

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ
ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Составители: В.В. Горбачук, В.А. Загуменнов, В.А. Сироткин,
Д.А. Суслов, Е.В. Никитин

Руководство предназначено для использования в качестве методического пособия при прохождении практикума по коллоидной химии студентами химического и биологического факультетов Казанского государственного университета

Казань - 2001

О Г Л А В Л Е Н И Е

Методы получения, устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Электрические свойства дисперсных систем

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Оптические свойства дисперсных систем

Поверхностное натяжение и адсорбция из растворов

Лиофильные дисперсные системы. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ

Растворение и набухание высокомолекулярных веществ

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Коллоидное состояние вещества

Представление о коллоидах как об особой группе веществ вошло в науку в середине XIX века. Растворы этих веществ отличались от обычных рядом признаков, в частности, тем, что растворенное вещество не проходило через мембраны с очень тонкими порами и не обнаруживало заметной диффузии.

В начале XX века было установлено, что любое вещество может быть получено в виде коллоида и, следовательно, нужно говорить не о коллоидных веществах, а о коллоидном состоянии как о всеобщем особом состоянии материи (это было сформулировано впервые П. П. Веймарном).

Согласно определению, данному П. А. Рёбиндером, коллоидная химия - это физико-химия дисперсных систем и поверхностных явлений в этих системах.

Основные определения

Фаза - Часть системы одного состава, имеющая одинаковые физические свойства, ограниченная от других частей поверхностью раздела. Систему, состоящую из одной фазы, а, следовательно, имеющую одинаковые макроскопические свойства во всех ее точках, называют гомогенной. Гетерогенная система состоит из двух и более фаз.

Дисперсность - Коллоидное состояние характеризуется определенной дисперсностью (раздробленностью) вещества. Вещество в этом состоянии диспергировано до очень малых частиц или пронизано мельчайшими порами. Эти частицы и поры невидимы в оптическом микроскопе, но превышают по размерам обычные молекулы. Поскольку раздробленное вещество находится всегда в какой-либо среде, свойства его нельзя рассматривать в отрыве от этой среды.

Мерой дисперсности могут служить либо поперечник частиц a , либо обратная ему величина $1/a = D$ (дисперсность), либо удельная поверхность $S_{уд} = S_{12} / V_1$, т.е. площадь раздела фаз S_{12} , приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы V_1 . Все эти величины взаимосвязаны. Чем меньше размеры частиц, тем больше дисперсность или удельная поверхность.

Понятие дисперсность нецелесообразно распространять на гомогенные (молекулярные) растворы. Понятие дисперсности применимо лишь крупным (относительно обычных молекул) частицам и макромолекулам.

В соответствии с этим все дисперсные системы можно классифицировать следующим образом:

Таблица 1

Дисперсные системы	Размер частиц или пор, см
Грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии)	10^{-4}
Системы промежуточной дисперсности (тонкие взвеси, дымы, пористые тела)	$10^{-4} - 10^{-5}$
высокодисперсные системы (собственно коллоиды)	$10^{-5} - 10^{-7}$

Таким образом, коллоидные системы состоят из двух (или более) фаз: дисперсной фазы (совокупность частиц или пор) и дисперсионной среды, т. е. они являются гетерогенными системами. Таким образом, коллоиды - это не вещества, а гетерогенные системы, содержащие вещества в высокодисперсном состоянии.

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Степень раздробления частиц дисперсной фазы оказывает существенное влияние на свойства дисперсных систем. Однако эти свойства определяются не только размером частиц, большое влияние оказывают сама поверхность раздела между составляющими систему фазами и явления на границе частица - среда.

Известно, что всякая поверхность раздела между фазами характеризуется избытком свободной поверхностной энергии ($F_{1,2}$), которая связана с некомпенсированностью межмолекулярных сил в поверхностном слое, поскольку межмолекулярные силы сцепления в граничащих фазах неодинаковы. Свободная поверхностная энергия, отнесенная к единице поверхности, называется удельной свободной поверхностной энергией или поверхностным натяжением (σ):

$$\sigma = F_{1,2} / S_{1,2} \quad (1)$$

Очевидно, что свободная поверхностная энергия системы ($F_{1,2}$) пропорциональна общей поверхности раздела фаз ($S_{1,2}$):

$$F_{1,2} = \sigma S_{1,2} \quad (2)$$

Поскольку для дисперсных коллоидных систем значение $S_{1,2}$ очень велико, то $F_{1,2}$ составляет значительную величину. Согласно второму закону термодинамики при стремлении системы к равновесию:

$$F_{1,2} \rightarrow \min \text{ и } dF = \sigma dS + S d\sigma < 0 \quad (3)$$

Следовательно, к уменьшению свободной поверхностной энергии системы могут вести два пути:

$$1) S_{1,2} = \text{const}, dS_{1,2} = 0, S d\sigma < 0, \sigma \rightarrow \min$$

- самопроизвольное уменьшение поверхностного натяжения,

$$2) \sigma = \text{const}, d\sigma = 0, \sigma dS < 0, S_{1,2} \rightarrow \min$$

- самопроизвольное уменьшение поверхности раздела фаз в системе.

Следовательно, любая коллоидная система термодинамически неустойчива, в ней возможны самопроизвольные процессы, приводящие к уменьшению поверхностного натяжения и суммарной поверхности раздела.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают способность дисперсной фазы сохранять состояние равномерного распределения в дисперсионной среде. Н. П. Песков ввел понятия об агрегативной и молекулярно-кинетической устойчивости. Коллоидные системы обладают высокой кинетической устойчивостью. Нарушение их устойчивости происходит, главным образом, вследствие слипания частиц. Слипшиеся частицы образуют рыхлые агрегаты неправильной формы. Процесс образования таких агрегатов носит название коагуляции. Коагуляция может наступить при действии на коллоидную систему таких различных по своей природе факторов, как длительный диализ (очистка золь), добавление неэлектролитов, действие света, встряхивания, но наиболее важным фактором для коагуляции гидрофобных золь является действие электролитов. Коагулирующей частью электролита служит один из его ионов. Коагуляция золь начинается при концентрациях электролитов выше некоторой критической, называемой *порогом коагуляции* (обычно выражается в ммоль/л или мг-экв/л).

Согласно правилу Шульце - Гарди (правило значности), при коагуляции золя электролитами коагулирующий ион имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы; а порог коагуляции при этом тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона.

Устойчивость золя при концентрации электролита ниже порога коагуляции обусловлена наличием высокого потенциального барьера, препятствующего сближению коллоидных частиц, возникновение которого связано с взаимодействием двойных электрических слоев сближающихся частиц. Увеличение концентрации электролитов выше порога коагуляции ведет к сжатию двойного электрического слоя, понижению энергетического барьера, препятствующего слипанию частиц при их столкновении, и началу коагуляции.

Весьма своеобразно коагулирующее действие проявляется у органических ионов. Положительно заряженные одновалентные ионы алкалоидов и красителей действуют гораздо сильнее, чем соответствующие им по валентности ионы неорганических электролитов.

Это объясняется высокой адсорбционной способностью громоздких органических ионов, обладающих большой поляризуемостью.

В своих исследованиях Гарди полагал, что коагуляция должна наступать в изоэлектрической точке, когда ξ - потенциал частиц равен нулю. Позднее было установлено, что коагуляция обычно наступает не в изоэлектрической точке, а при достижении некоторого критического ξ - потенциала. Для многих систем этот потенциал близок к 30 мВ.

К особым явлениям, наблюдающимся при коагуляции электролитами, относятся: так называемое явление неправильных рядов, антагонизм и синергизм ионов при коагуляции, коллоидная защита.

Явление неправильных рядов - это явление наблюдается при введении в коллоидные системы электролитов, содержащих многовалентные ионы с зарядом, противоположным заряду частицы. Оно заключается в том, что при добавлении к отдельным порциям золь различных, все возрастающих количеств электролитов, золь сначала остается устойчивым, затем в определенном интервале концентраций происходит коагуляция, далее золь снова становится устойчивым и, наконец, при высоком содержании электролита опять наступает коагуляция, уже окончательная.

Совместное действие электролитов. При совместном действии коагулирующих ионов могут наблюдаться три эффекта: аддитивность действия, антагонизм и синергизм. *Аддитивность* обычно проявляют ионы одинакового заряда и близкие по свойствам (например, K^+ и Na^+ , Cl^- и Br^-). Она характеризуется равенством:

$$C_1 / \gamma_1 + C_2 / \gamma_2 = 1,$$

где C_1 , C_2 , γ_1 , γ_2 - концентрации электролитов и соответствующие им пороговые концентрации.

При *антагонизме* действия электролитов сумма $C_1 / \gamma_1 + C_2 / \gamma_2$ оказывается больше, чем в случае аддитивности. Иногда явление антагонизма проявляется в такой мере, что в коагулирующей смеси содержание каждого электролита может значительно превышать его собственную пороговую концентрацию. Антагонизм объясняется изменением термодинамической активности ионов при смешении электролитов, взаимодействием между ними с образованием комплексных ионов и адсорбционными эффектами. Антагонизм наблюдается при коагуляции золь AgI смесями $Al(NO_3)_3$ и K_2SO_4 ; $Th(NO_3)_3$ и Na_2SO_4 .

Усиление коагулирующего действия одних электролитов при добавлении других называется *синергизмом*.

Защита коллоидных частиц. При введении в золь определенных высокомолекулярных веществ (ВМВ) устойчивость системы может быть значительно повышена. Такое явление получило название *коллоидной защиты*. Веществами, способными обуславливать коллоидную защиту,

являются белки, углеводороды, пектины, а для систем с неводной дисперсионной средой – каучук. Для характеристики защитного действия различных ВМВ Зигмонди предложил так называемое "золотое число". Под "золотым числом" подразумевается число миллиграммов ВМВ, которое необходимо добавить к 10 мл красного золя для того, чтобы предотвратить его посинение при введении в систему 1 мл 10-процентного раствора хлорида натрия. Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества.

Методы получения коллоидных растворов

Нетрудно заметить, что грубодисперсные, коллоидно-дисперсные и молекулярно-дисперсные системы связаны между собой взаимными переходами. Из истинного раствора можно получить коллоидную систему, которую затем можно превратить в грубодисперсную систему, и наоборот.

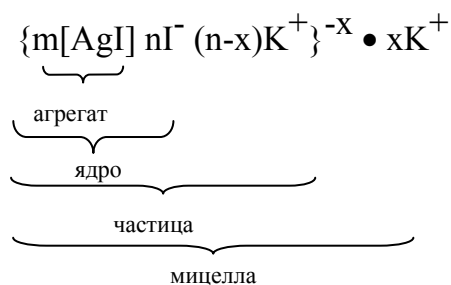
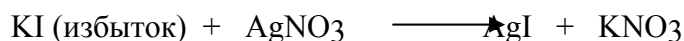
Условием образования коллоидной системы являются нерастворимость (или очень малая растворимость) вещества одной фазы, только между такими веществами могут существовать физические поверхности раздела. Коллоидные системы или золи могут быть получены двумя противоположными методами: методом диспергирования (дробление вещества) и методом конденсации (соединения отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты).

Методы диспергирования основаны на механическом дроблении и химическом диспергировании - пептизации. Пептизация - переход в коллоидный раствор свежеполученных осадков, образованных при коагуляции.

Методы конденсации. К этой группе методов относится получение золь прямой конденсацией, методом замены растворителя и путем химических реакций. Сущность метода замены растворителя заключается в том, что истинный раствор вещества добавляется к жидкости, смешивающейся с растворителем, но в которой само вещество мало растворимо и выделяется в виде высокодисперсной фазы. Химические методы конденсации основаны на переводе растворенных веществ в нерастворимое состояние при помощи различных химических реакций (восстановление, гидролиз, двойной обмен и др.) с последующей агрегацией и кристаллизацией нерастворимых частиц, образующих дисперсную фазу. Однако, независимо от метода получения относительно устойчивой коллоидной системы, необходимо присутствие в ней стабилизатора. Роль стабилизатора сводится к адсорбции его молекулы или ионов на поверхности частиц дисперсной фазы и образованию на ней ионно-сольватного или молекулярного сольватированного слоя, препятствующего слипанию частиц.

Строение коллоидной частицы

Частицы дисперсной фазы в гидрозолях обладают сложной структурой, зависящей от условий получения золь и природы стабилизатора. Например, частицы гидрозоля йодистого серебра, которые получают приливанием раствора азотнокислого серебра к раствору KI (избыток KI - стабилизатор), имеют следующую структуру:



m - число молекул AgI;

n - число избыточных ионов I^- , прочно адсорбированных на поверхности агрегата (как правило $m > n$), называемых потенциалообразующими;

x - число ионов, входящих в диффузный слой;

$(n-x)$ - число противоионов K^+ в адсорбированном слое. Число таких ионов калия $(n-x)$ - меньше числа адсорбированных ионов йода (n), вследствие чего коллоидная частица имеет отрицательный заряд ($-x$).

Частица дисперсной фазы вместе с окружающим ее диффузным слоем называется мицеллой.

На основании экспериментального материала Ф. Панет и К. Фаянс сформулировали правило: на поверхности твердой фазы раствора предпочтительнее адсорбируются ионы, способные достраивать кристаллическую решетку данного вещества или образующие с ионами кристаллической решетки труднорастворимые соединения.

Если получать золь йодистого серебра при некотором избытке AgNO_3 , то частицы золя йодистого серебра приобретают (в отличие от предыдущего случая) положительный заряд.

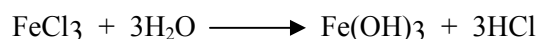
Работа I. Получение коллоидных растворов различными методами

Метод конденсации

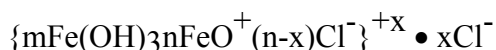
а) Получение коллоидного раствора канифоли методом замещения растворителя. 5 мл 2 %-го раствора канифоли по каплям приливают к 200 мл дистиллированной воды при энергичном взбалтывании.

Полученный молочно-белый золь фильтруют. 50 мл фильтрата нагревают до 70-80^oC и наблюдают коагулирующее действие повышенной температуры. Для сравнения результатов быстро приливают спиртовый раствор в воду. Если золь необходимо сохранить длительное время, спирт можно удалить диализом.

б) Получение золя гидрата окиси железа (III) методом гидролиза. Реакция гидролиза есть частный случай реакции двойного обмена. Золь гидрата окиси железа получается следующим образом: в конической колбе нагревают до кипения 85 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы с сетки, удалив лишь пламя горелки, в кипящую воду приливают по каплям 15 мл 4 %-го раствора хлорного железа. После нескольких минут кипячения в результате гидролиза образуется золь гидроокиси железа красно-коричневого цвета (Fe(OH)₃):



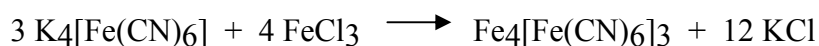
При охлаждении реакция идет в обратную сторону, поэтому полученный гидрозоль, если он подлежит длительному хранению, рекомендуется еще горячим подвергнуть диализу. Строение мицеллы полученного золя можно изобразить следующим образом:



Стабилизатор - продукт неполного гидролиза - хлорокись железа.

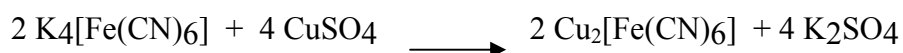


в) Получение золя берлинской лазури. Гидрозоль берлинской лазури (Fe₄[Fe(CN)₆]₃) получают при смешивании растворов хлорного железа и железисто-синеродистого калия K₄[Fe(CN)₆]. Примерные соотношения количеств солей: 100 мл 0,1% K₄[Fe(CN)₆] и 2-3 мл 2% раствора FeCl₃. Образуется отрицательный золь берлинской лазури.



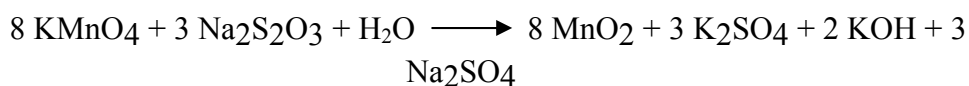
Если вливать K₄[Fe(CN)₆] в избыток FeCl₃, то получаются малоустойчивые положительные золи берлинской лазури.

г) Получение гидрозоля железистосинеродистой меди. К 100 мл 0,1 %-го раствора K₄[Fe(CN)₆] прибавляют при взбалтывании 8-10 мл 0,5 % раствора CuSO₄. Получается очень устойчивый красно-бурый золь.



д) Получение гидрозоля перекиси марганца. К 60 мл 0,3 % раствора KMnO_4 приливают 20 мл 1,5 %-го раствора H_2O_2 . Приливание ведется медленно при постоянном взбалтывании. Получается коричневый золь перекиси марганца, образовавшийся как результат восстановления части KMnO_4 . На нерастворимой частице MnO_2 адсорбируются ионы MnO_4^- , определяющие потенциал, в диффузном слое K^+ . Золь заряжен отрицательно.

ж) Получение золя двуокиси марганца. Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до двуокиси марганца.



Потенциалоопределяющие ионы MnO_4^- , противоионы K^+ . К 1 мл 1,5 %-го раствора KMnO_4 в пробирке добавляют 10 мл воды. По каплям из пипетки вводят 0,5 мл 1 %-го раствора тиосульфата натрия.

Метод пептизации

а) Получение золя берлинской лазури пептизацией на фильтре. В пробирку пипеткой вводят 1,5 мл насыщенного раствора ферроцианида калия и 0,5 мл 50 %-го раствора хлорида железа (FeCl_3). Полученный осадок переносят на фильтр, промывают водой, заливают на фильтре 2-3 мл 2 %-го раствора щавелевой кислоты и размешивают стеклянной палочкой. Осадок быстро пептизуется и из фильтра стекает интенсивно окрашенный золь берлинской лазури. Анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ сильно адсорбируется на частицах осадка, сообщая им заряд и агрегативную устойчивость.

б) Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом пептизации. В 5 мл одномолярного раствора FeCl_3 в колбе на 250 мл добавляют 100 мл воды. Осаждают Fe^{3+} небольшим избытком раствора аммиака. Колбу заполняют водой доверху и дают осадку отстояться. Осадок многократно декантируют до исчезновения запаха NH_3 . Объем раствора доводят до 150 мл и добавляют пептизатор - 15-20 капель насыщенного раствора FeCl_3 . Нагревают раствор на водяной бане, взбалтывая. Если осадок остается, то добавляют еще несколько капель пептизатора, продолжая нагревание.

Работа 2. Определение порога коагуляции

Цель работы: определение порога коагуляции золей различными электролитами.

а) Определение порога коагуляции золя гидроокиси железа. Для работы применяют двумолярный раствор KCl , 0,05 молярный раствор K_2SO_4 , 0,005 молярный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$. В 12 чистых пробирок (по 4 пробирки для каждого электролита) наливают по 5 мл золя гидроокиси железа и указанное в таблице 2 количество миллилитров дистиллированной воды и раствора электролита, после чего содержимое каждой пробирки немедленно хорошо перемешивают и через 30 минут отмечают, в каких пробирках произошла явная коагуляция. (При помутнении поставить в таблице знак "+").

Таблица 2

№ пробирки	Золь гидроокиси железа, мл	Дистиллированная вода, мл	Раствор электролита мл	Коагуляция через 30 минут
1	5	4,5	0,5	
2	5	4,0	1,0	
3	5	3,0	2,0	
4	5	1,0	4,0	

Таким образом, в каждой пробирке концентрация золя одинакова (1:1), а концентрация электролита в каждой следующей пробирке больше, чем в предыдущей, в два раза. Если ни в одной из пробирок коагуляции нет, то повторяют опыт, применяя в 2-5 раз более концентрированный раствор электролита. Порог коагуляции вычисляют по формуле

$$C_{\text{пор}} = 100 C V \text{ (ммоль/л)},$$

где C - молярная концентрация; V - наименьшее число миллилитров раствора электролита, достаточное для коагуляции золя.

Например, если коагуляция золя 0.05 М раствором K_2SO_4 произошла только в третьей и четвертой пробирках, то порог коагуляции равен миллимолярной концентрации K_2SO_4 в третьей пробирке, а именно,

$$C_{\text{пор}} = 100 \cdot 0.05 \cdot 2 = 10 \text{ ммоль/л золя}$$

Для получения более точных результатов повторяют определение, применяя промежуточные количества электролита между теми, которые в первой серии вызвали и не вызвали коагуляцию золя (см. таблицу 3). В каждую пробирку с золем 5 мл, помимо указанного количества электролита, приливает недостающее до 5 мл количество

дистиллированной воды. Значение порога коагуляции записывают в таблицу 4.

б) Определение порога коагуляции золя берлинской лазури и золя двуокиси марганца. Определение порогов коагуляции изучаемых золь производят так же, как и для золя гидроокиси железа (работа № 2а).

В качестве электролитов используют 2 М р-р KCl, 0,02 М р-р MgCl₂ (BaCl₂) и 0,002 М р-р AlCl₃.

Таблица 3

Точное определение порога коагуляции

Первая серия опытов	Вторая серия опытов			
Наименьший объем электролита, вызвавший коагуляцию, мл	Количество раствора электролита в пробирке, мл			
0,5	0,1	0,2	0,3	0,4
1,0	0,6	0,7	0,8	0,9
2,0	1,2	1,4	1,6	1,8
4,0	2,4	2,8	3,2	3,6

Таблица 4

Электролит, молярная концентрация	Коагулирующий ион	Порог коагуляции
KCl, 2 М		
K ₂ SO ₄ , 0,05 М		
K ₃ [Fe(CN) ₆], 0,05 М		

Работа 3. Определение защитного числа желатины для золя Fe(OH)₃ и золя MnO₂

Взяв из данных работы № 2 наименьшую концентрацию KCl, вызывающую коагуляцию золь Fe(OH)₃ и MnO₂, определяют защитное число желатины для этих золь.

Защитное число определяется числом мг на 10 мл золя и выражается так:

$$q = (CV/W)100$$

где С - процентное содержание защитного вещества; W - число мл золя; V - число мл раствора электролита, вызывающее коагуляцию.

В 10 пробирок помещают по 10 мл гидроокиси железа или золя MnO_2 . Готовят 0,01 %-ный раствор желатины и приблизительно определяют количество раствора желатины, необходимое для защиты. Для этого в одну пробирку, содержащую золь, добавляют 1 мл раствора желатины, а в другую - 0,1 мл. Затем в обе пробирки вливают раствор $KSCN$ в количестве соответствующем порогу коагуляции (см. таблицу 4). Если в первой пробирке нет помутнения, а во второй появилась муть, то значит, количество раствора желатины, требуемое для защиты золя, лежит между 1 и 0,1 мл. Тогда в остальные пробирки добавляют раствор желатины в количестве 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8, 0,9 мл и добавляют раствор $KSCN$ в количестве, соответствующем порогу коагуляции. Жидкость во всех пробирках взбалтывают и затем через 10 минут отмечают ту пробирку, в которой еще нет мути (это значит, что добавленное количество желатины достаточно для защиты). Если в следующей пробирке уже началось помутнение, то в ней количество желатины недостаточно для защиты от коагуляции. Берут среднее между этими количествами.

Подобным образом проводят определение защитного числа, применяя в качестве коагулирующих электролитов $BaCl_2$, $AlCl_3$. Данные сводят в таблицу 5.

Таблица 5

Коагулирующий ион	Защитное число q , мг/л	
	желатин	Крахмал

Работа 4. Взаимная коагуляция зольей

В 10 пробирок наливают золь $Fe(OH)_3$ в убывающем количестве по порядку (табл. 6). В каждую пробирку приливают золь MnO_2 в количестве, указанном в таблице 6. По окончании опытов отмечают номер пробирки, в которой наблюдается максимум коагуляции.

Таблица 6

№ пробирки	$Fe(OH)_3$, мл	MnO_2 , мл	Результаты смешивания
1	9,9	0,1	
2	9,7	0,3	
3	9,5	0,5	
4	9,0	1,0	
5	7,0	3,0	
6	5,0	5,0	
7	3,0	7,0	

8	1,0	9,0	
9	0,5	9,5	
10	0,2	9,8	

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Строение коллоидных частиц (см. главу “Методы получения, устойчивость и коагуляция дисперсных систем”) может быть объяснено существованием двойного электрического слоя (ДЭС). При помещении коллоидного раствора в постоянное электрическое поле у дисперсных частиц обнаруживается заряд, который обусловлен или диссоциацией молекул, или избирательной адсорбцией ионов одного знака из дисперсионной среды. Поскольку коллоидная система электрически нейтральна, то в дисперсионной среде, окружающей дисперсные частицы, должны появиться электрические заряды противоположного знака и компенсирующие заряд частиц.

Существование ДЭС на границе раздела фаз играет важную роль во многих явлениях, имеющих место в дисперсных системах. Это электрокинетические и электрокапиллярные явления, а также электростатическое взаимодействие частиц, которое определяет устойчивость или неустойчивость дисперсных и коллоидных систем.

Теории строения двойного электрического слоя

Первые представления о строении двойного электрического слоя были высказаны Гельмгольцем. Гельмгольц полагал, что ДЭС состоит из двух равномерно расположенных слоев зарядов противоположного знака. Это позволило рассматривать двойной слой как обычный плоский конденсатор, одна обкладка которого связана с твердой поверхностью (частицей, стенкой капилляра и т. д.), а другая, несущая противоположный знак заряда, находится в жидкости на очень малом расстоянии от первой. В этом случае падение потенциала в двойном слое происходит лишь линейно (рис. 1а), а плотность заряда поверхности определяется по известной формуле плоского конденсатора:

$$\varepsilon = D \varphi_0 / (4\pi \delta) \quad (1)$$

где ε - плотность заряда, δ - расстояние между обкладками конденсатора, D - диэлектрическая постоянная среды между ними, φ_0 - потенциал поверхности относительно раствора.

Дальнейшее развитие теория двойного электрического слоя получила в работах Гуи и Чэпмена. Они полагали, что тепловое движение

оказывает влияние на распределение той части зарядов, которая находится со стороны раствора. Согласно теории Гуи - Чэпмена, возле твердой поверхности, как и в любой другой части раствора, происходит тепловое движение ионов. Совместное воздействие электрического поля, с одной стороны, и теплового движения, с другой, приводит к тому, что двойной электрический слой оказывается не плоским, а размытым, диффузным. При возрастании температуры и диэлектрической постоянной среды диффузность двойного слоя увеличивается, а с увеличением концентрации электролита - падает. Строение двойного слоя по Гуи-Чэпмену и падение потенциала в этом слое схематически изображены на рисунке 1б. Потенциал по этой схеме падает не по прямой, а по кривой в связи с тем, что компенсирующие заряд поверхности противоions распределены неравномерно.

Гуи и Чэпмен ввели ряд упрощений, предположив, что диэлектрическая постоянная D не зависит от расстояния от поверхности твердой фазы и что собственный объем ионов равен нулю (т.е. двойной электрический слой можно рассматривать как систему точечных зарядов). Кроме того, в этой теории не учитывалась возможность специфической адсорбции ионов. Вследствие этого некоторые экспериментальные факты не укладывались в рамках предложенной теории.

Теория строения ДЭС, учитывающая специфическую адсорбцию и собственные размеры ионов, была предложена Штерном. Согласно этой теории, первый слой противоions или даже несколько слоев удерживаются особенно прочно у поверхности за счет действия электростатических сил и сил специфической адсорбции. Эту часть двойного слоя называют адсорбционной или плотной частью. Строение ее зависит от того, сохраняется ли гидратная оболочка иона при его адсорбции или же ион частично дегидратирован. Толщину плотного слоя "d" определяют как расстояние от поверхности (точнее, от центра тяжести зарядов внутренней обкладки) до плоскости, проходящей через центры ближайших к поверхности противоions. Эту плоскость называют плоскостью наибольшего приближения ионов. Толщина "d" имеет порядок единиц ангстрем. Остальные противоions образуют диффузную часть двойного электрического слоя.

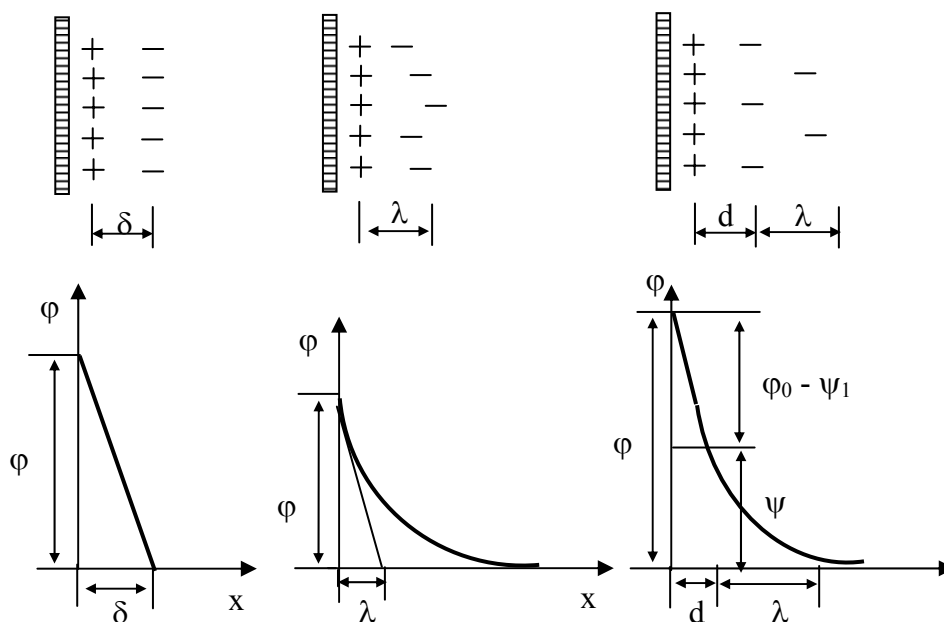


Рис. 1. Схема двойного электрического слоя (x – расстояние от электрода): а) ДЭС по Гельмгольцу, б) ДЭС по Гуи – Чэпмену, в) ДЭС по Штерну.

Падение потенциала с расстоянием от твердой поверхности в этом случае имеет линейный характер лишь в плотном слое (рис. 1в). В области диффузного распределения ионов потенциал изменяется нелинейно.

Теория ДЭС, как и всякая теория, нуждается в экспериментальной проверке. Однако нет возможности измерять потенциал на границе плотного и диффузного слоев (ψ_1) непосредственными, прямыми методами. Нельзя, например, поместить измерительный электрод точно в плоскость, проходящую через центры первого слоя ионов. Но можно измерять другую, близкую к ψ_1 величину - электрокинетический потенциал (ξ), называемый кратко дзета-потенциалом. Дзета-потенциал определяют как потенциал границы скольжения фаз, удаленной от границы раздела на расстояние Δ (рис. 2). Граница скольжения устанавливается при относительном перемещении фаз в результате явлений, получивших название электрокинетических.

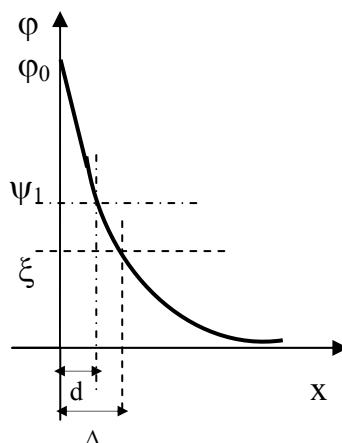


Рис. 2. Соотношение между ψ_1 и ξ - потенциалом (Δ - расстояние от поверхности до границы скольжения).

Электрокинетические явления

Существование двойного электрического слоя на границе раздела фаз, т.е. пространственного разделения разноименных ионов вблизи поверхности, обуславливает возникновение ряда характерных свойств дисперсных систем, в частности, электрокинетических явлений. К электрокинетическим явлениям относятся процессы взаимного смещения фаз под действием электрического поля. Это электрофорез - движение частиц дисперсной фазы в дисперсной среде и электроосмос - перенос дисперсионной среды через пористую перегородку под действием

постоянного внешнего напряжения, а также обратные процессы - процессы возникновения разности потенциалов при взаимном смещении фаз - потенциалы течения и седиментации.

Основное уравнение теории электрокинетических явлений (уравнение Гельмгольца-Смолуховского) выведено на основании рассмотрения двойного электрического слоя как плоского конденсатора и связывает скорость перемещения фаз при электрофорезе или электроосмосе с разностью потенциалов между обкладками конденсатора. Обкладки конденсатора разделены слоем дисперсионной среды толщиной δ . На обкладках конденсатора сосредоточены ионы с поверхностной плотностью заряда ε . Ионы смещаются относительно друг друга под действием электрической силы F :

$$F = \varepsilon H$$

где F - электрическая сила, действующая на 1 см^2 поверхности обкладки конденсатора; ε - плотность заряда (число зарядов на 1 см^2 поверхности); H - градиент потенциала.

Скорость смещения фаз V определяется условием равенства электрической силы силе вязкого сопротивления, определяемой уравнением Ньютона:

$$F' = \eta (dV/dx)$$

где η - вязкость. Считая, что градиент скорости сдвига постоянен в зазоре толщиной δ , можно записать $(dV/dx) = V/\delta$, где V - макроскопически измеряемая скорость взаимного смещения фаз. Если $F = F'$, то получим:

$$\varepsilon H = \eta (V / \delta) \quad \text{или} \quad V = \varepsilon H \delta / \eta \quad (2)$$

Используя известную формулу плоского конденсатора (1) и подставив из нее выражение для ε в (2), получим:

$$V = D H \varphi_0 / 4\pi \eta$$

По Гельмгольцу, φ_0 - разность потенциалов между обкладками конденсатора, определяющая скорость электрокинетических явлений, и есть электрокинетический потенциал ξ :

$$\xi = (4\pi \eta / D H) V \quad (3)$$

Толщина зазора δ выпала из конечной формулы (3), а это значит, что скорость взаимного смещения фаз не зависит от деталей строения

двойного электрического слоя (вида зависимости $\varphi = f(x)$), а определяется только потенциалом ξ . Электрокинетический потенциал, таким образом, имеет смысл потенциала границы скольжения (рис. 2).

При этом местоположение границы скольжения (расстояние Δ) по отношению к двойному электрическому слою остается неясным. Предполагается, что первый слой ионов со своими гидратными оболочками и первый слой молекул воды, смачивающих твердую фазу, не перемещаются относительно твердой фазы при течении жидкости через капилляр. Поэтому граница скольжения должна проходить либо на расстоянии "d" от поверхности ($d = \Delta$) и в этом случае $\xi = \psi$; либо смещена глубже в жидкую фазу, оставляя часть ионов диффузного слоя в неподвижном гидродинамическом слое жидкости; в этом случае $\xi < \psi$. Различие между ξ и ψ должно быть тем менее заметным, чем больше диффузность ДЭС, т.е. уменьшается в области разбавленных растворов.

В соответствии с рассмотренной теорией строения ДЭС ξ -потенциал всегда меньше общего скачка потенциала φ и должен быть одинаков с ним по знаку. Сжатие двойного электрического слоя при введении электролитов должно приводить к уменьшению ξ -потенциала. Это соответствует результатам экспериментального изучения влияния электролитов на электрокинетический потенциал. Для электролитов с многозарядными, сильно адсорбирующимися ионами наблюдается явление перезарядки поверхности. Это связано со способностью таких ионов к специфической адсорбции - эти ионы адсорбируются в таких количествах, что не только нейтрализуют заряд поверхности, но и перезаряжают частицу. При этом общий потенциал φ остается постоянным, а ξ - потенциал меняет знак на обратный (рис. 3).

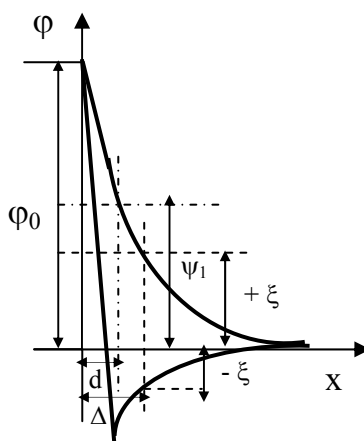


Рис. 3. Изменение потенциала в ДЭС при сверхэквивалентной адсорбции.

Итак, возникновение электрокинетических явлений обусловлено диффузным строением двойного электрического слоя. Разноименность зарядов фаз приводит к перемещению противоионов вместе с жидкой

фазой (электроосмос), а в случае дисперсной системы - к перемещению частиц дисперсной фазы (электрофорез). При этом действующая электрическая сила (равная произведению заряда на градиент потенциала) будет тем больше, чем больше зарядов диффузного слоя окажется в подвижной жидкости. Таким образом, электрокинетические явления должны быть развиты тем сильнее, чем больше подвижный заряд диффузного слоя и пропорциональный ему электрокинетический потенциал. Отсюда следует, что электрокинетический потенциал может служить мерой интенсивности электрокинетических явлений и в то же время мерой степени размытия диффузионной части двойного электрического слоя. Поэтому он может быть использован при рассмотрении свойств системы, связанных с существованием диффузного слоя, в частности, устойчивости гидрофобных золей.

Определение электрокинетического потенциала методами электрофореза и электроосмоса

Величину ξ -потенциала можно вычислить по уравнению (3), измеряя скорость электрофоретического или электроосмотического переноса.

Методика определения электрофоретической скорости сводится либо к непосредственной регистрации скорости движения частицы в электрическом поле в плоской камере под микроскопом, либо скорости перемещения границы золя с "боковой жидкостью" в градуированной U-образной трубке. Боковая жидкость представляет собой раствор электролита с электропроводностью, равной электропроводности золя. Это равенство обеспечивает постоянство градиента напряжения во всей системе и, как следствие, сохраняет четкую движущуюся границу во время прохождения тока.

Для капиллярно-пористых тел точные значения напряженности поля E и линейной скорости V обычно не известны, вследствие сложности и извилистости структуры пор. Поэтому целесообразно перейти к величинам, измеряемым на опыте - объемной скорости течения жидкости V' и силе тока I . Объемная скорость электроосмотического переноса равна:

$$V' = (Q / S t) \quad (4)$$

где Q - объем перенесенной жидкости; S - эффективная площадь сечения капилляров; t - время.

Поскольку величину S экспериментально определить невозможно, ее заменяют другими известными величинами. Согласно закону Ома:

$$E = I R \quad (5)$$

где E - приложенная разность потенциалов; I - сила тока, R - сопротивление системы, которое равно:

$$R = \rho l / s = l / (\chi s)$$

где ρ - удельное сопротивление; χ - удельная электропроводность; l - эффективная длина капилляров.

Подставляя это значение в (5), получим:

$$E = (I l / \chi s)$$

а для градиента потенциала $H = E / l = I / (\chi s)$, откуда:

$$S = I / (H \chi) \text{ и } V = (Q \chi H) / I t$$

Подставив это значение для электроосмотической скорости в уравнение Гельмгольца-Смолуховского для электрокинетического потенциала (3), получим уравнение:

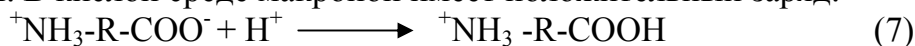
$$\xi = (4\pi \eta Q \chi) / (I t D) \quad (6)$$

Амфолиты. Изоэлектрическая точка белков

Полиэлектролиты, т.е. полимеры, в состав молекул которых входят функциональные группы, способные к ионизации, распространены в окружающем нас мире и находят широкое применение в технике.

Типичными представителями полиэлектролитов являются белки. Схематически белковую молекулу в водном растворе можно представить в виде дипольного иона $^+NH_3RCOO^-$, где R - достаточно длинная углеводородная цепочка, содержащая пептидные группы $CONH$, с помощью которых в молекуле белка соединяются друг с другом α - аминокислотные остатки.

При этом ионогенные группы имеются не только на концах молекул, но и в боковых аминокислотных остатках R , распределенных по всей цепи. Поэтому для макромолекулы белка возможны различные состояния ионизации, определяемые зарядом макроиона, аминокислотным составом и pH. Макроион может быть заряжен положительно, отрицательно или иметь нулевой заряд в зависимости от pH среды. В кислой среде макроион имеет положительный заряд:



в щелочной - отрицательный:



Наиболее плотное строение (клубок) макромолекулы амфолитов имеют при нулевом суммарном заряде макроиона, т.е. когда число диссоциированных основных и кислотных групп равно. Значение рН, при котором общее число положительных зарядов белковой молекулы равно числу отрицательных зарядов, $\xi = 0$ и электрофоретическая подвижность равна нулю, называется изоэлектрической точкой. Можно показать, что изоэлектрическая точка амфолита в чистом водном растворе (в отсутствие посторонних ионов) определяется константами диссоциации кислотной и основной группы амфолита и не зависит от ее концентрации.

Константа диссоциации карбоксильной группы

$$K_1 = ([R^-][H^+]) / [R] \quad (9)$$

где $[H^+]$ - концентрация ионов водорода; $[R]$ - концентрация амфолита в растворе; $[R^-]$ - концентрация аниона амфолита.

Поскольку NH_3 - группа способна отщеплять протон, ее можно рассматривать как кислотную группу, и соответствующая константа диссоциации запишется следующим образом:

$$K_2 = ([R][H^+]) / [R^+] \quad (10)$$

Условие $\xi = 0$ будет выполняться, если $[R^+] = [R^-]$. Выразив $[R^+]$ и $[R^-]$ из уравнений (9) и (10) и приравняв эти величины, получим:

$$([R] K_1) / [H^+]_{\xi} = ([R] [H^+]_{\xi}) / K_2 \quad (11)$$

где $[H^+]_{\xi}$ - концентрация ионов водорода, удовлетворяющая условию $\xi=0$ (изоэлектрическое состояние).

Из (11) получаем, что:

$$[H^+]_{\xi} = (K_1 K_2)^{1/2} \quad \text{или} \quad pH = (pK_1 + pK_2) / 2 \quad (12)$$

где рН - изоэлектрическая точка амфолита.

Однако это заключение верно только в первом приближении, так как мы пренебрегли коэффициентами активности, которые могут быть различными для каждого из ионов, участвующих в равновесии (уравнения 9 и 10).

Кроме того, для таких сложных систем, как белки, определение изоэлектрической точки с использованием уравнения (12) осложняется не только потому, что нам приходится иметь дело с целым набором констант диссоциации, но и потому, что определение этих констант само по себе является сложной экспериментальной задачей.

Поэтому для определения изоэлектрической точки белков часто используют ряд свойств, косвенно связанных с зарядом частиц - вязкость,

набухание, осмотическое давление, светорассеяние. Кривые зависимости этих свойств от рН обладают минимумом в изоэлектрической точке.

Работа 1. Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза

Цель работы: определение знака заряда частиц и электрокинетического потенциала в дисперсных системах.

Порядок выполнения работы. Для определения электрокинетического потенциала используется метод подвижной границы. Принцип его основан на наблюдении за скоростью передвижения границы между окрашенным золев и прозрачной боковой жидкостью под влиянием электрического поля. В работе может быть использован прибор, изображенный на рисунке 4. Перед началом работы прибор тщательно промывают и высушивают. Затем вынимают кран, протирают его и осторожно смазывают вазелином так, чтобы вазелин не попал в отверстие крана. Приготовленный заранее золь гидрата окиси железа (см. главу "Методы получения, устойчивость и коагуляция дисперсных систем") наливают в узкую трубку прибора через воронку при закрытом кране. Слегка открыв кран, заполняют его просвет золев, следя, чтобы в просвете не оставалось пузырьков воздуха и чтобы золь не попал в нижнюю часть U-образной трубки. Кран закрывают и заполняют узкую трубку золев, а U-образную трубку - боковой жидкостью (раствором 0,03 н НС1). Прибор устанавливают в штативе и, открыв кран, вводят в U-образную трубку золь. Если сделать это достаточно осторожно и медленно, то в U-образной трубке получается резкая граница между золев и боковой жидкостью. Затем в трубку помещают платиновые электроды, соединенные с источником постоянного тока, и наблюдают за скоростью опускания окрашенной границы в одном колене или за скоростью поднятия в другом за определенный промежуток времени.

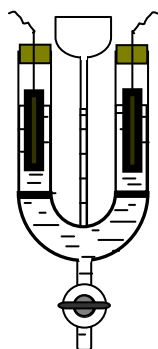


Рис. 4. Прибор для определения ξ - потенциала с помощью электрофореза.

Так как скорость передвижения границы довольно сильно зависит от температуры, то все точные электрофоретические измерения рекомендуется проводить в приборе, помещенном в термостат. Источник

постоянного тока должен иметь достаточно высокое напряжение (100 В), так как скорость переноса частиц при прочих равных условиях пропорциональна разности потенциалов, приложенной к электродам. Приложенное напряжение измеряется вольтметром, включенным параллельно с электродами, и поддерживается во время опыта постоянным (не менее 80 вольт). Результаты наблюдений записывают в таблицу 7.

Измерив гибкой проволокой расстояние l (см) между электродами, определяют среднюю величину градиента потенциала H (в системе CGSE):

$$H = E / 300 l \text{ [абс. электр. единиц]} \quad (1 \text{ эл. ст. ед.} = 300 \text{ В})$$

Таблица 7

Время t , сек.	Пройденный путь S , см	Напряжение E , В	Расстояние l , см

Величину l необходимо измерить 5-6 раз и взять среднее значение. Вычисляют электрофоретическую скорость по уравнению:

$$V = S / (H t)$$

где S - путь (см), пройденный окрашенной границей за время t (сек.). Зная V , можно вычислить в абсолютных электростатических единицах величину ξ - потенциала по уравнению Гельмгольца-Смолуховского (3), или, если ξ -потенциал выразить в вольтах:

$$\xi = 300 (4\pi \eta / D) V \quad (\text{В}) \quad (13)$$

где D - диэлектрическая постоянная жидкости (D воды=81); η - ее вязкость (η воды = 0,01 пуаз)

б) Для определения электрокинетического потенциала может быть использован прибор Рабиновича - Фодимана (рис. 5).

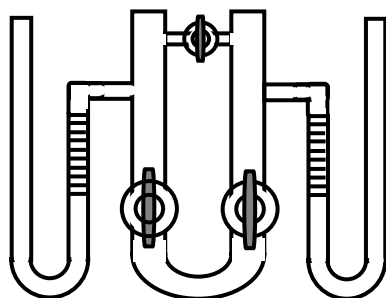


Рис. 5. Прибор Рабиновича-Фодимана.

Перед работой прибор тщательно и многократно промывается дистиллированной водой. После этого в него наливают исследуемый золь так, чтобы он заполнил без пузырей нижнюю часть прибора и оба крана. Затем краны закрывают, избыток золя выливают, хорошо отмывают прибор дистиллированной водой от следов золя, заполняют боковой жидкостью так, чтобы был заполнен верхний кран, и закрепляют в штативе. В нижнюю часть боковых трубок пипеткой с длинным оттянутым кончиком очень медленно и осторожно, чтобы не вызвать перемешивания жидкостей, вводят небольшое количество 10% раствора CuSO_4 так, чтобы уровень его доходил до делений миллиметровой шкалы на боковой трубке. При этом граница раздела между раствором сернокислой меди и боковой жидкостью должна быть резкой. В раствор сернокислой меди опускают медные электроды и на короткое время открывают верхний соединительный кран, чтобы сравнить уровни жидкости в обоих коленах прибора. Затем определяют расстояние Z между границами раствора сернокислой меди в правой и левой боковых трубках (по всей длине прибора). Расстояние между двумя верхними нулевыми делениями, нанесенными на боковых трубках, составляет $l = 48,5$ см. Чтобы получить всю длину, необходимо по миллиметровой шкале измерить расстояние на обеих боковых трубках от верхнего нулевого деления до границы раствора сернокислой меди l_1 и l_2 и прибавить к длине l , т. е. $Z = l_1 + l_2 + l$. Электроды соединяют с источником постоянного тока с напряжением 200 -220 вольт, медленно открывают оба нижних крана прибора, включают источник тока и наблюдают за передвижением границ золя. Когда уровень золя в одном колене дойдет до нулевого деления шкалы, включают секундомер. Затем отмечают время, в течение которого граница золя проходит каждые 5 мм шкалы. Во время опыта необходимо следить за постоянством напряжения по вольтметру, включенному параллельно с электродами. Результаты записываются в таблицу 8.

Таблица 8

t, сек	l , см	E, В	Z, см	H, ед. CGSE	U, ед. CGSE	ξ , В

Где t - время, l - расстояние, пройденное зодем, E – напряжение, Z – длина, H - градиент потенциала, U - электрофоретическая скорость.

Затем вычисляют и вносят в эту таблицу следующие величины:

- 1) градиент потенциала H , выраженный в системе $H = E / 300 z$
- 2) электрофоретическую скорость $u = l / (H t)$
- 3) величину электрокинетического потенциала, выраженную в вольтах:

$$\xi = (4\pi\eta/D) V 300 \quad (\text{В})$$

где D - диэлектрическая постоянная воды, равная 81; η - вязкость воды при температуре опыта в пуазах.

После окончания электрофореза необходимо вылить боковую жидкость и золь и сполоснуть прибор дистиллированной водой.

Работа 2. Исследование электроосмоса через пористую мембрану

Цель работы: определение электрокинетического потенциала по скорости электроосмотического переноса жидкости.

Порядок выполнения работы. Для изучения явлений электроосмоса обычно ставят опыт не с одним капилляром, а с порошком или с пористой перегородкой, состоящей из очень большого количества капилляров разнообразной формы и размеров. Из приборов для изучения электроосмоса, применяемых в лаборатории, широко распространен прибор, изображенный на рисунке 6, который используется для измерения ξ -потенциала порошков.

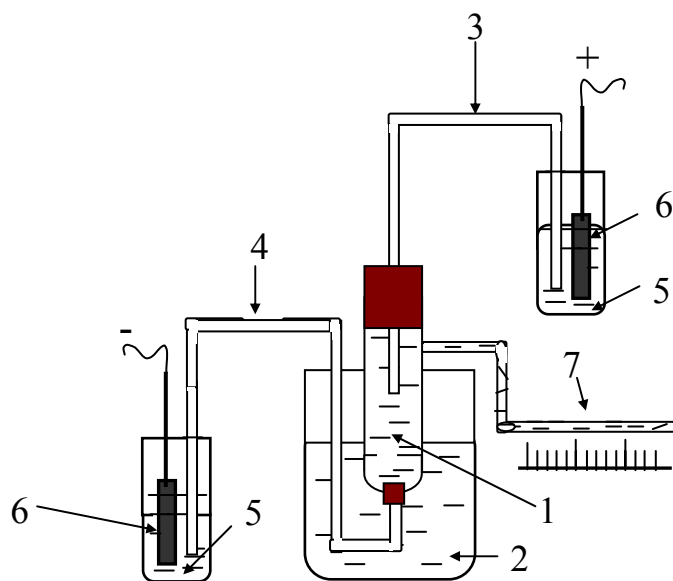


Рис. 6. Прибор для определения ξ -потенциала с помощью электроосмоса.

Исследуемое порошкообразное вещество (тальк) взбалтывают в конической колбе емкостью 250 мл с большим количеством раствора 0,005 н HCl (150 - 200 мл), по отношению к которому должен быть определен ξ -потенциал, и затем оставляют на некоторое время (не менее 40 мин) для наступления адсорбционного равновесия. После отстаивания раствор отфильтровывают на воронке Бюхнера (фильтрат не выливать!) и порошком набивают нижнюю суженую часть стеклянного сосуда 1.

Чтобы порошок при наполнении не проваливался через отверстие, имеющееся в дне сосудика, дно последнего можно прижать к чистому марлевому тампону (можно и к фильтровальной бумаге). Таким путем образуется пористая перегородка (мембрана). После этого весь сосудик 1 и стакан 2, в который погружена нижняя часть сосудика, заполняют той жидкостью, с которой настаивался порошок (фильтрат). Необходимо особенно тщательно следить за тем, чтобы при заполнении сосудика в нем не оставалось пузырьков воздуха и чтобы частицы суспензии не попали в капилляр 7. Сосудик закрепляют в штативе и закрывают резиновой пробкой, через которую проходит сифон 3, наполненный студнем агар-агара. Другой такой же сифон 4 подводится под нижнюю часть сосудика. Наружные концы сифонов 3 и 4 погружаются в стаканчики с 10%-раствором сернокислой меди 5, в которые опущены медные электроды 6, соединенные с источником постоянного тока (напряжение от 80 В и выше). Последовательно с электродами в цепь включается миллиамперметр и параллельно - вольтметр.

При включении тока жидкость начинает передвигаться к тому или другому полюсу, что можно заметить по движению мениска в горизонтально расположенном капилляре 7. Зная, к какому полюсу передвигается жидкость, можно определить, как она заряжена. Знак заряда порошка, очевидно, будет одинаков со знаком заряда источника постоянного тока, к которому движется жидкость.

Во время опыта напряжение и сила тока должны быть постоянными. Ток включают только после того, как положение мениска в капилляре не изменяется заметным образом в течение пяти минут. Перед включением тока переключатель чувствительности миллиамперметра должен быть поставлен на наименьшую чувствительность.

Так как помимо электроосмоса движение жидкости в капилляре может происходить за счет других сил (смачивание, разное гидростатическое давление, тепловое расширение и др.), то для определения чисто электроосмотического эффекта во время опыта несколько раз изменяют направление тока, проходящего через прибор. Для этого пропускают ток в одном направлении в течение 5 минут и измеряют расстояние, на которое сместился мениск жидкости в капилляре. Затем меняют полюса и производят измерения при движении жидкости в обратную сторону. Поскольку другие силы, помимо электроосмотических, складываясь, помогают движению жидкости только в одном направлении, то истинным смещением мениска в капиллярной трубке будет среднее арифметическое смещений, наблюдаемых при прямом и обратном направлениях тока.

Прежде чем приступить к вычислению из полученных данных электрокинетического потенциала, необходимо измерить электропроводность дисперсионной среды суспензии. Для этого с помощью реохордного моста типа Р-38 измеряют сопротивление 0,01 н раствора KCl (R_{KCl}) и, пользуясь формулой $K = R_{KCl} \chi_{KCl}$, определяют

постоянную (значение $\chi_{КС1}$ для различных температур приведены в таблице). Затем измеряют сопротивление фильтрованной дисперсионной среды (R_x) и по формуле $\chi = K / R_x$ определяют удельную электропроводность среды. Результаты измерений и расчетов записывают в таблицу 9.

Таблица 9

$\chi, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	I, А	t, сек	H, см	H _{ср} , см	r, см	Q, см ³	ξ , В

где χ - удельная электропроводность, I - сила тока, t - время протекания жидкости, H - смещение мениска в капилляре, H_{ср} - среднее смещение мениска в капилляре, r - радиус капилляра, Q - объем переносимой жидкости.

Величины электрокинетического потенциала вычисляются формуле

$$\xi = (4\pi \eta Q \chi) / (I t D)$$

где Q - объем жидкости, перенесенной в результате электроосмоса за время t при силе тока I, χ - удельная электропроводность дисперсионной среды.

Объем жидкости, перенесенной в результате электроосмоса (Q), определяется по формуле

$$Q = \pi r^2 h_{ср}$$

Где r - радиус капилляра; h_{ср} - истинное смещение мениска в капилляре.

При вычислении величины ξ -потенциала следует помнить, что в уравнении электрические величины должны быть выражены в системе абсолютных электростатических единиц.

Если же величина χ выражена в см⁻¹, а сила тока в амперах, то

$$\xi = (4\pi \eta Q \chi) / (I t D) 300^2 \text{ (В)} \quad (13)$$

Работа 3. Определение изоэлектрической точки желатина

Цель работы: изучение зависимости светорассеяния желатина от pH и определение изоэлектрической точки желатина.

Порядок выполнения работы. Навеску желатины (2 г) залить в колбочке 25 мл дистиллированной воды и оставить набухать в течение 20 минут, затем колбочку перенести на водяную баню, нагретую до 50-60°C. Раствор перемешивать палочкой до растворения желатины, затем долить

воды так, чтобы общий объем раствора составлял 200 мл. Горячий раствор профильтровать через складчатый фильтр и разлить в 8 пронумерованных колбочек по 25 мл в каждую. Затем добавлением кислоты или щелочи из микробюретки довести растворы до нужных значений рН в интервале 2-9, пользуясь таблицей 10.

Таблица 10

№№ колб	1	2	3	4	5	6	7	8
рН	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	7,0	9,0
0,1 HCl, мл	2,0	1,3	0,9	0,65	0,25	-	-	-
0,1 NaOH, мл	-	-	-	-	-	-	0,24	0,38
вода, мл	-	0,7	1,1	1,35	1,75	2,0	1,76	1,62
величина светопропускания, %								

После перемешивания растворов (без взбалтывания) колбы установить в гнезде металлической ванны и охладить проточной водой в течение 5 минут.

Измерение мутности растворов желатины проводят на приборе ФЭК 56М (см. главу "Оптические свойства дисперсных систем").

Результаты представляют в виде графика зависимости % светопропускания от рН растворов. Определяют изоэлектрическую точку желатины.

Работа 4. Определение изоэлектрической точки казеина

Цель работы: определение изоэлектрической точки по мутности растворов визуальным методом.

Порядок выполнения работы. Раствор белка казеина устойчив только в определенной области рН, когда коллоидные частицы несут на себе электрический заряд. В изоэлектрической точке наблюдается максимум мутности. На этом основан метод определения изоэлектрической точки казеина. 0,2 г казеина растворяют при нагревании на водяной бане (температура 40 - 50°) в 5 мл 1 н раствора уксуснокислого натрия. Если растворение не наступает, то добавляют немного воды. Полученный раствор выливают в мерную колбу емкостью 50 мл и, доводя дистиллированной водой до метки, получают раствор казеина в 0,1 н растворе CH_3COONa . По 1 мл этого раствора наливают в 9 пробирок, в которые предварительно налита вода и уксусная кислота в следующих количествах (таблица 11).

Таблица 11

Номера пробирок	Дистил. вода, мл	0,01 н CH ₃ COOH, мл	0,1 н CH ₃ COOH, мл	1 н CH ₃ COOH, мл	Раствор казеина
1	8,38	0,62	-	-	
2	7,75	1,25	-	-	
3	8,75	-	0,25	-	
4	8,5	-	0,5	-	
5	8	-	1	-	
6	7	-	2	-	
7	5	-	4	-	
8	1	-	8	-	
9	7,4	-	-	1,6	

Через 30-40 минут отмечают, в каких пробирках произошло помутнение или выпал осадок. Помутнение обозначается знаком +, хлопьеобразование - х. Чем больше помутнение, тем больше ставят крестиков. В заключение определяют рН растворов, в которых произошло наибольшее помутнение (см. руководство "рН-метрия").

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Седиментационная устойчивость дисперсных систем

При изучении дисперсных систем с частицами достаточно большой массы необходимо принимать во внимание влияние гравитационного поля (земного притяжения) на систему. В подобных системах частицы дисперсии под действием гравитационного поля будут оседать (седиментировать). В результате этого в системе устанавливается либо определенное равновесное распределение частиц по высоте, либо, если частицы достаточно тяжелы, все они выпадут в осадок.

Способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц по всему объему принято называть седиментационной или кинетической устойчивостью системы. О седиментационной устойчивости можно говорить только при рассмотрении свобододисперсных систем, когда каждая частица свободна и находится в тепловом движении.

Грубодисперсные системы седиментационно неустойчивы и оседают, так как частицы их тяжелы и практически не могут осуществлять теплового (броуновского) движения. Высокодисперсные системы (газы, истинные растворы) обладают высокой кинетической устойчивостью. Коллоидные системы (аэрозоли, лиозоли) по устойчивости занимают промежуточное положение.

Для кинетически неустойчивых систем с относительно малыми размерами частиц на равновесное распределение частиц по высоте могут влиять самые незначительные толчки и сотрясения, а также неравномерная температура в различных участках системы. Для

высокодисперсного золь золота достаточно колебаний температуры на $0,001^{\circ}\text{C}$ в течение часа, чтобы седиментация была полностью исключена за счет конвекционных потоков.

Наблюдение за скоростью седиментации в суспензиях, почти полностью кинетически неустойчивых дисперсных системах с достаточно большими частицами, позволяет определять размер дисперсных частиц. Применяющиеся при этом методы называются методами седиментационного анализа.

Принцип седиментационного анализа

В практике физико-химического исследования суспензий очень распространенным методом является седиментационный анализ, который заключается в изучении скорости оседания (седиментации) частиц, взвешенных в той или иной среде, и позволяет определять размер частиц.

Оседание частиц в жидкости происходит под действием силы тяжести - веса частиц, величина которого для частиц шарообразной формы с учетом гидростатической поправки равна:

$$P = \frac{4}{3} \pi r^3 (D-d) g \quad (1)$$

где r - радиус частиц; D - плотность вещества; d - плотность жидкости; g - ускорение силы тяжести.

Оседанию частиц противодействует сила вязкого сопротивления жидкой среды, определяемая законом Стокса:

$$f = 6\pi \eta r u \quad (2)$$

где η - вязкость жидкости; u - скорость движения частицы.

Вначале под действием постоянной силы P частица движется ускоренно, так как сила P больше силы f . По мере увеличения скорости сила f растет. К некоторому моменту эти силы становятся равными, с этого момента частица движется с постоянной скоростью u . Из условия $P = f$ и, соответственно:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D-d) g = 6 \pi \eta r u \quad (3)$$

можно установить зависимость между r и u :

$$r = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta u}{(D-d)g}} \quad (4)$$

Так как для данной системы η и $(D-d)$ - величины постоянные, то, вводя в уравнение (4) постоянную:

$$C = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta}{(D-d)g}}, \quad \text{получаем} \quad r = C\sqrt{u} \quad (5)$$

Это уравнение применимо для определения размеров частиц в водных суспензиях с размерами частиц от 0,1 до 100 мкм. Для частиц таких размеров применим закон Стокса, а время нарастания скорости до постоянного значения составляет малые доли секунды и не оказывает влияния на расчеты.

Более крупные частицы, размером более 100 мкм, значительную часть пути движутся ускоренно, и уравнение Стокса становится неприменимым.

Частицы размером менее 0,1 мкм оседают крайне медленно и могут образовывать седиментационно-устойчивые системы, в которых оседанию частиц противодействует диффузия.

Работа 1. Проведение седиментационного анализа весовым методом

Цель работы: исследование кинетики седиментации полидисперсных суспензий с помощью весов. Определение фракционного состава суспензий. Построение кривой распределения.

Определение скорости оседания в суспензии может быть осуществлено весовым методом. Наиболее простым и чувствительным прибором для этой цели являются весы Фигуровского (рис. 7).

Весы Фигуровского

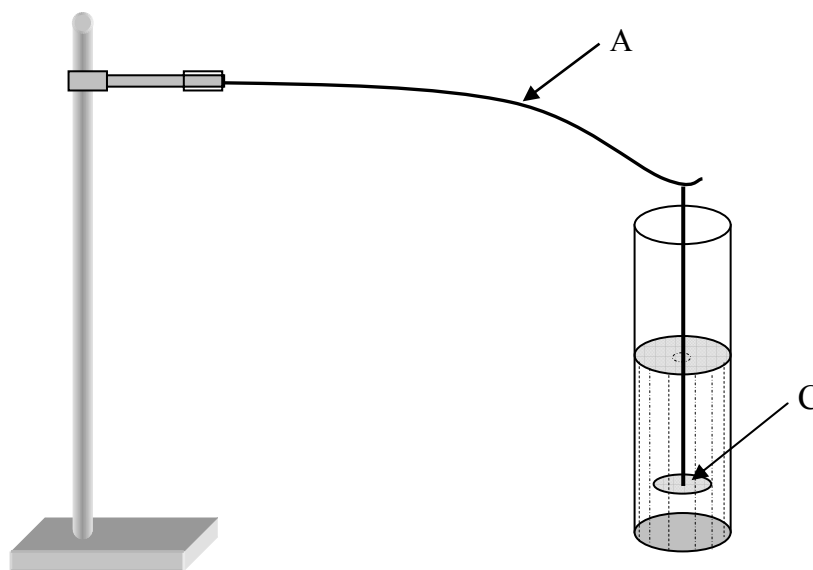


Рис. 7. Седиментационные весы Фигуровского.

Прибор представляет собой стеклянный шпиг (коромысло) А, оттянутый от палочки и прочно укрепленный на штативе. На конец шприца подвешивается тонкая стеклянная чашечка С. По мере оседания частиц коромысло будет деформироваться. Изменение деформации коромысла фиксируют катетометром.

Опыт проводят следующим образом. Цилиндр наполняют водой до краев. Устанавливают коромысло и цилиндр так, чтобы крючок коромысла приходился на центр цилиндра, тогда края чашечки не будут касаться стенок цилиндра, и устанавливают катетометр. Затем чашечку вынимают, навеску глины засыпают в цилиндр и хорошо размешивают стеклянной палочкой, к концу которой прикреплен резиновый листок. Передвигая такую мешалку вверх и вниз в течение трех-пяти минут, можно добиться равномерного распределения дисперсной фазы по всему объему.

Немедленно после окончания перемешивания в суспензию опускают чашечку, подвешивают ее на крючок коромысла и одновременно с погружением чашечки включают секундомер. Через 15 секунд, когда прекратятся колебания коромысла и затихнут конвекционные потоки в жидкости, вызванные погружением чашечки, секундомер останавливают, ставят на нуль и включают снова.

Одновременно с пуском секундомера делают первый отсчет по микрошкале с помощью отсчетного микроскопа. Этот отсчет соответствует начальному моменту счета времени.

Скорость седиментации полидисперсной суспензии наибольшая в начале опыта, поэтому в начале отсчеты берут через 30 секунд, затем промежутки между отсчетами увеличивают, делая их через 1 минуту, затем через 5 минут и в конце опыта - через 10-20 минут.

Опыт ведут в течение 1-1,5 часов, до тех пор, пока не закончится процесс оседания и два последних отсчета, сделанные через 20 минут, не дадут одинаковые или очень близкие значения. Результаты наблюдений записываются в виде таблицы 12.

Таблица 12

τ , сек	P	ΔP

P - отсчет по катетометру; ΔP - разность между отсчетом по катетометру в данный момент времени P_τ и первоначальным отсчетом P_0 , т.е. ΔP - пропорционально количеству осевших частиц.

На основании полученных результатов строят график $\Delta P = f(\tau)$, который используют для построения кривой распределения.

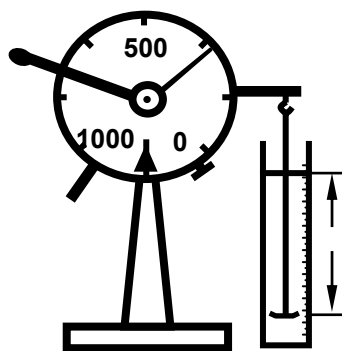


Рис. 8. Торсионные весы.

Седиментационный анализ можно также выполнить с помощью торсионных весов. При работе с торсионными весами (рис. 8), прежде всего, необходимо проверить правильность установки весов по уровню. Затем проверяют положение равновесия весов следующим образом: снимают металлическую чашечку и к промежуточному подвесу вместо чашечки подвешивают проволочный грузик 500 мг; затем перемещением вправо рычага арретира освобождают коромысло и с помощью рукоятки устанавливают стрелку-указатель в крайнее положение (на деление 500 шкалы весов). Весы находятся в равновесии тогда, когда указатель равновесия находится против вертикальной линии равновесия, нанесенной на шкале. Если при установке стрелки-указателя на цифру шкалы 500 (при грузе 500 мг) указатель равновесия не находится против вертикальной линии, его приводят к этому положению посредством винта. После этого опять арретируют весы, перемещая рычаг влево.

В стеклянный цилиндр с миллиметровыми делениями наливают дистиллированную воду до уровня на 1 - 2 см ниже края цилиндра, устанавливают цилиндр с правой стороны прибора и в воду погружают стеклянную или металлическую чашечку, подвешивая ее на петле тяги коромысла весов. Надо следить за тем, чтобы на чашечке не было пузырьков воздуха и цилиндр был установлен в таком положении, чтобы чашечка располагалась симметрично по отношению к стенкам цилиндра.

Затем освобождают арретир весов (передвигают рычаг вправо) и приводят весы к равновесию, перемещая рукоятку стрелки - указателя против часовой стрелки до тех пор, пока сместившийся влево указатель равновесия не окажется опять против вертикальной линии. Записывают отсчет по шкале весов - эта цифра соответствует начальному отсчету опыта, т.е. весу чашечки без осадка в воде.

По миллиметровой шкале на стенках цилиндра определяют высоту столба H жидкости над чашечкой (расстояние от дна чашечки до уровня воды в цилиндре). Затем арретируют весы (рычаг передвигают

влево), измеряют объем налитой в цилиндр воды и прямо в цилиндре готовят 0,8% суспензию мелко измельченного кварца или углекислого кальция; необходимую для этого навеску порошка рассчитывают и отвешивают на весах.

Приготовленную суспензию в цилиндре тщательно перемешивают с помощью специальной дисковой мешалки. Перемещая диск вверх и вниз в течение 2-3 минут, добиваются равномерного распределения частиц суспензии по всему объему. Не прекращая перемешивания, ставят цилиндр с правой стороны прибора и, вынув мешалку, быстро погружают в суспензию чашечку, подвешивая ее к петле тяги коромысла весов. Одновременно с погружением чашечки включают секундомер и освобождают арретир весов (рычаг перемещают вправо). Вследствие оседания частиц суспензии на чашечку указатель равновесия перемещается вправо. Первый отсчет делают через 10 секунд от начала опыта. Рукояткой плавно перемещают стрелку-указатель (которая была остановлена в положении начального отсчета) в направлении против часовой стрелки до равновесия весов, т.е. до установки указателя равновесия против черты.

Скорость процесса седиментации полидисперсной суспензии наибольшая в начале опыта, поэтому сначала отсчеты берут через 10-30 секунд, затем постепенно промежутки между отсчетами увеличивают. В конце опыта отсчеты делают через 10 - 15 минут.

По мере накопления осадка на чашечке указатель равновесия смещается влево, при каждом отсчете его нужно возвращать в положение равновесия рукояткой. Приводить весы к равновесию следует непосредственно перед началом отсчета. Отсчеты по шкале весов с помощью стрелки делают только после установления равновесия. Показания шкалы пропорциональны весу осадка, осевшего на чашечку к данному моменту времени. Опыт ведут в течение 2 - 2,5 часов до тех пор, пока не закончится процесс оседания, и два последующих отсчета, сделанные через 10 - 15 минут, не дадут одинаковых или очень близких значений.

По окончании измерения необходимо арретировать весы (рычаг передвинуть влево), установить стрелку-указатель на 0 шкалы, снять и вымыть чашечку и цилиндр.

Полученные результаты (отсчеты по шкале и время) записывают в таблицу 12. Вычисляют разности ΔP между каждым отсчетом по шкале весов и начальным отсчетом - эти разности пропорциональны весу осадка на чашечке весов.

На миллиметровой бумаге в крупном масштабе вычерчивают кривую оседания суспензии, откладывая по оси абсцисс время от начала опыта в секундах, а по оси ординат величину ΔP . Дальнейший расчет ведется так же, как и при работе с весами Фигуровского.

Седиментометр Вигнера

В приборе Вигнера о ходе процесса осаждения судят по изменению удельного веса суспензий. Прибор Вигнера построен на том принципе, что отношение высот двух столбов жидкости в сообщающихся сосудах обратно пропорционально их плотности. Он состоит из широкой и узкой трубок, которые градуированы и могут сообщаться друг с другом посредством крана.

В приборе, усовершенствованном Ребиндером, узкая трубка согнута под углом, благодаря чему повышается точность отсчета (рис. 9).

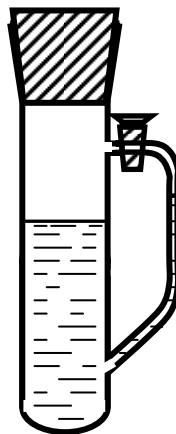


Рис. 9. Седиментометр Вигнера.

При опыте широкая трубка наполняется исследуемой суспензией, узкая - дисперсионной средой; прибор устанавливают вертикально и осторожно открывают кран К. Так как удельный вес жидкостей различен, то при открывании крана уровни их будут находиться на различной высоте, так что:

$$H / h = d / D$$

где H - высота суспензии в широкой трубке; h - высота среды в узкой трубке; d - плотность суспензии; D - плотность дисперсионной среды.

После преобразования получим:

$$h - H = h/D (D - d) = H/d (D - d)$$

Обычно дисперсионной средой служит вода, плотность которой можно принять за единицу ($d = 1$).

Разности удельных весов суспензии и дисперсионной среды можно считать прямо пропорциональными количеству вещества, находящегося во взвешенном состоянии:

$$D - d = c p$$

где c - константа; p - количество суспендированного вещества и, следовательно:

$$h - H = c p .$$

Величина H является практически постоянной. Плотность суспензии D уменьшается с течением времени вследствие оседания частиц, вместе с этим уменьшается также и $(h - H)$. Об изменении величины D в зависимости от времени можно судить, наблюдая за изменением разности уровней в узкой и широкой трубках $(h - H)$. Работа с седиментометром производится следующим образом. Прибор устанавливается в вертикальном положении в штативе. При закрытом кране узкая трубка наполняется дисперсионной средой, широкая - исследуемой суспензией.

Во избежание засорения крана и перетекания суспензии в узкую трубку уровень жидкости в последней должен стоять на несколько см выше, чем в широкой. Наполнив широкую трубку исследуемой суспензией, быстро открывают кран и наблюдают через определенные промежутки времени (в начале опыта - 30 сек., а затем через 1 мин. и реже) положение мениска в узкой трубке.

Отмечают среднее значение высоты H в широкой трубке: момент открывания крана принимают за 0, а высоту h , соответствующую началу опыта, находят экстраполяцией при построении кривой. Результаты записывают в таблицу 13.

Таблица 13

Время τ , сек	h , мм	$H - h$, мм

Обработка результатов. Кривые осаждения и построение графика распределения частиц

Размеры частиц, оседавших из суспензии в любой момент времени, можно вычислить на основании уравнения (2). Для вычисления скорости оседания частиц U необходимо определить путь S , проходимый частицами в процессе седиментации. Для этого до и после опыта при использовании весов Фигуровского или торсионных весов измеряют с помощью линейки или миллиметровой бумаги расстояние от верхнего уровня жидкости в цилиндре до чашечки (рис. 7, 8), а при работе с седиментометром Вигнера высоту суспензии в узкой трубке (рис. 9).

Дисперсные системы, в которых все частицы дисперсной фазы имеет одинаковые размеры, называют монодисперсными; системы,

состоящие из частиц различных размеров, полидисперсными. В полидисперсной системе содержатся частицы различных размеров; значения r распределены в некотором определенном интервале от r_{min} до r_{max} . При этом содержание частиц различных радиусов может быть разным. Целью седиментационного анализа полидисперсных суспензий является: 1) определение граничных значений радиусов, т.е. r_{min} и r_{max} ; 2) определение процентного содержания частиц достаточно узких фракций, т.е. построение кривой распределения частиц по радиусам; 3) определение размера частиц, соответствующего максимуму весового распределения. Все эти величины могут быть получены на основании построения графика накопления осадка $Q = f(\tau)$ (кривой осаждения) и соответствующего графического расчета.

Для построения кривой осаждения при обработке данных, полученных с прибором Фигуровского и торсионными весами, на оси ординат откладывается величина ΔP , при работе с седиментометром Вигнера ($H - h$).

Седиментация частиц полидисперсной системы, например, суспензии, происходит с одной и той же скоростью. Поэтому, если первоначально частицы были равномерно распределены в системе, вес осадка, накапливающегося на чашечке весов (рис. 7) будет увеличиваться прямо пропорционально времени оседания, т.е. скорость накопления осадка будет постоянна.

График зависимости веса осадка от времени оседания представляет собой прямую линию (рис. 10), наклон которой к оси абсцисс характеризует скорость накопления осадка $U = dQ / d\tau = \text{const}$. Таким образом, для монодисперсной системы скорость накопления осадка постоянна.

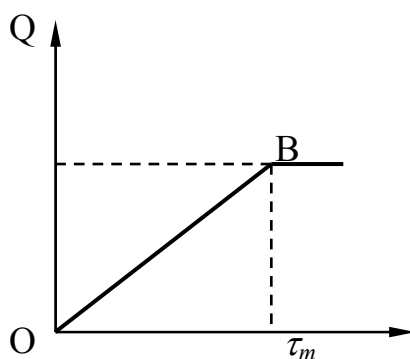


Рис. 10. Кривая осаждения монодисперсной системы.

Точка перегиба В соответствует времени полного оседания всех частиц суспензии, т.е. время прохождения частицами всей высоты столба суспензии H от ее поверхности до дна чашечки. Радиус определяется по формуле (6).

$$r = c\sqrt{u} = c\sqrt{\frac{H}{\tau_m}} \quad (6)$$

Оседание частиц бидисперсной суспензии (имеющей две фракции частиц: крупные и мелкие) можно представить как одновременное оседание двух монодисперсных суспензий прямые OB и OC (рис. 11).

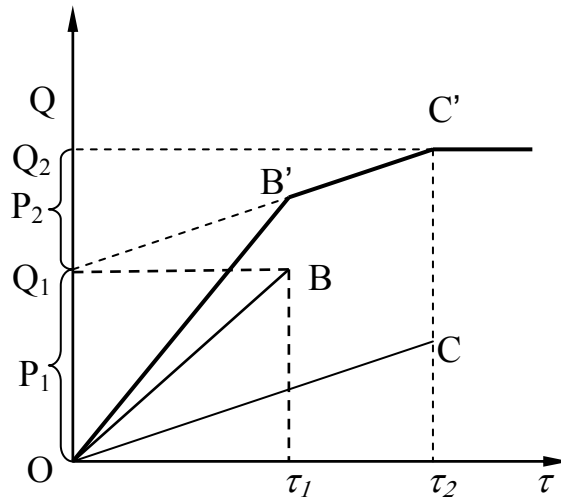


Рис. 11. Кривая осаждения бидисперсной системы.

Однако при совместном оседании обеих фракций мы наблюдаем не эти прямые в отдельности, а суммарную линию, угол наклона которой является суммой углов наклона обеих прямых. В момент полного выпадения фракции, состоящей из частиц больших размеров, эта суммарная линия получает излом (в точке B) и далее идет параллельно OC . В момент окончания оседания второй фракции (на графике в точке C) обнаруживается второй излом, после которого прямая идет параллельно оси абсцисс. Абсциссы этих точек τ_1 и τ_2 соответствуют времени полного оседания крупных и мелких частиц, по которым находят их радиусы r_1 и r_2 (по уравнению 6). Продолжая отрезок BC до пересечения с осью ординат и проводя из точки пересечения Q_1 прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с линией $B\tau_1$, мы получим конечную точку B прямой осаждения фракции из более крупных частиц. Проведя из начала координат линию OC , параллельную Q_1C' , до пересечения с линией $C'\tau_1$, получим прямую осаждения фракции, состоящей из мелких частиц, с конечной точкой C . Из чертежа видно, что $OQ_1 = B'E = CC' = P_1$; $Q_1Q_2 = C\tau_2 = P_2$.

Если ординаты конечных точек В и С выражают общее количество обеих фракций (100%), легко понять, что отрезки P_1 и P_2 дают относительное содержание каждой фракции в процентах от общего количества вещества.

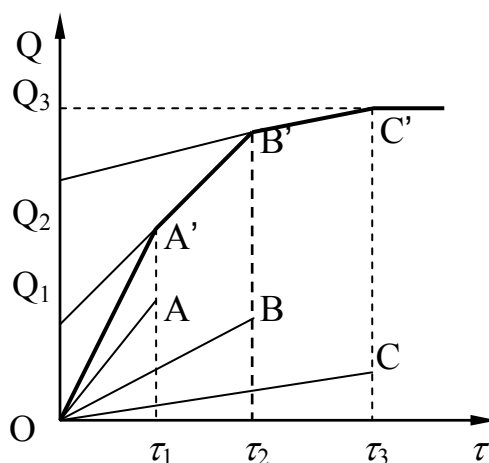


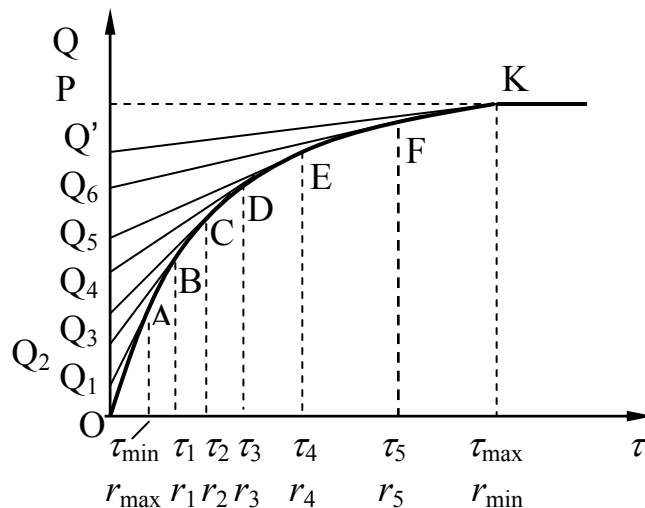
Рис. 12. Кривая осадения тридисперсной системы.

Аналогичный график можно построить и для трехдисперсной системы (рис. 12), он будет иметь три точки перегиба, соответствующие временам τ_1, τ_2, τ_3 - окончанию оседания частиц с радиусами r_1, r_2, r_3 . Их относительные количества определяются также длиной отрезков, отсекаемых на оси ординат продолжением отрезков, составляющих ломаную линию графика оседания: количество крупных частиц (P_1) - отрезок QQ_1 , средних (P_2) - отрезок Q_1Q_2 , мелких (P_3) - отрезок Q_2Q_3 .

На практике приходится иметь дело с полидисперсными системами, поэтому график, выражающий зависимость скорости оседания от времени, не является прямолинейным, а представляет собой плавную кривую (рис. 13). Такую кривую можно рассматривать как предел ломаной кривой с большим числом изломов. Каждую точку плавной кривой будем рассматривать как возможный излом и, следовательно, ординаты, отвечающие каждой точке, выражают количество данной фракции, выпавшей к соответствующему времени. Невозможно и нет необходимости определять размеры всех многочисленных частиц. Обычно находят относительное содержание в суспензии частиц, размеры которых лежат в тех или иных пределах (процентный состав фракции), и строят график распределения частиц.

В начале седиментационной кривой имеется прямолинейный участок OA , так как в начальный период времени на чашечку весов оседают равномерно (но с разными скоростями) частицы всех размеров, до тех пор, пока не осядут все самые крупные частицы (точка А). С этого момента времени τ_{\min}

Рис. 13. Кривая осадения полидисперсной системы.



скорость накопления осадка уменьшается, и прямая переходит в кривую. По времени τ_{min} (минимальному) рассчитывается r_{max} , так как за это время самые крупные частицы, имея наибольшую скорость оседания, полностью осядут, в том числе и находящиеся в самом верхнем слое суспензии, пройдя путь Н (полную высоту столба суспензии над чашечкой).

Время τ_{min} определяется по графику путем проведения касательной к седиментационной кривой. Касательная должна совпадать с начальным прямолинейным отрезком экспериментальной ломаной линии. Из точки отрыва касательной от седиментационной кривой (точка А) опускается перпендикуляр на ось абсцисс и находится время τ_{min} . При больших временах кривая оседания полидисперсной суспензии также переходит в прямую: точка перехода соответствует окончанию процесса оседания всех частиц суспензии.

Проводят касательную к седиментационной кривой, параллельную оси абсцисс, из точки К (отрыва ее от кривой) опускают перпендикуляр и находят на оси абсцисс время, по которому рассчитывают r_{min} - радиус самых мелких частиц. Ордината ОР этой касательной соответствует весу всех частиц, выпавших на чашку (100 %). Вычисленные значения r_{max} и r_{min} заносят в таблицу 14. Далее на кривой осаждения выбирают ряд точек в местах наибольшего изменения кривизны (точки В, С, Д, Е). Через выбранные точки проводят касательные к кривой до пересечения с осью ординат. Таким образом, исследуемая суспензия разбивается на несколько фракций, и радиусы частиц каждой фракции лежат в определенных узких пределах. Весовой процент каждой фракции определяется отношением отрезка на оси ординат между касательной к наибольшей ординате кривой (ОР), т. е. следующим отношением:

$$\Delta Q = \frac{Q_n Q_{n+1}}{OP} \cdot 100\% \quad (7)$$

а размер частиц по уравнению (6), где τ (τ_{min} , τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 , τ_5 , τ_{max}) - абсциссы выбранных точек А, В, С, Д, Е, F, К (рис. 10), отвечающие времени осаждения соответствующих фракций.

Для того чтобы сказать, какому значению радиуса соответствует наибольшая масса частиц, необходимо построить функции распределения весового количества вещества. Кривая распределения показывает изменение весового количества вещества при изменении радиуса частиц на единицу вблизи данного значения радиуса:

$$F(r) = \frac{\Delta Q}{\Delta r} \quad (8)$$

Так, например, если содержание частиц в интервале радиусов от r_1 до r_2 соответствует ΔQ , функция распределения для среднего радиуса $r = (r_1 + r_2) / 2$ составляет:

$$F(r) = \frac{\Delta Q}{r_1 - r_2} = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$$

На основе найденных величин составляют таблицу
14.

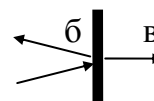
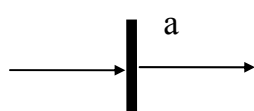
Таблица 14

Время τ , сек.	Радиус r , см	$\Delta r = r_{n+1} - r_n$	$r_{cp} = (r_n + r_{n+1})/2$	$(Q_n Q_{n+1})/OP$

Для построения кривой распределения откладывают на оси абсцисс средние значения радиусов частиц r_{cp} , на оси ординат - функцию распределения $F(r) = \Delta Q / \Delta r$. Кривая распределения должна быть ограничена значениями r_{max} и r_{min} .

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

При действии светового луча на однородную прозрачную среду (чистые газы и жидкости, истинные растворы, аморфные и кристаллические тела) наблюдаются следующие явления:



- а) прохождение света
- б) отражение света
- в) преломление света

В том случае, если световой луч падает перпендикулярно поверхности, то наблюдается явление прохождения света (путь а). Если

световой луч падает на границу раздела двух сред с разными показателями преломления (n) под каким-либо углом, то происходит изменение угла распространения луча света и наблюдаются отражение света (распространение луча в обратном направлении под углом к поверхности раздела, равному углу падения, путь б) и преломление света (распространение светового луча в первоначальном направлении, но под некоторым другим углом, путь в). Явление частичного отражения света часто проявляется и при перпендикулярном падении светового луча, наряду с эффектом прохождения.

Коллоидные системы - это неоднородные микрогетерогенные системы с частицами дисперсной фазы, имеющими различные размеры. Это приводит к оптической неоднородности коллоидных систем - отсутствию какого-либо постоянного значения показателя преломления. Можно считать, что коллоидные системы состоят из множества сред с различными показателями преломления. Оптическая неоднородность коллоидных систем приводит к изменению их оптических свойств по сравнению с однородными средами. Поэтому при действии светового луча на коллоидную систему таких явлений, как преломление и отражение света в чистом виде (продолжение распространения светового луча под определенными углами) не наблюдается. Так, прохождение света всегда сопровождается его поглощением дисперсной фазой с превращением световой энергии в тепловую (явление абсорбции света). А отражение и преломление света при действии светового луча на коллоидную систему выражается в эффекте светорассеяния - распространении отраженных и преломленных лучей не под какими-либо определенными углами по отношению к поверхности, а по всем направлениям (явление рассеяния света).

Изучение оптических свойств коллоидных систем дает много сведений о коллоидных частицах в растворе и способствует более глубокому пониманию свойств коллоидных систем. Так, оптические измерения позволяют определять величину, форму и концентрацию коллоидных частиц (даже таких, которые не поддаются обычному микроскопическому исследованию). При помощи оптических методов удалось проверить и доказать справедливость основных молекулярно-кинетических представлений, используемых для описания коллоидных растворов, а также связанных с ними таких явлений, как седиментация, коагуляция, броуновское движение, диффузия и др. Сведения об оптических свойствах коллоидных систем имеют и важное практическое значение, поскольку такие весьма распространенные в природе явления, как туманы, дымы, наличие тончайших взвесей твердых частиц в речной и морской воде и т.д., имеют коллоидную природу и обладают всеми присущими коллоидным системам оптическими свойствами, знание которых необходимо для таких важных областей, как астрофизика, метеорология, навигация и др.

Рассеяние света

Рассеянием света коллоидными растворами первым занимался Тиндаль (1868). Он обнаружил, что при боковом освещении пучком сходящихся лучей кюветы с коллоидным раствором на темном фоне в зоне прохождения световых лучей наблюдается свечение с синеватым оттенком (т.н. конус Тиндаля). Впоследствии это свечение было названо опалесценцией, а сам эффект - эффектом Тиндаля. Эффект Тиндаля наблюдается для многих коллоидных систем. Так, мутность дымов и туманов, например, обусловлена рассеянием света. Рассеянием солнечного света атмосферой или морской водой, которые тоже являются коллоидными системами, объясняется голубой цвет неба и морской воды.

Рассеянный свет распространяется во всех направлениях, включая и направление, образующее с падающим лучом угол 180° . Интенсивность рассеянного света в разных направлениях различна и зависит, в основном, от размера коллоидных частиц, на которые попадает световой луч. Если частицы весьма малы по сравнению с длиной волны, то больше всего света рассеивается под углами 0 и 180° к лучу, падающему на частицу. Если частицы сравнительно велики (но все же меньше длины световой волны), то максимальное количество света рассеивается в направлении падающего луча.

Теоретически эффект Тиндаля был обоснован Рэлеем. Он сумел вывести уравнение, связывающее интенсивность рассеиваемого света J_p с интенсивностью падающего света J_0 для случая сферических частиц, не поглощающих света и не проводящих электрического тока, и имеющих намного меньшие размеры по сравнению с длиной падающей волны в разбавленных растворах:

$$J_p = 24\pi^3 J_0 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{Cv^2}{\lambda^4 d}$$

где J_0 - интенсивность падающего света, J_p - интенсивность рассеянного света, v - объем частицы, C - весовая концентрация вещества дисперсной фазы, d - плотность вещества дисперсной фазы, n_1 и n_2 - показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, λ - длина волны падающего света.

Рассмотрим зависимость J_p от различных параметров:

1) уравнение Рэля показывает, что интенсивность рассеянного света пропорциональна интенсивности падающего света ($J_p \sim J_0$).

2) Величина J_p резко возрастает с увеличением разности в показателях преломления ($n_1 - n_2$). Так как для зольей разница в показателях преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды велика, то велико и их светорассеяние.

3) Интенсивность светорассеяния пропорциональна весовой концентрации частиц. Запишем уравнение Рэля сокращенно:

$$J_p = k J_0 v^2 \frac{C}{d} = k J_0 v^2 C'$$

где C' - объемная концентрация. Это уравнение показывает, что для частиц данного размера (v) интенсивность светорассеяния пропорциональна объемной концентрации. Такую закономерность можно использовать для определения концентрации дисперсной фазы.

4) Величина J_p пропорциональна квадрату объема частиц v^2 и может быть использована для определения размеров частиц. Однако линейный характер этой зависимости сохраняется лишь в области малых размеров частиц. При увеличении частиц до размеров, сопоставимых или превышающих длину световой волны, светорассеяние переходит в отражение света и интенсивность рассеяния уменьшается. Поэтому зависимость интенсивности рассеянного света J_p от размера коллоидных частиц имеет максимум (рис. 14).

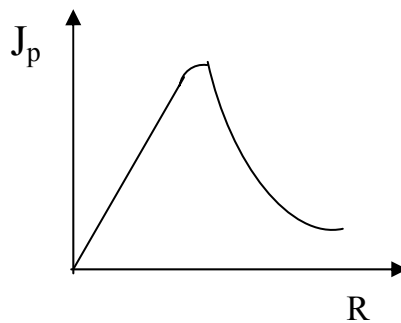


Рис. 14. Зависимость интенсивности рассеянного света от радиуса коллоидных частиц.

Рассеянию по Рэлею соответствует только начальный участок (до максимума). Область применения этого уравнения ограничена следующим условием:

$$2\pi R / \lambda < 0.3$$

Для видимой части спектра это условие соответствует значениям R не более $(2-4) \cdot 10^{-6}$ см. Таким образом, максимум светорассеяния в видимой части светового спектра приходится на системы коллоидной степени дисперсности. Поэтому становится понятным, почему наблюдение опалесценции является одним из чрезвычайно чувствительных методов обнаружения коллоидного состояния.

5) Интенсивность светорассеяния обратно пропорциональна λ^4 . Это означает, что при прохождении белого света преимущественно должны рассеиваться наиболее короткие волны синей и фиолетовой части спектра (этим объясняется голубой цвет морской воды или неба). Поэтому для систем с неокрашенным веществом дисперсной фазы (т.н. “белых” зелей -

золей серы, канифоли, галогенидов серебра) характерна при боковом освещении голубоватая опалесценция.

Следует отметить, что для грубодисперсных систем (размеры коллоидных частиц сопоставимы или превышают длину волны падающего света) интенсивность рассеянного света слабее зависит от длины волны. В этом случае принимают, что $J_p \sim \lambda^x$, где x меняется от 4 для частиц малого размера (рэлеевское рассеяние) до 0 (полное отражение света частицами с размерами, превышающими длину волны).

Ми установил, что характер зависимости величины x от размера частиц R определяется разностью показателей преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы ($n_1 - n_2$). На рисунках 15а и 15б показаны приближенные зависимости x от R для систем с большой и малой разницей в показателях преломления.

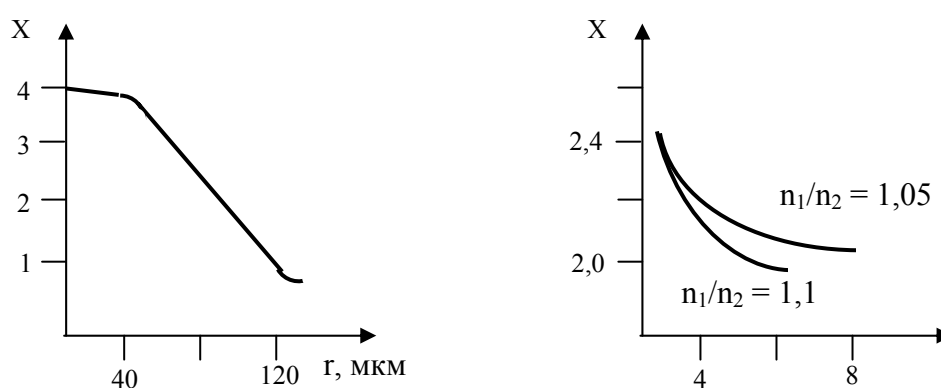


Рис 15. Зависимость x от r : а) для частиц с показателем преломления, много большим показателя преломления среды; б) для систем, у которых разность показателей преломления частиц и среды мала.

Определяя зависимость $J_p = f(\lambda)$, можно по подобным градуировочным графикам (рис. 15) определить размер частиц (метод спектра мутности).

Абсорбция света

В 1760 году Ламберт, а еще ранее Бугер, изучая рассеяние света, установили следующую зависимость между интенсивностью прошедшего света и толщиной среды, через которую этот свет прошел:

$$J_p = J_0 e^{-k d}$$

где J_p - интенсивность прошедшего света, J_0 - интенсивность падающего света, k - коэффициент поглощения, d - толщина поглощающего слоя.

Бер показал, что коэффициенты поглощения растворов с абсолютно бесцветными и прозрачными растворителями пропорциональны молярной концентрации растворенного вещества C :

$$k = \varepsilon C$$

Вводя значение молярного коэффициента поглощения ε в уравнение Бугера - Ламберта, получаем закон, устанавливающий зависимость интенсивности прошедшего света от толщины слоя и концентрации растворенного вещества (закон Бугера - Ламберта - Бера):

$$J_p = J_0 e^{-\varepsilon C d}$$

Для удобства расчетов часто это выражение логарифмируют и получают следующее соотношение:

$$\ln (J_0 / J_p) = \varepsilon C d$$

Выражение $\ln (J_0/J_p)$ обозначают буквой D и называют оптической плотностью раствора или экстинкцией, ε - молярный коэффициент поглощения вещества (или коэффициент экстинкции), C - концентрация вещества. d - толщина слоя, через который проходит световой луч.

Отношение J_p/J_0 называют светопропусканием раствора или относительной прозрачностью раствора.

Иногда закон Бугера - Ламберта - Бера выражают в следующей форме:

$$(J_0 - J_p) / J_0 = 1 - e^{-\varepsilon C d},$$

где левую часть выражения $[(J_0 - J_p) / J_0]$ принято называть относительным поглощением раствора.

Молярный коэффициент поглощения ε является постоянной, характерной для данного вещества, величиной. Его легко определить, если взять единичные значения концентрации и толщины слоя ($C = 1$, $d = 1$). В этом случае по закону Бугера - Ламберта - Бера ε равен логарифму отношения интенсивности падающего света к интенсивности проходящего света

$$\varepsilon = \ln (J_0 / J_p)$$

Молярный коэффициент поглощения не зависит от длины волны абсорбируемого света, температуры, природы растворенного вещества и растворителя и, как правило, от концентрации раствора.

Закон Бугера - Ламберта - Бера был выведен для гомогенных систем, но впоследствии удалось установить, что он вполне применим и для коллоидных растворов высокой дисперсности. Необходимыми условиями применимости этого закона к коллоидным системам являются следующие: а) не слишком большая толщина слоя дисперсионной среды и б) не очень высокая концентрация дисперсной фазы.

Оптические методы исследования коллоидных систем

В настоящее время оптические методы - наиболее распространенные методы определения размера, формы и структуры коллоидных частиц. Грубые дисперсные системы (суспензии, эмульсии, пены, пыль) обычно исследуют с помощью светового микроскопа. К наиболее часто применяющимся методам исследования высокодисперсных коллоидных систем относятся ультрамикроскопия, электронная микроскопия, нефелометрия и турбидиметрия.

Существует два основных типа приборов для изучения светорассеяния - нефелометры и турбидиметры. Нефелометрами называются приборы, непосредственно измеряющие интенсивность света, рассеянного в определенном направлении (или, реже, в различных направлениях). Наиболее часто в приборах с постоянным углом рассеяния света используются углы 135° , 90° и 45° между направлениями падающего и рассеянного света. Турбидиметры (адсорбциометры, колориметры, спектрофотометры) измеряют общее рассеяние света под всеми углами по уменьшению интенсивности проходящего света (по эффективной абсорбции света). При использовании метода турбидиметрии необходимые величины рассчитывают по уравнению Бугера - Ламберта - Бера.

Фотоэлектроколориметр - нефелометр ФЭК-56М

Фотоэлектрические колориметры-нефелометры типа ФЭК предназначены для определения концентрации жидких окрашенных растворов, взвесей, эмульсий и коллоидных растворов путем сравнения световых потоков, проходящих через эталонную и испытуемую жидкости. Приборы относятся к типу объективных приборов, в основу которых положен принцип уравнивания двух световых потоков (измерительного и компенсационного) при помощи переменной щелевой диафрагмы. На рис. 16 приведена принципиальная схема прибора.

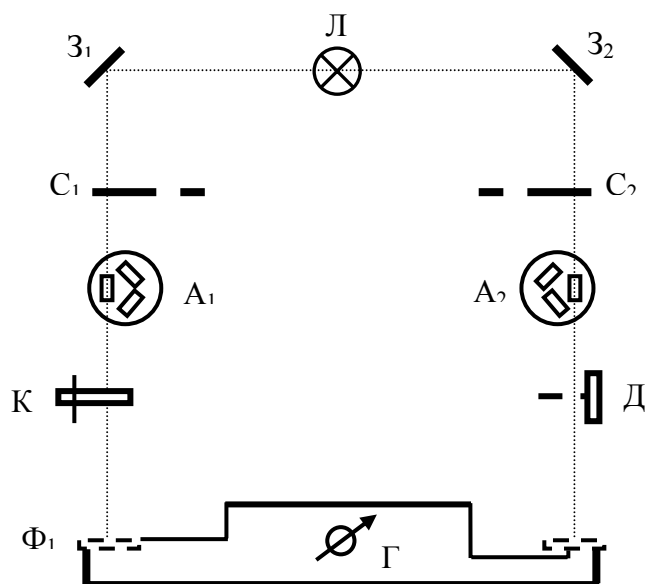


Рис. 16. Принципиальная схема прибора ФЭК - 56М.

Световые пучки от лампы Л, отразившись от зеркал Z_1 и Z_2 , проходят через светофильтры C_1 и C_2 , кюветы A_1 и A_2 попадают на фотоэлементы Φ_1 и Φ_2 . Щелевая диафрагма Д при вращении связанного с нею барабана меняет свою ширину, и, тем самым, меняет интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент Φ_2 . Фотометрический нейтральный клин К служит для ослабления интенсивности светового потока, падающего на фотоэлемент Φ_1 .

Схема работы прибора следующая: в правый световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором, в левый - кювету с растворителем. Щелевая диафрагма при этом полностью открыта (левый барабан устанавливается на 100 делений величины светопропускания). Вследствие поглощения света раствором на фотоэлемент Φ_2 будет падать поток света меньшей интенсивности, чем на фотоэлемент Φ_1 , и стрелка гальванометра будет отклоняться. Чтобы уравнивать интенсивности обоих световых потоков, в левый пучок вводят фотометрический клин К. Затем в правый пучок вместо кюветы с раствором помещают кювету с растворителем. При этом фотометрическое равновесие вновь нарушается, так как увеличивается интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент Φ_2 . Ослабление светового потока производится уменьшением ширины щелевой диафрагмы Д. Величину ослабления показывает связанный с ней отсчетный барабан. По отсчету на барабане определяют величину светопропускания К (черные цифры шкалы барабана) или оптическую плотность раствора $D = \lg K$ (красные цифры). Интенсивность рассеянного света на этом приборе определяется по разности между величинами интенсивности падающего и прошедшего светового потока.

Такие измерения будут достаточно точны только при отсутствии избирательного поглощения света данной системы, т.е. для неокрашенных коллоидных растворов и при малых концентрациях дисперсной фазы.

При нефелометрических измерениях рукоятка со стрелкой на передней панели прибора переключается на надпись "нефелометр". При этом в оптическую систему прибора вводятся специальные диафрагмы, создающие узкий поток и исключают влияние на фотоэлементы света, рассеянного коллоидной системой.

В таблице 15 приведены длины волн λ , соответствующие максимуму коэффициента пропускания светофильтров прибора.

Таблица 15. Длины волн и номера светофильтров на приборе ФЭК 56-М.

№ свето-	1	2	3	4	5	6	7	8	9
----------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

фильтра									
длина волны, нм	315	364	400	440	490	540	582	597	630

Порядок работы на приборе ФЭК-56М

1. Подняв крышку люка прибора (рис. 17), вынуть из кюветодержателей 1 три стеклянные кюветы, тщательно промыть водой, убедиться в чистоте их стенок (нельзя касаться пальцем рабочих граней). Одна кювета заполняется дисперсионной средой и устанавливается в левый держатель, вторая заполняется дистиллированной водой, третья - с синей стрелкой - заполняется золем и обе устанавливаются в гнезда правого держателя. Кюветы надо устанавливать так, чтобы красная или синяя стрелки, нанесенные сверху, были обращены к наблюдателю и параллельны световым пучкам.

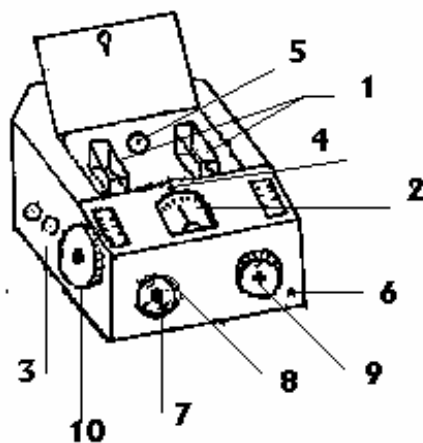


Рис. 17. Общий вид прибора ФЭК - 56М.

2. До включения прибора в сеть необходимо перевести арретир гальванометра 2 в положение "открыт" и убедиться, что гальванометр отключен - рукоятка 3 должна стоять на цифре "0". Отключать гальванометр необходимо каждый раз при смене кювет, смене светофильтров и т.д. По окончании измерений гальванометр отключается и обязательно арретируется (положение "закрит").

3. Выключателем, расположенным на передней панели стабилизатора (питающего устройства), включают прибор в сеть. Проверяют, стоит ли стрелка гальванометра на нуле шкалы (при включенном гальванометре) и, если это необходимо, устанавливают на нуль корректором 4.

4. Проверяют электрический нуль прибора, соответствующий равновесию в мостовой схеме. Для этого поворотом рукоятки люка 5 закрывают световые пучки шторкой так, чтобы свет не падал на

фотоэлементы, и включают гальванометр - переводят рукоятку 3 в положение 1. Если при этом стрелка гальванометра отклоняется, то ее приводят к нулю рукояткой потенциометра 6. Через пять минут после включения прибора эту проверку надо повторить и на второй чувствительности гальванометра, а затем открыть шторку рукояткой 5. Выключают из левого светового пучка нейтральные (серые) фотометрические клинья, для чего рукоятки 6 и 8 осторожно поворачивают в направлении против часовой стрелки до упора.

5. Поворачивая барабан 9, вводят в световые пучки фиолетовые светофильтры (№ 3). Индекс левого измерительного барабана 10 устанавливается на делении 100 по шкале светопропускания (черная шкала), что соответствует делению 0,00 шкалы оптической плотности (красная шкала) и максимальному открытию щелевой диафрагмы перед правым фотоэлементом.

6. В правый световой пучок вводят кювету с золью. Переключатель гальванометра переводят в положение 1, при этом стрелка гальванометра отклоняется. Вращением фотометрических клиньев, сначала рукояткой 7, затем, более точно, рукояткой 8, приводят стрелку к нулю.

7. Затем гальванометр выключают (положение 0), открывают люк и, повернув правый кюветодержатель за рукоятку (в ФЭК-56М рукоятка находится на левой стенке), вводят в правый световой пучок кювету с дисперсионной средой (водой). Стрелка гальванометра при этом отклоняется, ее устанавливают на нуль вращением измерительных барабанов, и гальванометр отключают (положение 0).

8. Записывают в таблицу (см. ниже) значения светопропускания K (в процентах) по черной шкале и оптической плотности D по красной шкале левого барабана.

Так как нефелометрические определения достаточно точны только при малых концентрациях дисперсной фазы, то концентрация исследуемого золь должна быть такой, чтобы в области наименьшего светопропускания (в коротковолновой части спектра), при измерениях со светофильтром № 3, величина светопропускания составляла не менее 60-70% по черной шкале левого барабана. Если светопропускание золь для светофильтра № 3 меньше 60%, то золь необходимо еще раз разбавить, если больше 80%, то следует взять более концентрированный золь, так как в этом случае точность измерений, в особенности в длинноволновой части спектра, также снижается.

9. Измерения выполняются с фиолетовым, синим, голубым, зеленым, желтым, оранжевым и красным светофильтрами.

По окончании измерений выключают прибор, арретируют гальванометр, переключатель 3 ставят в положение 0.

Работа 1. Определение среднего размера частиц в бесцветном золь методом спектра мутности

Цель работы: Определение размера частиц дисперсной фазы с помощью фотоэлектрокалориметра ФЭК - 56М.

Порядок выполнения работы: По указанию преподавателя готовят бесцветный (так называемый "белый" золь). Принимая, что в бесцветном золе ослабление прошедшего светового потока обусловлено только светорассеянием, определяют интенсивность прошедшего через коллоидную систему света в различных участках видимой области спектра ($J_p - \lambda$). Спектральные кривые снимают с помощью прибора ФЭК-56М.

Измерения выполняют с фиолетовым, синим, голубым, зеленым, желтым, оранжевым, красным светофильтрами - светофильтры № 3-9 (см. табл. 15). Результаты измерений записывают в таблицу 16.

Таблица 16.

Длины волн, нм	Светопропускание K, %	Оптическая плотность D	Светорассеяние 100 - K, %

Для определения размеров частицы в данной работе используются градуировочные кривые (рис.15). Вычерчивают графики $K = f(\lambda)$ и $\lg D = f(\lg \lambda)$, по углу наклона полученной прямой зависимости $\lg D$ от $\lg \lambda$ определяют x , а затем по рис.15 средний размер частиц (r).

В отчете кратко описывается методика получения золя и принцип проведения измерений, приводятся схемы прибора, таблицы, кривые и расчеты.

Работа 2. Определение изоэлектрической точки желатина

Цель работы: изучение зависимости светорассеяния желатина от рН раствора.

Порядок выполнения работы. - см. работу 3 в главе "Электрические свойства дисперсных систем".

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Физико-химические особенности поведения дисперсных систем в жидких средах определяются процессами, протекающими на поверхности раздела между составляющими систему фазами, и свойствами граничных слоев, поскольку величина поверхности раздела фаз в таких системах относительно велика.

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение на границах раздела фаз

Молекулы на границах раздела фаз не полностью окружены другими молекулами того же вида по сравнению с соответствующими молекулами в объеме фазы, поэтому поверхность раздела фаз в межфазном поверхностном слое всегда является источником силового поля. Результат этого явления - нескомпенсированность межмолекулярных сил и наличие внутреннего или молекулярного давления. Для увеличения площади поверхности необходимо вывести молекулы из объемной фазы в поверхностный слой, совершив работу против межмолекулярных сил. Если процесс обратим и проходит в изотермических условиях, то затраченная работа равна увеличению свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз по сравнению с энергией в объеме.

Приращение свободной поверхностной энергии при увеличении поверхности на 1 см^2 представляет собой *удельную свободную энергию* и обозначается символом σ . Величину σ называют также *поверхностным натяжением* и рассматривают как силу, стягивающую поверхность.

Влияние температуры на поверхностное натяжение чистых жидкостей

Многочисленные исследования показывают, что для чистых жидкостей, граничащих с собственным паром, наблюдается линейное падение поверхностного натяжения с температурой (рис. 1, кривая 1), т.е. $-(d\sigma/dT) = \text{const}$.

Из термодинамики известно, что $-(dF/dT) = -S$ (S -энтропия), а значит $-(d\sigma/dT)_V$ есть не что иное, как поверхностная энтропия или избыточная энтропия поверхностного слоя η , т.е. $\eta = -(d\sigma/dT)$. Поверхностная энтропия является положительной и постоянной величиной вплоть до критической температуры $(d\eta/dT) = 0$ (рис. 1, кривая 2).

Избыточная полная энергия поверхностного слоя ε , равная по уравнению Гиббса-Гельмгольца

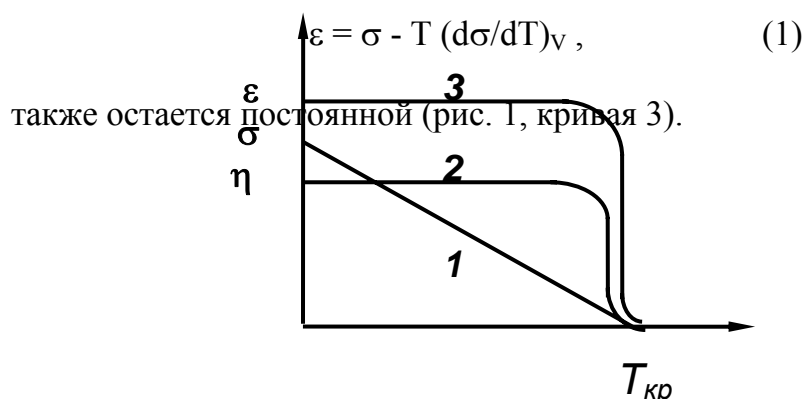


Рис. 1. Зависимость избыточных термодинамических параметров поверхностного слоя от температуры: 1 - поверхностное натяжение; 2 - поверхностная энтропия; 3 - полная энергия единицы поверхности.

Температуру, при которой поверхностное натяжение обращается в нуль, Д. И. Менделеев в 1860 году назвал критической температурой и определил как такую точку, при которой поверхностный слой размывается, и вместе с поверхностным натяжением в ней обращаются в нуль избыточная полная энергия ϵ и энтропия поверхностного слоя η .

Капиллярное давление

Свойства поверхностного слоя зависят также и от формы поверхности, а точнее - от ее кривизны. На всякой искривленной поверхности раздела имеется скачок гидростатического давления, обусловленный поверхностным натяжением и пропорциональный в данной точке поверхности ее средней кривизне. При этом, независимо от агрегатного состояния фаз, в состоянии равновесия давление с вогнутой стороны поверхности (т.е. со стороны центра кривизны) всегда больше, чем со стороны выпуклой. Разность давления по обе стороны поверхности Δp называется капиллярным давлением. Связь между поверхностным натяжением σ , капиллярным давлением Δp и радиусом кривизны сферической поверхности $R_{кр}$ дается основным уравнением капиллярности, выведенным Лапласом в 1806 г.:

$$\Delta p = 2\sigma / R_{кр} \quad \text{1-й закон Лапласа} \quad (2)$$

Самопроизвольные процессы на границе раздела фаз

Из термодинамики известно, что система находится в устойчивом равновесии, если ее свободная энергия минимальна в данных условиях ($F = F_{min}$). Это значит, что в системах, обладающих значительной избыточной свободной поверхностной энергией ($F_{1,2} = \sigma S_{1,2}$), должны самопроизвольно совершаться процессы, ведущие к ее снижению. Условия возможности протекания такого процесса можно записать в виде

$$dF_{1,2} < 0 \quad \text{и} \quad dF_{1,2} = S_{1,2} d\sigma + \sigma dS_{1,2} < 0$$

Эти соотношения показывают, что изменение избыточной свободной энергии поверхностного слоя может идти двумя путями:

1. Поверхностное натяжение $\sigma_{1,2}$ постоянно, изменяется только поверхность раздела

$$\begin{aligned} \sigma_{1,2} &= \text{const}; & d\sigma &= 0; \\ \sigma dS_{1,2} &< 0; & S_{1,2} &\rightarrow \min \end{aligned}$$

Примером такого самопроизвольного процесса является стремление капли жидкости принять равновесную форму шара (удовлетворяющую условию минимума замкнутой поверхности при данном объеме) при отсутствии внешних сил. Для дисперсных систем самопроизвольные процессы сводятся к коалесценции (в эмульсиях) или к коагуляции (в золях);

2. Площадь поверхностного слоя $S_{1,2}$ постоянна, изменяется только поверхностное натяжение σ :

$$\begin{aligned} S_{1,2} &= \text{const}; & dS &= 0; \\ S_{1,2} d\sigma &< 0; & \sigma &\rightarrow \min \end{aligned}$$

Примером таких самопроизвольных процессов являются все адсорбционные процессы – повышение содержания в поверхностном слое компонентов, понижающих своим присутствием поверхностное натяжение.

Адсорбционные уравнения Гиббса. Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные вещества (ПИВ)

Зависимость между величиной адсорбции Γ , поверхностным натяжением σ и активностью a установлена в 1876 г. американским ученым Вилардом Гиббсом и носит название адсорбционного уравнения Гиббса:

$$\Gamma = - a/RT (d\sigma/da)$$

или для разбавленных растворов

$$\Gamma = - C/RT (d\sigma/dc) \quad (3)$$

В этом уравнении Γ - величина адсорбции (избыток массы адсорбирующегося компонента, приходящийся на единицу площади поверхностного слоя); размерность этой величины [моль/см²] или [моль/г]; C - концентрация раствора при равновесии; σ - поверхностное натяжение.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными (ПАВ); с повышением их концентрации поверхностное натяжение падает, $d\sigma/dC < 0$, а адсорбция возрастает, $\Gamma > 0$ (адсорбция положительна).

Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-инактивными; для них $d\sigma/dC > 0$, т.е. поверхностное

натяжение возрастает при повышении концентрации, а адсорбция уменьшается $\Gamma < 0$ (адсорбция отрицательна).

Для того чтобы вещество было поверхностно-активным в водной среде, молекулы его должны иметь резко выраженное асимметрическое строение и содержать как полярные группы - гидрофильные, так и неполярные группы - гидрофобные.

Асимметричные молекулы этого вида, находясь в поверхностном слое, ориентируются таким образом, что их гидрофильная группа обращена к воде, а гидрофобная - к воздуху или, в общем случае, к менее полярной фазе. В роли полярных гидрофильных групп в молекулах органических соединений обычно выступают группы NH_2 , OH , COOH , SO_3H и др., а в роли неполярных групп - углеводородные цепи или циклы. Поверхностно-активными веществами по отношению к воде являются жирные кислоты, мыла, спирты.

Расположение молекул в поверхностном слое зависит от их концентрации в этом слое, как это можно видеть из рисунков 2 и 3.

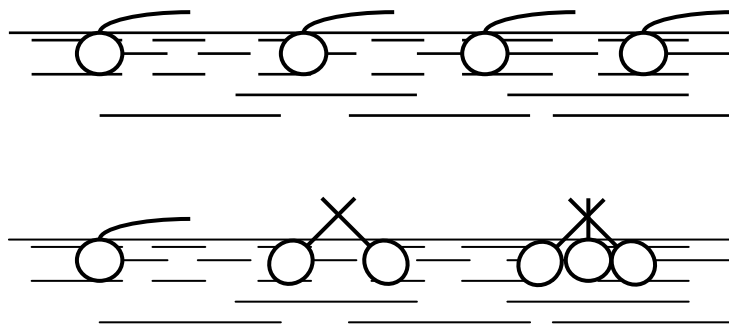
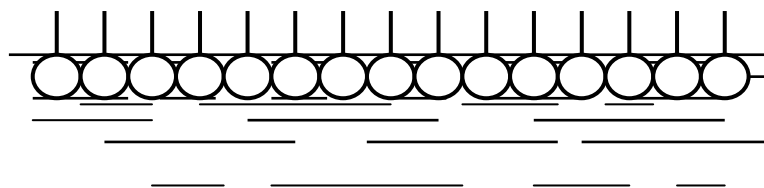


Рис. 2. Расположение молекул в ненасыщенном слое (кружком условно обозначена полярная - гидрофильная часть молекулы, хвостиком - гидрофобная углеводородная часть).

По мере того как молекулы поверхностно-активного вещества все более и более тесно располагаются на поверхности, поверхностное натяжение на этой поверхности уменьшается. При достижении определенной концентрации вся поверхность будет покрыта молекулами растворенного вещества (рис. 3). Образуется насыщенный адсорбционный слой, в котором молекулы полностью ориентированы, а



поверхностное натяжение достигает минимального и постоянного значения.

Рис. 3. Расположение молекул в насыщенном слое.

Если построить кривую $\sigma = f(C)$ (изотерму поверхностного натяжения), то величина σ при возрастании концентрации C сначала резко падает, а затем при достижении определенного значения C почти не изменяется (рис. 4, кривая 1).

На основании кривой $\sigma = f(C)$ можно вычислить величины адсорбции Γ , соответствующие различным равновесным концентрациям C в той фазе, на поверхности которой происходит поглощение, и построить кривую, выражающую зависимость $\Gamma = \varphi(C)$ (изотерму адсорбции). Для этого удобно воспользоваться графическим методом. К кривой $\sigma = f(C)$ в разных точках строят касательные и продолжают их до пересечения с осью координат. Через точки, в которых построены касательные, проводят прямые, параллельные оси абсцисс также до пересечения с осью ординат. Измеряют отрезки оси ординат (Z) между касательной и проведенной через ту же точку горизонтальной прямой (S). Согласно построению $-d\sigma/dC = \operatorname{tg}\alpha = Z/S$. Это уравнение можно переписать в следующем виде $Z = S d\sigma/dC$. Подставив Z в уравнение Гиббса, получаем

$$\Gamma = Z/RT \quad (4)$$

Таким путем подсчитывают величины Γ для ряда концентраций и строят адсорбционную изотерму $\Gamma = \varphi(C)$ (рис. 4, кривая 2).

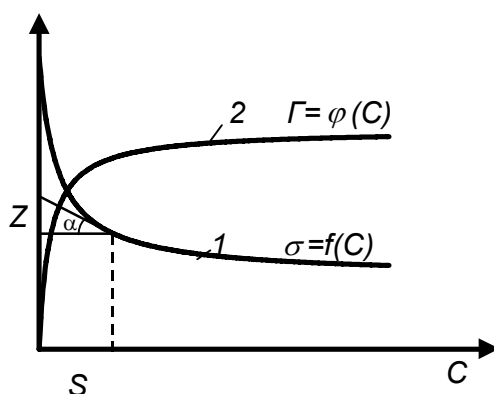


Рис. 4. Графический способ построения изотермы адсорбции по изотерме поверхностного натяжения.

*Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ.
Уравнение Шишковского*

Зависимость поверхностного натяжения ПАВ от концентрации водных растворов хорошо описывается уравнением Шишковского, которое было получено им эмпирическим путем при исследовании растворов гомологов предельных жирных кислот на границе с собственным паром:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(AC + 1) \quad (5)$$

Здесь A и B - эмпирические постоянные, причем величина B постоянна для всего гомологического ряда, а величина A возрастает в 3-3,5 раза при переходе к каждому последующему гомологу.

Определить физический смысл постоянных уравнений Шишковского можно путем анализа уравнения Гиббса

$$\Gamma = -C/RT (d\sigma/dC)$$

и уравнения Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} C/(a + C), \quad (6)$$

где Γ_{∞} - предельная адсорбция; $a = k_{dec}/k_{adc}$ - отношение констант скоростей адсорбции и десорбции.

Запишем уравнение Гиббса в виде

$$- d\sigma/dC = RT \Gamma/C$$

и подставим величину Γ из уравнения Ленгмюра

$$d\sigma/dC = - RT \Gamma_{\infty} / (a + C); \quad d\sigma = RT \Gamma_{\infty} dC / (a + C)$$

Интегрируя в пределах от 0 до C , получим

$$\sigma_0 - \sigma = RT \Gamma_{\infty} \left(\frac{a + C}{a} \right),$$

$$\sigma = \sigma_0 - RT \Gamma_{\infty} \ln \left(\frac{C}{a} + 1 \right)$$

Сравнив с уравнением (5), получаем

$$B = RT \Gamma_{\infty} \quad A = 1/a = k_{adc}/k_{dec}$$

Определение молекулярных констант адсорбционных слоев

Уравнение Ленгмюра $\Gamma = \Gamma_{\infty} KC / (1 + KC)$, где $K = 1/a$, можно привести к линейному виду, что позволяет определить графическим путем предельную адсорбцию Γ_{∞} :

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{KC + 1}{K\Gamma_{\infty}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} C + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \quad (7)$$

$$C/\Gamma = aC + b$$

Для того чтобы найти Γ_{∞} откладывают на оси абсцисс значения концентрации C , а на оси ординат - величины C/Γ , соединяют

полученные точки прямой (рис. 5). Котангенс угла φ , образуемого этой прямой с осью абсцисс, равняется $1/a = \Gamma_{\infty}$

Зная значение предельной адсорбции, можно определить важные молекулярные константы ПАВ - площадь поперечного сечения адсорбированной молекулы и толщину монослоя (осевую длину молекулы).

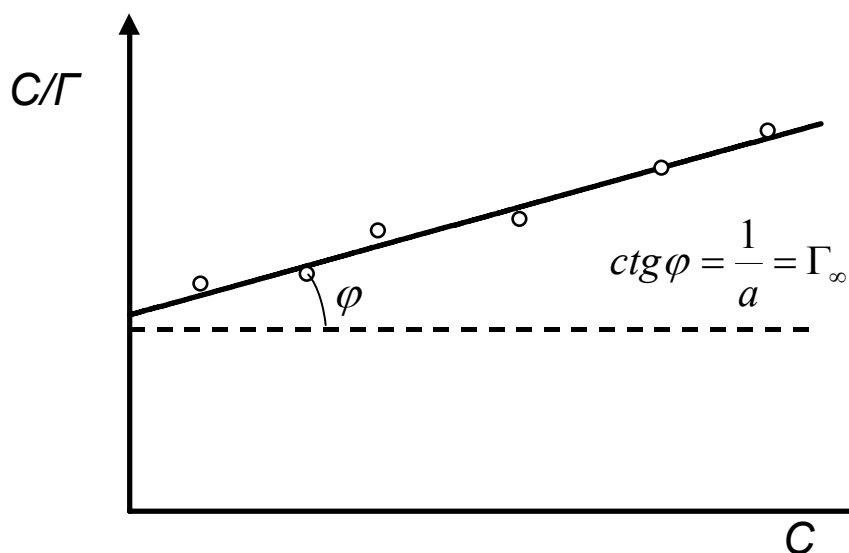


Рис. 5. Графический способ определения предельной адсорбции.

Для вычисления площади, занимаемой молекулой ПАВ в поверхностном слое, используется формула

$$q = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}, \quad (8)$$

где q - площадь молекулы, N_A - число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$), а для вычисления осевой линии

$$\delta = \Gamma_{\infty} M / d, \quad (9)$$

где δ - осевая длина молекулы, M - молекулярный вес ПАВ, d - плотность.

Адсорбция на поверхности раздела твердое тело – раствор

В настоящее время нет точных методов определения поверхностного натяжения твердых тел, и поэтому нет возможности экспериментально проверить применимость уравнения Гиббса к случаю адсорбции на твердой поверхности. По этой причине адсорбция на твердых поверхностях определяется по разности концентрации раствора до и после адсорбции и относится не к единице поверхности, а к единице массы адсорбента. Величина адсорбирующей поверхности

обычно неизвестна; она может сильно варьироваться в зависимости от соотношения между величиной частиц адсорбирующегося вещества и диаметров пор. Величина поверхности больше при адсорбции веществ с малыми частицами, чем при адсорбции веществ с крупными частицами, так как для последних не все поры могут оказаться доступными.

Необратимость (или, во всяком случае, неполная обратимость) процесса адсорбции на твердой поверхности, наблюдаемая в некоторых случаях, говорит о том, что здесь играет весьма значительную роль химическое взаимодействие.

В большинстве случаев экспериментальные наблюдения адсорбции на твердой поверхности достаточно хорошо подчиняются эмпирическому уравнению Фрейндлиха-Бедеккера.

$$C_2 = \beta C_1^{1/n}, \quad (10)$$

где C_2 - количество адсорбированного вещества, отнесенное к единице массы адсорбента; C_1 - концентрация этого вещества в растворе при равновесии; β , n - эмпирические постоянные.

Способ нахождения этих постоянных основан на построении прямой, выражаемой уравнением

$$\ln C_2 = (1/n) \ln C_1 + \ln \beta, \quad (11)$$

которое получается при логарифмировании уравнения Фрейндлиха-Бедеккера. Тангенс угла, образуемого этой прямой с осью абсцисс, равен $1/n$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ln \beta$ (рис. 6).

Уравнение Фрейндлиха-Бедеккера одинаково хорошо выражает как адсорбцию электролитов (например, органических кислот), так и неэлектролитов. Недостатком уравнения является то, что оно выражает изменение функции $C_2 = f(C_1)$ только для средних концентраций; в области очень малых или, наоборот, очень больших концентраций оно не дает соответствия с данными опыта.

Из твердых веществ чаще всего применяются в качестве адсорбентов активированный уголь и силикагель (обезвоженный гель кремниевой кислоты).

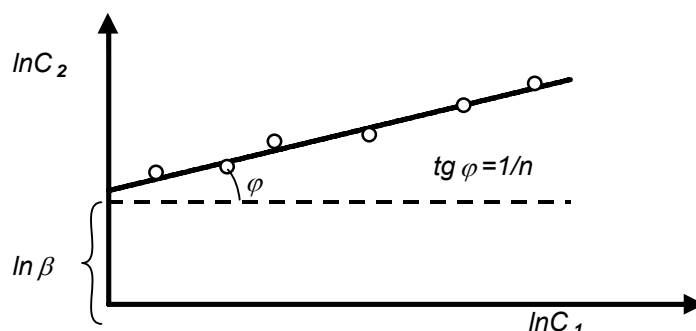


Рис. 6. Графический способ определения параметров уравнения Фрейндлиха-Бедеккера.

Методы определения поверхностного натяжения

Существующие методы определения поверхностного натяжения разделяются на три основные группы:

I. Статические методы:

- 1) метод капиллярного поднятия;
- 2) метод лежащей или висящей капли.

II. Полустатические методы:

- 1) метод максимального давления образования пузырька или капли;
- 2) метод отрыва кольца или рамки;
- 3) метод взвешивания и счета капель.

III. Динамические методы:

- 1) метод капиллярных волн;
- 2) метод колеблющихся струй.

В основе большинства статических и полустатических методов измерения поверхностного натяжения лежит метод капиллярности с основополагающим уравнением Лапласа. Наиболее теоретически разработанные методы связаны с измерением разности давлений по обе стороны поверхности раздела фаз, т.е. капиллярного давления. Поскольку кривизну поверхности измерить трудно, то ее оценивают на основании других параметров, например, связывая ее с радиусом капилляра, формирующего мениск.

Для правильного выбора метода исследования растворов мицеллообразующих полукolloидных, высокомолекулярных и типичных коллоидных поверхностно-активных веществ (сапонин, высшие гомологи мыл, красители, белковые вещества) решающее значение имеет учет явлений, определяющих кинетику достижения равновесных (наименьших) значений поверхностного натяжения. Эта кинетика вызывается малой скоростью процесса формирования адсорбционных слоев, связанной с медленной диффузией сложных молекул из объема к поверхности, ориентацией их в поверхностном слое (двумерная миграция), явлениями коллоидного старения. Явления старения связаны с появлением в адсорбционном слое и прилегающих к нему слоях жидкости сплошной сетчатой (гелеобразной) структуры с явно выраженными упругопластичными вязкими свойствами.

Если эти свойства достаточно сильно развиты, то пленка становится упругой (твердой) и любые измерения поверхностного натяжения, требующие достаточной подвижности поверхности раздела, становятся неосуществимыми.

Поэтому, чтобы получить в таких растворах истинные равновесные значения поверхностного натяжения, лучше пользоваться статическими

методами. Однако и некоторые полустатические методы (как, например, метод наибольшего давления пузырька или капли) вполне пригодны для этой цели, обладая при этом преимуществом простоты и удобства измерений.

Метод максимального давления образования пузырька

Измеряемой величиной здесь является максимальное давление, необходимое для продавливания пузырька воздуха через капилляр, опущенный в исследуемую жидкость. При этом измерения необходимо проводить таким образом, чтобы время формирования новой поверхности (пузырька) было достаточным для установления адсорбционного равновесия. Для обычных низкомолекулярных ПАВ статические значения σ , отвечающие адсорбционному равновесию, достигаются менее чем за минуту. В растворах ПАВ более сложной структуры время, соответствующее статическим значениям достигает 1-3, а иногда 10 минут и более.

Если в жидкость выдавливается пузырек воздуха из капиллярной трубки, то условие равновесия давлений в любой точке поверхности пузырька запишется следующим образом:

$$P = \Delta P_{\text{гидр}} + \Delta P_{\text{кап}} = \Delta P_{\text{гидр}} + 2\sigma/R, \quad (12)$$

где P - внешнее давление, приложенное к жидкости в капилляре; $\Delta P_{\text{гидр}}$ - гидростатическое давление, соответствующее погружению капилляра под плоскую поверхность жидкости; $\Delta P_{\text{кап}}$ - капиллярное давление на вогнутой со стороны жидкости поверхности образующего пузырька; R - радиус пузырька.

Измерение поверхностного натяжения методом наибольшего давления образования пузырька воздуха производится в приборе П. А. Ребиндера, схема которого приведена на рис. 7.

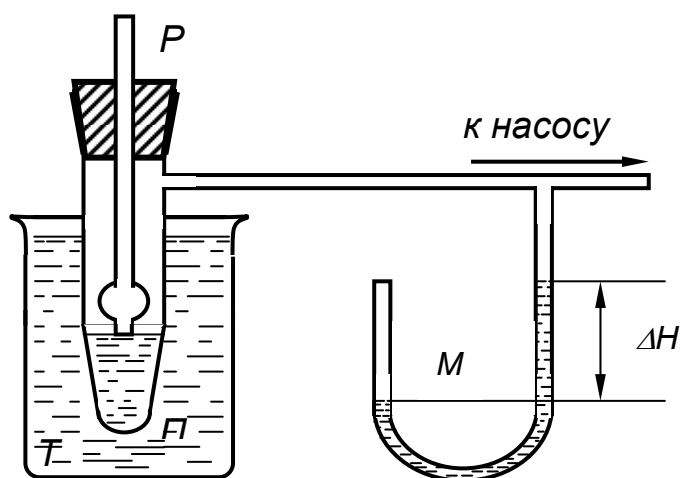


Рис. 7. Схема прибора для измерения поверхностного натяжения: Т - термостат; М - жидкостный манометр; П - вакуумная пробирка; Р - пипетка с капилляром.

Главная часть измерительной установки - капиллярный кончик, погружаемый в исследуемую жидкость так, чтобы он только касался поверхности (рис. 8). Глубина погружения капилляра должна быть близка к нулю для того, чтобы исключить гидростатическое давление. В пространстве над жидкостью в вакуумной пробирке с помощью насоса или аспиратора создается разрежение, и атмосферное давление выдавливает пузырек из капиллярного кончика.

Для образования пузырька необходимо преодолеть гидростатическое ($\Delta P_{гидр}$) и капиллярное ($\Delta P_{кап} = 2\sigma/R$) давление.

Уравнение (12) показывает, что внешнее давление, уравнивающее $\Delta P_{гидр}$ и $\Delta P_{кап}$, должно изменяться по мере роста пузырька. По мере увеличения давления этот пузырек растет, меняя свою форму и радиус кривизны. Вначале радиус кривизны пузырька велик (рис. 9, положение 1). По мере роста пузырька радиус кривизны его поверхности уменьшается, достигая минимальной величины в положении 2. В этот момент радиус кривизны пузырька (R) равен радиусу капилляра (r), а затем снова начинает возрастать. При этом

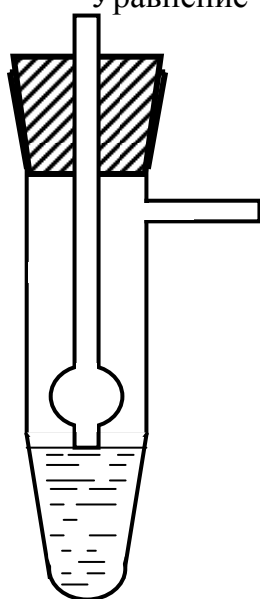
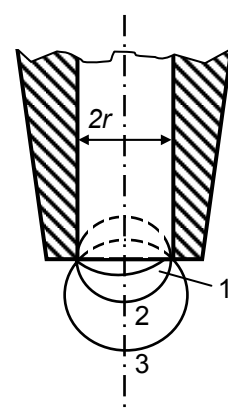


Рис. 8. Вакуумная пробирка.

величина P и $P_{кап}$ (уравнение 12) должны проходить через максимум. При увеличении внешнего давления в системе пузырек будет находиться в устойчивом состоянии (давление воздуха на стенку пузырька уравнивается давлением со стороны стенки пузырька), пока внешнее давление не достигает максимального давления (P_{max}) при $R = r$. Дальнейшее увеличение внешнего давления приводит к увеличению радиуса кривизны пузырька (положение 3) и уменьшению давления со стороны стенки пузырька, которое уже не может уравнивать внешнего давления. Пузырек приходит в неустойчивое состояние - он быстро расширяется и отрывается от капилляра.



- 1 → $R = 1/r \approx \infty$
- 2 → $R = r$
- 3 → $R > r$

Рис. 9. Схема образования пузырька в капилляре радиусом r .

На манометре этот процесс регистрируется так: давление постепенно увеличивается, достигая максимума, затем резко падает и снова медленно нарастает - это и отвечает образованию, увеличению в объеме и отрыву пузырька. Максимальному давлению соответствует

наибольшая разность уровней жидкости в правой и левой коленах манометра (М на рис. 7). Для повышения точности отсчета разности уровней используются лупы, катетометры или наклонные манометры.

Таким образом, максимальное давление, необходимое для образования пузырька, определяется тем максимальным значением капиллярного давления, которое возникает в процессе образования пузырька (при $R = r$), поэтому поверхностное натяжение можно определить по формуле

$$\sigma = \Delta P_{\max} r / 2 \quad (13)$$

Данный метод определения поверхностного натяжения удобнее использовать как относительный, чтобы избежать определения радиуса капилляра, что является не очень простой задачей.

Для двух жидкостей, одна из которых является эталонной с известным поверхностным натяжением $\sigma_{\text{эт}}$ при определении давления с одним и тем же капиллярным кончиком получаем

$$\sigma_x = \frac{r}{2} (\Delta P_{\max})_x \quad \text{и} \quad \sigma_{\text{эт}} = \frac{r}{2} (\Delta P_{\max})_{\text{эт}}$$

Путем деления первого уравнения на второе получаем

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_{\text{эт}}} = \frac{(\Delta P_{\max})_x}{(\Delta P_{\max})_{\text{эт}}} = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_{\text{эт}}},$$

где ΔH_x и $\Delta H_{\text{эт}}$ - разности высот исследуемой и эталонной жидкостей в манометрической трубке. Откуда

$$\sigma_x = \sigma_{\text{эт}} \Delta H_x / \Delta H_{\text{эт}} \quad (14)$$

Порядок проведения измерений поверхностного натяжения по методу наибольшего давления образования пузырька

Вакуумная пробирка, пипетка с капилляром, колбы для растворов должны быть тщательно вымыты хромовой смесью, затем многократно дистиллированной водой.

Исследуемую жидкость наливают в вакуумную пробирку примерно на половину высоты до ее бокового отростка. В пробирку плотно вставляют на резиновой пробке капиллярный кончик так, чтобы он был погружен в жидкость не более 0,2 мм. Пробирку соединяют с манометром и помещают в термостат. Перед измерениями необходимо дать выровняться температурам жидкости и воды в термостате. С помощью насоса добиваются такой разницы между давлением внутри сосуда и атмосферным, чтобы через погруженный капиллярный кончик проскакивал пузырек воздуха. Для того чтобы разрежение в сосуде создавалось постепенно, между насосом и прибором помещают

большую склянку (емкостью 5-10 л) в качестве буфера. Скорость проскакивания пузырьков регулируют таким образом, чтобы время образования каждого пузырька было не менее 5-10 секунд.

Работа 1. Адсорбция ПАВ из растворов на границе раздела вода-воздух

Цель работы: Измерение поверхностного натяжения и построение изотермы адсорбции для водных растворов поверхностно-активных веществ на границе с воздухом. Вычисление площади поперечного сечения и осевой длины молекулы поверхностно-активного вещества в насыщенном адсорбционном слое.

Порядок выполнения работы: Для выполнения работы в тщательно вымытых хромовой смесью, а затем дистиллированной водой, колбах готовят растворы ПАВ определенных концентраций (по заданию преподавателя) путем последовательных разбавлений. Поверхностное натяжение приготовленных растворов измеряют по методу наибольшего давления образования пузырька воздуха. Измерения величин ΔH начинают с воды (эталонная жидкость) и переходят к растворам все возрастающей концентрации. Используя полученные данные, по формуле (14) рассчитывают поверхностное натяжение растворов (поверхностное натяжение эталонной жидкости, чистой воды, при температуре опыта берут из таблицы 9). В крупном масштабе строят график $\sigma = f(C)$. На основании уравнения Гиббса (4) подсчитывают величины адсорбции при разных концентрациях ПАВ, наносят эти значения на график и получают адсорбционную изотерму. Используя уравнение Ленгмюра (7), графическим методом (рис. 5) определяют предельную адсорбцию Γ_{∞} и вычисляют площадь, приходящуюся на каждую молекулу в насыщенном адсорбционном слое q (уравнение 8) и осевую длину молекулы δ (уравнение 9). Результаты измерений и расчетов сводят в таблицу 1.

В отчете кратко описывается методика измерения поверхностного натяжения, дается схема установки, подробно производят все расчеты, прилагаются таблицы и графики.

Таблица 1

Концентрация растворов, Моль/л	ΔH , см.	σ , эрг/см ²	Z , эрг/см ²	Γ , моль/см ²
H ₂ O				
C ₁				

Работа 2. Исследование температурной зависимости поверхностного натяжения жидкостей

Цель работы: Экспериментальное определение зависимости поверхностного натяжения от температуры, сгущения энтропии и энтальпии в поверхностном слое; оценка критической температуры

Порядок выполнения работы: Измерение поверхностного натяжения жидкости производят методом максимального давления образования пузырька.

Трубку с капилляром и вакуумную пробирку тщательно промывают хромовой смесью и водой (это требование обязательно, так как малейшее загрязнение прибора ведет к неправильным результатам).

Сначала измеряют ΔH эталонной жидкости (дистиллированная вода), затем исследуемой жидкости (по указанию преподавателя), предварительно тщательно промыв этой жидкостью пробирку и капилляр. Эти измерения проводят при комнатной температуре. После этого включают нагреватель термостата и производят измерения при 5-6 различных температурах в интервале $20^\circ - 70^\circ \text{C}$.

Скорость проскока пузырьков не должна превышать 1-2 в минуту. Для более точного отсчета показаний манометра необходимо пользоваться лупой, при этом положении глаза наблюдателя должны находиться на уровне мениска жидкости в манометре. Величину ΔH определяют по среднему значению, полученному для нескольких отсчетов.

Обработка результатов измерений. На основании полученных экспериментальных данных рассчитывают поверхностное натяжение по формуле (14). Далее рассчитывают поверхностную энтропию как температурный коэффициент поверхностного натяжения ($\eta = -d\sigma/dT$), принимая ΔS вместо dS и ΔT вместо dT . Полученные значения $\Delta\sigma/\Delta T$ сводят в таблицу, вычисляют среднюю величину η и рассчитывают отклонение отдельных измерений от нее. Величина отклонений свидетельствует о точности измерений.

Полученные данные (σ , η) позволяют по уравнению $\varepsilon = \sigma + T\eta$ (уравнение 1) рассчитать избыточную величину полной энергии поверхностного слоя (ε).

Соотношение Эветша позволяет определить критическую температуру

$$\sigma = (T_{кр} - T) \eta \quad \text{или} \quad T_{кр} = (\sigma + T \eta) / \eta, \quad (15)$$

где σ - поверхностное натяжение жидкости при температуре T , η - энтропия поверхностного слоя; $T_{кр}$ - критическая температура.

Результаты представляются в виде таблицы 2.

Таблица 2

Жидкость	$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta H, \text{мм}$	$\sigma, \text{эрг/см}^2$	$\Delta\sigma/\Delta T = \eta$	$\varepsilon, \text{эрг/см}^2$	$T_{кр}, ^\circ\text{K}$
	T_1	ΔH_1	σ_1	η_1	ε_1	
		ΔH_2				
		ΔH_3				
		$(\Delta H_{cp})_1$				
	T_2	$(\Delta H_{cp})_2$	σ_2	η_2	ε_2	

По полученным данным строят графики зависимости поверхностного натяжения (σ), сгущения энтропии (η) и избыточной полной энергии (ε) от температуры.

Работа 3. Поверхностное натяжение водных растворов поверхностно-активных веществ

Цель работы: Определение зависимости поверхностного натяжения растворов ПАВ одного гомологического ряда от концентрации; вычисление констант уравнения Шишковского; определение размеров молекул ПАВ; проверка правила Траубе-Дюкло.

Порядок выполнения работы. Тщательно моют колбы хромовой смесью и споласкивают водопроводной, а затем дистиллированной водой. Готовят путем последовательных разбавлений растворы ПАВ определенных концентраций: по 20 мл каждого раствора (по заданию преподавателя).

Измерения поверхностного натяжения приготовленных растворов производят методом наибольшего давления образования пузырька. Измерения начинают с воды, и затем переходят растворам все более высоких концентраций. Переходя к каждому последующему раствору, предварительно ополаскивают им вакуумную пробирку и капиллярный кончик (не промывая водой).

Обработка результатов измерений. Результаты измерений заносят в таблицу 3. Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле (14). Строят в крупном масштабе на одном графике изотермы поверхностного натяжения для всех изученных ПАВ.

Таблица 3

ПАВ	$C, \text{моль/л}$	$\ln C$	$\Delta H, \text{мм}$	$\sigma, \text{эрг/см}^2$

Полученные экспериментальные данные используют для нахождения констант A и B в уравнении Шишковского (5)

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(AC + 1)$$

При $AC \gg 1$ уравнение принимает вид

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln AC \quad \sigma_0 - \sigma = B \ln A + B \ln C$$

отсюда величины A и B находят, построив график зависимости $(\sigma - \sigma_0) = f(C)$ (рис. 10).

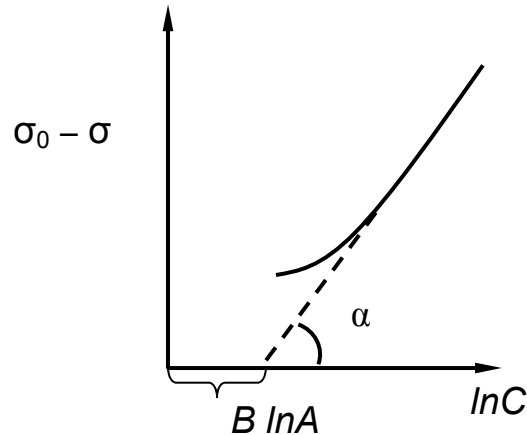


Рис. 10. Графическое определение постоянных A и B в уравнении Шишковского.

Угловой коэффициент наклона прямолинейного участка построенной кривой равен $B = \operatorname{tg} \alpha$.

Для определения константы A экстраполируют полученную прямую до оси абсцисс. Рассчитывают предельную адсорбцию Γ_∞ , площадь q и осевую длину δ молекулы ПАВ по уравнениям:

$$\Gamma_\infty = B/RT \quad q = 1/N_A \Gamma_\infty \quad \delta = \Gamma_\infty M/d, \quad (9)$$

где N_A - число Авогадро, M - молекулярный вес, d - плотность ПАВ. Величина δ соответствует толщине поверхностного слоя. Полученные результаты представляют в виде таблицы 4.

Таблица 4

ПАВ	A	B	Γ_∞ , моль/см ²	q , см ²	δ , см	A_{n+1}/A_n

Проверяют выполнимость правила Траубе - Дюкло. Для этого находят отношение констант A_{n+1}/A_n для каждой пары соседних членов

гомологического ряда ПАВ, которое не должно сильно отличаться от 3,2-3,4.

Работа 4. Адсорбция ПАВ из растворов и определение удельной поверхности адсорбента.

Цель работы: Измерение поверхностного натяжения и изотермы адсорбции для водных растворов поверхностно-активных веществ на границе с воздухом; вычисление площади поперечного сечения молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое; расчет удельной поверхности адсорбента.

Порядок выполнения работы: Для выполнения работы в тщательно вымытых колбах готовят путем последовательных разбавлений растворы ПАВ (по заданию преподавателя). При этом растворы трех первых концентраций необходимо сразу приготовить в количествах, достаточных для изучения адсорбции на активированном угле.

Так как равновесная адсорбция бутилового спирта на угле достигается через 1,5 часа, необходимо поставить опыты по адсорбции на угле заблаговременно. Для этого активированный уголь предварительно хорошо измельчают в ступке, берут навески (по указанию преподавателя), помещают в колбы с растворами бутилового спирта трех первых концентраций (по 30 мл), тщательно перемешивают и оставляют стоять до начала измерений (не менее чем на 1,5 часа). После этого приступают к измерениям поверхностного натяжения в чистых (без угля) водных растворах ПАВ. При этом, начиная с чистой воды и переходя к растворам все возрастающей концентрации, определяют наибольшее давление (ΔH), при котором из капиллярного конца пипетки проскакивает пузырек воздуха. Каждое измерение повторяют не менее 3-5 раз.

По известному при данной температуре (регистрируют $t^{\circ}\text{C}$ воды в термостате) поверхностному натяжению воды (таблица 9) рассчитывают поверхностное натяжение растворов и строят в крупном масштабе график $\sigma = f(C)$. По этой кривой графически, с помощью уравнения Гиббса (уравнение 4) рассчитывают адсорбционную изотерму $\Gamma = f(C)$, которую также наносят на график.

По уравнению Ленгмюра (уравнение 7) рассчитывают значение предельной адсорбции Γ_{∞} , затем вычисляют площадь поперечного сечения q (по уравнению 8) молекулы ПАВ.

После того как растворы бутилового спирта стояли с углем в течение 1,5-2 часов, их фильтруют и определяют поверхностное натяжение σ . Затем находят равновесную концентрацию растворов по изотерме поверхностного натяжения, полученной в первой части работы.

Рассчитывают для каждой концентрации адсорбцию на угле. Количество ПАВ, адсорбированное 1 граммом угля, равно

$$\Gamma^* = (C_0 - C_1) V / m,$$

где m - навеска угля; V - объем раствора в колбе, из которого происходила адсорбция, в литрах; C_0 , C_1 - исходная и равновесная концентрация ПАВ, в моль/л.

Определяют предельную адсорбцию ПАВ на угле Γ^*_∞ тем же графическим способом, что и Γ_∞ (уравнение 7).

Затем, зная вычисленную в первой части работы площадь поперечного сечения молекулы ПАВ, рассчитывают удельную поверхность активированного угля, выражая ее в $\text{см}^2/\text{г}$ по формуле

$$S = \Gamma^*_\infty N_A q$$

Результаты сводят в таблицы 5, 6.

Таблица 5

Концентрация растворов, моль/л	ΔH , мм	σ , эрг/см ²	Z , эрг/см ²	Γ , моль/см ²	C/Γ
H ₂ O	ΔH_0	σ_0	-	-	-
C_1	ΔH_1	σ_1	Z_1	Γ_1	C_1/Γ_1

Таблица 6

ΔH^* , мм	σ^* , эрг/см ²	$C_{\text{равн.}}$, моль/л	Γ^*	C/Γ^*

В отчете кратко описывается методика измерения поверхностного натяжения, схема установки, подробно приводятся все расчеты, даются таблицы измерений и графики.

Работа 5. Адсорбция на поверхности твердого адсорбента

Цель работы: Построение изотермы адсорбции и определение параметров уравнения адсорбции Фрейндлиха-Бедеккера.

В шесть эрленмейеровских колб наливают растворы уксусной кислоты, приготовленные разбавлением 0,4 н раствора. Объемы и приблизительная концентрация растворов уксусной кислоты должны быть такими, как это указано в таблице 7.

Таблица 7

Колбы	1	2	3	4	5	6
Объем раствора, мл	150	150	150	125	110	105
Нормальность кислоты, н	0,012	0,025	0,05	0,1	0,2	0.4

Для расчета объема 0,4 н уксусной кислоты, необходимого для приготовления растворов заданной концентрации, используют известное из аналитической химии соотношение $N_1V_1 = N_2V_2$, где N_1 и V_1 - нормальность и объем кислоты, которую нужно приготовить, N_2 и V_2 - нормальность и объем исходного раствора (0,4 н CH_3COOH).

Для определения точной концентрации кислоты в каждой колбе отбирают пипеткой из колб № 1, 2 и 3 по 50 мл раствора из колбы № 4 - 25 мл, из колбы № 5 - 10 мл, из колбы № 6 - 5 мл раствора кислоты и титруют эти количества 0,1 н раствором NaOH.

После этого в каждую колбу вносят по 3 г угля и, закрыв ее чистой пробкой, энергично взбалтывают. Спустя полчаса раствор отфильтровывается отдельно из каждой колбы. Первые порции фильтратов отбрасываются. Из каждой колбы отбирают пипеткой такие количества фильтрата, как и при предыдущем титровании, и определяют в них содержание уксусной кислоты после сорбции путем титрования раствором едкого натра. Результаты записываются в таблицу 8.

Таблица 8

Номер колбы	C_0	C_1	$x = C_0 - C_1$	$x/m = C_2$	$\ln C_1$	$\ln C_2$

C_0 - начальная концентрация уксусной кислоты; C_1 - равновесная концентрация уксусной кислоты; x/m - количество кислоты, адсорбированной навеской угля в m гр.

Для того чтобы проверить, насколько хорошо полученные данные укладываются в эмпирическое уравнение Фрейндлиха, строят график, откладывая по оси абсцисс $\ln C_1$, а по оси ординат $\ln C_2$. На графике должна получиться прямая. Определяют значение постоянных, входящих в уравнение Фрейндлиха-Бедеккера. Затем строят график изотермы адсорбции.

Таблица 9. Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом (эрг/см²)

Температура	Поверхностное	Температура	Поверхностное
-------------	---------------	-------------	---------------

в°С	натяжение	в°С	натяжение
0	75,64	25	71,97
5	74,92	26	71,82
10	74,22	27	71,66
11	74,07	28	71,50
12	73,93	29	71,35
13	73,78	30	71,18
14	73,64	35	70,38
15	73,49	40	69,56
16	73,34	45	68,74
17	73,19	50	67,91
18	73,05	55	67,05
19	72,90	60	66,18
20	72,75	65	64,42
21	72,59	70	63,54
22	72,44	80	62,61
23	72,28	90	60,75
24	72,13	100	58,85

ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В соответствии с классификацией, предложенной академиком Ребиндером, *лиофильными* называют термодинамически устойчивые системы, образующиеся самопроизвольным диспергированием.

Процесс образования дисперсных систем путем диспергирования макроскопических фаз П. А. Ребиндер, Е. Д. Шукин и сотрудники рассмотрели с термодинамических позиций с помощью сопоставления свободной энергии системы (ΔG) и ее энтропии. Согласно этим представлениям, самопроизвольное диспергирование возможно, если возрастание свободной энергии, связанное с увеличением поверхности при диспергировании, компенсируется увеличением энтропии в результате включения образующихся частиц в броуновское движение и переходу системы к более вероятному равномерному распределению

дисперсной фазы в среде. В этом процессе свободная энергия системы уменьшается.

Проведенные расчеты показывают, что необходимым условием для этого является весьма малая величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз, которая, по Ребиндеру, определяется соотношением (критерий Ребиндера):

$$\sigma_{1,2} < \sigma_m = \gamma k T / \delta^2, \quad (1)$$

где δ - диаметр частиц дисперсной фазы, γ - некоторый безмерный множитель, ~ 10).

Приведенное соотношение показывает, что при поверхностном натяжении (σ_m) больше нуля, но меньше некоторой критической величины, определяемой этим критерием, диспергирование макрофаз сопровождается уменьшением свободной энергии системы и идет самопроизвольно. При этом образуются термодинамически равновесные микрогетерогенные системы, называемые *лиофильными системами*.

Примером лиофильных дисперсных систем являются мицеллярные растворы, критические эмульсии, растворы ВМС. Как было показано в ряде работ, дисперсность таких систем характеризуется равновесными кривыми распределения частиц по размерам.

Специфические свойства лиофильных дисперсных систем на примере мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) — моющих средств или детергентов.

Термодинамическое равновесие в самопроизвольно возникающих лиофильных дисперсных системах может быть достигнуто двух сторон:

1) со стороны объемной твердой или жидкой фазы путем ее коллоидного растворения в жидкой дисперсионной среде. Пример такой системы - образование так называемых критических эмульсий вследствие значительного понижения σ и самопроизвольного диспергирования за счет энергии теплового движения;

2) путем образования новой коллоидной фазы при повышенной концентрации образующего эту фазу компонента, находящегося в истинном растворе (образование новой коллоидной фазы из насыщенного раствора). Примером таких систем являются растворы мицеллообразующих поверхностно-активных веществ при концентрациях вещества в растворе выше некоторой определенной величины.

Образование коллоидной фазы. Критическая концентрация мицеллообразования

Рассмотрим более подробно свойства ПАВ. Их наиболее характерной особенностью, как это было показано Ребиндером, Мак-Беном, Гаркинсом и другими исследователями, надо считать

возникновение новой коллоидной (мицеллярной) фазы при определенной, четко выраженной критической концентрации $C = C_{\text{ККМ}}$, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Ребиндер и Гартли одновременно и независимо пришли к выводу о том, что в водных растворах ПАВ существуют в широком интервале концентраций сферические мицеллы. При этом отдельные молекулы ПАВ расположены в мицелле радиально и образуют компактное углеводородное ядро, а полярные группы покрывают поверхность, образуя гидрофильную оболочку. Диаметр такой мицеллы равен удвоенной длине молекулы ПАВ, а число агрегации (число молекул в мицелле) составляет от 30 до 2000 молекул.

Таким образом, в растворах ПАВ существует термодинамическое равновесие между мицеллами и ПАВ в молекулярной форме. В области низких концентраций образуется в основном молекулярный раствор ПАВ, и лишь незначительное количество вещества находится в ассоциированном состоянии, при концентрациях выше ККМ начинается интенсивное образование мицелл в растворе. При этом концентрация молекулярного раствора остается практически постоянной, а вводимое вещество переходит в раствор в виде мицелл.

Изотермы поверхностного натяжения ПАВ (рис. 1) характеризуются резким понижением σ и наличием перегиба в области чрезвычайно малых концентраций, отвечающих истинной растворимости (10^{-3} - 10^{-6} моль/литр), выше которой σ остается практически постоянным. Такой вид зависимости σ от C для ПАВ можно объяснить тем, что поверхностная активность растворов таких ПАВ обуславливается преимущественно индивидуальными молекулами, а симметричные, равномерно гидратированные со всех сторон мицеллы снижают поверхностное натяжение растворов.

С увеличением концентрации вещества в растворах ПАВ форма мицелл изменяется. В области малых концентраций (но выше ККМ) мицеллы всегда симметричны, сохраняют сфероидальную форму и равномерно покрыты с поверхности гидратированными полярными группами. По мере увеличения концентрации ПАВ мицеллы становятся все более асимметричными, превращаются в эллипсоиды — цилиндры и далее в слоистые пластинчатые мицеллы. Такое нарастание анизотрии приводит к тому, что поверхность мицеллы перестает быть однородно-гидрофильной (стабилизированной) и по периметру возникают коагуляционные центры в результате связей между углеводородными цепями (гидрофобные взаимодействия). В очень концентрированных растворах ПАВ приводит к образованию пространственной структуры и возникновению ориентационных эффектов.

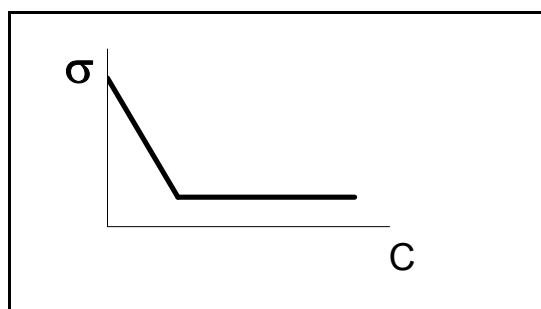


Рис. 1. Зависимость σ от концентрации для мицеллообразующих ПАВ.

Солюбилизация и моющее действие

Одной из характерных особенностей водных растворов ПАВ при концентрациях выше ККМ является их способность к солюбилизации. Солюбилизация - это коллоидное растворение в ядрах мицелл в растворах ПАВ практически нерастворимых в воде гидрофобных органических соединений, например, углеводов, красителей, жиров.

В водных растворах способ включения молекул растворенного вещества - солюбилизата в мицеллы зависит от природы вещества. Неполярные углеводороды, растворяясь в мицеллярной фазе, располагаются внутри углеводородного ядра мицеллы. Полярные органические соединения (спирты, амины, кислоты) встраиваются между молекулами ПАВ так, что их полярные группы обращены к воде, а гидрофобные части ориентируются параллельно углеводородным радикалам. При солюбилизации неполярных углеводородов во внутренней части мицелл углеводородные цепи раздвигаются, размер мицелл увеличивается.

Явление солюбилизации имеет широкое практическое применение, в частности, в интенсивно развивающихся новых технологиях и методах, таких как мицеллярный и ферментативный катализ, нефтедобыча, тонкие биотехнологии, значение которых трудно переоценить в настоящее время. Важную роль явление солюбилизации играет в технологии смазывающих материалов и охлаждающих жидкостей, применяющихся при холодной обработке металлов. Солюбилизация находит применение и в сельском хозяйстве - активность многих ядохимикатов, применяемых в борьбе с вредителями, значительно возрастает, если их перед распылением перевести в солюбилизированное состояние добавкой соответствующего ПАВ.

Солюбилизация находит широкое применение и в биологии, так как химическая структура белковых веществ напоминает структуру мицелл ПАВ. Белки, как и ПАВ, обладают способностью к солюбилизации труднорастворимых веществ. Циркулируя в живом организме, белки (например, белки крови) становятся тем самым

переносчиками разных жизненно важных соединений. Таким образом, солубилизация является важным фактором в обмене веществ.

Методы определения ККМ

Методы определения ККМ основаны на том, что в области ККМ на кривых зависимости свойство-состав обычно появляется излом, свидетельствующий об изменении физико-химических свойств растворов (например, поверхностное натяжение, электропроводность, вязкость и другие свойства).

Одна из ветвей таких кривых описывает свойства системы в молекулярном состоянии, другая — в коллоидном. Точку перелома считают соответствующей переходу молекул в мицеллы, т. е. соответствующей ККМ.

Метод поверхностного натяжения

Сущность метода. Поверхностная активность ПАВ в водных растворах обуславливается преимущественно индивидуальными молекулами, т.е. мицеллы при достаточной величине лишаются асимметрии и становятся равномерно гидратированными со всех сторон. В соответствии с уравнением Гиббса адсорбция в области концентрации до точки излома соответствует образованию мономолекулярного слоя, а выше ККМ достигает предельно большого и постоянного значения, что подтверждается измерениями адсорбции с помощью меченых атомов. Поскольку выше ККМ концентрация молекулярно растворенного ПАВ и, следовательно, его химический потенциал остаются практически постоянными, то и поверхностное натяжение должно оставаться постоянным. Действительно, в соответствии с уравнением Гиббса $d\sigma = \Gamma d\mu$, но при $C > \text{ККМ}$ $C_{\text{mol}} = \text{const}$, тогда $d\mu=0$ ($d\mu=RTdC/C$, а $dC=0$), т.е. $d\sigma = 0$ и $\sigma = \text{const}$.

Иными словами, горизонтальный участок кривой σ (рис.1) характеризует область концентраций выше ККМ, где ПАВ находится в мицеллярной форме.

Более резкий излом кривой для определения ККМ можно получить, если зависимость σ от концентрации ПАВ в растворе представить в полулогарифмических координатах (σ —lgC).

Кондуктометрический метод

Сущность метода. Метод основан на измерении электропроводности растворов ПАВ и отличается высокой точностью.

На кривой зависимости эквивалентной электропроводности (λ) водных растворов ПАВ от $C^{1/2}$ четко фиксируются три области (рис. 2, кривая I).

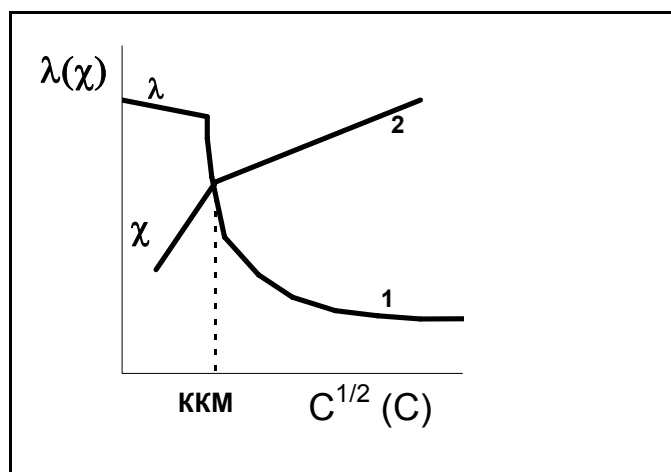


Рис. 2. Кривые зависимости эквивалентной (λ) и удельной электропроводности (χ) от концентрации раствора ПАВ: 1 - λ от $C^{1/2}$; 2 - χ от C .

Резкий излом в падающей ветви кривой 1 вызван тем, при этой концентрации (порядка нескольких миллимолей на литр) начинается формирование ионных мицелл, сопровождающееся образованием облаков из противоионов, связанных с мицеллами. Подвижность поверхностно-активных ионов, общее число проводящих частиц и заряд в системе при этом уменьшаются и эквивалентная электропроводность понижается при возрастании концентрации легче, чем до ККМ. Последующее возрастание электропроводности после минимума этой кривой (1) объясняется освобождением части противоионов в результате перекрывания ионных атмосфер при сближении мицелл с увеличением их размеров с ростом концентрации ПАВ.

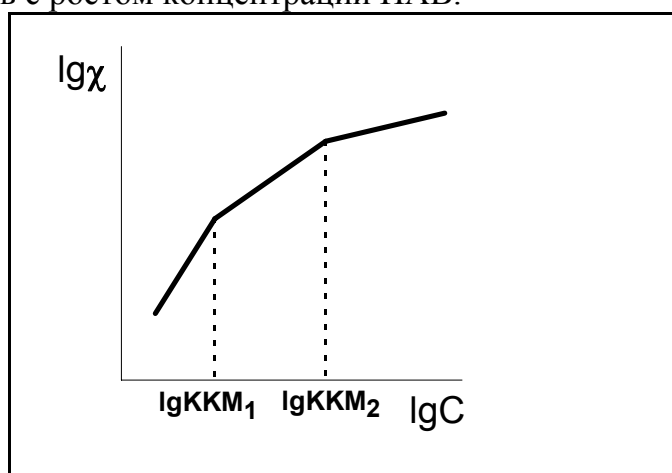


Рис. 3. Графическое определение $ККК_1$ и $ККМ_2$.

Таким образом, графическая обработка результатов измерений позволяет определить, во-первых, ККМ — концентрацию, отвечающую началу образования мицелл (при этом точка излома особенно резко выражена на графике зависимости χ от C (рис.2, кривая 2); во-вторых $ККМ_2$ - концентрацию, при которой происходит перекрывание двойных

электрических слоев мицелл при сохранении их сферической формы. Для этого строится зависимости график $\lg\chi - \lg C$ (рис. 3).

Работа. Мицеллообразование в водных растворах ПАВ.

Цель работы: Ознакомление с различными методами определения ККМ в растворах ПАВ.

Порядок выполнения работы. Колбы для растворов, пипетки, ячейка для измерений электропроводности, вакуумная пробирка и капилляр должны быть тщательно обработаны хромовой смесью и многократно промыты водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Для работы используется 0.08 М раствор додецилсульфата натрия, из которого путем последовательного разбавления вдвое дистиллированной водой готовят серию растворов (всего 10 концентраций). Во избежание образования пены воду и исходный раствор следует приливать по стенке сосуда и полученный раствор не взбалтывать. Далее определяют ККМ методом, указанным преподавателем.

Метод поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение измеряется методом максимального давления образования пузырька воздуха (см. главу “Адсорбция ...”). Время образования пузырька 2-2,5 минуты, что соответствует достижению равновесного значения σ для выбранных растворов.

Измерения начинают с чистой воды, переходя к растворам все возрастающих концентраций. Данные заносят в таблицу 10. Рассчитывают σ растворов, строят в крупном масштабе график $\sigma - \lg C$ и по излому полученной кривой определяют ККМ исследуемого раствора.

Таблица 1.

	$\delta H, \text{ см}$	$\sigma, \text{ эрг/см}^2$	$\lg C$

Кондуктометрический метод

Измерение удельной электропроводности растворов додецилсульфата натрия различных концентраций производится либо с помощью реохордного моста Р-38, либо на кондуктометре (см. "Руководство лабораторным работам по физической химии").

В ячейку для измерения электропроводности наливают 10 мл 0,08 М раствора додецилсульфата натрия и измеряют удельную электропроводность. Затем сухой пипеткой извлекают из ячейки половину объема раствора, добавляют столько же воды и повторяют измерения. Раствор разбавить аналогичным образом 9 раз. Результаты работы заносятся в таблицу 2.

Таблица 2

Концентрация (C), М	$\lg C$	χ	λ	$\lg \chi$

По полученным результатам строят графики зависимости χ от C, λ от $C^{1/2}$ и $\lg \chi$ от $\lg C$. По излому кривых определяют ККМ_1 и ККМ_2 .

РАСТВОРЕНИЕ И НАБУХАНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Растворение высокомолекулярных веществ (ВМВ) принято рассматривать как процесс, аналогичный смешению двух жидкостей, в котором имеет значение как энергетическое взаимодействие между молекулами растворяемого вещества и растворителя (энергетический фактор), так и действие фактора, обуславливающего равномерное распределение молекул растворенного вещества в растворе (энтропийный фактор).

Самопроизвольное растворение ВМВ, равно как и других веществ, при постоянных давлении и температуре должно сопровождаться уменьшением изобарно-изотермического термодинамического потенциала G . С другой стороны, изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где H – энтальпия, T – абсолютная температура, S – энтропия.

Очевидно, чтобы уменьшился термодинамический потенциал и произошло самопроизвольное растворение полимера, величина ΔG должна быть отрицательной. Это возможно в двух случаях: а) $\Delta H < 0$; б) $\Delta S > 0$. Первое условие ($\Delta H < 0$) выполняется только тогда, когда растворение сопровождается выделением тепла системой. Это происходит в тех случаях, когда энергия образования сольватных оболочек растворителя вокруг макромолекул больше количества энергии, необходимого для разрыва связей как между молекулами растворяемого вещества, так и между молекулами растворителя. Второе условие ($\Delta S > 0$) при растворении выполняется практически всегда, так как энтропия смешения, как правило, положительна.

Первой стадией растворения ВМВ, в отличие от низкомолекулярных веществ, является *набухание*. При набухании полимер поглощает низкомолекулярный растворитель, значительно увеличиваясь в весе и объеме. Объем ВМВ при набухании может увеличиваться до 1000 – 1500%.

С набуханием не следует смешивать процесс капиллярного поглощения растворителя, при котором жидкость заполняет микропустоты, имеющиеся в твердом теле. Размеры твердого тела при этом обычно не увеличиваются. Например, такие вещества с жесткой пространственной структурой, пронизанные большим числом капилляров, как силикагели (туф или пемза), поглощают большое количество воды, но этот процесс называют не набуханием, а оводнением.

Причиной набухания является большая разница в скоростях диффузии молекул полимера в растворитель и молекул растворителя в высокомолекулярное вещество. Так как молекулы растворителя более подвижны, то сначала происходит, главным образом, их диффузия в полимер. Это сопровождается увеличением объема последнего, и когда связь между макромолекулами будет ослаблена, они также начинают диффундировать в растворитель, и образуется однородный раствор.

В простейшем случае, когда энергетическое взаимодействие между молекулами растворяемого вещества и растворителя незначительно или практически равно нулю (как, например, при растворении каучуков в углеводородах), набухание и растворение носят чисто энтропийный характер.

Если же молекулы растворителя энергетически взаимодействуют с молекулами ВМВ (как, например, при растворении желатины в воде), то механизм растворения усложняется. В этом случае на первой стадии происходит сольватация макромолекул в результате диффузии растворителя в ВМС. Эта стадия характеризуется выделением тепла и упорядочением расположения молекул растворителя около макромолекул, в результате чего энтропия системы обычно даже понижается. Значение этого этапа сводится к разрушению связей между отдельными макромолекулами, вследствие чего цепи становятся свободными и способны совершать тепловое движение в целом.

Второй стадией является собственно набухание или растворение, обусловленное чисто энтропийными причинами. На этой стадии тепловой эффект равен нулю или даже имеет отрицательное значение, а энтропия резко возрастает вследствие смещения громоздких и гибких макромолекул со значительно меньшими по размеру молекулами растворителя.

Набухание далеко не всегда кончается растворением. Очень часто после достижения известной степени набухания процесс прекращается. Причина такого явления заключается в том, что ВМВ и растворитель способны смешиваться ограниченно. В результате такого ограниченного набухания в системе образуются две фазы - насыщенный раствор полимера в растворителе (собственно раствор) и насыщенный раствор растворителя в полимере (гель, студень). Примером ограниченного набухания является набухание при комнатной температуре поливинилхлорида в ацетоне, желатины и целлюлозы в воде. Ограниченное набухание при изменении условий опыта часто переходит в неограниченное. Так, например, желатин и агар-агар, набухающие ограниченно в холодной воде, в теплой воде набухают неограниченно.

В настоящее время пока еще не установлены количественные закономерности между природой растворителя и его способностью растворять высокомолекулярные вещества. Обычно ограничиваются качественным эмпирическим правилом: *подобное растворяется в подобном.*

Количественной характеристикой набухания полимера является *степень набухания* α . Ее можно определить гравиметрическим способом: взвешивают образец до и после набухания и рассчитывают по формуле:

$$\alpha_m = (m - m_0) / m_0, \quad (1)$$

где m_0 и m - навеска полимера до и после набухания.

Степень набухания можно также определить объемным способом, измеряя объем образца до и после набухания:

$$\alpha_v = (V - V_0) / V_0, \quad (2)$$

где V – объем набухшего образца, V_0 – объем исходного образца.

О *влиянии природы растворителя* на степень набухания можно судить по следующим данным, полученным для полистирола в органических жидкостях (α выражено в процентах): хлороформ – 1100, толуол – 1000, циклогексан – 100, гексан – 20, *n*-гексиловый спирт – 4.

Влияние поперечных связей в макромолекуле на способность к набуханию хорошо иллюстрирует пример с каучуком. Невулканизированный, т.е. не содержащий поперечных связей, каучук неограниченно набухает в углеводородах, образуя растворы. Вулканизированный каучук – резина, содержит поперечные сульфидные связи и набухает ограничено. Эбонит, представляющий собой каучук с очень «густой» пространственной сеткой, набухает значительно меньше. Степень набухания слабо вулканизированного каучука составляет 800-1000, а эбонита не более 150%.

Определяя степень набухания через заданные промежутки времени, можно получить кривые, характеризующие кинетику набухания. Скорость набухания различных полимеров можно сравнивать по наклону касательных, проведенных к кривым из начала координат, а способность полимеров к набуханию следует характеризовать по предельной степени набухания.

Работа. Изучение скорости набухания резины

Цель работы: определение константы скорости набухания резины в органических растворителях и предельной степени набухания образца полимера α_m

а) *Прибор Догадкина.* Прибор предназначен для определения константы скорости набухания (рис.1).

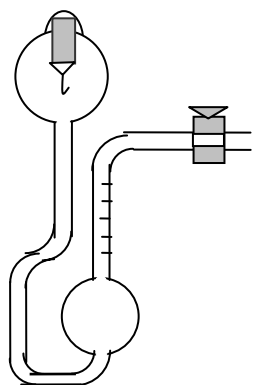


Рис. 1

Перед работой прибор заполняется органическим растворителем (наливать через верхний шарик) так, чтобы уровень жидкости лежал не выше градуированной части трубки. Затем пластинку каучука, размером приблизительно 1×1 см, взвешивают на аналитических весах (в бюксе), определяют величину

m_0 (массу образца полимера до набухания) и при помощи тоненькой проволоочки подвешивают к стеклянному крючку на пробке прибора. Пробку вставляют в гнездо и поворачивают таким образом, чтобы отверстия в пробке и гнезде совпали. Далее отмечают уровень растворителя в градуированной трубке прибора и осторожно передавливают растворитель из нижнего шарика в верхний, нагнетая воздух через каучуковую трубку в правой части прибора с помощью "груши". После этого закрывают кран и поворачивают пробку таким образом, чтобы разобщить верхний шарик с окружающей средой, замечая начало опыта. Через определенные промежутки времени (см. таблицу 1) жидкость спускают в нижний шарик, осторожно приоткрывая кран, отмечают уровень жидкости в градуированной трубке и снова передавливают жидкость в верхний шарик. Так поступают в течение 1 - 2 часов, пока набухание не прекратится. Результаты наблюдений сводят в таблицу 1.

По окончании опыта набухшую пластинку вынимают из прибора, помещают в бюкс, взвешивают и определяют величину m . По уравнению 1 определяют величину предельной степени набухания образца полимера α_m .

б) *Прибор ЛГУ*. На рис. 2 изображен прибор, предложенный сотрудниками кафедры коллоидной химии Ленинградского университета (ЛГУ). Набухание определяется в нем по разности между объемом жидкости, взятым для опыта, и объемом непоглощенной жидкости. Прибор ЛГУ представляет собой градуированную трубку, с одной стороны которой припаян закрытый резервуар 1, а с другой - резервуар 2 с пришлифованной пробкой.

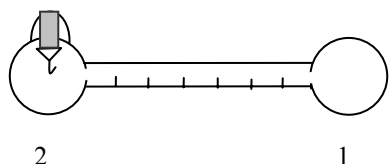


Рис. 2

Перед началом опыта прибор хорошо промывают хромовой смесью, затем водопроводной водой и, наконец, дистиллированной. Очистка прибора очень важна, так как от нее зависит смачиваемость стенок, которая может сильно отразиться на результатах опыта.

Затем пластинку каучука, размером приблизительно 1×1 см, взвешивают на аналитических весах (в бюксе), определяют величину m_0 (массу образца полимера до набухания). Пластинку набухающего вещества подвешивают на тонкой проволоке к стеклянному крючку в пробке прибора.

В прибор наливают жидкость, в которой будет происходить набухание, измеряют ее исходный объем, поворачивая прибор так, чтобы внизу был резервуар 1. Затем прибор переводят в горизонтальное положение (навеска вещества должна быть полностью погружена в жидкость). Начинается набухание. Поворачивая прибор (резервуар 1 внизу), отмечают уровень жидкости в трубке через необходимые промежутки времени (0, 5, 10, 15, 25, 45, 60 и далее через 30 минут), до тех пор, пока не будет достигнуто постоянство объема поглощенной жидкости. Результаты опыта заносят в таблицу 1.

Затем выливают жидкость, а пластинку помещают в бюкс, взвешивают и определяют величину m – массу набухшего полимера. По уравнению 1 определяют величину предельной степени набухания образца полимера α_m .

Таблица 1

Время от начала опыта, в мин.	Убыль жидкости в трубке, в делениях	$\lg (V_{\max} - V)$

По данным таблицы 1 строят график зависимости количества поглощенной жидкости от времени.

Кинетика набухания описывается уравнением, подобным уравнению необратимой реакции первого порядка:

$$W = \frac{dV}{dt} = k(V_{\max} - V_t), \quad (3)$$

где W – скорость набухания, V_t – количество жидкости, поглощенной веществом к моменту времени t ; V_{\max} – максимальное количество жидкости, поглощенной веществом, k – константа скорости набухания.

Интегрируя уравнение 3, получаем

$$-\ln (V_{\max} - V_t) + \ln (V_{\max}) = kt \quad (4)$$

$$\text{или } -2.3 \cdot \lg (V_{\max} - V_t) + 2.3 \cdot \lg (V_{\max}) = kt \quad (5)$$

Переносим $2.3 \cdot \lg (V_{\max})$ в правую часть и каждый член уравнения делим на -2.3 . В результате получаем

$$\lg (V_{\max} - V_t) = -0.434 \cdot kt + \lg V_{\max} \quad (6)$$

Это уравнение прямой в координатах $\lg (V_{\max} - V_t) = a \cdot t + b$ (рис. 2), где $a = -0.434 \cdot k$ и представляет собой тангенс угла α , образуемого прямой с осью абсцисс. Отсюда константа скорости набухания k равна:

$$k = -\operatorname{tg} \alpha / 0.434 = \operatorname{tg} \beta / 0.434 \quad (7)$$

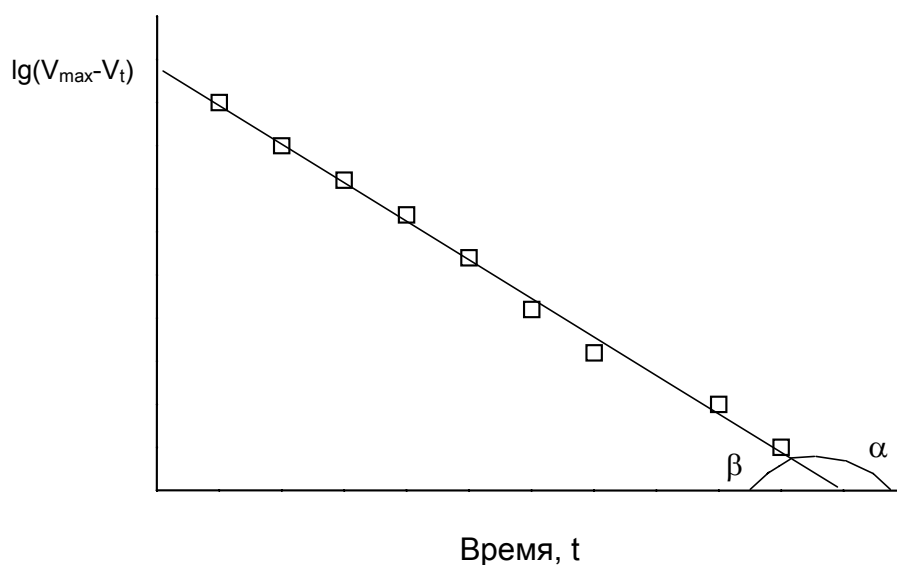


Рис. 3. Графический способ определения констант скорости набухания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974.
3. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Изд. МГУ, 1982.
4. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии. – М.: Часть I, 1975. Часть II, 1976.
5. Путилова И.Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1981.
6. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. Под ред. С.С. Воюцкого. – М.: Химия, 1974.