

Кейбал Н.А., Кочетков В.Г.

**Поверхностные явления и
дисперсные системы**

Учебное пособие

Волжский

2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кейбал Н.А., Кочетков В.Г.

Поверхностные явления и дисперсные системы

Электронное учебное пособие



2018

УДК 544.7 (07)
ББК 24.6я73
К 338

Рецензенты:
к.т.н., технолог ООО «Комед»
Провоторова Д.А.,
к.т.н., инженер-технолог цеха полиэтиленовых труб
ООО «Производственная компания «ДИА»
Кравцова Е.В.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Кейбал, Н.А.

Поверхностные явления и дисперсные системы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.А. Кейбал, В.Г. Кочетков ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 450 КБ). – Волжский, 2018. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-2995-0

Рассмотрены термодинамические закономерности для поверхностных слоев и количественные характеристики процесса адсорбции на двух границах раздела. Приводятся краткие теоретические сведения для изучения электрических явлений в дисперсных системах на примере электрофореза. Приводятся краткие теоретические сведения для изучения процессов коагуляции, стабилизации и получения дисперсных систем.

Экспериментальная часть содержит руководство для выполнения лабораторных работ.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Ил. 23, табл. 8, библиограф.: 14 назв.

ISBN 978-5-9948-2995-0

© Волгоградский государственный
технический университет, 2018

© Волжский политехнический
институт, 2018

Содержание

1 Получение дисперсных систем	5
1.1 Теоретическая часть	5
1.2 Лабораторная работа № 1. Получение дисперсных систем	11
1.3 Перечень контрольных вопросов	16
1.4 Список рекомендуемой литературы	17
2 Адсорбционные явления	17
2.1 Теоретическая часть	17
2.2 Лабораторная работа № 2. Адсорбция на границе жидкость – газ	26
2.3 Лабораторная работа № 3. Адсорбция на границе твердое тело – жидкость	32
2.4 Перечень контрольных вопросов	36
2.5 Список рекомендуемой литературы	36
3 Устойчивость и разрушение дисперсных систем	37
3.1 Теоретическая часть	37
3.2 Лабораторная работа № 4. Определение порога коагуляции золя и защитного числа	44
3.3 Перечень контрольных вопросов	48
3.4 Список рекомендуемой литературы	48

1 ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1.1 Теоретическая часть

Получение дисперсных систем возможно двумя противоположными методами: либо дроблением крупного тела на мелкие частицы, либо созданием условий, в которых молекулы соединяются под действием остаточных молекулярных сил в агрегаты различной степени дисперсности.

Первый метод называется дисперсионным, второй – конденсационным. Оба в некоторых случаях применяются совместно.

Наибольший интерес представляют дисперсии с размером частиц $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-9}$ м, (ультрамикрогетерогенные или коллоидные частицы).

Чтобы получить устойчивые ультрамикрогетерогенные системы необходимо соблюсти три условия:

- 1) малая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- 2) размер частиц $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-9}$ м;
- 3) наличие стабилизатора.

На рисунке 1.1 представлена графическая зависимость удельной поверхности дисперсной системы от размера частиц.

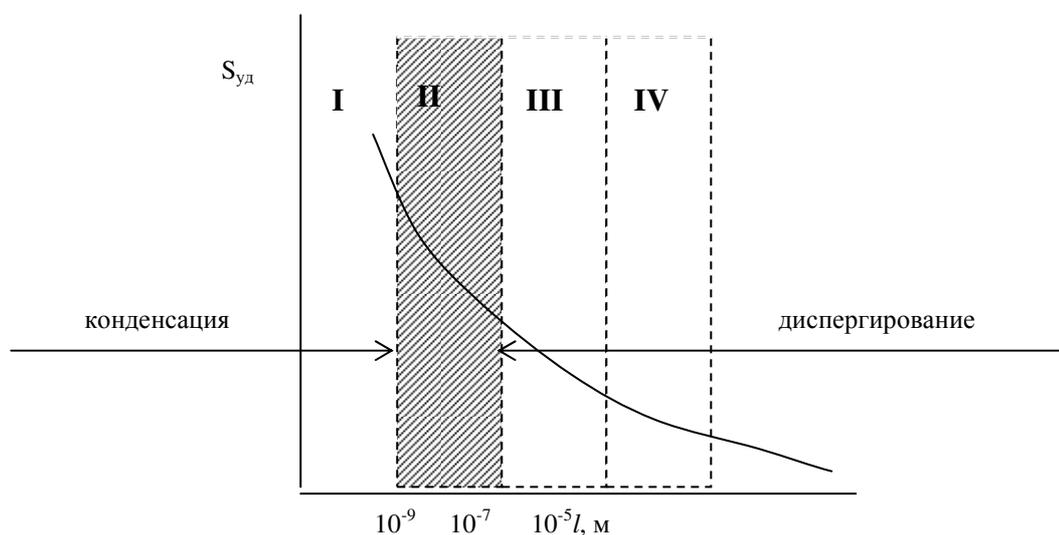


Рисунок 1.1 – Графическая зависимость удельной поверхности дисперсной системы от размера частиц: I – молекулярная степень дисперсности; II – ультрамикрогетерогенная (коллоидная) степень дисперсности; III – микрогетерогенная степень дисперсности; IV – грубодисперсные системы

Таким образом, нужную степень дисперсности можно получить или диспергированием или конденсацией.

Методы синтеза дисперсных систем

Метод диспергирования

При диспергировании работа тратится на преодоление когезионных сил в веществе и состоит из двух частей – работы, идущей на объемное деформирование образца W_{δ} , и работы образования новой поверхности W_n . Таким образом, общая работа диспергирования равна:

$$W = W_{\delta} + W_n \quad (1.1)$$

Уравнение (1.1) называется уравнением Ребиндера.

Работа деформации пропорциональна объему тела V , а работа образования поверхности пропорциональна увеличению поверхности с коэффициентом энергии образования единицы поверхности δ :

$$W_{\delta} = k_1 \cdot V, \quad (1.2)$$

где k_1 – коэффициент пропорциональности

$$W_n = k_2 \sigma \cdot \Delta S, \quad (1.3)$$

где ΔS – увеличение поверхности системы.

В тоже время, объем тела пропорционален кубу линейных размеров тела $V \sim l^3$, $\Delta S \sim l^2$ – линейным размерам тел в квадрате. С учетом уравнений (1.2) и (1.3) получаем полную работу диспергирования.

$$W = k_1 l^3 + k_2 \sigma \cdot l^2 \quad (1.4)$$

или

$$W = l^2 (k_1 \cdot l + k_2 \cdot \sigma) \quad (1.5)$$

1) При больших l можно пренебречь работой образования поверхности и тогда полная работа будет равна:

$$W \cong W_{\delta} \cong k_1 \cdot l^3 \quad (1.6)$$

Полная работа определяется только работой деформации или дробления тела.

2) При малых l можно пренебречь работой объемного деформирования и полная работа будет определяться только работой образования новой поверхности и называется работой измельчения:

$$W \cong W_n \cong k_2 \cdot \sigma \cdot l^2 \quad (1.7)$$

Для облегчения диспергирования материалов обычно используют специальные добавки, называемые понизителями прочности. Эффект снижения прочности твердых тел в присутствии понизителей прочности называется «эффектом Ребиндера».

Действие добавок, представляющих из себя поверхностно-активные вещества, сводятся, прежде всего, к снижению поверхностного натяжения и падению W_n . Кроме того, добавки, смачивая материал, помогают ПАВ проникнуть в места дефектов тела. Добавки помогают не только разрушить материал, но и стабилизируют систему в дисперсном состоянии, т.е. адсорбируясь на поверхность частиц, мешают их обратному слипанию.

Необходимо отметить, что для макросистем прочность образца меньше, чем для мелких частиц. Это связано с тем, что в макрообразцах много дефектов в виде трещин и различных поверхностных дефектов.

Для проведения диспергирования в больших масштабах используют дробилки, шаровые и шнековые мельницы, ультразвук и т.д.

Минимальный размер частиц, который можно получить методом диспергирования, соответствует микрогетерогенным системам ($d=1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ м). При дальнейшем дроблении из-за большой свободной поверхностной энергии (остаточные межмолекулярные силы) частицы агрегируются.

Для получения ультрамикрогетерогенных систем ($l=1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-9}$ м) пользуются конденсационными методами.

Конденсационные методы

Различают два конденсационных метода: физическая конденсация и химическая конденсация.

Физическая конденсация

Важнейшие физические методы получения дисперсных систем – конденсация из паров и замена растворителя. Наиболее наглядный пример конденсации из паров – образование тумана. При изменении параметров системы, в частности при понижении температуры, давления пара над жидкостью (или над твердым телом) и в газовой фазе, возникает новая жидкая (твердая) фаза. В результате система становится гетерогенной, начинает образовываться туман (дым). Таким путем получают маскировочные аэрозоли, образующиеся при охлаждении паров P_2O_5 , ZnO и других веществ.

Лиозоли получают в процессе совместной конденсации паров вещества, образующих дисперсную фазу и дисперсную среду на охлажденной поверхности.

Широко применяют метод замены растворителя, основанный, как и предыдущий, на таком изменении параметров системы, при котором химический потенциал компонента в

дисперсной среде становится выше равновесного, и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию новой фазы.

В отличие от метода конденсации паров (изменение температуры), в методе замены растворителя изменяют состав дисперсной среды. Так, если насыщенный молекулярный раствор серы в этиловом спирте влить в большой объем воды, то получающийся спиртоводный раствор окажется уже пересыщенным. Пересыщение приведет к агрегированию молекул серы с образованием частиц новой фазы – дисперсной.

Химическая конденсация

Это метод также основан на конденсационном выделении новой фазы из пересыщенного раствора. Однако, в отличие от физических методов, вещество, образующее дисперсную фазу, появляется в результате химической реакции. Таким образом, любая химическая реакция, идущая с образованием новой фазы, может быть источником получения ультрамикрорегетерогенных (коллоидных) систем.

Кинетические закономерности при гомогенной конденсации

Образование новой фазы с кинетической точки зрения протекает в две стадии: образование зародышей частиц (скорость V_1) и рост зародышей (скорость V_2). В свою очередь каждая из этих включает два процесса:

- а) возникновение центров кристаллизацией (J);
- б) доставка вещества в центр кристаллизации (скорость u).

Скорость возникновения центров кристаллизации J пропорциональна его загрязнению:

$$J = A_1 \cdot e^{\frac{-\Delta d}{Rm}}, \quad (1.8)$$

где Δd – свободная энергия образования зародышей; A_1 – константа

Скорость доставки вещества u пропорционально скорости «выживания» возникших центров:

$$J = A_2 \cdot e^{\frac{-E_\eta}{Rm}}, \quad (1.9)$$

где E_η - энергия вязкого течения; A_2 – константа.

Поскольку эти процессы последовательные, их вероятности перемножаются

$$V_1 = J \cdot U = A_1 \cdot A_2 \cdot l^{\frac{-\Delta S + E_\eta}{Rm}} \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) выражает общую скорость образования центров конденсации.

Анализ уравнения (1.10) показывает, что при переохлаждении увеличивается E_η и скорость доставки u уменьшается. В то же время скорость возникновения центров J

возрастает, т.к. увеличивается степень пресыщения γ и уменьшается η и Δd .

На рисунке 1.2 представлена зависимость скоростей (J), (u) и (V_1) от температуры.

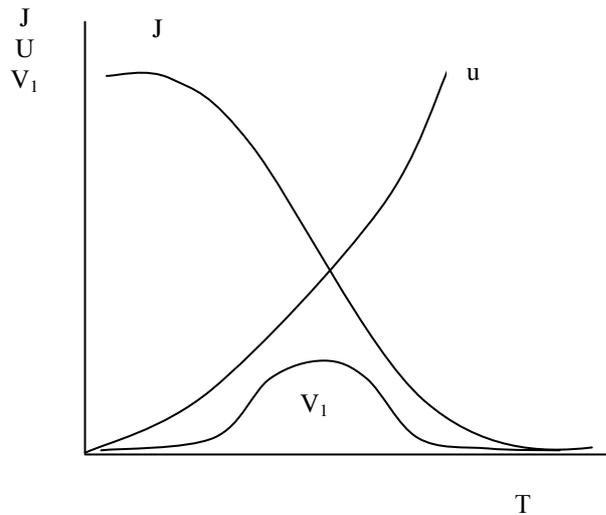


Рисунок 1.2– Зависимость скорости V_1 от температуры

Из рисунка 1.2 видно, что кривая $V_1=f(T)$ имеет максимум.

Вторая стадия – рост зародышей состоит также из двух процессов:

- а) возникновение двумерных зародышей
- б) образование новых слоев.

Уравнение для скорости роста зародышей V_2 аналогично уравнению для V_1

$$V_2 = B \cdot l \frac{-\Delta d + En}{Rm} \quad (1.11)$$

где B – константа

Зависимость $V_2=f(T)$ представляет такую же кривую с максимумом.

Для анализа всего процесса образования дисперсной системы при гомогенной конденсации нанесем на один график (рис.1.3) две кривые $V_1=f(T)$ и $V_2=f(T)$.

Как видно из рисунка максимумы скоростей V_1 и V_2 не совпадают.

По обе стороны от кривых находятся участки метастабильного состояния, в которых конденсация невозможна. В зоне I – низкотемпературной, образуются зародыши, но не растут центры конденсации ($V_1 \neq 0$, $V_2 = 0$), т.к. в этих условиях вязкость системы велика и вещества не доставляется к центру.

В зоне II – высокотемпературной, зародыши не образуются, но могут расти центры конденсации ($V_1 = 0$, $V_2 \neq 0$).

В области перекрытия кривых никаких препятствий для конденсации нет.

Управляя соотношением скоростей V_1 и V_2 можно управлять степенью дисперсности в системе.

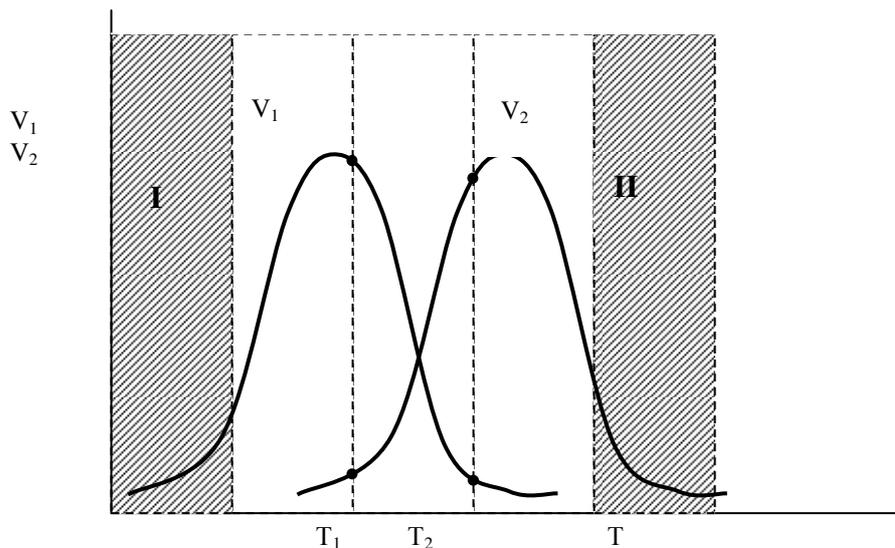


Рисунок 1.3 – Зависимость скорости V_1 и V_2 от температуры

Если V_1 – велико, а V_2 – мало (или T_1), то образуется мелкие частицы, если V_1 – мало, а V_2 – велико (или T_2), то образуются крупные частицы ($T_2 > T_1$).

Основным свойством дисперсных систем является их термодинамическая неустойчивость, связанная с большим запасом свободной поверхности раздела. Поэтому в них самопроизвольно протекает процесс слипания частиц дисперсной фазы – коагуляция.

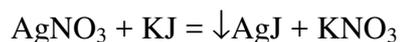
Для придания частицам устойчивости против слипания – агрегативной устойчивости – необходимо создание на поверхности частиц защитных слоев: двойных электрических слоев, вызывающих элементостатическое отталкивание (электростатический фактор) сольватационных или адсорбционно-сольватационных слоев (структурный фактор стабилизации).

Наряду с агрегативной устойчивостью наблюдается седиментационная устойчивость – против оседания частиц под действием силы тяжести. Препятствует оседанию частиц диффузия, которая удерживает мелкие частицы (размер меньше $1 \cdot 10^{-7}$ м) во взвешенном состоянии.

При получении ультрамикрорегетерогенных (коллоидных) частиц любыми методами нужно учитывать необходимость придания частицам как агрессивной, так и седиментационной устойчивости.

При химической конденсации дисперсных систем стабилизатором является двойной электрический слой (ДЭС). Для этого нужно чтобы одно из реагирующих веществ было взято в избытке.

Рассмотрим в качестве примера образование коллоидного раствора AgJ по реакции:



Причем один из реагентов (например, KJ) возьмем в избытке. Тогда на поверхности кристалликов AgJ образуется ДЭС.

Ядро частицы вместе с ДЭС образуют электронейтральную частицу называемой мицеллой.

Ядро представляет собой агрегат, состоящий из большого числа атомов или молекул. Так, например, ядро мицеллы AgJ состоит из m молекул AgJ, т.е. $[m \cdot \text{AgJ}]$. На поверхности ядра мицеллы образуется ДЭС.

Ионы, дающие поверхности ядра заряд, называют потенциалопределяющими. Они образуют внутреннюю обкладку ДЭС, их количество обозначают n . Роль внешней обкладки играют противоионы, которые распределяются по двум слоям: часть противоионов переходят в диффузный слой x , а оставшиеся часть $(n-x)$ вместе с потенциалопределяющими ионами образуют адсорбционный или плотный слой. Ядро с адсорбционным слоем называют коллоидной частицей. Она заряжена, а мицелла включает в себя еще диффузный слой противоионов и является электронейтральной.

Строение мицеллы можно изобразить в виде сферы и в виде формулы.

Рассмотрим мицеллу золя AgJ полученную при избытке KJ (стабилизатор) (рис.1.4).

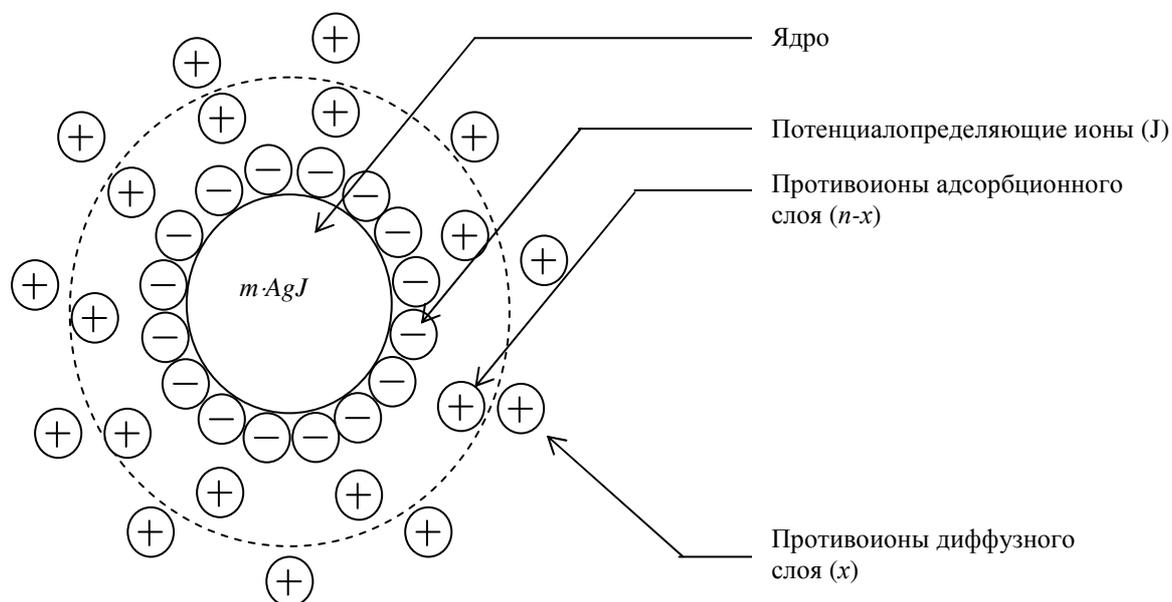
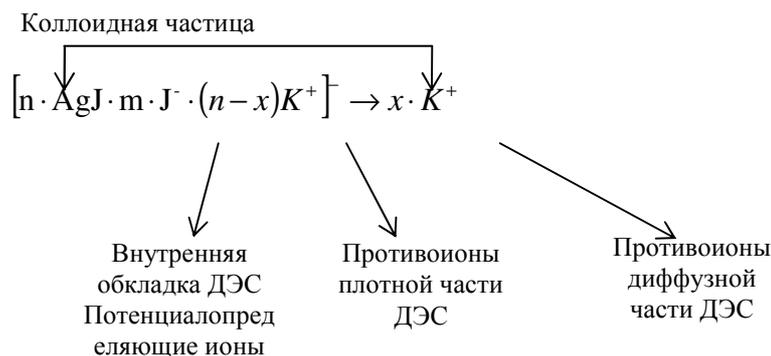


Рисунок 1.4 – Строения мицеллы золя AgJ

Мицеллу можно изобразить также в виде формулы, хотя стехиометрическое соотношение компонентов, входящих в мицеллу, условно.

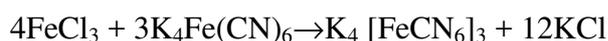
Для рассмотренного выше случая формула мицеллы может быть написана в следующем виде:



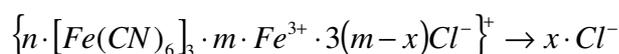
Таким образом, коллоидная частица имеет заряд, а мицелла электронейтральна.

В случае, когда валентности ионов внутренней и наружной обкладки неодинаковы, нужно в формуле поставить коэффициент, управляющий этими валентностями, чтобы мицелла была электронейтральной.

Так, например, мицелла берлинской лазури получается по следующей реакции:



Если в избытке взято хлорное железо, формула мицеллы должна быть написана в следующем виде:



Образование ДЭС в присутствии электролита – стабилизатора обеспечивает электростатический фактор устойчивости дисперсной системы, который усиливается с ростом потенциала поверхности и толщины ДЭС. Он очень чувствителен к действию электролитов особенно в полярных дисперсных средах.

1.2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Цель работы: Изучение основных методов получения дисперсных систем. Составление формул мицелл, наблюдение явления опалесценции в золях.

Содержание работы

1. Физические способы получения золей по методу конденсации (замена растворителей).
2. Получения золя химическим способом.

3. Определение знака заряда частицы и составление формулы мицеллы.
4. Получение золя методом химического диспергирования (пептизация).

Приборы и реактивы:

Приборы

1. Стаканы 100мл – 5 шт.;
2. Пипетки 2мл – 2 шт.;
3. Капельница – 1 шт.;
4. Воронка Ø50мл – 1 шт.;
5. Штатив – 1 шт.;
6. Стеклянная палочка – 1 шт.;
7. Цилиндр 50мл – 1 шт.;
8. Плитка – 1 шт.

Реактивы и их приготовление

1) Раствор $KMnO_4$ 1,5% - 200мл
на 200 мл H_2O дистиллированной – 3г $KMnO_4$ тщательно перемешать до растворения

2) Раствор $Na_2S_2O_3$ 1% - 200 мл
на 200 мл H_2O дистиллированной – 2г $Na_2S_2O_3$ тщательно перемешать до растворения

3) Раствор $K_4Fe(CN)_6$ 20% - 100мл
на 100 мл H_2O дистиллированной – 20г $K_4Fe(CN)_6$ нагревать до растворения, периодически помешивая стеклянной палочкой и разбивая большие комочки. Когда всё растворится охладить при комнатной температуре.

4) Раствор $CuSO_4$ 10% - 100 мл
на 100 мл H_2O дистиллированной – 10г $CuSO_4$ тщательно перемешать до растворения

5) Раствор $AgNO_3$ 1,7% - 100 мл
на 100 мл H_2O дистиллированной – 1,7г $AgNO_3$ тщательно перемешать до растворения

6) Раствор KJ 1,7% - 100 мл
на 100 мл H_2O дистиллированной – 1,7г KJ тщательно перемешать до растворения

7) Насыщенный раствор $FeCl_3$ – 100 мл
на 100 мл H_2O дистиллированной – 32,44г $FeCl_3$ тщательно перемешать до

растворения при нагревании. После растворения охлаждаем при комнатной температуре.

8) Золя канифоли 10% - 50 мл

на 500 мл этилового спирта – 5г канифоли тщательно перемешать до растворения

9) Насыщенный раствор серы в ацетоне – 50 мл

на 50 мл ацетона – 15г серы, растворяется плохо, следовательно, перед использованием взбалтывать

10) Насыщенный раствор парафина в этиловом спирте – 50 мл

Парафин плохо растворяется в спирте, поэтому кладем не большой кусочек парафина в спирт и так используем, периодически помешивая

11) Дистиллированная вода – 1л

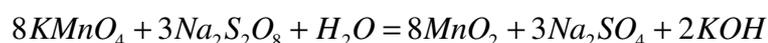
Методы химической конденсации

В основе этого метода лежит получение труднорастворимого соединения. Для получения устойчивого золя необходимо наличие стабилизатора в системе. Стабилизатором служит электролит, взятый в избытке. При эквивалентном соотношении растворов исходных солей золя не образуется. Чтобы определить знак заряда частицы необходимо по условиям эксперимента и концентрации взятых ингредиентов вычислить, какого компонента взято в избытке. Все приведенные концентрации и взятые объемы необходимо перевести в концентрации моль/л.

Для каждого полученного золя написать уравнение мицеллы.

Получение золя диоксида марганца

Соль марганца восстанавливают тиосульфатом натрия. Для этого 5 мл 1,5% раствора $KMnO_4$ разбавляют водой до 50мл. В разбавленный раствор вводят по каплям 1,5-2 мл 1%-ного раствора $Na_2S_2O_3$. Образуется вишнево – красный золя двуокиси марганца.



Определить знак заряда частицы. Записать формулу мицеллы. Согласно правилам Фаянса последним ионом, достраивающим кристаллическую решетку ядра частицы и сообщаемым ей заряд, является ион, введенный в реакцию в избытке (входящий в ядро частицы).

В данном случае потенциалопределяющим ионом является MnO_2^{2-}

Получение золя берлинской лазури

0,5 мл 20%-ного раствора $K_4Fe(CN)_6$ разбавляют до 100мл водой. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании одну каплю насыщенного раствора $FeCl_3$. Образуется прозрачный раствор синего цвета соль берлинской лазури. От двух дополнительных капель раствора $FeCl_3$ синий цвет усиливается. Здесь введен избыток $K_4Fe(CN)_6$. Написать уравнение реакции и полученной мицеллы.

Получение золя иодного серебра

10 капель (2мл) 1,7% -ного раствора $AgNO_3$ разбавляют водой до 100мл. К разбавленному раствору $AgNO_3$ добавляют по каплям при взбалтывании 1 мл 1,7% KJ . Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодистого серебра. Здесь избыток $AgNO_3$. Написать уравнения реакции и мицеллы.

Получение золя гидроокиси железа

К 50 мл кипящей воды прибавить 3-4 капли (0,6-0,8) насыщенного раствора $FeCl_3$. При протекании реакции гидролиза $FeCl_3$ образуется $Fe(OH)_3$, которая конденсируется в коллоидные частицы. Образующийся золь $Fe(OH)_3$ имеет вишнево-красный цвет.

Методы физической конденсации

В основе способа лежит конденсация молекул одного вещества – будущей дисперсной фазы в другом веществе – будущей дисперсной среде. Одним из примеров физической конденсации может быть метод замены растворителя: молекулярный раствор вещества постепенно, при перемешивании прибавляют к жидкости, в которой это вещество нерастворимо. При этом происходит конденсация молекул в коллоидные частицы.

Частицы дисперсной фазы в таких золях получают заряженными отрицательно.

Получение золя канифоли

К 50мл воды добавляют при перемешивании 10-15 капель (2-3мл) 10%-ного раствора канифоли в этиловом спирте. Образуется золь канифоли в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами. Проверить наличие опалесценции.

Получение золя серы

К 50мл воды добавляют по каплям при взбалтывании 4-5мл насыщенного (без нагревания) раствора серы в ацетоне. Образуется голубоватый опалесцирующий золь серы с

отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Получение золя парафина

К 50мл воды добавить (из капельницы) при взбалтывании 1,0мл (5 капель) насыщенного раствора (без нагревания) парафина в этиловом спирте. Получается опалесцирующий золь парафина в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Метод пептизации

Пептизацией называют дробление рыхлых осадков, в которых имеются отдельные частицы дисперсной фазы, разделенные прослойками дисперсной среды. Их непосредственному соприкосновению мешают либо ДЭС, либо сольватные оболочки, имеющие на поверхности частицы. Как первая, так и вторая причины обеспечивают отталкивание частиц на близких расстояниях, тогда как на более дальних преобладают силы межмолекулярного притяжения, не дающие частицам разойтись за счет теплового движения.

Перевести такие осадки в коллоидный раствор можно тремя способами: адсорбционной пептизацией за счет электролита пептизатора (увеличивается заряд поверхности); пептизация путем промывания осадка применяется тогда, когда на поверхности частиц в осадке есть ДЭС, но он сжат, так как концентрация электролита достаточно большая. При промывании такого осадка водой концентрация электролита в нем уменьшается, диффузная часть ДЭС увеличивается и частицы переходят в раствор.

Получение золя берлинской лазури методом пептизации

К 10мл 20%-ного раствора соли $K_4Fe(CN)_6$ добавляют 3-5 капель (1,0-0,6мл) 2н раствора $FeCl_3$. Не перемешивать! Выпавший осадок берлинской лазури быстро переходит в состояние геля (осадка). Жидкость над гелем осторожно сливают, и небольшое количество геля переносят шпателем в стакан с 40-50мл дистиллированной воды. Гель самопроизвольно пептизируется с образованием темно-синего золя берлинской лазури. Определить заряд частиц. Записать формулу мицеллы.

Содержание отчета

В отчете описывается методика получения золя. К какому методу относится этот способ получения. Отметить заряд частиц золя, найденных из опыта. Записать формулу мицеллы.

1.3 Перечень контрольных вопросов

1. Общие методы и условия получения стабильных лиофобных систем.
2. Методы диспергирования. Работа диспергирования. Способы диспергирования.
3. Эффект Ребнидера.
4. Получение золь методом пептизации.
5. Метод физической конденсации. Ее особенности.
6. Метод химической конденсации.
7. Строение мицеллы. Правило Фаянса.
8. Для чего раствор $FeCl_3$ добавляют по каплям в кипящую воду при получении золя гидроксида железа.
9. Кинетические закономерности при гомогенной конденсации.
10. Напишите уравнение мицеллы и назовите ее составные части.

1.4 Список рекомендуемой литературы

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной. Химии, 1984, 574с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., Химия, 1989. – 463 с.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л., Химия, 1984.-368 с.
4. Малышева Ж.Н. Поверхностные явления и дисперсные системы. Курс лекций, Волгоград, 1997.- 164 с.
5. Малышева Ж.Н., Навроцкий А.В. Практикум по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы». Волгоград. 1999. 134с.

2 АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

2.1 Теоретическая часть

Поверхностные явления обусловлены особыми свойствами молекул поверхностных слоев по сравнению с молекулами, находящимися в объеме фазы. Молекулы в объеме фазы равноценно окружены такими же молекулами, и поэтому их силовые поля полностью скомпенсированы. Молекулы поверхностного слоя взаимодействуют с одной стороны с себе подобными, а с другой – с молекулами второй фазы. В результате этого равнодействующая молекулярных сил не равна нулю, и поверхностный слой обладает избыточной или поверхностной энергией. Эту энергию при $P, T = const$ можно представить в виде:

$$G_s = \sigma \cdot S, \quad (2.1)$$

где G – энергия 1 ед, поверхности ($\text{Дж}/\text{м}^2$) или поверхностное натяжение; S – поверхность.

В общем случае поверхностное натяжение представляет собой частную производную от энергии Гиббса по площади поверхности при постоянстве давления и температуры:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G_s}{\partial S} \right)_{P,T} \quad (2.2)$$

Стремление систем к уменьшению поверхностной энергии Гиббса выражается в самопроизвольном уменьшении поверхности S путем изменения формы, кривизны поверхности, коагуляции и т.д. и уменьшения поверхностного натяжения (адгезия, смачивание, капиллярные явления, адсорбция).

Изменение кривизны поверхности dS/dV вызывает изменение внутреннего давления жидкости. Разность давлений ΔP в жидкости с кривизной поверхности и без нее называется *капиллярным давлением*. Связь ΔP с кривизной поверхности описывается уравнением Лапласа;

$$\Delta P = \sigma \frac{\partial S}{\partial V} \quad (2.3)$$

С изменением кривизны поверхности меняется также давление пара над веществом. Эта связь выражается уравнением капиллярной конденсации Томсона-Кельвина:

$$\ln \frac{P}{P_s} = \frac{\sigma \cdot V_m}{RT} \cdot \frac{dS}{dV}, \quad (2.4)$$

где P и P_s – давление пара над поверхностью, имеющей кривизну и над ровной поверхностью; V_m – мольный объем вещества; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Если имеется поверхность раздела, то между фазами существует *адгезия* (прилипание). Работа адгезии (W_a) определяется уравнением Дюпре:

$$W_a = \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_{12}, \quad (2.5)$$

где σ_{01} и σ_{02} – поверхностное натяжения фазы 1 и 2 на границе с воздухом; σ_{12} – поверхностное натяжение между фазами 1 и 2.

Из уравнения (2.5) следует, что чем меньше σ_{12} , тем больше W_a . Взаимодействие между фазами можно также оценить с помощью угла смачивания θ , определяемого уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{02} - \sigma_{12}}{\sigma_{01}}. \quad (2.6)$$

Сложение уравнений (2.5) и (2.6) приводит к уравнению Дюпре-Юнга, по которому можно с помощью легко определяемой экспериментально величины θ , рассчитать работу адгезии.

$$W_a = \sigma_{01} \cdot (1 + \cos \theta). \quad (2.7)$$

Самопроизвольное уменьшение поверхностного натяжения происходит также благодаря самопроизвольному концентрированию веществ в поверхностном слое. Это явление называется *адсорбцией*. Величины адсорбции и поверхностного натяжения связаны между собой фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса;

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i \cdot d\mu_i, \quad (1.8)$$

где Γ_i – избыток компонента в поверхностном слое по сравнению с исходной концентрацией в объеме (на 1 ед. поверхности); μ_i – химический потенциал i компонента.

Поверхностная активность

Для разбавленного двухкомпонентного раствора фундаментальное уравнение Гиббса может быть представлено в развернутой форме, которая получила широкое распространение.

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (2.9)$$

Из уравнения (2.9) видно, что если производная $d\sigma/dc$ положительна, то адсорбция отрицательна, а если $d\sigma/dc$ отрицательна, то адсорбция положительна. Учитывая то, что поверхностное натяжение является функцией концентрации, и значения производной при разных концентрациях будут различны, Ребиндером было предложено за меру *поверхностной активности* вещества g , принимать предельное значение производной, взятой со знаком минус при $c \rightarrow 0$:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (2.10)$$

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения. Уравнение (2.9) показывает, что чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с ростом концентрации, тем больше поверхностная активность.

Величина и знак поверхностной активности зависят как от природы самого вещества, так и от природы растворителя. Все вещества по способности адсорбироваться делятся на три группы.

1 группа. *Поверхностно-активные вещества* (ПАВ). Для таких веществ $g > 0$; $d\sigma/dc < 0$; $\Gamma > 0$. Поверхностно-активные вещества способны накапливаться в поверхностном слое, т.е. способны самопроизвольно переходить из объема на границу раздела. Для этого необходимо, чтобы эти вещества отвечали следующим условиям:

- 1) обладали малой растворимостью, чтобы не уходить с поверхности в объем раствора;
- 2) поверхностное натяжение самого поверхностно-активного вещества было меньше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя σ_0 , то есть $\sigma_{ПАВ} < \sigma_0$.

Последнее условие необходимо для того, чтобы замена молекул растворителя в поверхностном слое на молекулы ПАВ была энергетически выгодной.

Поверхностно-активными являются вещества дифильного строения, то есть состоящие из двух частей. Молекулы ПАВ имеют неполярную (углеводородную) часть и полярную, представленную функциональными группами: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CNS}$ и др.

Углеводородные гидрофобные радикалы выталкиваются из воды на поверхность и обеспечивают малую растворимость молекул. Поверхностное натяжение таких органических кислот, аминов, спиртов и т.д., всегда в несколько раз ниже, чем у воды. Схематически молекулы ПАВ изображаются в виде:



Рисунок 2.1– Схема молекулы ПАВ

2 группа. *Поверхностно-инактивные вещества* (ПИВ). Эти вещества повышают поверхностное натяжение раствора с увеличением концентрации. Для них: $g < 0$; $d\sigma/dc > 0$; $\Gamma < 0$.

Для ПИВ характерно стремление уйти с поверхности вглубь раствора, а для этого они должны отвечать следующим условиям:

- 1) иметь хорошую растворимость;
- 2) поверхностное натяжение вещества должно быть больше, чем у чистого растворителя.

Хорошая растворимость обеспечивает переход молекул в объем раствора, а большое значение поверхностного натяжения способствует замене молекул ПИВ в поверхностном слое на молекулы растворителя. Таким условиям отвечают неорганические основания, кислоты, соли в водных растворах, характеризующиеся сильным взаимодействием с молекулами растворителя.

3 группа. *Поверхностно-индифферентные вещества* (ПИДВ). Для этой группы веществ: $g = 0$, $d\sigma/dc = 0$; $\Gamma = 0$.

Эти вещества равномерно распределяются между объемом фазы и поверхностным слоем.

Представим на рисунке 2.2 зависимость поверхностного натяжения и адсорбции от концентрации для трех групп веществ.

Отрицательная гиббсовская адсорбция ($\Gamma < 0$) для ПИВ означает, что концентрации веществ в

объеме больше, чем на поверхности. Поверхностное натяжение для таких веществ возрастает с ростом концентрации в связи с тем, что часть молекул ПАВ в результате диффузии попадает в поверхностный слой и, обладая поверхностным натяжением большим, чем у чистого растворителя, обеспечивает некоторое повышение поверхностного натяжения.

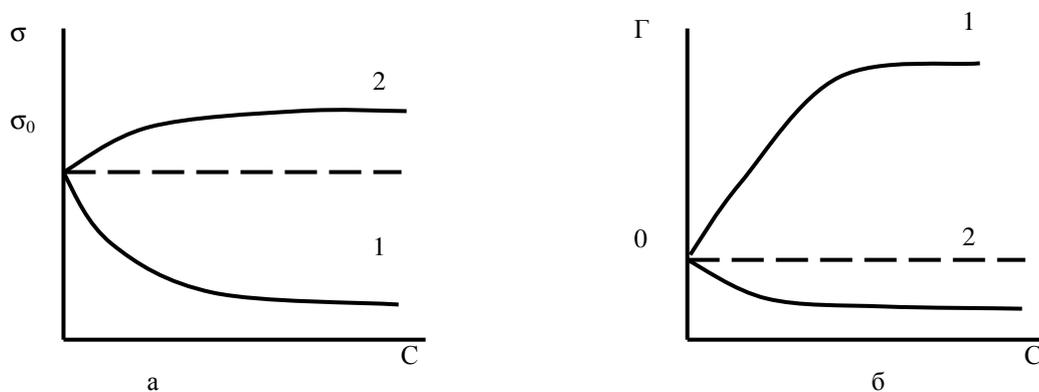


Рисунок 2.2 – Изменение поверхностного натяжения (а) и адсорбции (б) от концентрации для ПАВ (1) и ПИВ (2)

Графически поверхностная активность, согласно уравнению (2.10), определяется как наклон касательной, проведенной к кривой $\sigma=f(c)$ в точке пересечения ее с осью ординат, то есть она равна отношению приращения функции к приращению аргумента (рис. 2.3).

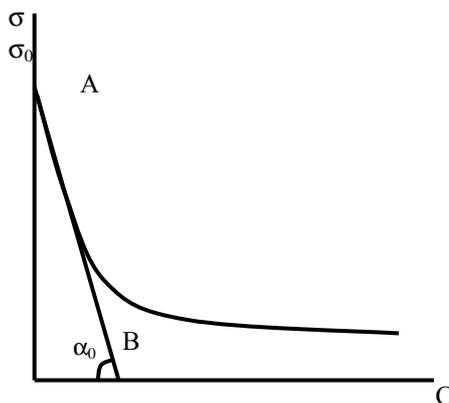


Рисунок 2.3– Изотерма поверхностного натяжения ПАВ

Для точки А имеем (рис. 2.3):

$$g = \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{OA}{OB} \quad (2.11)$$

Величина адсорбции зависит от природы адсорбата, поверхности адсорбента,

концентрации, давления, температуры и др. факторов. Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбированного вещества при $T=\text{const}$ называется *изотермой* адсорбции. Адсорбция из предельно разбавленных растворов подчиняется линейному закону:

$$\Gamma = k \cdot c \text{ или } \Gamma = k' \cdot p, \quad (2.12)$$

где k и k' - константы.

Для более широкого спектра концентраций изотерма мономолекулярной адсорбции описывается уравнением Ленгмюра;

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \text{ или } \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{b' \cdot p}{1 + b' \cdot p} \quad (2.13)$$

где Γ_{∞} - емкость монослоя или предельная величина адсорбции, представляющая собой число молей ПАВ, приходящихся на единицу поверхности в насыщенном адсорбционном слое; b , b' - константы адсорбционного взаимодействия, характеризующие энергию адсорбции.

Это уравнение было получено в теории Ленгмюра, основные положения которой следующие:

- 1) адсорбция локализована в отдельных активных центрах, каждый из которых удерживает только одну молекулу;
- 2) адсорбционные центры энергетически однородны,
- 3) адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом;
- 4) после насыщения всех активных центров величина адсорбции остается постоянной.

Типичная изотерма адсорбции представлена на рисунке 2.4.

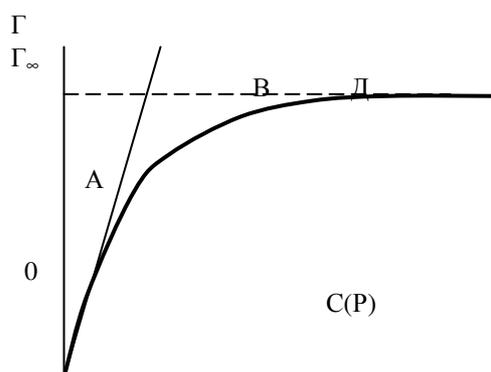


Рисунок 2.4 – Изотерма адсорбции

Важны экстраполяционные следствия из отношения (2.13). При малых концентрациях или давлениях, когда $C \rightarrow 0$, $b \cdot c \rightarrow 0$ (участок ОА, рис.2.4), получаем $\Gamma = \Gamma_{\infty} b c$, что соответствует уравнению (2.12). Величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации. Следовательно, уравнение Ленгмюра является более общим соотношением, включающим и

уравнение (2.12).

При больших концентрациях и давлениях, когда $bc > 1$ (участок ВД), уравнение 2.13 переходит в соотношение:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \quad (2.14)$$

Этот случай отвечает насыщению, когда вся поверхность покрывается монослоем адсорбата.

В насыщенном адсорбционном слое молекулы плотно упакованы и занимают вертикальную ориентацию (рис. 2.5).

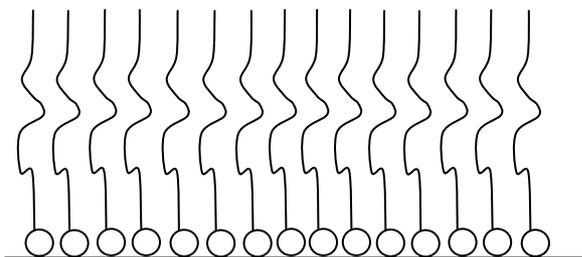


Рисунок 2.5 – Строение насыщенного адсорбционного слоя

В этом случае параметры адсорбционного слоя можно отождествить с размерами молекулы ПАВ, то есть считать площадь, занимаемую молекулой равной площади самой молекулы S_0 , а толщину адсорбционного слоя – длине молекулы δ (рис. 2.6).

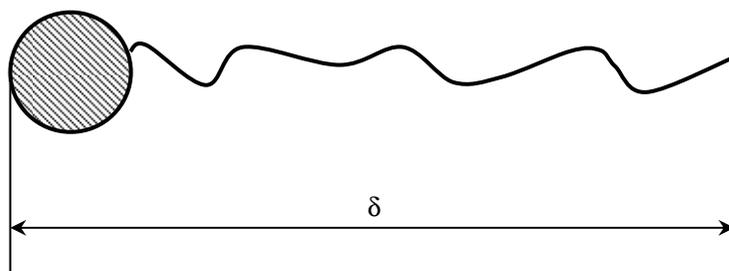


Рисунок 2.6. Размеры молекул ПАВ

Для данного гомологического ряда Γ_{∞} остается постоянной. При переходе от одного ряда к другому она несколько меняется.

Экспериментальные результаты по изучению адсорбции обычно обрабатываются с помощью уравнения Ленгмюра в линейной форме, которое легко получить из уравнения:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot b} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot C \quad (2.15)$$

Линейная зависимость (2.15) позволяет определить оба постоянных параметра адсорбционной изотермы. По экспериментально найденной величине Γ_{∞} можно найти размеры молекулы S_0 и δ , рассчитать удельную поверхность адсорбента $S_{уд}$.

Адсорбция на границе твердый адсорбент-жидкость

Адсорбция из растворов на твердых адсорбентах подчиняется двум закономерностям.

Первая из них связана с влиянием пористости адсорбента на адсорбцию.

С уменьшением размеров пор адсорбция небольших молекул ПАВ возрастает, а крупных - падает.

Это связано с тем, что для заполнения мелких пор адсорбента требуется больше мелких и меньше крупных молекул.

Вторая закономерность касается ориентации молекул ПАВ на данной границе раздела и носит название правила Ребиндера. Оно определяет и выбор условий для адсорбции на границе раздела твердое тело-жидкость.

Процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем выше первоначальная разность полярностей.

Иначе это правило можно представить в виде двух пунктов:

1) вещество адсорбируется на границе твердое тело-жидкость, если его полярность находится между полярностями растворителя и адсорбента. Можно записать, что диэлектрические постоянные, с помощью которых характеризуют полярность фаз, должны отвечать следующим соотношениям

$$\epsilon_{agc} < \epsilon_{ПАВ} < \epsilon_{p-ля} \quad \text{или} \quad \epsilon_{agc} > \epsilon_{ПАВ} > \epsilon_{p-ля}$$

2) вещество, адсорбируясь на границе раздела фаз, уравнивает полярность этих фаз, т.е. снижается поверхностная энергия при адсорбции ПАВ, пропорциональная разности полярностей фаз.

Правило Ребиндера определяет и ориентацию молекул ПАВ на границе твердое тело-жидкость.

Практические рекомендации:

1) для извлечения ПАВ из полярного растворителя (например H_2O) следует применять неполярный адсорбент (например, уголь). Ориентация молекул ПАВ на такой границе раздела будет следующей:

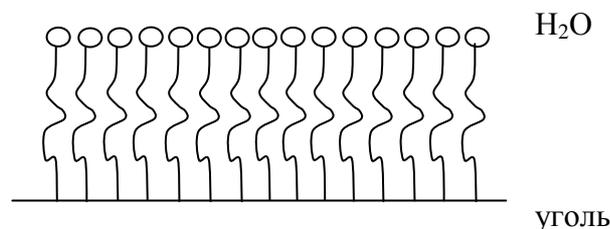


Рисунок 2.7 – Ориентация молекул ПАВ на границе раздела вода – уголь

то есть полярная часть ориентируется к полярной фазе. В результате адсорбции снижается разность полярностей, так как поверхность угля становится более полярной,

2) для извлечения ПАВ из неполярного растворителя (например, бензола), нужно выбирать полярный адсорбент (например, силикагель).

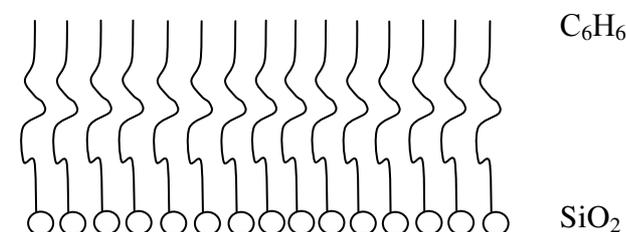


Рисунок 2.8 – Ориентация молекул ПАВ на границе раздела бензол-силикагель

Условия для адсорбции на данной границе раздела имеются, т.к. есть разность полярностей. В результате ориентации полярных частей ПАВ к SiO_2 , а неполярных – к растворителю, поверхность адсорбента становится менее полярной, что приводит к снижению разности полярностей фаз;

3) сочетание адсорбента и растворителя одинаковой полярности препятствует адсорбции ПАВ, т.к. отсутствует разность полярностей, и условий для адсорбции нет.

Правило Дюкло-Траубе

При экспериментальном изучении адсорбции на границе жидкость-газ Дюкло и Траубе установили следующую закономерность: *Поверхностная активность в гомологическом ряду жирных кислот, аминов, спиртов возрастает в 3,2 раза при переходе к каждому следующему гомологу, то есть:*

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3,2 \quad (2.16)$$

Можно дать следующее качественное обоснование правилу Дюкло-Траубе. При удлинении углеводородной цепи в молекуле ПАВ возрастает ее гидрофобная часть, то есть

снижается ее растворимость в полярных растворителях. Это приводит к увеличению стремления молекул переходить из объема раствора на поверхность раздела фаз. Правило Дюкло-Траубе выполняется при следующих условиях:

1. При комнатной температуре. Увеличение температуры приводит к возрастанию скорости обратного процесса-десорбции. При этом уменьшается количество адсорбирующегося вещества и сглаживается различие в поверхностной активности гомологов. Коэффициент Траубе при этом приближается к 1.

2. При малых концентрациях ПАВ. При больших концентрациях достигается значение предельной адсорбции Γ_{∞} одинаковой для всех членов гомологического ряда. На рисунке 2.9 показано, что различие в величинах гомологов наблюдается лишь до $C=C_1$, то есть при малых концентрациях,

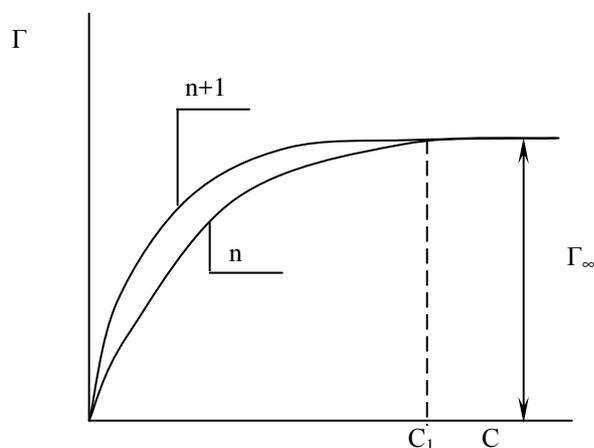


Рисунок 2.9 – Изотермы адсорбции для двух соседних членов гомологического ряда

3. Только для полярных растворителей. В случае неполярных растворителей правило становится обратным: с увеличением углеводородной цепи поверхностная активность падает в 3,2 раза при переходе к каждому последующему гомологу.

Обращение правила Дюкло-Траубе легко объяснить изменением растворимости молекул в полярных и неполярных средах. В неполярных растворителях рост углеводородной цепи приводит к увеличению растворимости молекул, т.к. растет ее неполярная часть. А это означает, что возрастает тенденция к переходу молекул с поверхности в объем раствора.

2.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ – ГАЗ

Цель работы: Количественное изучение поверхностного натяжения и закономерностей адсорбции на границе раствор-воздух; сравнение поверхностной активности различных концентраций поверхностно-активного вещества, определение основных характеристик адсорбционного слоя.

Содержание работы

1. Исследовать зависимость поверхностного натяжения на границе раствор-воздух от концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ). Построить изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(c_{\max})$.

2. Проверить выполнение правила Дюкло-Траубе.

3. Построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(c_{\max})$ с использованием уравнения Гиббса.

4. Используя уравнение Ленгмюра, построить зависимость $c/\Gamma = f(c)$ и найти величину предельной адсорбции Γ_{∞} .

5. Рассчитать параметры адсорбционного слоя S_0 и δ (размеры молекулы ПАВ) с использованием данных о величине Γ_{∞} .

Приборы и реактивы:

Приборы

1. Прибор Ребиндера – 1 шт.

Реактивы и их приготовление

1. Раствор пропилового спира 0,2М – 100 мл

на 100 мл H_2O дистиллированной – 3,75мл *n*-пропанола тщательно перемешать

Описание лабораторной установки

Наиболее удобным и универсальным методом измерения поверхностного натяжения является метод наибольшего давления пузырьков, предложенный Ребиндером. Пузырек газа в глубине жидкости находится под давлением со стороны жидкости, стремящимся уменьшить его. Это давление определяется формулой Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (2.17)$$

где r - радиус кривизны пузырька; σ - поверхностное натяжение.

Для того чтобы найти σ , нужно измерить ΔP . Метод состоит в том, что измеряется давление, требуемое для проскока пузырька из капилляра с радиусом r , опущенного в исследуемую жидкость. Схема простейшего прибора Ребиндера для измерения поверхностного натяжения приведена на рисунке 2.10.

В сосуд 3 заливается дистиллированная вода, примерно на 1/3 высоты, так, чтобы стеклянный капилляр 4 только касался поверхности, слегка приподнимая жидкость. Для того чтобы создать разрежение в сосуде (все соединения должны быть герметичными) через кран 5 следует вылить воду из делительной воронки 1. При этом увеличивается разность между уровнями жидкости в манометре 2, в результате чего на конце капилляра появляется пузырек воздуха. В момент проскакивания пузырька воздуха через капилляр происходит изменение давления в системе, которое фиксируется по максимальной разности уровней жидкости в манометре. Измерение проводят не менее трех раз и берут в расчет среднее значение.

Скорость проскакивания пузырьков воздуха регулируют краном. Время образования пузырьков воздуха должно быть 10-20 секунд. Если при открывании крана вода из делительной воронки не течет, значит, в резиновые шланги попала жидкость. Необходимо снять шланги и вылить из них воду. Если по мере течения воды из воронки не наблюдается проскакивания пузырька через капилляр, необходимо плотнее закрыть пробкой сосуд. Для повышения точности отсчета разностей уровней используют наклонный манометр.

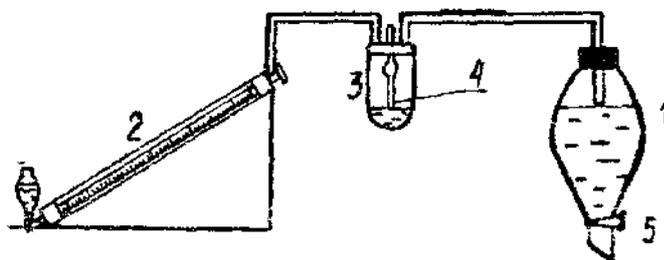


Рисунок 2.10 – Прибор для определения поверхностного натяжения по методу наибольшего давления газовых пузырьков

Обратите внимание, что при измерении σ в серии растворов разных концентраций всегда начинают с наиболее разбавленного раствора. Так можно избежать изменения концентрации растворов из-за присутствия остатков растворов больших концентраций. Даже небольшое изменение концентрации раствора может значительно повлиять на величину поверхностного натяжения. Отнесение этой величины к исходной концентрации ПАВ заведомо дает искажение экспериментальной зависимости $\sigma = f(c)$.

При замене раствора одного ПАВ на другой необходимо сосуд и капиллярный кончик

тщательно промыть водой, а в случае необходимости, хромовой смесью и снова водой. Промывание проводить до тех пор, пока показания на манометре не будут соответствовать показаниям для чистого растворителя ($h = h_0$)

При работе с установкой необходимо выполнить следующие правила:

- 1) не производить никаких опытов в нечистой посуде, посуду мыть сразу же после опыта;
- 2) при приготовлении растворов поверхностно-активных веществ пользоваться грушей;
- 3) осторожно обращаться со стеклянными частями установки для измерения поверхностного натяжения, особенно с капиллярным кончиком прибора Ребиндера.

Методика проведения эксперимента

В качестве поверхностно-активных веществ исследуют пропиловый спирт. Готовят растворы в мерных колбах на 50 мл из исходной концентрации спирта, равной 0,2 М (табл. 2.1).

Растворы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измерение поверхностного натяжения растворов проводят на приборе Ребиндера.

Таблица 2.1 – Концентрация растворов

Концентрация раствора, кмоль/м ³	Объем спирта исходной концентрации, мл	Объем дистиллированной воды, мл
0	0	50
0,025	6,3	43,7
0,05	12,6	37,4
0,10	25	25
0,20	50	0

Экспериментально находят уровень жидкости в манометре h при проскакивании пузырька для каждого раствора.

Расчет величины поверхностного натяжения растворов поверхностно-активного вещества различных концентраций проводить по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{h}{h_0} \quad (2.18)$$

где σ_0 - поверхностное натяжение воды, рассчитанное при температуре (t , °C) опыта;

$$\sigma_0 = 73,5 - 0,15 \cdot (t - 15) \cdot [мДж / м^2] \quad (2.19)$$

где h – максимальная высота столба жидкости в манометрической трубке при работе с исследуемым раствором, мм; h_0 – максимальная высота столба жидкости в манометрической

трубке при работе с водой, мм.

$$\sigma = \frac{r}{2} \cdot \Delta P \quad \text{и} \quad \sigma = \frac{r}{2} \cdot \Delta P_0$$

Путем деления этих уравнений имеем: $\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\Delta P}{\Delta P_0} = \frac{h}{h_0}$

Строят изотерму поверхностного натяжения. Для этого из полученных значений h и h_0 по формуле (2.18) рассчитывают величины σ . Данные заносят в таблицу 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты эксперимента

Концентрация раствора ПАВ, М	h, мм	σ , мДж/м ³	Z, мДж/м ³	Γ , мДж/м ³	C/ Γ
0,025					
0,05					
0,10					
0,15					
0,20					

Обработка результатов

Построение изотермы адсорбции

Для нахождения зависимости $F=f(c)$ пользуются уравнением Гиббса (2.9), из которого следует, что для нахождения величин адсорбции Γ при разных концентрациях нужно знать величину производной $d\sigma/dc$. Для этого полученную изотерму поверхностного натяжения графически дифференцируют, то есть находят значение производной для ряда точек на кривой. На рисунке 2.11 показаны касательная, проведенная к кривой в произвольной точке М и прямая, параллельная оси абсцисс.

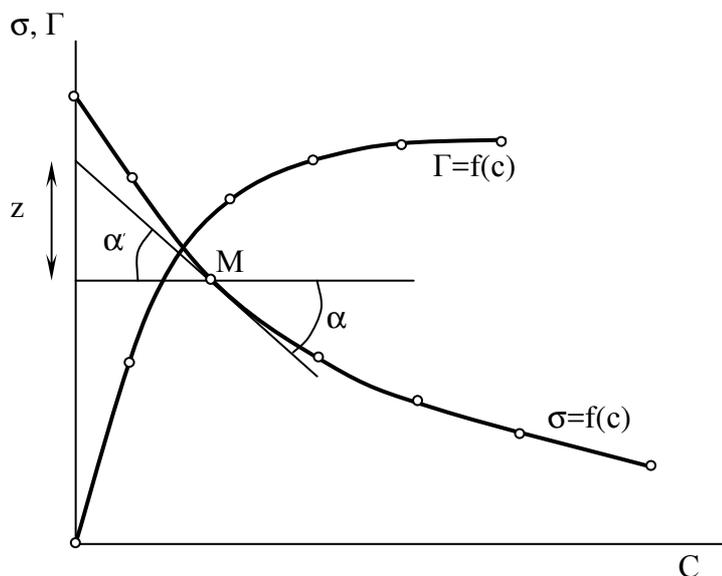


Рисунок 2.11 – Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции

Из рисунка 2.11 видно, что $d\sigma/dc = \text{tg}\alpha = -\text{tg}\alpha'$, а $\text{tg}\alpha' = z/c$, откуда $-d\sigma/dc = z/c$.

Подставив значение $-d\sigma/dc$ в уравнение Гиббса (2.9), получим

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{z}{RT} \quad (2.20)$$

Таким путем подсчитывают величины адсорбции Γ (кмоль/м³) для ряда точек на кривой и по рассчитанным данным строят изотерму адсорбции (кривая 2 рис. 2.11).

Газовая постоянная $R = 8,314 \times 10^6$ мДж \times К⁻¹ \times кмоль⁻¹.

Расчет величины предельной адсорбции Γ_∞

Для нахождения Γ_∞ используют уравнение Ленгмюра в линейной форме (2.15). Данное уравнение является уравнением прямой в координатах $c/\Gamma = f(c)$ (рис. 2.12). Очевидно, что тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/\Gamma_\infty$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат $l = 1/\Gamma_\infty b$.

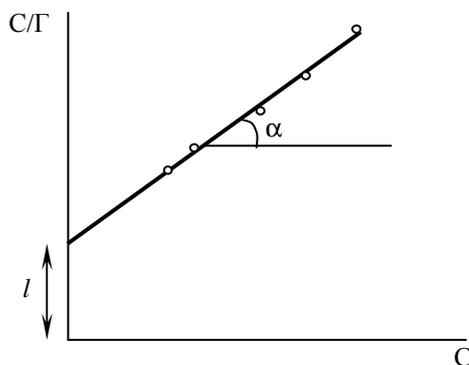


Рисунок 2.12 – График для определения величины предельной адсорбции

Определение параметров адсорбционного слоя

Площадь молекул S_0 и толщину адсорбционного слоя (или длину молекул) δ рассчитывают, зная величину Γ_∞ по формулам:

Подставив значение $-do/dc$ в уравнение Гиббса (2.9), получим

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A} \quad (2.21)$$

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{\rho}, \quad (2.22)$$

где N_A – число Авогадро, равное $6,02 \times 10^{26}$ кмоль⁻¹; M – молекулярная масса поверхностно-активного вещества; ρ – плотность поверхностно-активного вещества.

Сопоставляя вычисленное значение толщины слоя с длиной молекулы, известной из ее строения, можно сделать заключение об ориентации молекул поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое.

Значение плотности пропилового спирта при различных температурах приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Значение плотности пропилового спирта при различных температурах

Вещество	Плотность $\rho \times 10^{-3}$, кг/м ³ при t, °C		
	15	20	30
Пропиловый спирт C ₃ H ₇ OH	0,8075	0,8044	0,8015

Содержание отчета

В отчете кратко описывают методику измерения поверхностного натяжения, приводят схему прибора, подробно описывают все расчеты σ , Γ , и c/Γ и значения заносят в табл.2.2. Рассчитывают коэффициенты Траубе, величины Γ_∞ , S_0 и δ . Графики и таблицы прилагают.

Перечень таблиц и графиков к отчету

1. Таблица 2.2 с экспериментальными и расчетными данными.
2. График $\sigma=f(c_{\max})$.
3. График $\Gamma=f(c_{\max})$
4. График $c/\Gamma=f(c)$.
5. Расчет величия Γ_∞ , S_0 и δ .

Делают вывод об ориентации молекул ПАВ в адсорбционном слое, сравнивая найденные величины с теоретическими. Табличные значения S_0 для спиртов находятся в пределах $2,5-3,0 \times 10^{-19}$ м², а $\delta = 2,0-2,4 \times 10^{-9}$ м.

2.3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ

Цель работы: Исследование закономерностей молекулярной адсорбции на твердой поверхности из водных раствором ПАВ и расчет удельной поверхности адсорбента.

Содержание работы

1. Проведение титрования растворов ПАВ различных концентрация до адсорбции и после.
2. Рассчитать для каждой концентрации величину адсорбции и построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(c_p)$.
3. Рассчитать удельную поверхность твердого адсорбента $S_{уд}$.

Приборы и реактивы:

Приборы

1. Бюретка на 50 мл – 1 шт.
2. Коническая колба на 100 мл – 14 шт.
3. Цилиндр на 100 мл – 1 шт.
4. Цилиндр на 50 мл – 1 шт.
5. Цилиндр на 25 мл – 1 шт.
6. Воронка \varnothing 70 мм – 6 шт.
7. Штатив – 1 шт.
8. Стакан на 250 мл – 1 шт.
9. Бумажные фильтры

Реактивы и их приготовление

1. Активированный уголь – 2 г.
2. Дистиллированная вода – 1 л.
3. Раствор NaOH 0,1н – 1 л.

в литровую колбу засыпать 4 г NaOH и довести до метки H₂O дистиллированной

тщательно перемешать

4. Раствор уксусной кислоты (CH₃COOH) 0,5н – 1 л.

в литровую колбу залить 28,6 мл ледяной уксусной кислоты и довести до метки H₂O

дистиллированной тщательно перемешать

5. Раствор фенолфталеина 1% - 100 мл.

Для приготовления 1%-ного раствора фенолфталеина 1 г его отвешивают в фарфоровой чашке на технических весах и смывают небольшим количеством 95-96%-ного этилового спирта в мерную колбу на 100 мл. Затем доливают спирт до метки, закрывают колбу пробкой и взбалтывают, а после растворения фенолфталеина фильтруют через бумажный фильтр.

Методика проведения эксперимента

В тщательно вымытых дистиллированной водой колбах готовят растворы указанного ПАВ (уксусная кислота) определенных концентраций (табл.2.4). Для этого в мерные колбы на 100 мл наливают раствор ПАВ и добавляют дистиллированной воды, в количестве, указанном в таблице 2.4. После этого раствор хорошо перемешивают. В качестве твердого адсорбента используют активированный уголь.

Таблица 2.4 – Приготовление растворов уксусной кислоты

№	Концентрация, Н	Объем ПАВ, мл	Объем H ₂ O дист, мм
1	0,5	50	0
2	0,4	40	10
3	0,3	30	20
4	0,2	20	30
5	0,1	10	40
6	0,05	5	45

Промыть бюретку одной порцией раствора NaOH, и заполнить, доведя уровень до 0.

Отобрать из колбы с наименьшей концентрацией №6 5 мл раствора в рабочую колбу, добавить фенолфталеин. Титровать раствором NaOH до появления слабо-розовой окраски и записать объем пошедший на титрование в таблицу 2.5 (графа до адсорбции). Оттитрованный раствор вылить в слив и помыть рабочую колбу. Далее проводить опыт со следующей колбой, как это было описано для колбы №6, и следить за тем, что бы уровень щелочи в бюретке был доведен до 0.

После того как из колбы №6 отобрали пробу в неё необходимо насыпать, предварительно взвешенный, 0,2г активированного угля и записать время начала адсорбции. Так же делать и со всеми остальными колбами.

Обязательно перемешивать растворы в течение всего времени адсорбции (30 минут). По истечении указанного времени необходимо отфильтровать раствор из каждой колбы в

чистую колбу соответствующую ей номеру со штрихом. Проводить соответствующее титрование, как и для первых колб. Данные заносят в таблицу 2.5 (графа после адсорбции).

После проведения опыта всю посуду вымыть и бюретку заполнить дистиллированной водой.

Таблица 2.5 – Результаты измерений

№	До адсорбции		После адсорбции	
	C_0 , кмоль/м ³	V, мл	C_p , кмоль/м ³	V', мл

Таблица 2.6 – Результаты вычислений

№	C_0	C_p	Γ_{OH} , м-ЭКВ/Г	C/Г	lg C_p	lg Γ_{OH}	$\Gamma_{выч}$	lg $\Gamma_{выч}$	B, %

Обработка результатов

Построение изотермы адсорбции

На твердых телах с высоко развитыми поверхностями адсорбция может быть сравнительно легко найдена по разности между начальной концентрацией исходного раствора C_0 поверхностно-активного вещества и концентрацией, устанавливающейся после достижения адсорбционного равновесия C_p . Расчет адсорбции Γ для каждой концентрации проводят по формуле:

$$\Gamma_{OH} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2.22)$$

где m - навеска угля, кг; V - объем раствора, м³; C_0 - исходная концентрация ПАВ, кмоль/м³ (до адсорбции), C_p - равновесная концентрация ПАВ, кмоль/м³ (после адсорбции).

Вычисляют адсорбцию Γ для каждой концентрации ПАВ и заносят в таблицу 2.6, строят зависимость адсорбции Γ от равновесной концентрации растворов C_p , то есть изотерму адсорбции $\Gamma = f(C_p)$.

Рассчитывают для каждой концентрации $\Gamma_{выч}$ по формуле:

$$\Gamma_{выч} = k \cdot C^{1/n}, \quad (2.23)$$

где k и $1/n$ – определяются из графика $\lg \Gamma = f(\lg C_p)$; $1/n = \text{tga}$

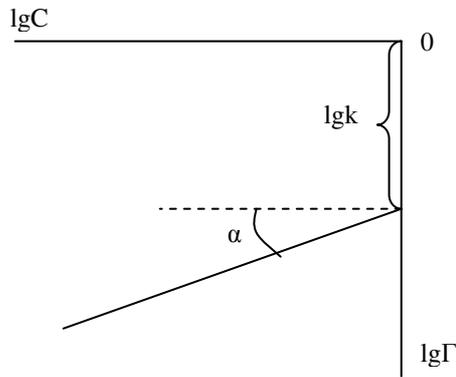


Рисунок 2.13 График зависимости $\lg \Gamma = f(\lg C_p)$

Далее находим Γ_∞ из формулы:

$$D = \frac{1}{\Gamma_\infty} = \operatorname{tg} \varphi, \quad (2.24)$$

где $\operatorname{tg} \varphi = x/y$, которые определяются по графику $C/\Gamma = f(C_p)$

После того как определили предельную адсорбцию Γ_∞ рассчитывают удельную поверхность $S_{уд}$ активированного угля, то есть поверхность, которую имеет 1 кг угля;

$$S_{уд} = \Gamma_\infty \cdot N_A \cdot S_0, \quad (2.25)$$

где N_A - число Авогадро, равное $6,02 \times 10^{26}$ для 1 кмоль; S_0 – площадь поперечного сечения молекулы ПАВ.

В расчете принимают, что для жирных кислот $S_0 = 2,2 \times 10^{-19} \text{ м}^2$.

Содержание отчета

В отчете кратко описывают методику проведения эксперимента, подробно описывают все расчеты, заполняют таблицы и строят графики.

Перечень таблиц и графиков к отчету

1. Таблица экспериментальных и расчетных данных 2.5, 2.6.
2. Графики $\Gamma = f(C_p)$.
3. График $\lg \Gamma = f(\lg C_p)$.
4. График $C/\Gamma = f(C_p)$.
5. Расчет величия $S_{уд}$.

2.4 Перечень контрольных вопросов

1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.
2. Смачивание. Краевой угол смачивания.
3. Кривизна поверхности и её влияние на давление насыщенного пара.
4. Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества.
5. Адсорбция, теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра
6. Адсорбционное уравнение Гиббса, его формы.
7. Правило Дюкло-Траубе и условия его выполнения.
8. Как определить экспериментально константы уравнения Ленгмюра?
9. Будут ли равны площади, занимаемые молекулой ПАВ в насыщенном и ненасыщенном адсорбционных слоях?
10. Закономерности адсорбции из растворов на твердых адсорбентах. Правило Ребиндера.
11. Почему измерение поверхностного натяжения серии растворов нужно начинать всегда с наиболее разбавленного?
12. Для каких целей в работе используется калибровочный график $\sigma = f(c)$?
13. Как изменяется поверхностное натяжение и концентрация растворов ПАВ после контакта с углем?
14. Как рассчитываются величины адсорбции и предельной адсорбции?
15. Каков физический смысл предельной адсорбции?
16. Как найти удельную поверхность адсорбента?

2.5 Список рекомендуемой литературы

1. Малышева Ж. Н., Новаков И.А. Теоретическое и практическое руководство по дисциплине « Поверхностные явления и дисперсные системы » Волгоград, 2007 343 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: - М: Химия, 1989.- 463 с.
3. Замов АД, Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия,- М.: Химия, 1995.- 336 с.
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - Л.: Химия, 1988. - 388 с.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова; АС. Гродского. - М.: Химия, 1986. - 216с.
6. Расчеты и задачи по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим.-технолог. спец. вузов/ В.И. Баранова, Е.Е Бибик, Н.М. Кожевникова, В.А Малов; Под ред. В.И. Барановой. - М.: Высшая школа, 1989.-288 с.

3 УСТОЙЧИВОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

3.1 Теоретическая часть

Проблемы устойчивости и разрушения дисперсных систем является центральными в науке о дисперсных системах и поверхностных явлениях. Особенно это важно для лиофобных золь. В лиофобных золях наблюдается слабое взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды. Такие системы склонны к уменьшению дисперсности со временем. Существуют два пути уменьшения дисперсности. Один из них – «поглощение» крупными частицами мелких в результате перекристаллизации (мелкие частицы лучше растворяются, чем крупные). Другой путь – слипание частиц дисперсной фазы друг с другом. Последнее явление встречается чаще и называется *коагуляцией*. Изучение процесса коагуляции представляет исключительный интерес, так как предотвращение ее в одних условиях и, наоборот, ускорение в других имеет практическое значение.

Под устойчивостью дисперсной системы понимается способность системы сохранять неизменной во времени степень дисперсности и распределения частиц по размерам.

Виды устойчивости дисперсных систем

Различают два вида устойчивости дисперсных систем: седиментационную и агрегативную.

Седиментационная (кинетическая) устойчивость – это способность системы противостоять осаждению частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести (седиментация). Она находится в зависимости от размеров частиц в системе, осаждению которой противодействуют силы диффузии. Высокодисперсные системы устойчивы к седиментации, в то время как грубодисперсные системы седиментационно не устойчивы.

Агрегативная устойчивость это способность системы противостоять слипанию частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость обусловлена термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические факторы связаны с величиной удельной поверхностной энергии – σ (поверхностное натяжение) и энтропией в системе, а кинетические влияют на скорость столкновения частиц и зависят от вязкости и плотности дисперсионной среды. Оба вида устойчивости (агрегативная и седиментационная) определяют срок хранения и качество многих пищевых продуктов, медицинских препаратов и т.д.

Все дисперсные системы делятся на лиофильные и лиофобные. Леофильные системы обладают агрегативной устойчивостью, а лиофобные неустойчивы к агрегации в независимости от степени дисперсности. Они обладают огромной свободной поверхностной энергией и стремятся самопроизвольно изменить поверхность раздела фаз путем слипания

частиц.

Факторы стабилизации дисперсных систем

Различают следующие факторы стабилизации или устойчивости дисперсных систем:

– *электростатический* (термодинамический), связаны с образованием двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц. ДЭС приводит не только к появлению зарядов но и понижению поверхностной энергии (поверхностного натяжения) на границе раздела;

– *адсорбционно – сольватационный* (термодинамический), состоящий в снижении поверхностной энергии при адсорбции стабилизатора и молекул дисперсной среды на поверхности частиц;

– *энтропийный* (термодинамический), проявляющийся в стремлении системы к равномерному распределению частиц по объему;

– *структурно – механический* (термодинамический и кинетический), заключающийся в образовании слоев ПАВ и ВМС на поверхности частиц. Благодаря переплетению молекул ПАВ на поверхности частиц, образуются высоковязкая стабилизирующая прослойка, которая препятствует слипанию частиц.

Стабилизация реальных дисперсных систем обеспечивается, как правило, действием нескольких факторов одновременно. Каждому фактору стабилизации подбирают метод его стабилизации. Например, электростатический фактор чувствителен к введению электролитов.

Основные закономерности коагуляции под действием электролитов

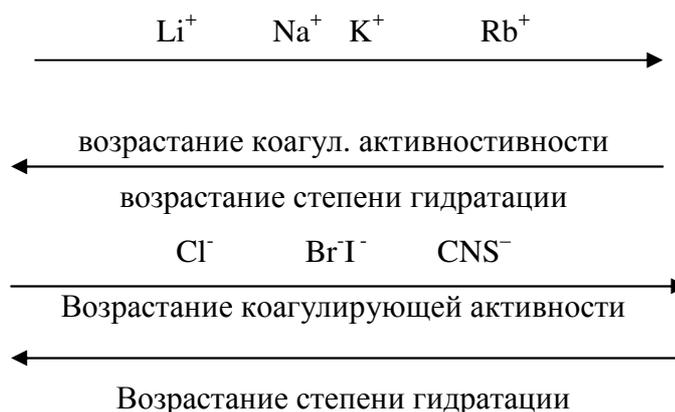
Экспериментально были установлены общие закономерности при коагуляции электролитами, известные под названием правил коагуляции:

1) коагуляцию вызывают любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается лишь при достижении определенной концентрации; минимальная концентрация электролита, при превышении которой наблюдается коагуляция, называется «порогом коагуляции» (λ).

2) коагуляционным действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположный знаку заряда коллоидной частицы, причем его коагуляционная способность выражается тем сильнее, чем выше валентность, эта закономерность называется правилом Шульце – Гарди;

3) в ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности;

4) в ряду неорганических ионов одинаковой валентности, их коагуляционная активность возрастает с уменьшением гидратации, например в ряду одновалентных катионов и анионов, коагулирующая активность и гидратация изменяется следующим образом:



5) очень часто началу коагуляции соответствует снижению ξ - потенциала (электрокинетический потенциал) до критической величины (около 30 мВ)

Кинетика коагуляции дисперсных систем

В качестве меры агрегативной устойчивости дисперсных систем, можно рассматривать скорость ее коагуляции. Система тем более устойчива, чем медленнее идет процесс коагуляции. Условия коагуляции дисперсных систем очень различны и зависят от природы стабилизатора. Для заряженных частиц стабилизированных ДЭС коагулирующим действием обладают электролиты в количестве, зависящем от их природы. Эта минимально коагулирующая концентрация получила название «порог коагуляции». Это минимальная концентрация электролита добавленного к одному литру золя чтобы начался процесс коагуляции.

Скорость коагуляции подобна химической реакции и характеризуется изменением числа частиц за единицу времени.

Для коагуляции частицы должны сблизиться на такое расстояние, при котором энергия их взаимодействия за счет действия межмолекулярных сил была бы больше электростатического отталкивания. При добавлении электролита (сжимается диффузия) часть ДЭС, частицы подходят ближе друг к другу при этом межмолекулярные силы преобладают над силами отталкивания (электростатические) и тепловым движением частиц.

На рисунке 3.1 приводится суммарная энергия (E) взаимодействия двух частиц в зависимости от расстояния (r) между их поверхностями. Эта потенциальная кривая получается суммированием отрицательных сил притяжения и положительных сил электростатического отталкивания.

На суммарной потенциальной кривой существует энергетический барьер отталкивания ΔE , препятствующий слиянию частиц. При введении электролита этот барьер снижается, так как уменьшается (r) и изменяется баланс сил отталкивания и притяжения.

На участке (OA) – первый минимум соответствует непосредственному притяжению частиц, второй минимум притяжения осуществляется на участке (BC) – за счет прослойки из дисперсной среды. На участке (AB) образуются плотные коаголюмы, на участке (BC) – рыхлые.

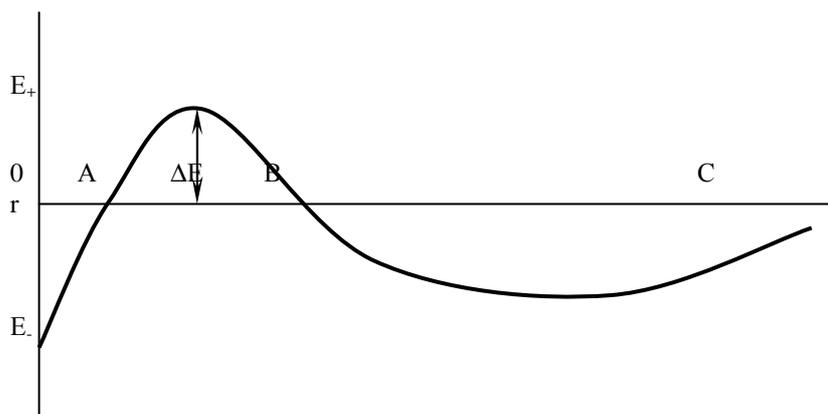


Рисунок 3.1 – Суммарная потенциальная кривая взаимодействия частиц

Различают *концентрационную коагуляцию*, имеющую место при больших зарядах поверхности, и *нейтрализационную коагуляцию*, характерную для слабо заряженных частиц.

На рисунке 3.2 показана зависимость скорости коагуляции и степени коагуляции от концентрации введенного электролита. Условно анаморфозу коагуляции можно разбить на три участка.

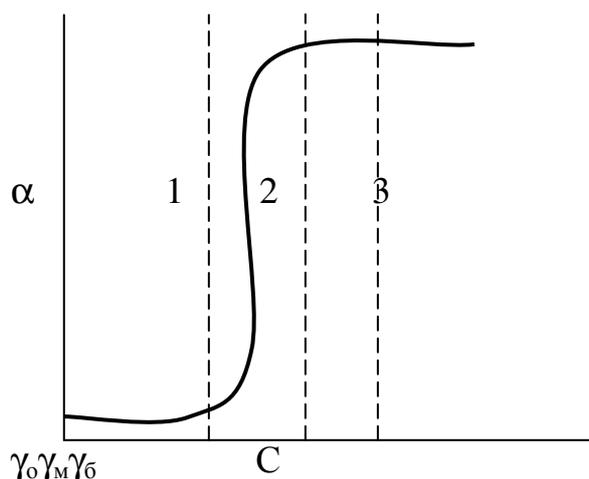


Рисунок 3.2 – Влияние концентрации вводимого электролита на скорость коагуляции

Область (1) характеризуется ничтожно малой скоростью коагуляции, она практически равна нулю (γ_0), и золь можно считать практически устойчивой системой. В области (2)

скорость коагуляции возрастает с повышением концентрации вводимого электролита. Эта область медленной коагуляции (γ_m). В области 3 скорость коагуляции практически не зависит от концентрации вводимого электролита. Это область быстрой коагуляции (γ_b). Эту же кривую можно характеризовать так же степенью коагуляции, которая равна:

$$\alpha = n / m, \quad (3.1)$$

где m – число соударений между частицами за определенное время; n – число соударений, приведшее к слипанию частиц.

Таким образом, в зоне (1), $\alpha=0$. Соударение частиц не приводит к слипанию.

В области (2), $0 < \alpha < 1$, не каждое соударение приводит к слипанию

В области (3), $\alpha=1$ каждое соударение приводит к слипанию.

Для области быстрой коагуляции была создана теория кинетически быстрой коагуляции электролитами Смолуховского. Согласно этой теории конечная частичная концентрация равна:

$$\sum \dot{n} = \dot{n} / 1 + (\tau / \theta), \quad (3.2)$$

где $\sum \dot{n}$ – конечная частичная концентрация; n_0 – начальная концентрация при $T=0$; τ – время коагуляции; θ – время половинной коагуляции, за которое количество частиц в 1 объема системы уменьшится вдвое.

Особые явления при коагуляции

К особым явлениям, наблюдаемых при коагуляции электролитами, относится так называемые «*неправильные ряды*», *антагонизм* и *синергизм* ионов, «*привыкание*» золь к действию электролитов, коллоидная защита.

Явления неправильных рядов

Это явление наблюдается при введении в дисперсную систему многовалентных ионов, например Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} . Оно заключается в том, что при добавлении к отдельным порциям золь различных, все возрастающих количеств электролитов, содержащих эти ионы, сначала наблюдается устойчивость, затем, в определенном интервале концентраций, наблюдается коагуляция, далее снова устойчивость и, наконец, при избытке добавленного электролита опять коагуляция. Описанное явление объясняется тем, что при весьма малых количествах введенного электролита многовалентного иона недостаточно, чтобы скоагулировать золь. В этой зоне ξ -потенциал чаще выше критического его значения. При повышении концентрации электролита его ионы проявляют коагулирующее действие. Эта зона отвечает значением электрического потенциала частиц от ξ одного знака до ξ другого знака. При еще больших концентрациях введенного поливалентного иона наблюдается перезарядка поверхности частиц, что делает золь опять устойчивым. В этой зоне потенциал

(ξ) снова выше критического значения, но противоположен по знаку, потенциалу (ξ) частиц исходного золя. Наконец, при добавлении избыточных количеств вводимого электролита снова и уже окончательно золь коагулируется.

На рисунке 3.3 приведена схема чередования зон устойчивости и неустойчивости золя при введении электролита, содержащего поливалентный ион.

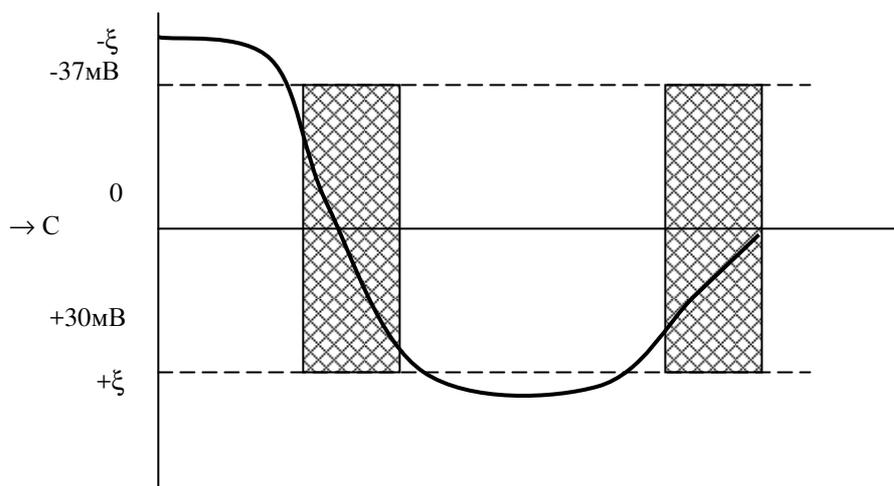


Рисунок 3.3 – Схема, показывающая чередование зон устойчивости и неустойчивости. Зоны неустойчивости заштрихованы

Антагонизм и синергизм электролитов

Явление синергизма и антагонизма электролитов можно наблюдать при коагуляции золь смесей электролитов. Явления эти имеют большое практическое значение, так как даже при добавлении к коллоидной системе одного коагулянта, благодаря содержанию в системе стабилизирующего электролита, коагуляция проходит в действительности под влиянием по крайней мере двух электролитов.

При коагуляции золя смесью двух электролитов можно наблюдать три случая:

1) Аддитивное действие электролитов характеризуется прямой **1** (рис.3.4), соединяющей значение порогов коагуляции γ_1 и γ_2 для каждого электролита, взятого порознь. В этом случае электролиты действуют как бы независимо друг от друга.

2) Антагонизм электролитов (кривая **2**). Электролиты как бы противодействуют друг другу и для коагуляции золя их надо добавить больше, чем это требуется по правилу аддитивности.

3) Синергизм электролитов (кривая **3**). Электролиты как бы способствуют друг другу, и для коагуляции их требуется меньше, чем это нужно по правилу аддитивности.

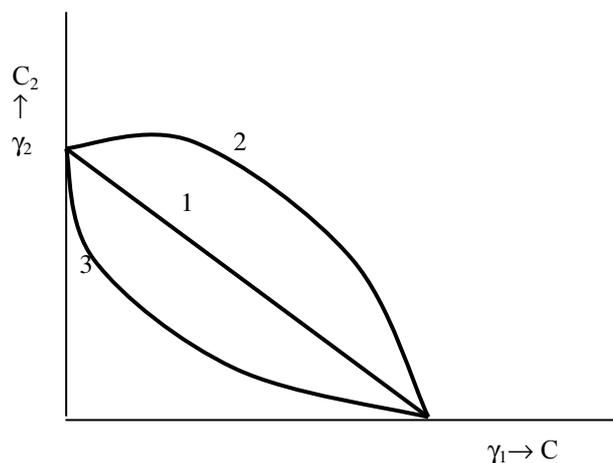


Рисунок 3.4 – Схема иллюстрирующая антагонизм и синергизм в коагулирующем действии электролитов: 1- Аддитивное действие, 2- Антагонистическое действие, 3- Синергическое действие

Защита коллоидных частиц от коагуляции высокомолекулярными соединениями

Типичные коллоидные системы весьма чувствительны к действию электролитов. Однако при введении в них определенных высокомолекулярных веществ и образовании на поверхности частиц соответствующего адсорбционного слоя устойчивость гидрозолей может быть значительно повышена. Такое явление получило название коллоидной защиты. Веществами, способствующими коллоидной защите, являются белки, углеводы и т.д.

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества. Этот слой, если он образован из макромолекул, обладающих полярными или не ионно-генными группами, может обеспечивать сольватацию частиц и достаточно высокий потенциал (ξ), что обуславливает повышенную устойчивость системы. Стабилизирующее действие этого слоя может объясняться также тем, что он мешает приближению к частицам на расстояние меньше расстояний, на которые простираются действие межмолекулярных сил. Кроме этого стабилизация наступает в результате теплового движения и взаимного отталкивания гибких макромолекул.

3.2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ И ЗАЩИТНОГО ЧИСЛА

Цель работы: Изучение коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в отсутствии и присутствии высокомолекулярного соединения. Определение порога коагуляции электролитом. Определение защитного числа стабилизатора.

Приборы и реактивы

Приборы

1. Фотоколориметр КФК-2 – 1 шт.
2. Пробирки с делениями на 20 мл – 10 шт.
3. Плоскодонная колба на 500 мл – 1 шт.
4. Мерный цилиндр на 10 мл – 1 шт.
5. Секундомер – 1 шт.

Реактивы и их приготовление

1. Раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 2 М – 100 мл
на 100 мл H_2O дистиллированной – 1,6 мл $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2н, по каплям добавлять в кипящую воду, помешивая, и кипятят 5-6 минут после охладить при комнатной температуре
2. Раствор MgSO_4 0,001 н – 100 мл
на 100 мл H_2O дистиллированной – 5 мл $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,001 М тщательно перемешиваем до растворения
3. Дистиллированная вода – 1,0 л
4. Раствор желатина 0.1% - 100 мл
0,1 г желатина предварительно замочить в 100 мл воды для набухания. Затем подогреть на плитке при помешивании до полного растворения (не кипятить) и охладить до комнатной температуры.

Содержание работы

1. Определить порог коагуляции чистого золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ под действием MgSO_4 и сделать вывод о коагулирующем ионе электролита.
2. Определить защитное число желатина для этого золя, используя значение порога коагуляции предыдущего опыта, сделать вывод о стабилизирующем действии желатина.

Определение порога коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Коагуляцию золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ осуществляют путем введения в систему электролита

MgSO₄. Для этого в 10 чистых пробирок наливают по 10мл золя Fe(OH)₃, дистиллированную воду и возрастающий объем коагулирующего электролита 0.001н Раствора MgSO₄ (табл.3.1).

Общий объем в пробирках должен быть одинаковым и составлять 20 мл. После введения электролита, пробирку с золем взбалтывают в течение 10-20 сек. для выравнивания коагулянта по всему объему золя.

Таблица 3.1 – Данные для первой части работы

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь Fe(OH) ₃ , мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Вода, мл	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
MgSO ₄ , мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Общий объем системы	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Оптическая плотность, D										

Поскольку процесс коагуляции протекает во времени, электролит не следует вводить во все пробирки одновременно. Исследование коагуляции проводят последовательно по изменению оптической плотности системы. Интенсивность оптической плотности зависит от размера частиц. С ростом размеров частиц интенсивность оптической плотности золя (D) повышается.

Значение оптической плотности (D) определяют на приборе КФК-2 через одинаковый интервал времени, через 2 минуты после введения электролита. Оптическую плотность определяют при $\lambda = 540$ нм.

Данные измерения (D) заносят в таблицу 3.1 и строят зависимость $D=f(V_{эл})$, где $V_{эл}$ – количество мл введенного электролита MgSO₄.

В зоне быстрой коагуляции оптическая плотность золя не зависит от концентрации введенного электролита. Порог медленной и быстрой коагуляции γ_m и γ_b могут быть определены по изломам на кривой зависимости оптической плотности от концентрации (рис.3.5).

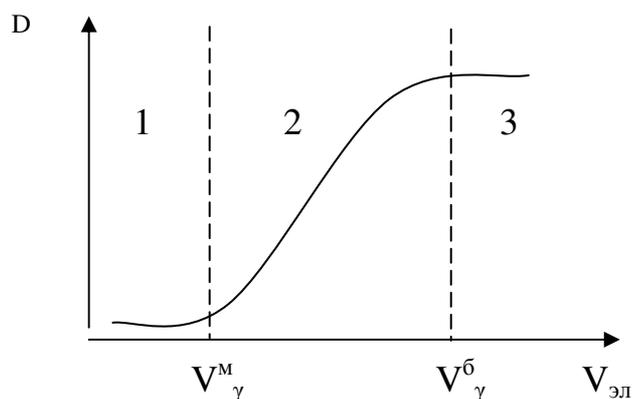


Рисунок 3.5 – Зависимость оптической плотности золя от объема введенного $MgSO_4$: 1 – зона устойчивости золя; 2 – зона медленной коагуляции; 3 – зона быстрой коагуляции; $V_{\gamma^б}$ – объем электролита для быстрой коагуляции; $V_{\gamma^м}$ – объем электролита для медленной коагуляции

По графику находят объем электролита, вызывающий быструю и медленную коагуляцию ($V_{\gamma^б}$ и $V_{\gamma^м}$). Значение порогов коагуляции определяют по формуле (3.3).

$$\Gamma_{\gamma} = C_{эл} / V_{золя}, \quad (3.3)$$

где $V_{эл}$ – объем электролита пошедшего на коагуляцию, мл.; $C_{эл}$ – концентрация электролита; $V_{золя}$ – объем золя, мл.

Чтобы сделать вывод о коагулирующем ионе, необходимо определить знак заряда коллоидной частицы. Для этого, исходя из концентрации ионов Fe^{3+} и OH^- в растворе, определить какого иона будет в избытке. Согласно правилу Паннета-Фаянса этот ион будет достраивать кристаллическую решетку ядра мицеллы и сообщать частице определенный знак заряда. Концентрацию ионов можно рассчитать, исходя из концентрации $FeCl_3$, взятой для приготовления золя.

Определение защитного числа желатина

Для определения защитного числа желатина в 10 пробирках (как в первой части) помещают по 5 мл золя и дистиллированной воды (табл.3.2). Затем пипеткой приливают охлажденный раствор желатина.

Компоненты необходимо вводить в последовательности, указанной в таблице 3.2.

Электролит – коагулянт добавляют через 8 – 10 минут после введения желатина (содержимое пробирки перемешать). Электролит вводят в количестве, равном порогу быстрой коагуляции.

Таблица 3.2 – Вторая часть работы

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь Fe(OH) ₃ , мл	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Воды, мл	0,5	2,0	2,5	3,0	3,5	3,75	4,0	4,25	4,5	4,75
Раствор желатина, мл	4,5	3,0	3,5	2,0	1,5	1,25	1,0	0,75	0,5	0,25
Раствор MgSO ₄ , мл, равный (γ _б) из первой части работы										
Значение D										

Измерения **D** проводят через 5 минут после добавления электролита. Значения **D** вносят в таблицу 3.2 и строят график зависимости $D = f(V_{\text{защ}})$, из которого находят объем ($V_{\text{защ}}$), необходимый для защиты золя (рис.3.6).

Сделать вывод о механизме защитного действия желатина, при данном пороге коагуляции.

Для определения степени защиты необходимо рассчитать порог коагуляции золя в присутствии желатина и взять соотношение $\gamma_o / \gamma_{\text{жел}}$.

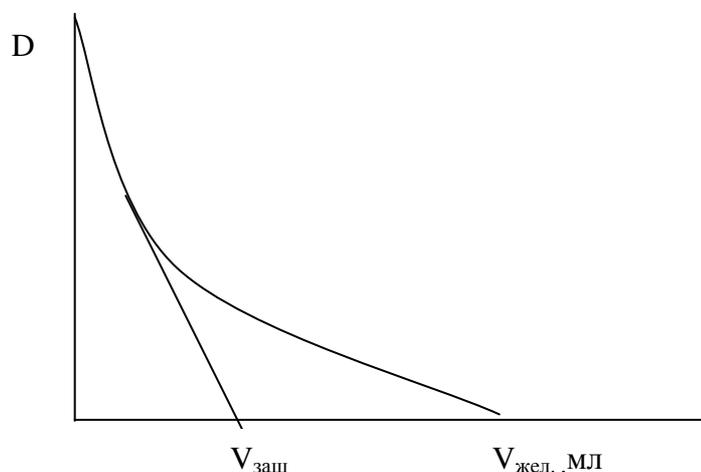


Рисунок 3.6 – Зависимость оптической плотности золя от объема раствора желатина:

$V_{\text{защ}}$ – защитный объем желатина.

По величине $V_{\text{защ}}$ рассчитывают защитное число желатина (S) ($\text{кг}/\text{м}^3$) золя.

$$S = C_{\text{защ}} V_{\text{защ}} / V_{\text{золя}} \quad (3.4)$$

где $C_{\text{защ}}$ – концентрация защитного вещества, $\text{кг}/\text{м}^3$; $V_{\text{защ}}$ – объем раствора желатина, необходимого для защиты золя, м^3 ; $V_{\text{золя}}$ – объем золя, м^3 .

Содержание отчета

В отчете кратко описывается получение золя, определение порога коагуляции чистого золя и защитного числа желатина. Определяют заряд частицы, коагулирующий ион, записывают формулу мицеллы.

Строят график $D=f(V_{\text{заш}})$ и находят объем электролита вызывающие быструю $V\gamma^b$ и медленную $V\gamma^m$. Рассчитывают пороги медленной и быстрой коагуляции. В последней части работы строят график $D=f(V_{\text{ж}})$, по которому находят объем желатина ($V_{\text{заш}}$), необходимый для защиты золя.

3.3 Перечень контрольных вопросов

1. Два вида устойчивости дисперсных систем.
2. Лиофильные и лиофобные системы.
3. Факторы, стабилизирующие систему.
4. Теория устойчивости дисперсных систем.
5. Порог коагуляции электролитами.
6. Причины агрегативной и седиментационной устойчивости.
7. Основные закономерности коагуляции электролитами.
8. Кинетика коагуляции дисперсных систем.
9. Что такое степень коагуляции?
10. Особые явления при коагуляции. Явления неправильных рядов.
11. Антагонизм и синергизм электролитов.
12. Защита коллоидных растворов от коагуляции высокомолекулярными соединениями.

3.4 Перечень рекомендуемой литературы

1. Воюцкий С.С., курс коллоидной химии. М.«Химия», 1976, -574 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.«Химия», 1989, -483 с.
3. Малышева Ж.Н., Новаков И.А. ,Поверхностные явления и дисперсные системы. Курс лекций (ВолгГТУ, Волгоград ,2001, -192 с.)

Электронное учебное издание

Наталья Александровна **Кейбал**
Владимир Григорьевич **Кочетков**

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2018 г. Поз. № 8.

Подписано к использованию 27.09.2018. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,06.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.