.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИСЛЕДОВАНИЯ.

14.3.1. Нефелометр НФМ с ультратермостатом.

14.3.2. Кювета.

14.3.3. Пипетки.

14.3.4. Раствор додецилсульфата натрия или синтанола.

14.3.5. Дистиллированная вода.

#### 14.4. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.

14.4.1. Включить нефелометр.

14.4.2. В кювету налить 20 мл исследуемого раствора и поместить в камеру нефелометра с дистиллированной водой на 15 минут.

#### 14.5. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

14.5.1. Открыть диафрагму, расположенную на пути светового потока. Показания барабана должно быть 100.

14.5.2. Постепенно закрывая диафрагму, находящуюся на пути светового потока, идущего от рассеивателя, добиться одинаковой освещенности обеих половин поля прибора.

14.5.3. Записать значение  $n_p$  соответствующего барабана.

14.5.4. Провести измерение 4 раза и вычислить среднее значение  $n_p$ .

14.5.5. Отобрать из кюветы 4 мл раствора и добавить туда 4 мл дистиллированной воды.

14.5.6. Через 15 минут провести четырехкратное измерение  $n_p$ . Вычислить среднее значение.

14.5.7. Провести еще три разбавления и измерения  $n_p$ .

14.5.8. По формуле (14.5) рассчитать мутность исследуемых растворов, значения  $\tau_{\text{эт}}$  и  $n_{p,\text{эт}}$  указываются лаборантом.

14.5.9. По формуле (14.2) вычислить константу  $H$  (значение  $dn/dc$  указывается лаборантом).

14.5.10. Заполнить таблицу расчетно - экспериментальных данных.

Таблица расчетно-экспериментальных данных

Концентрация раствора,	Степень раскрытия диафрагмы, $n_p$	Мутность ,	$Hc/\tau$
------------------------	------------------------------------	------------	-----------

$c$ , моль/л	1	2	3	4	$N_{p,ср}$	$\tau$	
--------------	---	---	---	---	------------	--------	--

14.5.11. По данным таблицы построить график зависимости  $H_c/\tau$  от концентрации и, экстраполируя прямую до оси ординат, определить мицеллярную массу ПАВ в растворе.

#### 14.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Особенности оптических свойств коллоидных растворов.

2. Рассеяние света коллоидными растворами.

3. Поглощение света коллоидными растворами.

4. Понятие мутности коллоидных растворов.

5. Растворы коллоидных поверхностно-активных веществ.

6. Мицеллообразование в растворах ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования. Точка Крафта.

7. Факторы, влияющие на ККМ.

8. Устройство нефелометра.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №15 ОЧИСТКА ЗОЛЕЙ МЕТОДОМ ДИАЛИЗА

**15.1. Цель работы:** ознакомиться с методами очистки золей.

#### 15.2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

Для очистки коллоидного раствора от примесей ионов применяют метод, называемый диализом. Сущность диализа заключается в том, что

коллоидный раствор с содержащимися в нем ионами отделяется от чистого растворителя (воды) полупроницаемой перегородкой (мембраной). Молекулы и ионы, обладающие способностью проникать через такую перегородку, переходят в растворитель, пока не установится равновесие между концентрацией молекул и ионов по обе стороны перегородки. Обновляя растворитель, можно добиться очистки золь от примесей.

Для диализа применяют полупроницаемые перегородки, изготавливаемые из коллоидных пленок, пленок из ацетилцеллюлозы, целлофана. Наряду с этим используют естественные мембраны из свиного или бычьего пузыря. Для придания пленке большей прочности ее изготавливают из перечисленных материалов на пористой основе (например, на фильтровальной бумаге).

Чтобы приготовить пленки, стеклянный сосуд наполняют раствором коллодия (спирто-эфирный раствор нитроцеллюлозы). Затем раствор медленно выливают, вращая сосуд так, чтобы остаток коллодия равномерно распределился по стенкам и дают спирту и эфиру испариться. Когда исчезнет запах эфира, сосуд несколько раз ополаскивают дистиллированной водой. Получившуюся на стенках сосуда пленку подрезают у края и наливают между стеклом и пленкой воду. Пленка постепенно отстает от сосуда, и ее вынимают.

Для изготовления более прочных фильтров, бумажный фильтр вкладывают в фарфоровую воронку с плоским пористым дном. Наливают на воронку горячую воду и дают ей стечь. На мокрый

фильтр наливают подогретый коллодий, равномерно распределяют его по поверхности, а остаток сливают. После просушивания пленки (5 минут) наливают еще один слой коллодия и снова высушивают (20 минут). Подсохший фильтр вынимают из воронки.

### 15.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

15.3.1. Диализатор.

15.3.2. Раствор иода.

15.3.3. Раствор нитрата серебра 1н.

15.3.4. Раствор сульфата калия 1н.

15.3.5. Раствор хлорида бария 1н..

15.3.6. Золь танина 2% и 10%.

15.3.7. Золь желатина 1% и 3%.

15.3.8. Раствор хлорида натрия 10%.

### 15.4. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.

15.4.1. Собрать прибор для диализа.

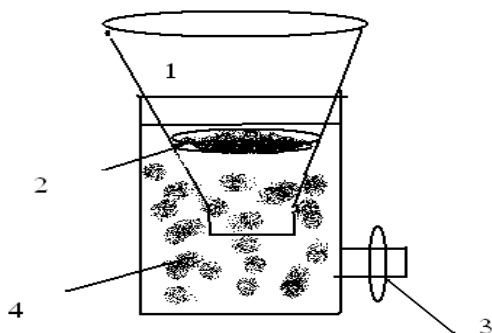


Рис.15.1. Диализатор. 1. воронка, 2 – мембрана, 3 – кран для слива воды, 4 – вода.

15.4.2. В широкий сосуд налить воду.

## 15.5.ПРОГРАММА РАБОТЫ.

### 15.5.1. Диализ золя желатина.

15.5.1.1.В воронку налить 1% раствор желатина и добавить к нему 2 мл раствора хлорида натрия.

15.5.1.2. Через 2 часа отобрать порцию воды из широкого стакана и произвести пробы на ионы серебра раствором нитрата серебра (белый осадок) и на желатин 10% раствором танина (изменение окраски танина).

15.5.1.3. Отобрать еще две пробы через полчаса и записать результаты опытов.

### 15.5.2..Диализ золя крахмала.

15.5.2.1. Добавить в золь крахмала 2 мл сульфата калия и влить в воронку с мембраной.

15.5.2.2.Через час отобрать порцию воды из широкого стакана и сделать пробы на сульфат ион (хлоридом бария – осадок) и на крахмал (раствором иода –синяя окраска).

15.5.2.3. Записать результаты опытов.

15.5.2.Сделать выводы по работе.

## 15.6.КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Сущность метода диализа.

2.Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем (Броуновское движение, диффузия, осмос).

3. Осмос как основа методов очистки дисперсных систем.

4.Мембранное равновесие Доннана.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №16.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ (ВМС) СОЕДИНЕНИЙ.

**16.1.Цель работы:** изучить явление набухания ВМС, исследовать изменение свойств растворов ВМС в зависимости от pH.

### 16.2.ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

К ВМС (полимерам) относятся многие вещества, имеющие важное народнохозяйственное значение. Это синтетические волокна, пластмассы, каучуки, почти все материалы животного и растительного происхождения.

Характерной особенностью ВМС является наличие длинных цепных молекул, образованных звеньями одинакового или различного состава с молекулярным весом от нескольких тысяч до нескольких миллионов единиц.

Вдоль цепи атомы связаны ковалентными связями, а между цепями возникают межмолекулярные силы взаимодействия типа Ван-дер-ваальсовых. Цепи могут быть связаны поперечными химическими связями, тогда полимеры могут иметь строение пространственной сетки. Свойства полимеров зависят от длины цепи, природы атомов, входящих в состав молекулы, распределения атомов в цепи, взаимодействия молекул с окружающей средой.

Звенья молекулярной цепи ВМС обладают способностью к ограниченному взаимному вращению вокруг валентных связей, что обуславливает гибкость цепи.

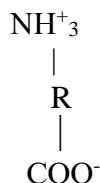
Одну из основных групп ВМС составляют каучукоподобные вещества - эластомеры, способные к большим обратимым деформациям. Все они содержат длинные цепные молекулы. Если допустить, что звенья могут вращаться вокруг валентных связей, то для одной и той же молекулы возможны различные конфигурации. В полностью вытянутой цепи расстояние между началом и концом ее будет максимальным.

В свернутой цепи расстояние между концами меньше и оно может быть достигнуто большим числом способов, это означает, что такое состояние молекул более вероятно. При растяжении гибкие молекулы ВМС выпрямляются, и, тем самым, переходят в менее вероятное состояние, поэтому они стремятся вернуться в более вероятное. Так как разница в расстоянии между концами длинных цепей в свернутом и развернутом состоянии велика, а силы, вызывающие свертывание, сравнительно невелики, то линейные полимеры способны к большим обратимым растяжениям. Вероятность данного состояния системы связана с энтропией системы: чем больше вероятность данного состояния, тем больше энтропия. Растянутое состояние менее вероятно, чем свернутое, поэтому при растяжении энтропия системы уменьшается.

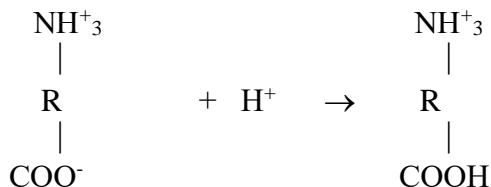
Вторую группу ВМС представляют белки и нуклеиновые кислоты. Они играют основную роль во всех жизненных процессах и являются теми веществами, с которыми связано само понятие "жизнь". Белки являются основным субстратом жизни. Они входят в состав всех животных и

растительных организмов и играют основную роль во всех жизненных процессах. Белки являются высокомолекулярными соединениями и одновременно содержат ионизирующие группы, то есть обладают свойствами полиэлектролитов: они проявляют ряд специфических коллоидно-химических свойств. Белки это наиболее распространенные полиэлектролиты. Помимо кислотных групп(-COOH) белки содержат еще и основные группы (-NH<sub>2</sub>) и другие. Они обладают амфотерными свойствами, способны диссоциировать в водных растворах как кислоты и как основания. По этой причине их можно считать амфолитами.

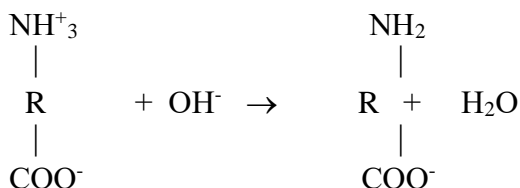
В нейтральном состоянии белок существует в виде амфотерного биполярного иона



причем, возможен переход из одной формы в другую. Амфотерный ион заряжается в кислой среде положительно по схеме:



а в щелочной отрицательно:



Характерной особенностью строения молекул белков является их спиральная форма. Макромолекулы белков формируются из аминокислот, которые могут быть выражены общей формулой  $\text{CHNH}_2\text{COOH}$ , где R - углеводородный радикал. При взаимодействии карбоксильных и аминогрупп образуются пептидные связи -NH-CO, которые формируют полипептидные цепи белков.

В макромолекулах белков возможно различное сочетание полипептидных цепей, формирующихся всего из 20 простых аминокислот.

Полипептидная цепь может принимать множество микроскопических состояний, что обеспечивает многообразие белков.

Полипептидные цепи образуют первичную структуру белков, под которой подразумевается ковалентная структурная основа макромолекул и определенная последовательность аминокислотных остатков.

Белки в их естественном состоянии называют нативными, а их коллоидные свойства зависят от

структуры макромолекул: различают глобулярную и фибриллярную структуру белков.

Макромолекулы фибриллярных белков представляют собой полипептидные цепи, вытянутые вдоль одной оси. Они обычно нерастворимы в воде. В организме фибриллярные белки часто выполняют механические функции. Так, например, к фибриллярным белкам относятся коллаген и желатин - составные части костей и сухожилий, миозин - входит в состав мышц. Белки, способные к образованию глобул, называются глобулярными. Глобулярные белки характеризуются специфической формой свертывания полипептидной цепи в пространстве. свернутая форма молекул и наличие большого числа водородных связей между пептидными и другими полярными группами как внутри каждой цепи, так и между отдельными цепями придает им большую жесткость структуры. Повышение эластичных и пластичных свойств в белках может быть достигнуто повышением температуры или введением воды, ослабляющей водородные связи. Коллоидно-химические свойства у глобулярных белков проявляются в большей степени, чем у фибриллярных.

В организации глобул белков важнейшими внутримолекулярными взаимодействиями являются гидрофобные. Большая часть полярных гидрофильных центров макромолекул белков находится снаружи глобул, что и определяет их гидрофильность, хорошую растворимость в воде и высокую реакционную способность.

Глобулярные белки содержатся в крови, лимфе, протоплазме клеток. К ним относятся альбумины и глобулины сыворотки крови. Главная особенность белков, определяющая их индивидуальность, заключается в способности самопроизвольно формировать помимо первичной пространственную структуру, свойственную только данному белку, что можно охарактеризовать как своеобразную самоорганизацию структуры. Согласно концепции структурно-функциональной организации белковой макромолекулы, нативная трехмерная структура макромолекул белка полностью определяется аминокислотной последовательностью и отвечает минимуму внутренней энергии, а на всех стадиях самопроизвольного свертывания белковой цепи преобладают внутримолекулярные взаимодействия валентнонесвязанных атомов над межмолекулярными взаимодействиями. Внутримолекулярные взаимодействия реализуются за счет водородных связей, ван-дер-ваальсовых и электростатических сил.

Химические свойства белков определяются структурной организацией макромолекул белков. Для белков наиболее характерны следующие физико-химические свойства: высокая вязкость растворов, незначительная диффузия, способность к набуханию в широких пределах, оптическая активность, подвижность в электрическом поле, низкое осмотическое давление и высокое онкотическое давление. Под действием различных физических и химических факторов происходит изменение структуры макромолекул белка и свойств его

растворов. К числу таких изменений относится денатурация. Денатурация макромолекул белков, находящихся в нативном состоянии, связана с нарушением конформации полипептидной цепи и их внутримолекулярного взаимодействия без разрыва полипептидных связей. В результате снижается или утрачивается вообще биологическая активность белка. Большинство белков денатурирует при нагревании их растворов выше 50-60<sup>0</sup>С.

Механизм денатурации включает в себя разрыв слабых связей внутри макромолекул и разрушение нативной структуры белка. Растворы белков, как и растворы других ВМС, кроме свойств денатурации, обладают лиофильными (гидрофильными) свойствами, следовательно, являются термодинамически устойчивыми системами. Гидрофильность белков определяет их способность к поглощению жидкости (воды), набуханию и образованию студней.

Макромолекулы ВМС при взаимодействии с растворителями способны к набуханию. Набухание – это увеличение массы и объема ВМС за счет поглощения низкомолекулярной жидкости. Набухание сопровождается жизнедеятельность всех растительных и животных организмов. Причиной набухания является диффузия молекул растворяемого вещества в растворитель и, наоборот, чем больше молекулярный вес ВМС, тем медленнее идет процесс набухания и растворения.

Набухание протекает в несколько стадий. Первая стадия связана с диффузией молекул растворителя в макромолекулы ВМС, сольватацией

этих молекул, а также с разрывом слабых связей между макромолекулами. В результате этого полярные молекулы растворителя образуют сольватный, а в случае воды-гидратный слой. Вследствие сольватации и отталкивания одноименных зарядов сольватных слоев рвется слабая связь между молекулами.

На второй стадии происходит диффузия самих макромолекул или их звеньев в раствор. В результате разрыва слабых связей макромолекулы приобретают способность диффундировать в раствор.

Набухание - типичное коллоидно-химическое явление. Оно происходит с выделением тепла. Это следует из основных термодинамических представлений об открытых системах, для которых характерно соотношение:

$$\Delta G < \Delta H - T \Delta S \quad \text{или} \quad dG < dH - T dS$$

На первой стадии процесса энтропия системы практически не изменяется.

По этой причине снижение энергии Гиббса в самопроизвольном процессе, к которому относится набухание, произойдет за счет уменьшения энтальпии. Уменьшение энтальпии для изобарно-изотермического процесса означает выделение тепла, то есть является экзотермическим процессом. В результате ослабления связи между макромолекулами на второй стадии набухания беспорядок увеличивается, а это приводит к росту энтропии.

Набухание может быть ограниченным и неограниченным. Набухание не всегда завершается растворением. Во многих случаях после достижения

некоторой степени набухания процесс прекращается. Причина такого явления заключается в том, что ВМС и растворитель способны смешиваться ограниченно. В результате, после установления равновесия, система будет состоять из двух составляющих: насыщенного раствора высокополимера в растворителе (собственно раствор) и насыщенного раствора растворителя в высокополимере (гель, студень).

При ограниченном набухании макромолекулы поглощают жидкость, но в ней не растворяются. В результате ограниченного набухания степень набухания достигает максимального значения и в дальнейшем не увеличивается. Ограниченное набухание приводит к образованию студня. Примером ограниченного набухания является набухание при комнатной температуре поливинилхлорида в ацетоне, желатина и целлюлозы в воде.

Ограниченное набухание при изменении условий опыта часто переходит в неограниченное. Так, например, желатин, набухающий ограниченно в холодной воде, в теплой воде набухает неограниченно.

Неограниченное набухание заканчивается растворением.

Количественная характеристика набухания - степень набухания  $\alpha$ , которая показывает относительное увеличение массы ВМС:

$$\alpha = \frac{M - M_0}{M_0} \cdot 100\%, \quad (16.1)$$

где  $m_0$  - вес полимера до набухания, г,  $m$  - вес полимера после набухания, г.

Степень набухания можно также определить по изменению объема ВМС:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\% \quad (16.2),$$

где  $V$  - объем полимера после набухания,  $\text{см}^3$ ,  $V_0$  - объем полимера до набухания,  $\text{см}^3$ .

Степень и скорость набухания полимеров зависит от ряда факторов: давления, температуры, величины рН среды, присутствия посторонних веществ, в особенности электролитов, степени измельченности полимера, возраста полимера.

Скорость набухания с повышением температуры растет, с ростом внешнего давления  $\alpha$  повышается, что вытекает из принципа Ле-Шателье, если учитывать, что суммарный объем системы из растворителя и растворяемого вещества при набухании уменьшается.

В кислой и щелочной среде молекулы разворачиваются, связь с растворителем возрастает и набухание увеличивается. кроме ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  на набухание оказывают влияние и другие ионы, главным образом, анионы. Анионы можно расположить в закономерный ряд - лиотропный ряд набухания Гофмейстера:

роданид > иодид > нитрат > хлорид > ацетат > сульфат, где до хлорида ионы усиливают набухание, хлорид почти не изменяет его, а последующие анионы препятствуют набуханию. Воздействие анионов на набухание связано с размерами радиусов ионов и их гидратацией. Чем меньше гидратация

ионов, тем он сильнее адсорбируется и тем сильнее повышает набухание. Действие анионов проявляется в более концентрированных растворах и в нейтральной среде. Влияние ионов в лиотропных рядах зависит от их влияния на структуру воды. Под влиянием ионов роданида и иодида упорядоченность расположения молекул воды уменьшается

Влияние pH среды на набухание хорошо изучено для белков и целлюлозы, минимум набухания лежит в области изоэлектрической точки, по обе стороны от которой степень набухания возрастает и, достигнув максимумов, вновь уменьшается.

Концентрация ионов водорода, при которой белок находится в изоэлектрическом состоянии, то есть количество ионов ( $\text{COO}^-$ ) и ( $\text{NH}_3^+$ ) одинаково, называется изоточкой белка. В изоточке макромолекула сворачивается в плотный клубок. В кислой или щелочной среде молекула распрямляется.

Влияние pH на набухание связано с тем, что в изоэлектрической точке заряд макромолекул белков минимален, а вместе с тем, минимальна и степень гидратации белковых ионов.

С изменением формы и гидратации белка связано изменение ряда свойств белков и их растворов. Например, вязкость растворов имеет минимум в изоточке. В изоточке некоторые белки имеют наименьшую растворимость и максимальную способность к рассеиванию света.

Изоэлектрическая точка является характерной константой белков. Изоточка белка в большой степени зависит от присутствия в растворе ионов

солей, в то же время на ее величину не влияет концентрация белка.

Изоэлектрическая точка белков лежит в пределах рН от 1 (у пепсина) до 10,6 (у цитохрома С), но преимущественно изоэлектрической точке белков соответствует  $\text{pH} < 7$ .

### 16.3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ.

16.3.1. Штатив с градуированными пробирками (6 пробирок на 20 мл).

16.3.2. Желатин или поливиниловый спирт (ПВС).

16.3.3. рН-метр.

16.3.4. Растворы соляной кислоты 0,2н, 0,01н, 0,001н, гидроксида натрия-0,02н, 0,1н.

### 16.4. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.

16.4.1. В 6 пробирок одинакового диаметра внести по 0,5 г желатина или ПВС.

16.4.2. Добавить по 10 мл растворов, указанных в таблице.

16.4.3. Заметить уровень ВМС в пробирке.

16.4.4. Содержимое пробирки оставить на 1 час.

### 16.5. ПРОГРАММА РАБОТЫ.

16.5.1. По шкале определить объем поглощенного раствора (приращение объема ВМС)

16.5.2. Рассчитать степень набухания ВМС.

16.5.3. Измерить рН растворов и построить график зависимости  $\alpha = f(\text{pH})$ .

16.5.4. По минимуму набухания указать значение изоэлектрической точки ВМС.

16.5.5. Результаты экспериментов и расчетов занести в таблицу 16.1

Таблица расчетно-экспериментальных данных. 16.1

№ №	раствор	Высота ВМС до набухания	Высота ВМС после набухания	Изменение объёма	Степень набухания, %	р Н
1	0,2нHCl					
2	0,01н HCl					
3	0,001н HCl					
4	вода					
5	0,02нNa OH					
6	0,1нNaO H					

16.5.6. Сделать выводы по работе.

16.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Общая характеристика ВМС.

2. Две основные группы ВМС.

3. Характеристика белков.

4. Основные физико-химические характеристики белков.

5. Ограниченное и неограниченное набухание.

6. Факторы, влияющие на набухание.

7. Изоэлектрическая точка белка.

## **УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

### **основная литература**

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидная химия. [учебник для вузов]/Ю.Г.Фролов.- 3-е изд., стер., испр. – М.: Альянс, 2004. – 454 с.: ил. – Перепечатка с изд. 1989 г. – Библиогр. в конце кн. – ISBN/Впер./: 388.00

2. Щукин Е.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов/ Е.Д. Щукин, А.В. Перцев, Е.А. Амелин. – 3 изд., испр. – М.: Высш. Шк., 2004. – 445 с: ил. – Библиогр. в конце кн. – ISBN 5-06-004404-1/в пер./: 153.82.

3. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие/П.М.Кругляков, Т.Н. Хаскова. – 2 изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007. – 319 с.: ил. – Библиогр. в конце кн. – ISBN 978-5-06-004404-1/в пер./: 259.47

### ***Дополнительная литература***

1. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии: учебное пособие для вузов/Б.Д.Сумм. – М.: Академия, 2006. – 240 с.: ил. – (Высшее профессиональное образование: Естественные науки). – Библиогр. в конце кн. – ISBN 5-7695-2634-3 /в пер./: 207.21.

2. Гельфман М.И. Коллоидная химия: [Учебник для вузов]/М.И.Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П.Юстратов. – 3-е изд., стер. – СПб.; Краснодар: Лань, 2005. – 336 с.: ил. – (Учебники для вузов. Специальная литература). – Библиогр. в конце кн. – ISBN 5-8114-0478 /в пер./: 158.00