Казахский национальный университет им. аль-Фараби

К.Б.Мусабеков, С.М.Тажибаева, К.И.Омарова, А.К.Коканбаев, С.Ш.Кумаргалиева, А.О.Адильбекова, Ж.Б.Оспанова, О.А.Есимова, А.Б.Оразымбетова

«Лабораторные работы по коллоидной химии»

Рецензенты:

Профессор кафедры физической химии,

катализа и нефтехимии КазНУ

им. аль-Фараби, д.х.н. Е.А. Аубакиров

Декан факультета легкой

промышленности и дизайна АТУ,

д.х.н., профессор М.К. Курманалиев

Ассоциированный профессор

кафедры химической инженерии

Казахско-Британского университета, д.х.н. К.Ж. Абдиев

В учебном пособии представлены теоретические основы и лабораторные работы по основным разделам коллоидной химии: поверхностные явления, адсорбция поверхностно-активных веществ, молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем, устойчивость и коагуляция коллоидов, лиофильные и лиофобные дисперсные систем.

Учебное пособие предназначено для студентов и магистрантов химических и химико-технологических специальностей.

Предисловие

Учебное пособие «Лабораторные работы по коллоидной химии» разработано для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений. Учебное пособие отражает многолетний опыт преподавания коллоидной химии на кафедре аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов Казахского национального университета им. аль-Фараби.

Цель данного учебного пособия научить студентов экспериментальным методам исследования поверхностных явлений, методам получения и исследования свойств дисперсных систем.

В практикуме представлены лабораторные работы по всем основным главам коллоидной химии: поверхностные явления (адсорбция на границе раздела жидкость – газ, твердое тело – жидкость, явление смачивания твердых поверхностей, модификация поверхностей), молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем (седиментационный анализ суспензий), лиофильные системы (определение критической концентрации мицеллообразования поверхностно-активных веществ), устойчивость лиофобных систем (изучение коагуляции и стабилизации золей, получение эмульсий и пен), электрические свойства дисперсных систем (определение электрокинетического потенциала методом электрофореза).

В помощь студентам к каждой лабораторной работе приведены краткие теоретические введения и контрольные вопросы для самоконтроля. Практикум составлен с учетом пререквизитов, предусмотренных учебной программой студентов (высшая математика, физика, неорганическая химия, органическая химия). Поэтому не было необходимости специально останавливаться на определении погрешности измерений, обработке опытных данных и построении графиков и таблиц. Методические разработки экспериментов приведены с учетом опыта проведения лабораторных работ преподавателями и сотрудниками кафедры.

Авторы надеются, что учебное пособие «Лабораторные работы по коллоидной химии» будет способствовать более глубокому пониманию коллоидной химии студентами, любые замечания и пожелания читателей будут приняты с благодарностью.

**1. АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ**

Адсорбцией называется самопроизвольное перераспределение компонентов системы между поверхностным слоем и объемом фазы. Адсорбция (Гі) и связанные с нею изменения поверхностного натяжения () и химических потенциалов (dμі) компонентов системы связаны между собой фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса:

(1.1)

где Гі – избытки компонентов в поверхностном слое (на единицу поверхности) по сравнению с исходной концентрацией; μі – химические потенциалы компонентов.

Принимая во внимание, что *μ=μо + RTlnаi*, а *dμi = RTlnai* , получим



(1.2)

При малых концентрациях адсорбата в бинарном растворе *а* можно заменить на *с* и соотношение (1.2) переходит в широко используемое уравнение для гиббсовской адсорбции:

(1.3)



где *с* – равновесная концентрация адсорбата в растворе.

В адсорбционном уравнении Гиббса (1.3) влияние природы веществ на адсорбцию отражает производная . Эта производная определяет и знак гиббсовской адсорбции. Таким образом, величина может служить характеристикой поведения веществ при адсорбции. Что бы исключить влияние концентрации на производную, берут ее предельное значение при *с*→0. Эту величину П.А.Ребиндер назвал поверхностной активностью:

(1.4)

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения. Единицами измерения поверхностной активности в СИ являются Джм/моль или нм2/моль, а также в гиббсах (эргсм/моль).

Уравнение (1.4) показывает, что чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с увеличением концентрации адсорбируемого вещества, тем больше поверхностная активность этого вещества. Физический смысл поверхностной активности состоит в том, что она представляет силу, удерживающую вещество на поверхности и рассчитанную на единицу гиббсовской адсорбции. Поверхностную активность можно рассчитать графически по изотерме поверхностного натяжения . Для этого проводят касательную к кривой до пересечения с осью ординат, отрицательный тангенс прилежащего угла этой касательной является поверхностной активностью  (рис.1).



Рис.1.1 Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водного раствора: I- масляной кислоты, II - сульфата натрия

Поверхностная активность, как и гиббсовская адсорбция, может быть положительной и отрицательной. Абсолютное значение и знак ее зависят от природы как адсорбируемого вещества, так и среды (растворителя). Если с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение на границе раздела фаз понижается, то такое вещество называют поверхностно-активным. Для таких веществ

Вещества, повышающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз с увеличением концентрации, называют поверхностно-инактивными. Для них

Отрицательная гиббсовская адсорбция Г 0 означает, что концентрация адсорбируемого вещества в объеме больше, чем в поверхностном слое. При увеличении концентрации поверхностно-инактивного вещества в обьеме его концентрпация в поверхностном слое растет медленнее. В результате с ростом концентрации поверхностно-инактивного вещества в объеме величина гиббсовской адсорбции отрицательная (рис. 1.1).

Термин «поверхностно-активные вещества» (ПАВ) обычно применяют к специфическим веществам, обладающим очень поверхностной активностью по отношению к воде, что является следствием их особого строения. Молекулы ПАВ имеют неполярную (углеводородную) часть и полярную, представленную функциональными группами –СООН, –NH2, –O–, –SO2OH и др. Углеводородные радикалы выталкиваются из воды на поверхность, и их адсорбция Г0. ПАВ типа обычных мыл (олеат натрия) в концентрации 10-6 моль/см3 (1 моль/л) понижают воды при 298К с 72,510-3 до 3010-3 Дж/м2, что дает 7 гиббс. Это значит, что в определенной толщине поверхностного слоя концентрация ПАВ в 3104 раз, (т.е. в десятки тысяч раз) превышает концентрацию ПАВ в объеме раствора.

Примером поверхностно-инактивных веществ по отношению к воде являются неорганические соли, которые сильно гидратируются. Они взаимодействуют с водой сильнее, чем молекулы воды между собой. Вследствие этого они имеют отрицательную адсорбцию Г0. При добавлении неорганических солей к воде поверхностное натяжение повышается. Но в связи с тем, что адсорбция отрицательна, увеличение концентрации в поверхностном слое отстает от роста её в объеме. Поэтому поверхностное натяжение раствора с увеличением концентрации поверхностно-инактивных веществ растет очень медленно

Величина адсорбции зависит от природы адсорбирующей поверхности, природы адсорбента, его концентрации, температуры и др. Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбируемого вещества в объеме при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.

Аналитическим выражением изотермы мономолекулярной адсорбции при невысоких концентрациях адсорбата является уравнение Ленгмюра:

(1.5)



где А - предельная величина адсорбции (емкость монослоя); К - константа равновесия адсорбционного процесса, выраженная через отношение скоростей адсорбции и десорбции.

Связь адсорбционного уравнения Гиббса (1.3) с уравнением Ленгмюра (1.5) для ПАВ дает уравнение Шишковского, показывающее изменение поверхностного натяжения раствора (двумерного давления π) с концентрацией растворенного ПАВ в обьеме:

 (1.6)

где σ0 - поверхностное натяжение чистого растворителя; - предельное количество молей ПАВ на 1 см2 (предельная адсорбция).

Совместное решение уравнений Гиббса (3) и Шишковского (6) для высокоактивных ПАВ дает выражение для двумерного давления в поверхностном слое (π), равного разности поверхностных натяжений растворителя и раствора:

 или  (1.7)

где M - поверхность, занимаемая 1 моль ПАВ.

Это уравнение справедливо только в области разбавленных растворов ПАВ.

Уравнение Гиббса, Ленгмюра и Шишковского по экспериментальным данным о поверхностном натяжении растворов позволяют:

1. рассчитать адсорбцию ПАВ на межфазной границе раствор - воздух;
2. определить характеристики поверхностного мономолекулярного слоя- предельную адсорбцию, толщину, линейные размеры молекул ПАВ.

Наиболее доступными для экспериментального измерения поверхностного натяжения являются системы жидкость-газ и жидкость-жидкость. Определяемая при этом зависимость σ(с) в соответствии с уравнением Гиббса позволяет рассчитать адсорбцию ПАВ на межфазных границах.

Для твердых тел существующие методы определения поверхностного натяжения весьма немногочисленны, трудоемки и не очень точные. Поэтому адсорбция на твердых телах может быть измерена непосредственно по разности между начальной и равновесной концентрацией раствора ПАВ.

***Методы измерения поверхностного натяжения***

Существующие методы определения поверхностного натяжения разделяются на 3 основные группы:

1. Статические методы

* метод капиллярного поднятия;
* методы лежачей капли (пузыря) и висячей капли;
* измерение кривизны жидкой поверхности раздела;
* метод уравновешивания кольца, пластинки и другого твердого тела в поверхностном слое (Вильгельми);
* метод уравновешивания барьера и др.

Эти методы дают возможность измерять σ при неподвижной межфазной поверхности, находящейся в равновесии с объемом и не изменяющейся в течении измерения.

2. Полустатические методы

* метод наибольшего давления образования пузырьков и капель ;
* метод отрыва кольца или рамки;
* метод взвешивания и счета капель - сталагмометрический метод.

3. Динамические методы

* метод капиллярных волн;
* метод колеблящихся струй и капель.

Динамические методы сложны в аппаратурном оформлении. Кроме того в случае растворов, в частности, растворов ПАВ, необходимо определенное время для установления равновесия в поверхностном слое.

В практических целях более часто используются статические и полустатические методы, позволяющие измерять равновесные значения поверхностного натяжения жидкостей.

В данном лабораторном практикуме предлагается использовать два довольно распространенных полустатических метода измерения поверхностного натяжения растворов: метод максимального давления пузырька и сталогмометрический метод.

***Метод максимального давления пузырька (метод Ребиндера)***

Известно, что при наличии искривленной поверхности раздела фаз (например, пузырек газа в жидкости или капля масла в воде) возникает некоторое дополнительное внутреннее давление Это, так называемое капиллярное давление , направлено со стороны жидкости и стремится уменьшить поверхность пузырька, сжать его. Величина капиллярного давления определяется природой жидкости (величиной поверхностного натяжения) и зависит от кривизны поверхности. По закону Лапласа для пузырька газа или капельки жидкости, имеющей сферическую форму, дополнительно внутреннее давление выражается как

 (1.8)

где R- радиус кривизны поверхности.

Центр кривизны может находиться внутри жидкости (положительная кривизна) и вне жидкости (отрицательная кривизна). Для плоской поверхности R=. Согласно уравнению (1.8), для плоской поверзности , для выпуклой поверхности и для вогнутой поверхности Р<0.

При опускании тонкого стеклянного капилляра в воду в результате смачивания образуется искривленная поверхность (мениск). Давление под этой поверхностью понижено по сравнению с давлением у плоской поверхности. В результате возникает выталкивающая сила, поднимающая жидкость в капилляре до тех пор, пока вес столба не уравновесит действующую силу. Существует количественная зависимость высоты Һ, от радиуса кривизны поверхности R, радиуса трубки r, краевого угла и пограничного натяжения σ искревленного слоя, называемая уравнением Жюрена:

 (1.9)

где - плотности двух обьемныхфаз.

Если пар или воздух, то и величиной в этом случае можно пренебречь.

В случае несмачивания *cos<0* и, согласно уравнению (1.9) h<0, т.е. уровень жидкости должен опускаться. В случае полного смачивания (*cos=1)* получается упрощенное выражение, используемое на практике при небольших краевых углах:

 (1.10)

Уравнение (1.9) дает основу для экспериментального измерения поверхностного натяжения методом наибольшего давления пузырьков. Для нахождения нужно измерить давление , которое необходимо приложить, чтобы образовался пузырек воздуха из капилляра радиусом *r*, опущенного в исследуемую жидкость. Для образования пузырька необходимо преодолеть капиллярное давление  на вогнутый со стороны жидкости поверхности образующего пузырька. По мере увеличения давления этот пузырек растет, меняя свою форму и радиус кривизны.

На рис. 1.2 показано, что вначале (позиция 1) пузырек имеет большой радиус кривизны и поверхность его почти плоская. В этом случае Р < . Далее радиус кривизны умньшается, пузырек газа становится все более выпуклым. При R=r (позиция 2) давление внутри капилляра равно внутреннему давлению Р = и достигает максимального значения. В этих условиях величина давления на стенки пузырька со стороны жидкости равна газовой фазы.

Рис. 1.2. Образование пузырька воздуха в капилляре

При дальнейшем увеличении давления радиус кривизны снова начинает увеличиваться, давление cо стороны стенки пузырька падает, оно не может уравновесить давление воздуха внутри пузырька , поэтому пузырек приходит в неустойчивое состояние – он быстро расширяется и отрывается от капилляра.

Схема прибора Ребиндера для измерения поверхностного натяжения приведена на рис. 1.3.

Исследуемый раствор наливают в ячейку (1) до уровня, при котором кончик (2) только касался поверхности, слегка приподнимая жидкость. Глубина погружения капилляра должна быть близкой к нулю для того, чтобы исключить трудно учитываемое гидростатическое давление. Избыток жидкости отбирается с помощью капилляра. Измерительную ячейку соединяют отводной трубой (3) с аспиратором (4) и микроманометром (5). Манометр (5) с помощью регулировочных ножек устанавливают в горизонтальном положении (по уровню макроманометра). Кронштейн микроманометра (6) с измерительной трубкой (7) устанавливают в положение, соответствующее К=0,3. Вращая регулятор уровня манометрической жидкости (8), устанавливают мениск в манометрической трубке на нуль. Аспиратор (4) наполняют водой до указанной метки и плотно закрывают пробкой. Трехходовой кран (9) поворачивается по часовой стрелке до упора. Медленно открывая кран аспиратора и осторожно сливая воду из него, создают разрежение в системе. Величину давления в капилляре регистрируют по поднятию жидкости в измерительной трубке (7)

Рис.1.3. Схема для измерения поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька. 1 - измерительная ячейка; 2 - пипетка с капиллярным крнчиком; 3 - отводная трубка; 4 - аспиратор; 5 - жидкостной манометр.

По мере увеличения давления пузырек воздуха растет, изменяя свою форму и радиус кривизны. Момент отрыва пузырька от капилляра фиксируется по максимальному поднятию жидкости в измерительной трубке. Пузырек воздуха, пробивая поверхностный слой, лопается. В этот момент давление падает, и манометрическая жидкость начинает опускаться. Но затем, вследствие образования нового пузырька, снова поднимается. Таким образом, уровень манометрической жидкости все время колеблется. Плавно регулируя степень открытия крана аспиратора, добиваются, чтобы пузырьки воздуха из капиллярного кончика проскакивали в раствор один за другим с интервалом 20-30 секунд. Если уровень манометрической жидкости в течение 2-3 минут показывает постоянное давление, его считают установившимся, и показания записывают в журнал.

Чтобы не определять радиус капилляра, данный метод измерения поверхностного натяжения используют как относительный метод. Так для двух жидкостей с поверхностным натяжением σ1 иσ2 при определении давления с одним и тем же капиллярным кончиком, получаем:

*σ1 = (r/2)P1; σ2 = (r/2)P2*  (1.11)

Путем деления этих двух уравнений друг на друга получаем:

**** (1.12)

где h1 и h2 – высоты жидкостей в манометрической трубке, откуда:

 (1.13)

Перед измерениями ячейка, капиллярная пипетка и колбы для растворов должны быть тщательно вымыты хромовой смесью и дистиллированной водой. Начиная с чистой воды и переходя к растворам все возрастающей концентрации, определяют наибольшее давление, при котором из капиллярного конца пипетки проскакивает пузырек воздуха. Каждое измерение повторяют не менее 3 раза, записывают среднее значение, и затем по формуле (1.13) рассчитывают поверхностное натяжение.

***Сталагмометрический метод***

Измерение поверхностного натяжения этим методом основано на том, что в момент отрыва капли от нижнего конца вертикальной трубки вес капли g уравновешивается силой поверхностного натяжения F (рис. 4а), которая действует вдоль окружности шейки капли и препятствует ее отрыву. В момент отрыва капли в первом приближении можно считать что:

 (1.14)

где *r* – внутренний радиус капилляра.

Обычно отрыв капель не происходит по линии внутреннего периметра капилляра сталагмометрической трубки радиусом *r*, а осуществляется в шейке капли, имеющей меньший радиус (рис. 4б). Поэтому для более точного определения σ значение следует умножить на некоторый коэффициент, зависящий от отношения объема капли V к кубу радиуса трубки, k=f(V/r3). Экспериментально показано, что этот коэффициент не очень сильно меняется при изменении объема капель даже в 1000 раз. Для капель, сравнительно мало отличающихся по объему, этот коэффициент можно считать одинаковым.

Рис.1.4. Строение сталагмометра:

1 – расширение;

2 – отверстие капилляра;

метки – А, Б

Так как в момент отрыва F=g, определив вес образующейся капли g, можно вычислить поверхностное натяжение жидкости σ.

Для определения веса капли пользуются сталагмометром, который представляет собой стеклянную трубку с расширением посредине, заканчивающуюся внизу капилляром (рис. 1.4). Трубка обычно имеет горизонтальную коленчатую часть, в которую впаян капилляр для того, чтобы жидкость капала медленнее. Сталагмометрическую трубку заполняют исследуемой жидкостью до определенного объема V и измеряют число капель *n*, вытекающих из данного объема, ограниченного двумя метками. Вес капли рассчитывают по уравнению:

, (1.15)

где ρ - плотность раствора; g - ускорение свободного падения.

Очевидно, что при отрыве капли должно соблюдаться равенство.

 (1.16)

В связи со сложностью определения радиуса капилляра r и, соответственно, величины коэффициента К, поверхностное натяжение растворов находят путем сравнения данных по истечению из сталагмометра исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением. Написав уравнение (1.16) для обеих жидкостей, разделив первое из этих уравнений на второе и сократив постоянные величины, получают формулу для расчета:

 (1.17)

где индекс *х* относится к параметрам исследуемой жидкости, а индекс *ст* - к параметрам жидкости с известным поверхностным натяжением.

За величину *n* принимают среднее значение число капель из 3-5 измерений. Измерения проводят в условиях медленного формирования капель, примерно 1-3 капель в минуту. Скорость истечения жидкостей поддерживают постоянной и регулируют с помощью винтового зажима, расположенного в верхней части сталагмометрической трубки. Перед началом работы для удаления загрязнений из капилляра сталагмомерическую трубку несколько раз промывают хромовой смесью и водой.

**1.1 Определение удельной поверхности твердого адсорбента**

**Цель работы**: получение изотерм поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ на границе с воздухом; вычисление площади поперечного сечения и осевой длины молекулы поверхностно активного вещества в насыщенном адсорбционном слое; определение предельной адсорбции ПАВ из водного раствора на угле; вычисление удельной поверхности исследуемого адсорбента.

**Приборы и посуда:** прибор для измерения поверхностного натяжения, весы с разновесом, колбы емкостью 50 мл, воронки и фильтровальная бумага, пипетки на 25 мл.

**Реактивы:** активированный уголь, растворы пропилового, и бутилового и изоамилового спиртов, уксусная, пропионовая, масляная кислота.

**Порядок выполнения работы:**

Работу можно разделить на две части. В первой части работы определяют зависимость поверхностного натяжения растворов поверхностно-активного вещества (ПАВ) от концентрации рассчитывают адсорбцию на поверхности раздела раствор-воздух, площадь поперечного сечения и осевой длины молекулы ПАВ в насыщенном мономолекулярном адсорбционном слое. Во второй части работы по изменению поверхностного натяжения раствора ПАВ, находящегося в контакте с твердой фазой, определяют адсорбцию этого вещества из раствора на твердом адсорбенте и рассчитывают удельную поверхность адсорбента.

Для выполнения работы в тщательно вымытых хромовой смесью, а затем дистиллированной водой колбах готовят путем последовательных разбавлений 6 растворов ПАВ по 50 мл (по указанию преподавателя). Поскольку равновесная адсорбция ПАВ на угле достигается через 1,5-2 часа, необходимо поставить опыты по адсорбции на угле заблаговременно. Активированный уголь предварительно хорошо измельчают в ступке и берут 6 навесок по 1г. Навески помещают в колбы с растворами ПАВ (по 25 мл), перемешивают в течение 10 мин и оставляют стоять до начала измерений (не менее, чем на 1,5 часа). Затем приступают к выполнению первой части работы- измерениям поверхностного натяжения в чистых (без угля) водных растворах ПАВ. Измерение поверхностного натяжения производится по методу наибольшего давления пузырька или сталагмометрическим методом. Измерения начинают с воды и переходят к растворам все возрастающей концентрации. Рассчитывают по формулам (1.13) и (1.17) поверхностное натяжение растворов и строят в крупном масштабе 18\*24 см график σ=f(с), который служит также калибровочной кривой для определения равновесных концентраций ПАВ после адсорбции на угле.

Из зависимости σ=f(с) по уравнению Гиббса рассчитывают адсорбцию Г при различных концентрациях ПАВ. Можно воспользоваться графическим методом. К кривой σ=f(с) в разных точках строят касательные и продолжают их до пересечения с осью ординат (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Зависимость поверхностного натяжения σ=f(с) и гиббсовской адсорбции Г=f(с) от концентрации водного раствора ПАВ.

Через точки, в которых построены касательные, проводятся прямые параллельно оси абцисс также до пересечения их с осью ординат. Длина отрезка Z по оси ординат между касательной и проведенной через ту же точку горизонтальной прямой равна - Сdσ/dc. Подставив значение Z в уравнение Гиббса (1.3), получаем:

 (1.18)

Так подсчитываются величины Г для тех концентраций, для которых в соответствующих точках на кривой σ=f(с) построены касательные. Их значение наносят на график и получают адсорбционную изотерму Г=f(с) (рис. 1.5).

Пренебрегая разницей между величиной адсорбции А и величиной гиббсовской адсорбции Г для поверхностно-активных веществ, можно очитать Г≈А.

По уравнению Ленгмюра (1.5) рассчитывают значение предельной адсорбции Ги константу К. Для этого используют графический способ, преображающий уравнение Ленгмюра в уравнение прямой:

(1.19)



  (1.20)

 (1.21)

Для нахождения , откладывают на оси абсцисс значения концентрации С, а на оси ординат - величины C/Г и соединяют полученные точки прямой (рис. 6).



Рис.1.6. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Котангенс угла φ, образуемого этой прямой с осью абцисс, равняется , а отрезок ординат, отсекаемой прямой, равен *в*=1/К. Откуда, подставляя , определяют К. Зная значение , вычисляют площадь поперечного сечения (s) и осевую длину (δ) молекулы ПАВ по формулам:

 (1.22)

где ΝА - число Авагадро и

, (1.23)

где М - молекулярный вес; ρ - плотность ПАВ.

Во второй части работы после установления адсорбционного равновесия (1,5-2 часа) растворы ПАВ отделяют от угля путем фильтрации и определяют поверхностное натяжение. Затем находят равновесную концентрацию растворов по изотермам поверхностного натяжения (калибровочной кривой), полученной в первой части работы. Для каждой концентрации рассчитывают адсорбцию ПАВ на угле по формуле:

 (1.24)

где *m* – навеска угля, кг, *V* - объем раствора, из которого происходит адсорбция, м3, *Со*- исходная концентрация ПАВ, кмоль/м3, *Ср*- равновесная концентрация ПАВ, кмоль/м3.

Предельную величину адсорбции ПАВ на активированном угле А∞ определяют графически, исходя из спрямленной изотермы адсорбции Ленгмюра С/А=f(С). Затем, зная вычисленную в первой части работы площадь поперечного сечения адсорбирующихся молекул s, рассчитывают удельную поверхность активированного угля, выражая ее в м2/кг:

 (1.25)

где А∞ -величина предельной адсорбции на единице поверхностиактивированного угля, кмоль/кг, s - площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе ж/г, м2, ΝА- число Авогадро (ΝА= 6,02\*1026 кмоль-1)

В отчете кратко описывается методика измерения поверхностного натяжения, дается схема прибора, подробно приводится все расчеты, связанные с работой. Полученные результаты заносятся в таблицы 1.1 и 1.2; прилагаются графики зависимости ; ; ;.

Таблица 1.1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №№ колбы | Адсорбция на границе ж/г | | | | |
| Со, кмоль/м3 | Наибольшее давление пузырька Р, мм или число капель | σ ж/г, дж/м2 | Г ж/г, кмоль/м2 | Со/Г |
| 1  .  .  .  .  .  6 | | | | | |

Таблица 1.2

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №№ колбы | Адсорбция на границе ж/т | | | | |
| Наибольшее давление пузырька Р, мм или число капель | σ ж/г, дж/м2 | Ср, кмоль/м3 | А ж/т, кмоль/м2 | Ср/А |
| 1  .  .  .  .  .  6 | | | | | |

Кроме работы с данным спиртом необходимо аналогичным образом (исключая только адсорбцию на угле) снять изотермы поверхностного натяжения  для двух других членов гомологического ряда спиртов или кислот (по указанию преподавателя). На одном графике строят три изотермы поверхностного натяжения для изучения ПАВ и проверяют, выполняется ли правило Траубе для растворов этих ПАВ.

**1.2 Исследование адсорбции на ткани**

**Цель работы**: исследование адсорбции красителей на ткани, знакомство с принципами работы с фотоколориметром, определение предельной адсорбции красителя; вычисление удельной поверхности исследуемого адсорбента.

**Приборы и посуда:** мерные колбы емкостью 100 мл (6 шт.); стаканчики емкостью 100 мл (6 шт.); стеклянная палочка; мерные цилиндры на 50 мл; пинцет; аналитические весы; фотокалориметр.

**Реактивы:** ткань; раствор красителя исходной концентрации;

**Порядок выполнения работы:**

Из исходного раствора готовят в мерных колбах 5 растворов таких концентраций, чтобы каждый последующий раствор был вдвое разбавленнее предыдущего. Из приготовленных растворов, в том числе и исходного, отбирают мерным цилиндром по 25 мл раствора и переносят в стаканчики. Шесть лоскутков ткани одинаковых по фактуре и размеру (приблизительно 2х5 см) взвешивают на аналитических весах, фиксируя массу каждого лоскутка в отдельности. Взвешенные кусочки ткани смачивают дистиллированной водой и помещают в растворы красителя. Крашение ткани проводят в течении 30 мин, периодически перемешивая содержимое стаканчика стеклянной палочкой. Пока в растворах происходит крашение, проводят определение оптической плотности оставшихся в мерных колбах растворов с помощью фотокалориметра ФЭК-56М или КФК. Светофильтр, с которым проводят исследование, указывается преподавателем. По полученным данным строится калибровочная кривая А=f(С1). По истечении указанного времени кусочки ткани из растворов удаляют. Далее с помощью фотокалориметра вновь определяют оптическую плотность каждого раствора красителя используя кривую зависимости А=f(С1). Как калибровочную по известной оптической плотности растворов после крашения (адсорбция красителя на ткани) находят соответствующие ей концентрации (С2).

Для этого из точки, соответствующей величине А2 раствора после адсорбции проводят прямую параллельную оси абсцисс до пересечения с калибровочной кривой. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс.

Величину адсорбции красителя рассчитывают по формуле:

 (1.26)

где С1- концентрация красителя в г/л до адсорбции; С2 - концентрация красителя в г/л после адсорбции; v - объем раствора, из которого велась адсорбция в литрах; m - масса адсорбента, в граммах

Полученные данные оформляются в виде таблицы:

Таблица 1.3

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | С1 | А1  до адсорбции | А2  после адсорбции | С2 | а |
|  |  |  |  |  |  |

Строят изотерму адсорбции а=f(С2)

Используя уравнение Ленгмюра, определяют графическим методом значение максимальной адсорбции аmax, для чего уравнение Ленгмюра преобразуют в уравнение прямой:

 (1.27)

Строят график в координатах: 

По котангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс находят значение аmax, т.е. аmax =ctg α.

**1.3 Адсорбция уксусной кислоты из водных растворов активированным углем**

«Частицы на поверхности твердых тел, подобно молекулам жидкости поверхностном слое имеют неуравновешанную часть силового поля, направленную в сторону другой фазы. Поэтому твердые тела, подобно жидкостям, обладают значительным запасом свободной поверхностной энергии, которую они стремятся уменьшить за счет адсорбции веществ, понижающих поверхностное натяжение .Однако, для твердых тел неизвестны способы непосредственного измерения поверхностного натяжения, что препятствует применению к ним основного термодинамического уравнения Гиббса, имеющего универсальное значение. Обычные твердые адсорбенты – глины , уголь, силикагель, иониты – представляют собой пористые тела или мелкораздробленные порошки. Эти адсорбенты пронизаны очень большим числом капилляров и трещин, поэтому определить их удельную поверхность трудно. Величину адсорбции измеряют поэтому по разности концентрации адсорбированного вещества в растворе до и после адсорбции, и адсорбцию выражают числом молей адсорбированного вещества не на единицу поверхности, а на единицу массы адсорбента».

Из всего выше сказанного следует, что хорошие адсорбенты должны обладать высокоразвитой поверхностью, присуще пористым телам и высокодисперсным порошкам.

А.В.Думанский еще в 1913 году показал, что при измельчении частиц дисперсной фазы суммарная поверхность раздела быстро растет, а вместе с ней растет и запас свободной поверхностной энергии, что оказывает большое влияние на свойства дисперсной системы. Мерой запаса свободной поверхностной энергии единицы площади раздела является поверхностное натяжение на границе раздела фаз.



Таким образом, запас свободной поверхностной энергии всей дисперсной системы (А) будет равен:

 (1.28)

где: Ѕ-площадь поверхности раздела фаз, σ- поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

За меру площади раздела фаз удобно принимать удельную поверхность, т.е. поверхность, которой обладает единица объема дисперсной фазы

 (1.29)

Как связана величина удельной поверхности с размером и формой частиц, можно показать на следующих простых примерах.

1. Возьмем 1 см3 твердого вещества в форме куба. Длину его ребра обозначим буквой «а», равной 1 см. Удельная поверхность куба будет равна:

 (1.30)

Будем разрезать его на все более мелкие правильные одинаковые кубики. Сначала каждое ребро куба поделим пополам, тогда а=1/2см. Степень измельчения или степень дисперсности по Думанскому, как величина обратная размеру поперечника частиц будет равен

 (1.31)

При этом получится 8 кубиков. Число их обозначим буквой «n». Суммарная поверхность всех полученных кубиков будет равна: S=6a2n. Удельную поверхность, т.е. поверхность 1 см3, можно найти, определив суммарную поверхность всех кубиков, полученных из 1 см3 разрезанием:

(1.32)

Далее поделим каждое ребро у всех полученных кубиков еще раз пополам, тогда как длина ребра вновь полученного кубика будет равна а=1/4, а число их n= 64, дисперсность Д=1/1/4=4. Удельная поверхность:

 (3.6)

Таким образом, удельная поверхность в данном случае по мере измельчения будет расти, подчиняясь уравнению: S0=6D

К такому же соотношению между удельной поверхностью и степенью дисперсности можно прийти и более простым путем, поделив площадь поверхности одного кубика, полученного при дроблении на его объем, т.е. отнеся ее к единице объема

 (3.7)

Пользуясь этой формулой легко рассчитать удельную поверхность порошка с кубическими частицами любой степени дисперсности. Результаты такого расчета для наглядности приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Зависимость удельной поверхности от степни дисперсности

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Длина ребра куба a, см | Дисперсность | Удельная поверхность  или |
| 1 | 1 | 6 см2/см3 |
| 10-1 | 10 | 60 см2/см3 |
| 10-2 | 102 | 600 см2 = 0,06 м2/см3 |
| 10-3 | 103 | 6000 см2 = 0,6 м2/см3 |
| 10-4 | 104 | 60000 см2 = 6 м2 |
| 10-5 | 105 | 60 м2  Мир коллоидов- это мир больших поверхностей  600 м2  6000 м2 |
| 10-6 | 106 |
| 10-7 | 107 |
| 10-8 | 108 |  |

Из таблицы 3.1 видно, что удельная поверхность с увеличением степени дисперсности быстро растет. Особенно велика она у коллоидно – дисперсных систем и запас удельной свободной поверхностной энергии (Us) у них достигает максимальных значений.

При переходе к молекулярно – или ионно-дисперсным системам физическая поверхность раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой исчезает, система становится гомогенной и не обладает запасом свободной поверхностной энергии (Us).

2. Для частиц шарообразной формы соотношение между удельной поверхностью и степенью дисперсности будет таким:

 (3.8)

где r – радиус частиц.

Перейдем от радиуса к диаметру или поперечнику частицы а=2r, тогда

 (3.9)

Но для шара объемом в 1 см3 V=4/3πr3= 1 см3, радиус равен

 (3.10)

Удельная поверхность такого шарика объемом в 1 см3 будет равна

 (3.11)

При дроблении его на одинаковые частички шарообразной формы с диаметром «а» удельная поверхность будет расти:

 (3.12)

3. Для частиц цилиндрической формы –волокон – соотношение между удельной поверхностью и дисперсностью таково:

где S- площадь поверхности, равная сумме площади боковой поверхности и площади оснований.

 (3.13)

Для сильно вытянутых волокон площадь оснований цилиндра по сравнению с площадью боковой поверхности очень мала и ею можно пренебречь. Тогда

 (3.14)

Перейдем от радиуса к диаметру a=2r и получим

 (3.15)

4. Для частиц, имеющих форму тонких пластинок или пленок, соотношение S0 и D будет таким:

 (3.16)

Величинами 2lh и 2Ph можно пренебречь, т.к. они для весьма тонких пластин незначительны по сравнению с площадью 2lP.

Тогда

 (3.17)

Если h-минимальный параметр, то степень дисперсности, найденная как , будет максимальной.

Из двух последних примеров видно, что при одностороннем диспергировании, например, при получении полимерных пленок, при выдувании мыльного пузыря, поучении синтетических волокон, диспергировании растворов, мы получаем частицы с сильно отличающимся параметрами. Для вычисления удельной поверхности в таких случаях берут минимальные размеры частиц или максимальную степень дисперсности.

Из приведенных примеров видно, что в зависимости от формы частиц коэффициент перед D в уравнении, связывающем удельную поверхность с дисперсностью, меняется, а в общем виде, в том числе и для частиц неправильной формы, можно написать: , где К-коэффициент, зависящий от формы частиц.

Таким образом, удельная поверхность дисперсных систем сильно зависит как от формы частиц, так и от их размеров.

**Цель работы:** установить количественную зависимость адсорбции активированным углем уксусной кислоты от концентрации раствора. Начертить изотерму адсорбции. По полученным результатам определить постоянные в уравнении изотермы Бедеккера – Фрейндлиха. Пользуясь изотермой Ленгмюра, вычислить величину активной удельной поверхности адсорбента.

**Порядок выполнения работы:**

Для того, чтобы каждый студент работал самостоятельно и результаты его работы были объективными, в каждой лаборатории лаборанты готовят исходные растворы уксусной кислоты своей концентрации, которая периодически меняется и остается известной только преподавателю и лаборанту. Из этих растворов по указанию преподавателя студенты путем разбавления готовят свои исходные растворы, концентрацию которых определяют титрованием.

Начиная работу, студент получает у лаборанта бюретку на 50мл, пипетки на 5, 10 и 50 мл, мерный цилиндр на 100мл. 3 стакана на 100-150 мл для титрования и 12 колбочек на 100-150мл. Всю посуду тщательно моют. 6 вымытых колб ставят сушить в сушильный шкаф. Остальные 6 колбочек нумеруют так: І’, 2’; 3’, 4’, 5’ и 6’. В них готовят по 100мл исходных растворов уксусной кислоты для адсорбции. Концентрация этих растворов позднее будет определяться титрованием, поэтому их готовят разбавлениям с помощью мерного цилиндра. Концентрация каждого следующего раствора должна быть вдвое меньше предыдущей.

Растворы готовятся по указанию преподавателя и составы их могут быть, например, такими:

Таблица 3.2

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № раствора | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Взято мл уксусной кислоты | 100 | 50 | 25 | 12 | 6 | 3 |
| Мл воды | 0 | 50 | 75 | 88 | 94 | 97 |

или другими, по усмотрению преподавателя.

Состав растворов записывают в таблицу 3.3, начиная с самого разбавленного:

Таблица 3.3. Состав и концентрация исходных растворов

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № раствора | Состав раствора | | Взято для титрования мл раствора, мл | Пошло на титрование 0,1 н раствора NaOH , мл | | Концентр.  р-ров до адсорбции С, моль/л |
| Уксусной кислоты, мл | воды, мл | истинное | среднее |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |
| 1 |  |  |  |  |  |  |

Дают растворам постоять, а за это время на технических весах отвешивают (на часовых стеклах или глянцевой бумаге), шесть навесок по 1г активированного угля. Из сушильного шкафа достают высушенные колбы, охлаждают их, нумеруют 1, 2, 3, 4, 5, 6 и используют для адсорбции. В эти сухие колбы, начиная с самого разбавленного и постепенно переходя ко все концентрированным, вливают пипеткой, предварительно сполоснув ее небольшим количеством данного раствора, по 50,0мл приготовленных ранее исходных растворов. Из колбы 6’ вливают в колбу 6, из колбы 5’, в колбу 5 и т.д.

Высушивание колб необходимо для того, чтобы при отливании исходных растворов концентрации их не изменилась /6/. Остатки исходных растворов сохраняют для определения их концентрации титрованием.

Затем в колбы, куда по 50 мл исходных растворов, приблизительно одновременно высыпают по приготовленной навеске угля, растворы хорошо взбалтывают и, записав время, оставляют стоять на 1,5-2 часа, пока не установится адсорбционное равновесие. Время от времени раствор взбалтывают.

Пока идет адсорбция, определяют титрованием концентрацию оставшихся исходных растворов «С’». Титрование начинают с самого разбавленного раствора, повторяя его не менее 3 раз. Титруют 0,1 н раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Аликвоты для титрования у разбавленных растворов (№6’, 5’, 4’ и 3’) берут по 10мл, у концентрированных (2’ и 1’) – п 5мл. результаты титрования заносят в таблицу 3.3. Рассчитывают концентрацию исходных растворов «С’», и записывают результаты в ту же таблицу.

Далее приступают к определению концентрации уксусной кислоты в растворах после адсорбции. Последние 10мин. перед этим растворы не взбалтывают, чтобы уголь осел. Осторожно отбирают пипеткой прозрачный раствор, не допуская попадания в него адсорбента, и титруют такие же аликвоты той же щелочью, как и прежде. Титрование опять начинают с самого разбавленного раствора.

Если адсорбент - высокодисперсный, плохо оседающий порошок, то растворы после адсорбции фильтруют через складчатые фильтры в сухие колбы. Во избежание ошибок за счет адсорбции кислоты фильтром, его сначала насыщают небольшим количеством (3-5мл) фильтруемого раствора, и весь фильтрат от этой порции раствора выбрасывают. Результаты титрования записывают в таблицу 3.4.

Таблица 3.4. Концентрация уксусной кислоты после адсорбции «С»

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № раствора | Взято для титрования мл раствора, мл | Пошло на титрование 0,1 н щелочи, мл | | Концентрация после адсорбции С, гмоль/л |
| истинное | среднее |  |
| 6 | 5 |  |  |  |
| 5 | 5 |  |  |  |
| 4 | 10 |  |  |  |
| 3 | 10 |  |  |  |
| 2 | 10 |  |  |  |
| 1 | 10 |  |  |  |

После того, как титрование закончено, использованный уголь из всех колб переносят в одну колбу и сдают лаборанту для регенерации. Моют использованную посуду, приводят в порядок рабочее место и приступают к расчетам. Сначала рассчитают концентрацию растворов после адсорбции «С». Далее мы будем называть ее равновесной концентрацией. Расчеты записывают в тетрадь, а результаты записывают в таблицу 3.3. Затем рассчитывают по убыли концентрации растворов за счет адсорбции (С’ - С) количество адсорбированной уксусной кислоты активированным углем по формуле:

 (3.18)

где: Х – количеств адсорбированной уксусной кислоты в гмоль/л; m – количество адсорбента, г; (С’ - C) – убыль концентрации уксусной кислоты в гмоль/л, - убыль концентрации уксусной кислоты в 1 мл раствора; υ – объем раствора уксусной кислоты, взятого для адсорбции, в данном случае 50мл.

Расчеты записывают в тетрадь, а результаты заносят в таблицу 3.4

Таблица 3.4. Адсорбция уксусной кислоты активированным углем

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  растворов | Концент. исходных  р-ров,  гмол/л, С | Концент. р-ров после адсорбции гмоль/л, С1 | c-с1=x | , гмол/л | lgС1 | lg | С1/Г/ |
| 1 |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |  |

По полученным результатам строят изотерму адсорбции, откладывая на оси абсцисс равновесную концентрацию С, и на оси ординат – количество адсорбированного вещества ,

С

X/m

Рис.3.1

Для того, чтобы установить связь между количеством адсорбированного вещества и равновесной концентрацией его в растворе, на практике часто пользуется наиболее простым, найденным эмпирически Бедеккером и тщательно проверенным Фрейндлихом, уравнением, которое называется изотермой Фрейндлиха

****** (3.19)

где Х- количество адсорбированного вещества; m – количество адсорбента, г; С – равновесная концентрация адсорбтива в растворе; а- постоянные.

Адсорбция протекает на поверхности адсорбента. Следовательно, количество адсорбированного вещества зависит от величины поверхности адсорбента. В уравнении же Фрейндлиха оно отнесено массе адсорбента, с которой связано только косвенно. Постоянная «а» в уравнении дает соотношение между величиной поверхности и массой адсорбента.

Кроме того известно, что в адсорбционных процессах проявляется некоторый химизм. Так, на неполярных адсорбентах лучше адсорбируются неполярные вещества, а на полярных–полярные. Постоянная 1/n характеризует средство между адсорбтивом и адсорбентом.

Для того, чтобы воспользоваться изотермой Фрейндлиха, в ней нужно определить постоянные. Их удобно находить графическим методом. Для этого изотерму логарифмированием превращают в уравнение прямой:

 (3.20)

Находят логарифмы экспериментально найденных *х/m* и "С", заносят их в таблицу 4 и строят по ним график, откладывая на ост ординат lg *х/m*, а на оси абсцисc lgC, как показано на рис.3.2.



рис.3.2

В зависимости от того, в каких единицах мы выражаем концентрацию и количество адсорбированного вещества, на графике получим прямую I, II или III. В наших условиях, когда концентрация выражена в гмоль/л, а количество адсорбтива в г моль/г, получим линию IV.

При построении графика на осях координат удобно брать одинаковый масштаб. Если уравнение приложим и полученные результаты верны, то все точки лягут на прямую. Это служит проверкой как правильности полученных результатов, так и того, что исследуемый нами процесс является адсорбцией.   
Исходя из свойств уравнения прямой, отрезок, отсекаемый продолжением прямой IY от оси ординат (ОВ) будет равен lg*a*. Отсюда найдем «*a*». По таблицам логарифмов найдем число, мантисса которого равна 0,4 или 0,4000. Оно равно 251. Учтем характеристику, тогда *а*=0,0251 или 2,51 x10-2 . Постоянная 1/n будет равна тангенсу угла наклона (φ) нашей прямой tgφ, который легко найти из отношения катетов в/*a*. На нашем графике оно равно 1/4. Найденные значения *а* и 1/n подставим в уравнение изотермы Фрейндлиха, например

=2,51х10-2хС1/4

  ===

Для проверки правильности найденных констант возьмем произвольную концентрацию "С" в использованном нами в работе интервале и вычислим для нее по уравнению (3.20) количество адсорбтива *x/m*. Нанесем полученные результаты на график (рис.3.2) и посмотрим, попадет ли точка на нашу изотерму.

В наших примерах все величины взяты произвольно, и , следовательно, вычисленные по ним константы не могут служить основанием для оценки правильности результатов, полученных в работе.

На этом анализ изотермы Фрейндлиха закончим и перейдем к определению величины активной удельной поверхности нашего адсорбента – активированного угля.

**3.1 Определение величины активной удельной поверхности активированного угля.**

Определение активной удельной поверхности S' адсорбента основывается на теории "тонкого" мономолекулярного адсорбционного слоя Ленгмюра. Для расчетов используется уравнение изотермы Ленгмюра.

 (3.21)

где: Г - количество адсорбированного вещества при данной концентрации его в растворе, на 1 см2 поверхности адсорбента, гмоль/см2; - предельное количество адсорбированного вещества, тоже в расчете на 1 см2 , когда все адсорбционные центры заняты, т.е. когда заполнен весь мономолекулярный слой, гмоль/см2 ;  С- равновесная концентрация адсорбтива в растворе; гмоль/л.; А- постоянная. Найдите в учебниках ее физический смысл.   
Перепишем это уравнение для 1 г адсорбента, обладающего поверхностью



 (3.22)



 (3.23)



Константы Г и "А" в изотерме Ленгмюра удобно определять графическим методом, предложенным П.А. Ребиндером на основании экспериментально найденной изотермы адсорбции. Уравнение  преобразуем следующим образом в уравнение прямой

   или 

 (3.24)

Это уравнение аналогично уравнению прямой: у=а+kx.  
Для того, чтобы найти величину  ,строят график, откладывая по оси абсцисс"С", а по оси ординат С/Г'. Г', как видно из уравнения, - это количество адсорбированного вещества на I адсорбента при концентрации С, т.е. найденное нами ранее экспериментально значение *х/m*.   
Из таблицы 3.4 берем равновесные концентрации "С" и соответствующие им *х/m*, рассчитываем . Заносим полученные значения в ту же таблицу и строим график, откладывая на оси абсцисс независимую переменную ( в данным случае равновесную концентрацию "С") а по оси ординат функцию,



т.е. . Через большинство точек проводим прямую. Продолжая ее до пересечения с осью ординат, находим отрезок ОВ, равный постоянной  в уравнении. Тангенс угла наклона прямой будет равно I/Г' или  Пользуясь графиком для каждой пары точек, лежащих на прямой, вычисляем и находим среднее

Для некоторых сортов углей в области малых концентраций получается прямая, поднимающаяся круче, чем при больших концентрациях. Значения Г', найденные при этих концентрациях, завышены и найденная по ним активная удельная поверхность угля сильно отличается от приводимой в литературе. Близкие к литературным результаты получаются в области средних концентраций (от 0,05до0,5н) растворов.

В уравнении  кроме найденной Г' имеется еще величина Г -предельное количество адсорбированной уксусной кислоты на I см2  поверхности угля. Для твердых тел; особенно порошков и пористых тел, трудно приготовить образец с идеально гладкой поверхностью, которую можно было бы измерить. Поэтому в качестве эталона берут действительно идеально гладкую поверхность жидкости, которая вся одинаково активна в отношении адсорбции. При больших концентрациях раствора поверхность его полностью покрывается адсорбированным веществом, и "Г" достигает предельного значения " ". Величина Г обычно находится по изотерме Гиббса:

 (3.25)

*R*-yниверсальная газовая постоянная, равная 8,313х107 эрг/моль град, *Т*- абсолютная температура, σ - поверхностное натяжение, дин/см или эрг/см, *C*-концентрация раствора, моль/л.

На основании измерения поверхностного натяжения растворов уксусной кислоты разных концентраций, вычисляют по изотерме Гиббса количество адсорбированного вещества на 1 см2  поверхности раствора Г; по полученным данным строят график зависимости "Г " от "С".



По этой кривой, строя к ней асимптоту, находят предельное количество адсорбированной уксусной кислоты на 1 см2  -. Подставляют это значение в уравнение и находят величину активной поверхности адсорбента.   
А. В. Думанский в своей книге "Учение о коллоидах" приводит значение  для водных растворов уксусной кислоты, равное



Таким образом, величина активной удельной поверхности активированного угля будет равна:



**Форма отчета**. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, графики изотермы адсорбции (на миллиметровой бумаге), результаты расчетов, вывод по проделанной работе.

**Контрольные вопросы**

1. Дайте определение понятиям: адсорбция, адсорбент, адсорбтив, адсорбат.
2. В чем заключаются особенности адсорбции на границе разделе фаз твердое тело - жидкость?
3. Как определить постоянные в уравнении Фрейндлиха, если получены экспериментальные данные по адсорбции в некотором интервале концентраций ?
4. По каким признакам можно отличить физическую адсорбцию от хемосорбции?

**6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**Мицеллообразование в растворах ПАВ.** Типичные представители лиофильных дисперсных систем – мицеллярные дисперсии ПАВ, в которых наряду с отдельными молекулами присутствуют коллоидные частицы – ассоциаты молекул ПАВ с большой степенью ассоциации (m - степень ассоциации = 20-100). При образовании таких сферических мицелл в полярном растворителе – воде – углеводородные цепи ПАВ объединяются в компактное ядро, а гидратированные полярные группы обращаются в воду. Благодаря гидрофильности наружной оболочки, экранирующей углеводородное ядро от воды, σ на границе мицелла – среда снижена до значений, меньших σкр (σ<σкр), что и обусловливает термодинамическую устойчивость мицеллярных систем относительно макрофазы ПАВ. Мицеллярные системы обнаруживают свойства, присущие коллоидным системам: светорассеяние, повышенную вязкость и т.д.

Способность ПАВ к мицеллообразованию определяется оптимумом соотношения гидрофильных и гидрофобных частей, т.е. ГЛБ. К мицеллообразующим ПАВ относятся натриевые, калиевые, аммониевые соли соли жирных кислот с длиной углеводородного радикала C12-20 и другие синтетические ионогенные и неионогенные детергенты.

В склонности ПАВ образовывать мицеллы существенную роль играет способность полярных групп к экранированию углеводородного ядра от контакта с водой. Эта способность определяется не только размерами полярных групп, но и их природой, характером взаимодействия с растворителем, в частности, гидратируемостью. С уменьшением степени агрегации уменьшаются и размеры мицелл, и, соответственно, повышается доля вещества на поверхности раздела мицеллы с раствором, вследствие чего степень экранирования углеводородного ядра полярными группами должна снижаться. Иными словами, дроблению мицелл отвечает повышение поверхностного натяжения с уменьшением размера мицелл. Поэтому термодинамически выгодно сущетствование мицелл сферической формы с некоторой оптимальной степенью ассоциации m, которая отвечает частицам коллоидных размеров с радиусом r, близкой к длине углеводородной цепи lm.

Образование мицелл со значительно большими степенями aссоциации m (с большими размерами r > lm) при сохранении сферической формы термодинамически не выгодно, поскольку должно сопровождаться вхождением полярной группы в объем мицеллы. Поэтому m растет не за счет увеличения размера сферических мицелл, а за счет изменения их формы – перехода к асимметрическому строению.

Максимально возможная концентрация, при которой коллоидные ПАВ находятся еще в водном растворе в молекулярной (ионной) форме, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) (10-5-10-3 моль/л). Мицеллы характеризуют числом агрегации (число молекул в мицелле) и мицеллярной массой (суммой молекулярных масс молекул, образовавших мицеллу).

Термодинамически движущей силой мицеллообразования являются гидрофобные взаимодействия: углеводородная часть дифильной молекулы выталкивается из водной среды, чтобы избежать, насколько это возможно, контакта с водой. Вследствие этого образуются мицеллы, ядро которых состоит из жидкого углеводорода (плотно упакованных углеводородных цепей), а внешняя часть – из полярной группы.

Мицеллообразование – самопроизвольный процесс, т.к. изменение потенциала Гиббса: ΔG = ΔH - TΔS < 0. Изменение ΔH незначительно, основной вклад - энтропийный - TΔS. Удаление из воды в мицеллу углеводородных цепей дифильных молекул разупорядочивает структуру воды, в результате чего энтропия системы увеличивается.

*Механизм мицеллообразования*.С ростом концентрации увеличивается и химический потенциал ПАВ, выражающий тенденцию выхода компонента из раствора. При малых концентрациях ионы ПАВ выходят на поверхность раствора, уменьшая свободную энергию системы. Вскоре поверхностный слой насыщается. Тогда при увеличении концентрации система выводит углеводородные радикалы из воды в жидкую «псевдофазу» - в мицеллу – отделяя ее от воды гидрофильной оболочкой (рис. 6.1). Это явление, часто называемое «самоадсорбцией», приводит к выигрышу энергии 1,08 RT (~2000 Дж) на каждую СН2-группы, которая равна работе адсорбции на границе вода/ воздух (3000 Дж). Чем длиннее цепь, тем больше выигрыш энергии и тем меньше концентрация ПАВ, необходимая для образования мицелл. Таким образом, ККМ уменьшается с увеличением длины углеводородного радикала ПАВ.

|  |  |
| --- | --- |
|  | |
| а | б |
|  | |
| в | г |

Рисунок 6.1. Состояние молекул ПАВ на границе раздела ж/г (а, б, в) и в объеме раствора (г)

На ККМ влияет ряд факторов:

1. ККМ снижается с увеличением молекулярных масс углеводородной цепи ПАВ.

2. Влияние температуры:

а) для ионогенных ПАВ ККМ увеличивается с ростом температуры вследствие дезагрегирующего действия теплового движения молекул. Однако этот эффект ослаблен гидрофобными взаимодействиями, сопровождающимися увеличением энтропии системы.

б) для неионогенных ПАВ ККМ уменьшается с ростом температуры, так как с увеличением температуры водородные связи между эфирным атомом кислорода и молекулами воды разрушаются, оксиэтиленовые цепи дегидратируются и уменьшается их взаимное отталкивание, препятствующее агрегации.

**Мицеллообразование в неводных средах.** В неполярных органических растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью ε полярные группы дифильных молекул становятся лиофобными, в результате формируются ассоциаты, в которых ядро образовано полярными группами, а углеводородные радикалы находятся в неводной среде. Такие агрегаты называются «обратными мицеллами».

Ионогенные ПАВ в них не диссоциирует. За образование полярного ядра ответственны силы диполь-дипольного взаимодействия между ионными парами, а также возможны водородные связи.

ПАВ, образующие мицеллы в неполярных растворителях, нерастворимы в воде: баланс гидрофильных и олеофильных свойств молекул сильно сдвинут в сторону олеофильности. Степень агрегации m меньше, чем в прямых мицеллах. Ядро мицелл состоит из небольших по сравнению с углеводородными радикалами полярных групп. Поэтому необходимая для обеспечения термодинамической устойчивости мицелл степень экранирования ядра достигается при меньших степенях ассоциации. Агрегаты в таких растворах присутствуют при низкой концентрации ПАВ в растворе (10-6-10-7 М).

В образовании мицелл существенна роль полярности растворителя. Необходимо, чтобы среда являлась «хорошим растворителем» только для углеводородного радикала. В средах, одинаково родственных обеим частям дифильных молекул ПАВ, мицеллообразование не происходит и ПАВ обнаруживают в них истинную растворимость.

**Солюбилизация в растворах ПАВ.** Включение в состав мицелл третьего компонента, нерастворимого или слабо растворимого в дисперсной среде, называется солюбилизацией. Вещество, которое растворяется в растворах ПАВ, называется солюбилизатом. Различают прямую солюбилизацию (в водных дисперсиях ПАВ) и обратную (в углеводородных системах, рис.6.2).

******



Рисунок 6.2. Солюбилизация полярных (а) и неполярных (б) органических молекул в мицеллах ПАВ

Показано, что растворимость октана в воде мала и составляет ~0,0015%. Вместе с тем, в 10% олеате натрия может быть растворено 2% октана. Количественно способность к солюбилизации может быть охарактеризована величиной относительной солюбилизации S – отношением число молей солюбилизованного вещества Nsol к числу молей ПАВ, находящихся в мицеллярном состоянии

S=Nsol/Nмиц. (6.1)

При повышении концентрации ПАВ до области образования анизодиаметричных мицелл происходит резкое увеличение S, в результате этого анизодиаметричные мицеллы снова переходят в сферические. При солюбилизации увеличение молекулярной массы мицеллы идет не только за счет включения молекул солюбилизата, но и из-за увеличения числа молекул ПАВ в мицелле, так как увеличение гидрофобности ядра при солюбилизации требует и повышения количества молекул ПАВ для сохранения равновесия.

При солюбилизации в пластинчатых мицеллах органическое вещество входит во внутрь мицеллы, располагаясь между углеводородными концами молекул мыла и раздвигая слои молекулярных цепей. При солюбилизации полярных органических веществ, в том числе и немицеллообразующих ПАВ, солюбилизованные молекулы включаются в структуру мицеллы.

**6.1 Определение критической концентрации мицеллообразования методом солюбилизации**

Солюбилизирующую способность ПАВ часто оценивают с помощью олеофильных красителей (например, судан ІІІ, оранжевый ОТ). Такие красители практически нерастворимы в воде, растворяются в гидрофобной части мицеллы, окрашивая раствор. Интенсивность окраски тем выше, чем больше количество коллоидно-растворенного вещества (красителя). Содержание солюбилизованного красителя S определяют, измеряя оптическую плотность D раствора. Мольную солюбилизирующую способность Sm данного раствора ПАВ рассчитывают как отношение полученного значения S к концентрации ПАВ:

Sm= S/СПАВ, (6.2)

где С – концентрация ПАВ в растворе, моль/л.

По концентрационной зависимости оптической плотности D=f(C) солюбилизированных растворов можно определить ККМ, экстраполируя начальный участок кривой до пересечения с осью концентрации.

**Цель работы:** Определение зависимости мольной солюбилизации маслорастворимого красителя от концентрации ПАВ; определение ККМ методом солюбилизации.

**Приборы и реактивы:** Для проведения работы необходимы: фотоколориметр, конические колбы с пробками емкостью 50 мл, воронки для фильтрования, бюретки или градуированные пипетки, фильтровальная бумага, растворы ПАВ 0,01 М, краситель (например, судан ІІІ).

**Порядок выполнения работы:**

В конических колбах готовят 8 растворов ПАВ последовательным разбавлением исходного раствора. В каждый приготовленный раствор ПАВ вносят 5-10 мг красителя (на кончике скальпеля). Колбы закрывают пробками, смеси перемешивают интенсивным встряхиванием, выдерживают 40-60 минут и фильтруют через бумажный фильтр.

С помощью фотоэлектроколориметра измеряют оптическую плотность D каждого раствора, начиная с раствора с минимальной концентрацией, при определенном светофильтре (для раствора с суданом ІІІ используется фильтр №3, λ=540 нм).

По калибровочной кривой D=f(C) для раствора красителя в органическом растворителе, например, бензол, толуол, находят мольную солюбилизирующую способность растворов ПАВ. Результаты записываются в таблицу 6.1.

Таблица 6.1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентрация раствора ПАВ | | Оптическая плотность  D | Dср. | S | Sm |
| г/л | моль/л |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

Строят график зависимости D и Sm от концентрации ПАВ. Определяют ККМ путем экстраполяции начальных участков зависимостей на ось концентрации (рис.6.3).



Рисунок 6.3. Определение ККМ по данным солюбилизации красителя в мицеллах ПАВ

**Отчет по работе:**

1. По результатам эксперимента построить график зависимости D=f(CПАВ).
2. Определив по формуле значения Sm, привести график зависимости Sm=f(CПАВ).
3. Путем экстраполяции начальных участков полученных кривых найти значения ККМ.

**6.2 Определение критической концентрации мицеллообразования по величине поверхностного натяжения**

Измерение поверхностного натяжения этим методом основано на том, что в момент отрыва капли от нижнего конца вертикальной трубки вес капли q уравновешивается силой поверхностного натяжения F, которая действует вдоль окружности шейки капли и препятствует ее отрыву. В момент отрыва капли в первом приближении можно считать, что

Q=F=2πrσ, (6.3)

где r – внутренний радиус капилляра.

Обычно отрыв капель не происходит по линии внутреннего периметра капилляра сталогмометрической трубки радиусом r, а осуществляется в шейке капли, имеющей меньший радиус. Поэтому для более точного определения σ значение следует умножить на некоторый коэффициент, зависящий от объема капли ν к кубу радиуса трубки, K=f(ν/r3). Экспериментально показано, что этот коэффициент не очень сильно меняется при изменении объема капель даже в 1000 раз. Для капель, сравнительно мало отличающихся по объему, этот коэффициент можно считать одинаковым, так как в момент отрыва F=q, то, определив вес образующейся капли q, можно вычислить поверхностное натяжение жидкости σ.

Для определения веса капли пользуются сталагмометром, который представляет собой стеклянную трубку с расширением посередине, заканчивающуюся внизу капилляром (рис. 1.4). Трубка обычно имеет горизонтально коленчатую часть, в которую впаян капилляр для того, чтобы жидкость капала медленнее. Сталагмометрическую трубку заполняют исследуемой жидкостью определенного объема v и измеряют число капель n, вытекающих из данного объема, ограниченного двумя метками. Вес капли рассчитывают по уравнению:

Q=νρg/n, (6.4)

где ρ – плотность раствора; g – ускорение свободного падения.

Очевидно, что при отрыве капли должно соблюдаться равенство:

K2πrσ = νρg/n, (6.5)

В связи со сложностью определения радиуса капилляра r и, соответственно, величины коэффициента К, поверхностное натяжение растворов находят путем сравнения данных по истечению из сталагмометра исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением. Написав уравнение (6.5) для обеих жидкостей, разделив первое из этих уравнений на второе и сократив постоянные величины, получают формулу для расчета:

σх= σстρхncт / ρcтnх, (6.6)

где индекс х относится к параметрам исследуемой жидкости, а индекс ст. – к параметрам жидкости с известным поверхностным натяжением.

За величину n принимают среднее значение числа капель из пяти измерений. Измерения проводят в условиях медленного формирования капель, примерно 1-3 капель в минуту. Скорость истечения жидкостей поддерживают постоянной и регулируют с помощью винтового зажима, расположенного в верхней части сталагмометрической трубки. Перед началом работы для удаления загрязнений из капилляра сталагмометрическую трубку несколько раз промывают хромовой смесью и водой.

**Описание работы:** сталагмометр укрепляют в штативе в вертикальном положении и засасывают жидкость так, чтобы она стояла выше верхней метки (при этом в трубке не должно быть пузырьков воздуха), затем дают жидкости вытекать из капилляра. Когда уровень жидкости точно совпадает с верхней меткой, начинают счет капель; прекращают счет капель тогда, когда уровень жидкости дойдет до нижней метки. Опыт повторяют несколько раз и берут среднюю величину из наблюдаемых отсчетов (расхождение между отдельными измерениями должно быть не более 1-2 капель).

Результаты опытов внести в таблицу 6.2:

Таблица 6.2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| СПАВ, моль/л | nст | nx | σx |
|  |  |  |  |

По полученным результатам необходимо построить кривую зависимости σ=f(C) и определить ККМ графически как показано на рис.6.4.



Рисунок 6.4. Зависимость поверхностного натяжения растворов ПАВ от их концентрации

**Отчет по работе:**

1. По результатам эксперимента построить график зависимости σ=f(CПАВ).
2. Путем экстраполяции начального участка полученной кривой найти значение ККМ.

**6.3 Определение критической концентрации мицеллообразования кондуктометрическим методом**

В зависимости от концентрации растворов полуколлоиды могут находиться либо в молекулярном (или ионном), либо в мицеллярном состоянии. Концентрации, при которых полуколлоиды из молекулярной системы переходят в мицеллярную, носит название критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Известно, что эквивалентная проводимость при степени диссоциации равной единице, зависит только от подвижности ионов электролита

, (6.7)

где «И» и «v» соответственно подвижности катионов и анионов.

Наблюдая изменения эквивалентной электропроводности от концентрации растворов ионогенных полуколлоидов, можно проследить переход истинного раствора в мицеллярный.

По мере формирования мицеллы и увеличения ее размеров подвижность частицы падает, в силу чего уменьшается эквивалентная электропроводность. Это падение продолжается до тех пор, пока мицелла окончательно не сформируется и не установится постоянная величина подвижности. Помимо этого, идущий параллельно укрупнению процесс блокировки зарядов также снижает электропроводимость раствора. Таким образом, момент перехода кривой от падения к постоянству будет соответствовать завершению образования мицеллярной системы.

Кривая зависимости эквивалентной электропроводимости ионогенного полуколлоида от его концентрации резко снижается в начальной области, которая отвечает состоянию раствора с преобладанием ионов. Для участка BC характерно превалирование мицеллы, отрезок кривой CD указывает на почти полный переход системы в мицеллярное состояние.

Эквивалентную электропроводность можно выразить через удельную электропроводность в виде:

æ, (6.8)

где  - разведение в литрах, равное обратной величине концентрации 1/C (н).

Удельная электропроводность определяется по сопротивлению столба жидкости высотой в 1 см, заключенный между электродами площадью в 1 см2. Но так, как определение электропроводности ведется в сосудике со столбом жидкости не равным геометрически правильному кубическому сантиметру, то для применяемого сосуда вводят поправку K; ее находят по заранее известной удельной электропроводности раствора хлористого калия определенной концентрации. Тогда:

K = æKCl \* RKCl  (6.9)

Отсюда для исследуемого раствора с сопротивлением

æ = K / Rx (6.10)

λ = 1000 æ0 ω = 1000 K ω æ (6.11)

Но так как æ = 1 / R, где R – сопротивление столба электролита в данном сосуде, то после подстановки получим выражение эквивалентной электропроводности, удобное для расчетов:

 (6.12)

Пусть, например, измеряется электропроводность раствора С = 0,02н. Разведение  Сопротивление при этом оказалось равным 320 Ом. Константа прибора 0,8. Тогда по уравнению (6.12): 

**Порядок выполнения работы.**

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 6.5 Кондуктометрическая ячейка в комплекте с реохордным мостом Р-38:  1 - переключатель питания; 2 - гнездо для включения моста в сеть; 3 - индикаторная лампа; 4 – переключатель сопротивления сравнительного плеча; 5 – бюретка с раствором; 6 – электролитическая ячейка; 7 – магнитная мешалка; 8 – клеммы для подключения электролитической ячейки; 9 – ручка реохорда для регулирования отношения плеч; 10 – корректор нуля для гальванометра; 11 – переключатель чувствительности гальванометра |

Сопротивление столба жидкости измеряется с помощью реохордного моста марки Р-38, (рис.6.5) Питание осуществляется переменным током напряжением как 127, так и 220 вольт через гнезда питания 2 при положении переключателя 1 на знаке . При включении прибора зажигается сигнальная лампочка 3. К клемме 8 присоединяют электроды сосуда, наполненного испытуемой жидкостью, переключатель плеча сравнения 4 устанавливают в положение «установка нуля», а переключатель гальванометра 11 – в положение «точно». Вращение рукоятки корректора 10 стрелку гальванометра – в положение «0». Переключателем плеча сравнения 4 последовательно вводят сопротивление и, вращая рукоятку реохорда 9, добиваются уравновешивания моста. В момент равновесия стрелка гальванометра устанавливается в положение «0». На лимбе реохорда читают отношение плеч «m».

Искомое сопротивление будет R = mR0, где R0 – сопротивление плеча сравнения 4.

Исследуемая жидкость наливается в сосудик 6 с двумя платиновыми электродами, которые при помощи проводников, запаянных в трубках, подключаются к клеммам.

Определенный объем испытуемой жидкости с помощью пипетки вводят в сосуд, следя за тем, чтобы жидкость покрывала электроды, и производят измерения. Желая разбавить раствор вдвое, извлекают из сосуда пипеткой (пипетку надо брать с баллончиком на тонкой ножке) половину объема жидкости, добавляя затем столько же дистиллированной воды.

ПРИМЕР: Кондуктометрическим методом исследуется мицеллообразование водных растворов стеарата натрия – C17H35COONa. Так как стеарат натрия растворим в воде только при высоких температурах, то измерения велись при . Исходная концентрация С = 0,25 г-экв/л:.

Сначала была определена постоянная прибора по 0,02н KCl, удельная электропроводность которого равна при  0,002768. Сопротивление раствора KCl равно 270, откуда K = 0,002768 \* 270 = 0,747.

Раствор исходной концентрации объемом 60 мл помещался в сосуд, после измерения сопротивления пипеткой отбиралось 30 мл и вместо них вводилось 30 воды. По величине сопротивления считалась эквивалентная электропроводность растворов по формуле 4. Результаты наблюдения записываются в таблицу 6.1 и изображаются в виде графиков.

Таблица 6.1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| С 10-2  г-экв/л | л/г-экв | m | R0  Ом | R  Ом | см-1Ом-1 |
| 25 | 4 | 1,15 | 100 | 115 | 25 |
| 12,5 | 8 | 1,68 | 100 | 168 | 34 |
| 6,25 | 16 | 1,8 | 100 | 180 | 64 |
| 3,12 | 32 | 2,05 | 100 | 205 | 114 |
| 1,56 | 64 | 3,65 | 100 | 365 | 128 |
| 0,78 | 128 | 6,2 | 100 | 620 | 150 |
| 0,39 | 256 | 7,8 | 100 | 780 | 200 |
| 0,2 | 500 | 0,125 | 100 | 1250 | 300 |

По этим данным ККМ стеарата натрия= 3,5\*10-2 г-экв

**Контрольные вопросы:**

1. Как влияет длина углеводородного радикала ПАВ на значение ККМ?
2. Как изменяется ККМ при добавлении электролита в раствор ПАВ?
3. Как изменяется энтропия системы при образовании мицелл ПАВ?
4. Как можно изменять ККМ неионных ПАВ?
5. Как влияет температура на фазовое состояние ПАВ?
6. Какими методами можно определять величину ККМ?
7. Каков механизм образования мицелл ПАВ?
8. Дайте определение понятиям «солюбилизация», «солюбилизат», «солюбилизатор»?
9. Приведите примеры применения солюбилизации.

**4. ИССЛЕДОВНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СМАЧИВАНИЕ И АДГЕЗИЮ**

**Адгезия** – это взаимодействие молекул разных фаз. Количественно адгезия оценивается работой адгезии, которая соответствует работе, затрачиваемой на разрыв межфазного соединения и приходящейся на единицу площади поверхности. Ее можно рассчитать по уравнениям:

Wa = σж-г + σт-г - σж-т (4.1)

Wa = σж-г (1+ cos) (4.2)

Смачивание количественно характеризуют краевым углом  или cos. Краевой угол  определяется как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела, при этом он всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз.

Различают равновесные и неравновесные краевые углы. Равновесные краевые углы θр определяются только значениями поверхностных натяжений на границах раздела всех трех фаз. Равновесию отвечает минимум поверхностной энергии Гиббса системы, поэтому для каждой системы при данный внешних условиях θр  имеет только одно значение. (рис. 4.1). Неравновесных краевых углов может быть множество, так как они измеряются в условиях отклонения системы от состояния термодинамического равновесия.

Явление смачивания протекает с участием трех объемных фаз, разделенных тремя поверхностными слоями. Для каждой границы раздела фаз характерна определенная величина поверхностного натяжения: σтг, σтж , σжг..

Поведение капли жидкости на поверхности твердого тела зависит от соотношений поверхностных натяжений.

1) Если σтг > σтж то происходит самопроизвольное растекание жидкости – происходит замена поверхности с большей свободной энергией на поверхность с меньшей свободной энергией, т.е. уменьшение запаса энергии в системе.

При значениях (σтг - σтж) приблизительно равных σжг происходит остановка процесса растекания капли (рис. 4.1, а). Условием неограниченного растекания (полного смачивания) является неравенство (σтг - σтж) > σжг .

2) Если σтг < σтж, то растекание капли по поверхности твердого тела не происходит (рис 4.1, б).



а-смачивание б-несмачивание

Рис. 4.1. Поведение капли на твердой поверхности

Как уже было сказано выше, мерой смачивания является равновесный угол смачивания . Угол  определяется как угол между касательной, проведенной к поверхности капли и поверхностью твердого тела. Угол смачивания отсчитывается в сторону жидкой фазы. В состоянии равновесия выполняется условие:

σт-г - σт-ж =σж-г ·cos (4.3)

отсюда

cos=  (4.4)

Уравнение (4.4) определяет условия смачивание и является математическим выражением закона Юнга.

При σтг **>**σтж, cos > 0,  < 90°(смачивание), а при σтг < σтж, cos < 0,  > 900(несмачивание). Если поверхностное натяжение на границе твердого тела – газ σтг больше, чем поверхностное натяжение на границе твердое тело – жидкость, то краевой угол θр < 90°, поверхность твердого тела является лиофильной (при смачивании водой - гидрофильной). К материалам с гидрофильной поверхностью относятся, например, кварц, стекло, оксиды металлов. Жидкость не смачивает поверхность, если σт-г < σт-ж и р > 900. В этом случае поверхность является лиофобной (гидрофильной) . К материалам с гидрофильной поверхностью относятся металлы, у которых поверхность не окислена, большинство полимеров, а также все органические соединения, обладающие низкой диэлектрической проницаемостью.

Явления адгезии и смачивания тесно связаны между собой. Влияние смачивания на адгезионное взаимодействие отражает уравнение (4.2). Из этого уравнения видно, что чем лучше смачивание (меньше θр), тем больше работа адгезии. Максимальные значения Wа могут реализоваться лишь при достижении полного смачивания поверхности твердого тела, когда cosθр=1 и Wа=2 σж-г = Wк, (где Wк- работа когезии для смачивающей жидкости).

Таким образом, смачивающая способность жидкостей и адгезионное взаимодействие их с твердыми телами в основном определяются природой веществ, составляющих контактирующие фазы. Сопоставление уравнений (4.1) и (4.2) показывает, что высокая адгезия между фазами может реализоваться лишь при определенном соотношении значений σт-г и σж-г (σт-г > σж-г). Решающее значение при этом играет состояние поверхности твердого тела и его поверхностное натяжение.

Природу поверхности твердого тела, а значит, и характер контактного взаимодействия его со смачивающей жидкостью можно изменить путем модифицирования поверхности, например, проводя ее химическую обработку. Один из широко распространенных способов изменения состава поверхностных слоев основан на адсорбции на их поверхности – активных веществ. Адсорбционное модифицирование твердых поверхностей проводят либо из водных растворов, либо из органических растворителей. В результате адсорбции ПАВ изменяется не только значение θр, но и скорость растекания смачивающей жидкости.

Влияние ПАВ на смачивание зависит от того, на какой поверхности раздела фаз они адсорбируются. Молекулы ПАВ могут адсорбироваться как на твердой поверхности (из водных растворов ПАВ), так и на границе раствор – воздух. На межфазной поверхности молекулы ПАВ располагаются в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера. В результате значения σт-ж и σж-г уменьшаются и согласно уравнению (4.3) поверхность твердого тела смачивается лучше. С увеличением адсорбции ПАВ твердая поверхность становится менее гидрофобной, происходит так называемая гидрофилизация поверхности. В результате адсорбции ПАВ может вообще произойти переход от несмачивания к смачиванию, т.е инверсия смачивания. Если поверхность твердого тела гидрофильная, жидкость хорошо смачивает ее и адсорбция ПАВ на ней, как правило, не происходит. В этом случае изменение значений θр  связано в основном с уменьшением поверхностного натяжения на границе жидкость – газ.

Об изменении характера взаимодействия твердой поверхности со смачивающей жидкостью в результате адсорбции ПАВ можно судить по работе смачивания Wсм. Работа смачивания определяется как разность σт-г-σт-ж. Поскольку достаточно надежных методов измерения поверхностного натяжения на границе с твердыми телами нет, для расчета Wсм удобнее использовать следующее уравнение:

Wсм = σж-г·cosθр (4.5)

Нетрудно заметить, что работа смачивания в зависимости от знака косинуса краевого угла может быть либо положительной, либо отрицательной. Отсюда следует, что в зависимости от ориентации молекул ПАВ на межфазной поверхности при адсорбции может измениться не только абсолютная величина работы смачивания, но и ее знак.

Смачивание можно регулировать с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). Степень изменения угла смачивания зависит от природы и концентрации ПАВ, природы твердой поверхности. Для гидрофильных поверхностей характерно сначала увеличение краевого угла с ростом концентрации ПАВ, а с дальнейшим увеличением концентрации снижение краевого угла. Такое изменение краевого угла связано с адсорбцией молекул ПАВ на поверхности твердого тела. При этом в случае гидрофильной поверхности адсорбированные молекулы ПАВ ориентируются своими полярными группами в сторону поверхности, а углеводородными концами в водную фазу. Происходит гидрофобизация гидрофильной поверхности, следовательно, и увеличение . При дальнейшем значительном повышении концентрации ПАВ в растворе на поверхности может образоваться второй слой адсорбированных молекул ПАВ, обращенных друг к другу неполярными радикалами, и поверхность снова становится гидрофильной (рис.4.2 а).



а б

Рис.4.2. Схема ориентации дифильных молекул ПАВ на границе раздела твердое тело – жидкость: а)гидрофильная поверхность; б)гидрофобная поверхность

В случае гидрофобных поверхностей (тефлон, парафин) с увеличением концентрации ПАВ происходит уменьшение краевого угла за счет адсорбции ПАВ на поверхности и ориентации их молекул наполярными радикалами к поверхности и, а полярными группами в водную фазу (рис.4.2б). Изотермы смачивания для гидрофобных поверхностей аналогичны изотермам поверхностного натяжения данного ПАВ.

На рис.4.3 приведены типичные изотермы смачивания твердых поверхностей различной природы.



Рис.4.3. Изотермы смачивание гидрофильных (1,2) и гидрофобных (3,4)

поверхностей растворами ПАВ

**4.1Изучение влияние ПАВ на поверхность твердого тело с помощью определения краевого угла смачивания.**

**Цель работы**: Изучение влияния ПАВ на смачивание твердых поверхностей и адгезию.

**Реактивы и приборы:** Растворы ПАВ, дистиллированная вода, гидрофильные и гидрофобные пластинки (кварц, тефлон, Al и др), прибор для определение краевых углов (микроскоп, транспортир), прибор (сталагмометр) для определение поверхностного натяжения жидкости, шприцы, фильтровальная бумага, химические колбы и стеклянные стаканы емкостью 50мл.

**Порядок выполнение работы.**

Приготовить растворы ПАВ следующих концентраций: 1·10-5; 1·10-4; 1·10-3; 1·10-2; 1·10-1%. В качестве ПАВ взять по указанию преподователя одно из следующих веществ; додецилсульфат Na, олеат Na, цетилтриметиламмоний бромистый, ОП-7, ОП-10 и др.

Кварцевые и тефлоновые пластины перед выполнением работы в течение часа прокипятить в растворе соды, промыть дистиллированной водой, затем обработать горячим раствором свежеприготовленной хромовой смеси, снова промыть дистиллированной водой и высушить в вакуум – эксикаторе.

Высушенную пластинку (кварцевую или тефлоновую) поместить в кювету, нанести на ее поверхность каплю, объемом 0,05 мл раствора ПАВ соответствующей концентрации, закрыть кювету крышкой для предотвращения испарения жидкости.

**Измерение краевого угла смачивания.**

Измеряют краевой угол смачивания с помощью установки (транспортир) и микроскопа, приведенного в горизонтальное положение. Для каждой концентрации ПАВ использовать отдельную пластинку и на ее поверхность нанести не менее 5-6 капель одинакового размера. Для каждой капли измерить краевой угол и рассчитать среднее значение θ. При изменении размера капли, особенно при её увеличении, действие силы тяжести будет вносить заметную ошибку в величину краевого угла. Измерение краевого угла проводить через 5 минут после формирования капли. Для определения работы смачивания и работы адгезии сначала определяют поверхностное натяжение растворов с помощью сталагмометра. Значения поверхности натяжения нужно подставить в формулы (4.2) и (4.5) и рассчитать работу адгезии и работу смачивания. Полученные результаты записать в виде таблицы 4.1:

Таблица 4.1

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентра-  ция ПАВ % | Капля  № | θ 0 | θсредний | cos θ | σ, | Wa , | Wж , |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

**Отчет по работе:**

1. Построить изотерму смачивания (cos θ - lgC) и описать в рабочем журнале полученные результаты.
2. Рассчитать работу смачивания по уравнению 4.5. Величину σжг растворов определить сталагмометрическим методом. Построить график (Wсм – СПАВ).
3. Рассчитать работу адгезии Wа по уравнению 4.2, построить график

(Wа – СПАВ).

**4.2 Гидрофобизация и гидрофилизация поверхности**

**металлических пластин с помощью ПАВ**

**Порядок выполнения работы.**

ПАВ или полиэлектролит взять по указанию преподователья. Приготовить растворы ПАВ (или полиэлектролитов) в интервале концентраций 1·10-5; 1·10-4; 1·10-3; 1·10-2; 1·10-1%. В качестве металлической пластины взять пластинки алюминия.

На очищенную и высушенную поверхность пластин нанести каплю, объемом 0,05 мл, раствора ПАВ или ПЭ, измерить угол смачивания с помощью микроскопа.

Для каждого раствора нанести не менее 3-4 капель одинакового размера. Все результаты записать в виде таблицы (см.работу 4.1, таблица 4.1)

Построить изотерму смачивания (cos - lgC) и описать в рабочем журнале полученную зависимость.

Затем получить от лаборанта раствор ПАВ (или ПЭ) с неизвестной концентрацией, измерить угол смачивания и с помощью изотермы смачивания определить его концентрацию.

**4.3. Определение краевого угла с помощью измерения параметров капли.**

**Порядок выполнение работы:**

Приготовить растворы ПАВ и полиэлектролитов (ПЭ) следующих концентраций: 1·10-5; 1·10-4; 1·10-3; 1·10-2; 1·10-1%. По указанию преподователя взять пластинку.

Косинус краевого угла θ, входящий в формулы для расчета работы адгезии и смачивания, находят по основным параметрам капли жидкости, наносимой на твердую поверхность: высоте h и диаметру основания d (рис.4.4). Значения cos θ рассчитывают по формуле:



(4.6)

При d/2 < h можно использовать более простую формулу:

 (4.7)

Параметры капли h и d измеряют с помощью установки, основными частями которой являются катетометр, измерительная ячейка-кювета и осветительное устройство, обеспечивающее контрастное изображение капли и исследуемой поверхности.

Измерения проводят следующим образом. Измерительную ячейку-кювету устанавливают на металлический держатель. На подставку в ячейке помещают исследуемую пластинку и, повернув тумблер трансформатора, включают лампу осветителя.



Рис. 4.4 Схема, поясняющая изменение краевого угла. а)  < 90° б)  > 90°

Лампу следует включать только во время измерения. Отворачивают винт на задней стороне каретки катетометра и каретку устанавливают таким образом, чтобы объектив находился примерно на уровне пластинки. Закрепляют измерительную каретку винта, с помощью микрометрического винта проводят более точную установку зрительной трубы по вертикали. После этого перемещая фокусирующим винтом препаратоводителя вперед или назад держатель, а также перемещая его вправо или влево винтом, добиваются резкого изображения профиля пластинки в окуляр – микрометра.



Рис. 4.5. Схема установки для измерения краевых углов (а) и ячейки-кюветы (б) 1,7,10 – регулировочные винты; 2 – винт подъема (опускания) каретки; 3 – окуляр-микрометр; 4 – каретка; 5 – зрительная труба; 6 – объектив; 8 – измерительная ячейка; 9 – держатель; 11 – диафрагма осветителя; 12 – осветитель; 13 – тумблер включения трансформатора; 14 – рукоятка для регулирования напряжения; 15 – крышка кюветы; 16 – подставка.

Затем в кольцевое углубление кюветы наливают 1 мл исследуемой жидкости, с помощью микрошприца или пипетки осторожно наносят каплю этой жидкости этой жидкости на поверхность пластинки у самого ее края, обращенного в сторону объектива, и кювету закрывают крышкой. Для получения воспроизводимых результатов необходимо наносить капли жидкости примерно одинаковых размеров, так, чтобы диаметр их основания не превышал 2-3 мм.

При исследовании смачивания поверхностей водой измерения краевых углов можно начинать через несколько минут после нанесения капли воды. При исследовании смачивания растворами ПАВ капли жидкости на пластинке следует выдерживать предварительно 15-20 мин (это связано с довольно медленным формированием адсорбционных слоев ПАВ на межфазных границах раздела).

С помощью винтов окончательно регулируют положение держателя для получения наиболее резкого изображения контуров капли и пластинки. При этом нужно учесть, что контрастность изображения зависит также и от степени освещенности ячейки, регулировку которой осуществляют поворотом рукоятки трансформатора и ирисовой диафрагмы.

Параметры h и d определяют с помощью окуляр – микрометра. В фокальной плоскости окуляра винтового окуляр – микрометра установлены: неподвижная окулярная шкала, разделенная на 8 делений, и подвижная шкала с перекрестием и индексом в виде двух параллельных штрихов, расположенных точно над перекрестием. Подвижная шкала приводится в движение вращением барабана микрометрического винта. При повороте барабана на один оборот перекрестие и расположенные над ним штрихи перемещаются в поле зрения окуляра ровно на одно деление неподвижной шкалы. Шкала барабана микровинта разделена на 100 частей. Измеряемая величина или определяется по делениям неподвижной шкалы и делениям шкалы барабана. Например, двойной штрих в поле зрения расположен между делениями 1 и 2, а индекс находится против деления 18 шкалы барабана, следовательно, показание окуляра – микрометра составляет 18 делений.

С помощью винтов добиваются такого положения капли, чтобы вся она располагалась в поле зрения окуляра между делениями 0 и 8. Для измерения диаметра основания капли вращением микрометрического винта катетометра перемещают перекрестие окуляр – микрометра по вертикали и совмещают перекрестие с изображением пластинки (с границей раздела капля – поверхность пластинки). Вращая барабан окуляр – микрометра, подводят к центр перекрестия к левой крайней точки капля (точка А на рис.4.4) и по шкалам микрометра отсчитывают число делений n1 , отвечающих ее положению в окуляр – микрометре. Затем, вращая барабан против часовой стрелки, совмещают перекрестие с правой крайней точкой капли (точка В, рис.4.4), фиксируя ее положение по шкалам микрометра (n2). Вычисляют разность , которая определяет диаметр основания капли d.

При определении высоты капли перекрестие окуляра первоначально совмещают с серединой основания капли путем перемещения его до положения барабана, соответствующего делению (n1+n2) / 2. Затем окуляр – микрометр поворачивают вокруг тубуса на 90 градусов и с помощью барабана центр перекрестия подводят к вершине капли (точка С, рис 16). Записывают показание по шкалам микрометра. После этого вращением барабана перекрестие совмещают с изображением границы раздела поверхность пластинки – жидкость. Высоту находят по разности показаний (n1 - n2 ). Измерения краевых углов и поверхностного натяжения для каждой концентрации ПАВ проводят по 3 раза и полученные значения находят как среднее арифметическое. Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу.

Таблица 4.2*-*

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентра-  ция ПАВ % | Капля  № | θ 0 | θсредний | cos θ | σ, | Wa , | Wж , |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

**Контрольные вопросы:**

1. Что такое адгезия и смачивание?
2. Какие параметры применяются для количественного их определения?
3. Как влияет природы твердого тела и жидкости на смачивание и адгезию?
4. Что такое гидрофильные и гидрофобные поверхности? (приведите примеры)
5. Как можно повлиять на явление смачивания?
6. Как можно объяснить гидрофобизацию или гидрофилизацию поверхности?
7. Какие методы определения краевого угла вы знаете?

## **5. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ**

Коллоидные системы – это микрогетерогенные системы, характеризующиеся тремя основными признаками: степенью дисперсности, гетерогенностью и агрегативной лабильностью, т.е. неустойчивостью.

Степень дисперсности характеризует раздробленность дисперсной фазы. Размер частиц у коллоидов колеблется от 100 до 1 нм. При измельчении частиц дисперсной фазы быстро растет суммарная поверхность раздела фаз, а вместе с ней и запас свободной поверхностной энергии равный Е = S, где S – площадь поверхности дисперсной фазы, - поверхностное натяжение дисперсной фазы на границе с дисперсионной средой.

За меру площади поверхности раздела фаз принимают удельную поверхность S0, т.е. поверхность единицы объема дисперсной фазы.

 (5.1)

где S – общая площадь раздела фаз, V – объем дисперсной фазы в см3.

На практике объем порошков определять довольно трудно, поэтому часто пользуются эффективной удельной поверхностью, т.е. поверхностью, которой обладает не единица объема, а единица массы дисперсной фазы в 1 грамм.

 (5.2)

где  - плотность дисперсной фазы.

У коллоидных дисперсных систем удельная поверхность очень велика и запас свободной поверхностной энергии достигает у них максимальных значений. Большой запас свободной поверхностной энергии оказывает сильное влияние на многие свойства коллоидных дисперсий. Так, у них максимально выражены химическая реакционная способность, адсорбционная и каталитическая активность, пластичность, механическая прочность и т.д.

Один из первых ученых коллоидников А.В.Думанский писал: «Заслуга коллоидной химии заключается в том, что она обратила внимание на изменение свойств вещества в зависимости от степени дисперсности, показала, что системы со степенью дисперсности больше молекулярной и меньше микроскопической обладают особыми свойствами; это не было раньше замечено физиками и химиками».

Думанский предложил под степенью дисперсности понимать степень измельчения дисперсной фазы, то есть величину, обратную размеру поперечника частицы, измеренному в см:

 (5.3)

где *a* – средний поперечник частицы.

Поскольку на свойства коллоидов большое влияние оказывает запас свободной поверхностной энергии, связанный с величиной удельной поверхности раздела фаз, Вольфганг Оствальд предложил за меру дисперсности принимать удельную поверхность раздела фаз S0.

Соотношения между дисперсностью как величиной, обратной размеру поперечника частицы, и удельной поверхностью таковы: размерность у них одинакова [см-1], но численно они отличаются, т.к. S0 зависит от формы частиц. Так, для частиц кубической формы

, (5.4)

где *a* – длина ребра куба.

Для частиц другой формы коэффициент перед D будет иной. В общем виде соотношение будет таким:

S0 = k·D (5.5)

Так как свойства коллоидных систем меняются при изменении размера частиц, в технике часто пользуются измельчением для получения продукта с нужными свойствами. Естественно, что и исследователи проявляют большой интерес к методам определения степени дисперсности, как для высокодисперсных, так и для грубодисперсных систем. Все методы определения степени дисперсности объединяются под общим названием «Дисперсионный анализ», однако эти методы для высокодисперсных систем существенно отличаются от таковых для грубодисперсных систем. Для последних наиболее точным и удобным является седиментационный анализ, основанный на измерении скорости оседания.

5.1 ВЕСОВОЙ СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПО ФИГУРОВСКОМУ

Профессор кафедры коллоидной химии МГУ Фигуровский Н.А. в 1936 году разработал теорию и методику простого весового метода седиментационного анализа. Для взвешивания осадка он предложил оригинальные седиментационные весы очень простой конструкции. Весы Фигуровского (рис. 5.1) представляют собой упругий, постепенно утончающийся стержень (шпиц) из стекла, кварца или другого материала, не обладающего остаточной деформацией. На конце стержня имеется крючок, на котором подвешивается легкая стеклянная чашечка, погружаемая в цилиндр с суспензией. Суспензия, оседая попадает на чашечку и заставляет прогибаться шпиц, играющий роль коромысла весов. По закону Гука, прогиб упругого стержня пропорционален нагрузке. Следовательно, по прогибу стержня можно определить вес осадка на чашечке. Если весы предварительно проградуировать, то по прогибу коромысла можно сразу определять вес осадка в граммах. Но Фигуровский показал, что можно проводить анализ и без градуировки весов, если вес осадка выражать в пропорциональных ему единицах шкалы прогиба коромысла.

Таким образом, погрузив чашечку весов Фигуровского в тщательно перемешанную суспензию, через определенные интервалы времени замечают по шкале прогиб коромысла. Затем, откладывая по оси ординат вес в единицах прогиба коромысла, а по оси абцисс – время, вычерчивают кривую оседания. Эту кривую анализируют графически путем построения касательных, представляя веса фракций в % от веса навески порошка. На кривой оседания (рис. 5.2) вес осадка *Р1* при полном при полном оседании всей первой фракции *τ1 = Н / U1* будет равен отрезку *ОD1*. вес первой фракции в нем будет равен отрезку *ОЕ1*, отсекаемому от оси ординат касательной к кривой оседания в точке *В1*.



Рис. 5.1. Схема весов Фигуровского

Вес первой фракции в % от веса всего порошка будет равен:

,

где *ODп –* вес осадка при полном оседании всей суспензии.

К моменту времени *τ2*, когда закончится оседание второй фракции, вес осадка будет равен отрезку *OD2*; а вес в нем полностью осевших первой и второй фракций будет равен отрезку *OЕ2*, отсекаемому от оси ординат касательной к кривой в точке *В2*. Тогда вес второй фракции в % будет равен:



Как определить радиус частиц данной фракции, если нам не известен вес ее в граммах? Фигуровский для этого пользуется методом Сведберга, т.е. определяет постоянную скорость оседания, а по ней находит радиус части по уравнению:



Как определить скорость оседания у полидисперсной суспензии? Этот вопрос Фигуровский решает очень просто, для того, чтобы осела вся данная фракция, нужно, чтобы самые удаленные частицы, т.е. частицы, находящиеся у самой поверхности суспензии, успели осесть. Для этого они должны пройти от поверхности жидкости до дна чашечки *Н*. Это путь легко измерить линейкой, но только нужно, чтобы он во время опыта не изменялся. Для этого выбирают такой шприц, который при полном оседании суспензии прогибается на 1-2 мм, а чашечку погружают в суспензию на глубину в 20-30 см. При таких условиях при полном оседании суспензии путь будет увеличиваться приблизительно на 0,5 – 1% и его можно считать практически постоянным. Для того, чтоб повысить точность определения прогиба коромысла. За ним следят с помощью горизонтального отсчетного микроскопа.



Рис. 5.2

Поделив путь *Н* на время *τ*, за которое закончилось оседание данной фракции, находим постоянную скорость, а по ней – радиус частиц, входящих в данную фракцию.

;  (5.3)

Практически седиментационный анализ по Фигуровскому проводят следующим образом. Подбирают достаточно широкий цилиндр, чтобы при погружении в него чашечка нигде не задевала стенок. Наливают в него 1 л или ½ л дистиллированной воды. Чашечку опускают в цилиндр с водой и подвешивают на крючок коромысла. Чашечку погружают в воду на глубину 20-30 см, чтобы она не доходила до дна 2-3 см. Цилиндр устанавливают так, чтобы чашечка размещалась по центру и на равномерном расстоянии от стенок. Положение цилиндра на столе отмечают мелом, чтобы при непредвиденном смещении его можно было поставить на место. Затем устанавливают горизонтальный микроскоп так, чтобы были четко видны деления шкалы и конец шпица. Нуль шкалы и конец коромысла должны располагаться внизу, т.к. при оседании суспензии коромысло будет опускаться, а в микроскопе мы будем наблюдать обратное изображение. Установив микроскоп, осторожно вынимают чашечку, не сдвигая цилиндр и микроскоп с места. На технических весах взвешивают нужную навеску исследуемого порошка, чтобы приготовить 0,5 % его суспензию. Заранее чертят форму для записи экспериментальных результатов (табл. 5.1).

Высыпают в цилиндр подготовленную навеску порошка, тщательно, специальной мешалкой, в течение 2-3 минут перемешивают суспензию, быстро, но осторожно, погружают в нее чашечку. Когда затухнут конвекционные токи в жидкости и колебание шпица, но не позднее 15-30 секунд после погружения чашечки, отмечают положение конца шпица на шкале микроскопа и сразу включают секундомер. Этот отсчет принимают за начало опыта, т.е. за нулевую точку. Далее не останавливая секундомера, следят за возрастанием веса осадка сначала каждые 30 секунд, а затем интервалы времени постепенно увеличивают.

Когда вес осадка практически перестанет изменяться и суспензия просветлеет, ничего не смещая, осторожно линейкой определяют расстояние от поверхности жидкости до дна чашечки *Н* – это путь, который проходили оседающие частички. По нему определяют скорость оседания и радиус частиц.

**Обработка экспериментальных результатов**

По результатам опыта сначала на миллиметровой бумаге размером 20х15 см в крупном масштабе чертят кривую оседания , откладывая на оси абсцисс время τ, а по оси ординат вес осадка в единицах шкалы микроскопа Р. Затем на том же графике чертят кривую оседания суспензии в присутствии электролита. Сравнивая скорость возрастания веса осадка, делают вывод о том, как влияет электролит на устойчивость суспензии.

Далее, полученную в отсутствие электролита кривую оседания анализируют графическим путем по методу Одена, т.е. выбирают на кривой оседания 8-10 точек, где наблюдается наибольший изгиб, и «методом зеркала» строят к ним касательные /5/. За первую точку берут конец прямолинейного отрезка на кривой оседания, где она отходит от прямой, проведенной по ней из начала координат. На рис. 5.3 эта точка В1, она соответствует времени τmin, к которому закончилось оседание самых крупных частиц с rmax. За конечную точку принимают точку Вm, где кривая переходит в прямую, параллельную оси абсцисс. Эта точка соответствует времени τmax, когда закончилось оседание самых мелких частиц с rmin. Т.о., в нашей суспензии содержатся частицы с радиусами от rmax до rmin.



Рис.5.3

Если порошок перед анализом не подвергался специальному фракционированию, то в суспензии будут содержаться частицы всевозможных размеров в интервале радиусов от r max до r min. Соответственно и в каждой фракций будут находиться частицы не одного определенного радиуса, а некоторого интервала радиусов.

Выбрав на кривой оседания 8-10 точек, мы тем самым мысленно проводим суспензию на 8-10 фракций. Чтоб определить вес этих фракций в осадке, проводим касательные к выбранным точкам и экстраполируем их до пересечения с осью ординат, отрезки, отсекаемые ими, будут характеризовать веса полностью осевших фракций. Сначала построим касательную к точке , соответствующей времени . Все частички, которые за это время успеют пройти путь от поверхности суспензии до дна чашечки, т.е. успеют осесть составят первую фракцию . Вес ее в осадке будет равен , отсекаемому касательной от оси ординат в единицах шкалы микроскопа, а в % от всего порошка будет равен 

Размеры частиц этой фракции находим по скорости оседания

................................(5.4)

Расчет удобно проводить логарифмически

lg r1=1/2(lg К +lg u1)....... .......................(5.5)

Вязкость воды при опыта находят по справочнику.

Таким образом, в первую фракцию входят частицы с радиусами меньше r max и больше r 1. Найденные значения %; и заносят в таблицу 5.2.

Аналогично находим характеристики для второй фракции *Q2%*, оседание которой закончилось к моменту времени

Касательная, проведенная к точке , отсекает от оси ординат отрезок , равный весу в осадке полностью осевших первой и второй фракций. Выразим его в процентах и обозначим %:



Отсюда вес второй фракции равен: F2 = Q2 - F1

Скорость оседания частиц этой фракции будет равна и радиус:

,  (5.6)

В эту фракцию входят частицы с радиусами от до .

Полученные данные ; %; %; и тоже заносим в таблицу 5.2.

Аналогично проводим расчеты для всех фракций и заносим результаты в таблицу.

Заканчивают седиментационный анализ построением кривых распределения массы суспензии по размерам частиц, т.е. по их радиусам. Кривые распределения делают результаты анализа более наглядными. Различают интегральные и дифференциальные кривые распределения. Сначала строят интегральную кривую распределения, а затем дифференциальную.

**Интегральная кривая распределения**

Иначе кумулятивная или накопительная кривая, она показывает зависимость от радиуса суммарного количества частиц с размерами, превышающими радиус ri . Для построения интегральной кривой распределения откладывают по оси ординат вес всех полностью выпавших к данному моменту времени фракций %. Это постоянная часть во всем осадке в данное время



А по оси абсцисс откладывают минимальный радиус частиц, т.е. радиус частиц самой мелкой из полностью осевших фракций, и получают кривую, изображенную на рис 5.4. Т.о., при построении этой кривой используют данные второго и пятого столбиков таблицы 5.2. По нашей кривой сюда входятчастицы с радиусами от rmax до r1; Q2=F1+F2, сюда входят частицы с радиусами от rmax до r2 и т.д. Точка перегиба на этой кривой соответствует радиусу частиц, которых больше всего в данной суспензии, т.е. наиболее вероятному размеру частиц.



Рис 5.4.

Поскольку  интегральная кривая – это кривая первых производных от кривой оседания. Важным свойством интегральной кривой распределения является то, что по ней можно быстро определить процентное содержание любой интересующей нас фракции в данной суспензии. Для этого нужно по оси абсцисс отложить радиусы частиц, входящих в интересующую нас фракцию (на рис. 5.4 это ra и rb), продолжить линии до пересечения с кривой; из точек пересечения провести линии, параллельно оси абсцисс, до пересечения с осью ординат (точки Qa и Qb на рисунке 5.4). Разность Qb - Qa=dQ=F% даст нам вес интересующей нас фракции в % от веса всей суспензии.

Интегральную кривую распределения используют для построения дифференциальной кривой распределения.

Наибольшую выразительность получают результаты седиментационного анализа при построении дифференциальной кривой распределения.

**Дифференциальная кривая распределения**

“Дифференциальная кривая распределения показывает изменение весового количества вещества при изменении радиуса частиц на единицу вблизи данного анализа значения радиуса”.

Прежде чем приступить к построению дифференциальной кривой распределения, вернемся еще раз к кривой оседания. Из рис.5.5 видно, что вес фракции в первом приближении пропорционален интервалу радиусов, входящих в нее частиц; F=F(r)\*r , где F(r) – функция распределения – она равна весу фракции, приходящемуся на единицу интервала радиусов.



Рис 5.5.



Рис.5.6

Если мы будем знать функцию распределения, то можем представить вес фракции графически площадью прямоугольника (рис.10), где F(r) будет ординатой, а радиусы r1 и r2 абсциссами. Т.о., физический смысл функции распределения – это вес фракции, приходящийся на единицу радиуса: аналитический смысл – это плотность вероятности появления данного значения случайной величины.

 

Функция распределения является первой производной от интегральной кривой. Отыскивая по интегральной кривой , вычисляют функцию распределения для построения дифференциальной кривой распределения (рис.5.8).

Т.к.  то 

– функция распределения является второй производной от кривой оседания.



Рис. 5.7

Практически для построения дифференциальной кривой распределения сначала на экспериментальных результатов находим величину функции распределения: F(r)= и записываем ее в столбик 7 нашей таблицы. Затем, пользуясь найденными F(r) и радиусами, представляем на графике вес каждый фракции площадью прямоугольника. Соединив середины прямоугольника плавной кривой, получаем дифференциальную кривую распределения, представленную на рис. 5.8.



Рис.5.8

«Площадь ограниченная дифференциальной кривой и осью абсцисс, дает общее весовое количество частиц всех размеров (100 %), а площадь ограниченная двумя значениями радиусов ri  и ri+1 – процентное содержание в суспензии частиц с радиусами от ri до ri+1.» Обычно дифференциальная кривая распределения имеет один максимум, соответствующий весу наибольшей фракции и наиболее вероятному размеру частиц в данной суспензии. У монодисперсной суспензии кривая проходит через резкий максимум, а у полидисперсной- максимум небольшой и кривая пологая (рис. 5.9 и 5.10). Если порошок получен совместным разламыванием двух минералов различной твердости, то для каждой из них будет своя кривая распределения. У мягкого минерала будет больше мелких частиц, а у твердого минерала больше крупных частиц. Суммарная кривая распределения, полученная экспериментально, будет иметь два максимума. Говорят, что полидисперсность указывает на полиминеральность.



Рис.5.9



Рис.5.10

По А.П. Ребиндеру, «Дисперсность суспензии иногда достаточно характеризовать одним числовым значением – эффективной удельной поверхность, т.е. поверхностью всех частиц, содержащихся в 1г осадка».

Как было показано выше, удельная поверхность шарообразных частиц равна:

 (5.7)

а эффективная удельная поверхность  где d – плотность дисперсной фазы.

Так как в каждую фракцию входят частицы различных радиусов, то эффективную удельную поверхность рассчитывают для частиц среднего радиуса:

 (5.8)

Так находят эффективную удельную поверхность для всех фракции и заносят значения ее в восьмой столбик таблицы.

S0 - это удельная эффективная поверхность, которой облодает 1 грамм массы данной фракции. Но в нашей сцспензии находится не 1 г ее, а какое-то количество, равное F, следовательно, доля поверхности, которую вносят частицы данной фракции в общую поверхность всей суспензии, будет равна:

 (5.9)

Найденные значения ∆S0 вносим в 9-й столбик таблицы. Они показывают, какая фракция обладает наибольшей поверхностью и, следовательно, оказывает наибольшее влияние на адсорбционные, каталитические и другие свойства данного порошка. Суммарная эффективная поверхность всей суспензии будет равна сумме всех 

 (5.10)

Но полученные нами данные о величине удельной поверхности носят приблизительный и относительный характер, так как мы ведем расчет по формуле для шарообразных частиц, а на самом деле при дроблении они получаются самой различной формы и поверхность у них будет больше, чем у частиц шарообразной формы. Кроме того, у частиц имеются трещины и микропоры, поверхность которых тоже не учитываем. Т.о., вычисленная нами видимая или «геометрическая» поверхность гораздо меньше истинной поверхности.

Разобранный выше метод весового седиментационного анализа по Фигуровскому позволяет легко и быстро, с использованием очень простой аппаратуры получать довольно точные и подробные сведения о том, какого размера частицы и в каком количестве находятся в исследуемом порошке или суспензии. Но у этого метода имеются и недостатки. Во-первых, мы, снимая экспериментально кривую оседания, не можем учесть самых крупных частиц, которые успевают осесть до того, как мы начинаем определять вес осадка. Трудно учесть и самые мелкие частицы, оседание которых может продолжаться многие десятки часов. Вследствие этого мы вынужденно заканчиваем опыт, не ожидая полного оседания суспензии.

Во-вторых, Фигуровский для описания кривой оседания использует приближенное уравнение Одена. Решается это уравнение тоже приближенным графическим методом. Графический метод вследствие своей простоты и наглядности получил широкое распространение для построения кривых распределения. Но он недостаточно объективен, что может приводить к ошибкам, особенно при обработке пологой части кривой оседания.

Другие авторы предлагают использовать в седиментационном весовом анализе уравнения, описывающие с большим приближением реальные кривые оседания и решать эти уравнения не графическим, а аналитическим методом.

Одним из наиболее простых аналитических методов является метод, предложенный Н.Н. Цюрупой для медленно оседающих суспензий. Согласно этому методу кривая седиментации описывается уравнением:

 (5.11)

где Qm и τо – некоторые постоянные, имеющие размерность m и τ соответственно.

Физический смысл константы Qm становится ясным, если предположить, что τ→∞. При этом τ /(τ + τ0) →1 и m→Q m. Таким образом, Qm характеризует количество порошка, которое оседает за бесконечно большой интервал времени.

Если за 100% принять количество порошка, осевшее за конкретный конечный промежуток времени, то Qm должно быть больше 100 %.

При τ=τ0 m= Qm/2, поэтому τ0 иногда называют «половинным временем седиментации».

Общее количество порошка, осевшее к любому моменту времени τ:

 (5.12)

Или

 (5.13)

Подставляя в (5.13) m и dm/dτ, в соответствии с уравнением (5.11) получим:

 (5.14)

Величина α может быть выражена через размеры частиц:

 (5.15)

где 

Таким образом:

 (5.16)

Уравнение (5.16) представляет собой аналитическое выражение интегральной кривой распределения. Уравнение дифференциальной кривой распределения может быть получено дифференцированием уравнения (5.16) по r:

 (5.17)

Значения α 2 и ε в зависимости от r/r0приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| r/r0 | α 2 | ε | r/r0 | α 2 | ε | r/r0 | α 2 | ε |
| 0,1 | 0,980 | 0,097 | 0,6 | 0,541 | 0,239 | 1,4 | 0,114 | 0,054 |
| 0,2 | 0,925 | 0,177 | 0,7 | 0,451 | 0,209 | 1,6 | 0,079 | 0,036 |
| 0,3 | 0,842 | 0,232 | 0,8 | 0,372 | 0,182 | 1,8 | 0,056 | 0,023 |
| 0,4 | 0,743 | 0,255 | 0,9 | 0,305 | 0,155 | 2,0 | 0,040 | 0,016 |
| 0,45 | 0,692 | 0,260 | 1,0 | 0,250 | 0,125 | 2,5 | 0,019 | 0,007 |
| 0,5 | 0,640 | 0,256 | 1,2 | 0,168 | 0,083 | 3,0 | 0,010 | 0,003 |

По уравнениям для интегральной и дифференциальной функций распределения можно определить значения трех основных радиусов, характеризующих полидисперсную систему. Минимальный радиус можно получить из уравнения (5.16) при Q=100%:

 (5.18)

Дифференцируя уравнение (5.17) по r и приравнивая производную нулю (для максимального значения функции), можно получить значение наивероятнейшего радиуса:

 (5.19)

За максимальное значение радиуса принимают:

*rмакс=3r0,*(5.20)

при котором значение функции распределения F составляет ≈ 0,01 от ее максимального значения.

Если степень полдисперсности П определять отношением максимального радиуса к минимальному, то в соответствии с (5.20) и (5.18):

 (5.21)

Таким образом, степень полидисперсности зависит только от Q m, а значение наивероятнейшего радиуса, характеризующего общую дисперсность системы, - только от r0. Это позволяет рассматривать r0 как коэффициент, характеризующий дисперсность, а Q m – как коэффициент, характеризующий полидисперсность.

Из выражения (5.16) следует, что процентное содержание любой заданной заданной фракции равно

 (5.22)

Таким образом, в методе Н.Н. Цюрупы седиментационный анализ сводится к определению двух коэффициентов: r0 и Q m.

Для нахождения этих величин уравнение седиментации (6) записывают в виде:

 (5.23)

В координатах τ/m – τ это уравнение прямой линии. Котангенс угла наклона прямой к оси τ равен Qm, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, τ0/Qm.

Постоянная t0 определяется с помощью уравнения  при τ= τ0. При этом для вычисления постоянной К необходимы данные о вязкости и плотности жидкой фазы и плотности вещества порошка. Получив численные значения констант и задавшись рядом значений радиусов, с помощью уравнений (5.16) и (5.17) строят интегральную и дифференциальную кривые распределения.

Таблица 5.1

*Форма записи экспериментальных результатов*

Седиментационный анализ порошка \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Дата: ; t° комнаты dT – плотность суспензии, dЖ – плотность среды, η - вязкость среды

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Интервалы времени | Время от начала опыта | Положение шпица на шкале микроскопа | Вес осадка в единицах шкалы микроскопа |
| 30′′  ′′  ′′ | 0  30′′  1′  1′30′′  …  …  5′ | *a0*  *a1*  *a2*  *a3*  *…*  *…*  *a10* | *a1 -a0*  *a2 -a0*  *a3 -a0*  *a3*  *…*  *…*  *a10 -a0* |
| 1′ | 6′  7′  8′  9′  10′ | *a11*  *a12*  *a13*  *…*  *…* | *a11 -a0*  *a12 -a0*  *a13 -a0*  *…*  *…* |
| 2′ | 12′  14′  16′  18′  20′ | *…*  *…*  *…* | *…*  *…*  *…* |
| 3′ | 23′  26′  29′  32′  35′ |  |  |
| 5′ | 40′  45′  50′  55′  60′ |  |  |
| 10′ | 70′  80′  90′ |  |  |

Таблица 5.2. Параметры суспензии, полученные в результате седиментационного анализа

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| τ, сек | Q% | F% | ,  cм/с | ,  cм | Δr, cм | *F(r)=* | S0, cм2 | ΔS0, cм2 |
| 1 | 2 | *3* | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| τmin |  | *-* |  |  | - | - | - | - |
| τ1 | *Q1=F1* | *F1* |  |  | rmax-r1 |  |  |  |
| τ2 | *Q2= F1+F2* | *F2= Q2- F1* |  |  | r1-r2 |  |  |  |
| τ3 | *Q3= F1+F2+F3* | *F3=Q3- Q2* |  |  | r2-r3 |  |  |  |
| -//- | *-//-* | *-//-* | -//- | -//- | -//- | -//- | -//- | -//- |
| -//- | *-//-* | *-//-* | -//- | -//- | -//- | -//- | -//- | -//- |
| τi | *Qi= F1+F2+…Fi* | *F Fi =Qi- Qi-1* |  |  | ri-1-ri |  |  |  |
| τ max | *Qmax= F1+F2+…Fm* | *F Fm = Qmax- Qi* |  |  | ri- rmin |  |  |  |

**5.2 СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ НА ТОРЗИОННЫХ ВЕСАХ**

Седиментационный анализ можно также выполнить с помощью торзионных весов.

При работе с торзионными весами (рис. 5.3) необходимо прежде всего проверить правильность установки весов по уровню. Затем проверяют положение равновесия весов следующим образом: снимают металлическую чашечку к промежуточному подвесу. Вместо чашечки подвешивают проволочный грузик в 500 мг; затем перемещением вправо рычага арретира *1* освобождают коромысло и с помощью рукоятки *2* устанавливают стрелку-указатель *3* в крайнее положение, на деление 500 шкалы весов. Весы находятся в равновесии тогда, когда указатель равновесия *5* находится против вертикальной линии равновесия, нанесенной на шкале.

# Рис. 5.11 Схема торзионных весов

Если при установке стрелки-указателя *3* на цифру шкалы 500 (при грузе в 500 мг) указатель равновесия *5* не находится против вертикальной линии, его приводят к этому положению посредством винта *4*. 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 с правой стороны прибора и в воду погружают стеклянную или металлическую чашечку, подвешивая ее на петле тяги коромысла весов *6*.

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 *1* вправо) и приводят весы к равновесию, перемещая рукоятку *2* стрелки-указателя *3* против часовой стрелки до тех пор, пока сместившийся влево указатель равновесия *5* не будет находиться 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 *Н* жидкости над чашечкой (расстояние от дна чашечки до уровня воды в цилиндре), выражая его в см.

Затем арретируют весы (рычаг *1* 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 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 *6*. Одновременно с погружением чашечки пускают в ход секундомер и освобождают арретир весов (рычаг *1* перемещают вправо). Вследствие оседания частиц суспензии на чашечку указатель равновесия *5* перемещают вправо. Первый отсчет делают через 10 секунд от начала опыта. Рукояткой *2* плавно перемещают стрелку-указатель *3* (которая была остановлена в положении начального отсчета) в направлении против часовой стрелки до равновесия весов (т.е. до установки указателя равновесия *5* против черты).

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

По мере накопления осадка на чашечке указатель равновесия смещается влево и при каждом отсчете рукояткой *2* возвращается в положение равновесия. Приводить весы к равновесию следует непосредственно перед началом отсчета. Отсчеты по шкале весов с помощью стрелки *3* делают только при равновесии весов: они пропорциональны весу осадка, осевшего на чашечку к данному моменту времени. Опыт ведут в течение 1-1,5 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 измерений необходимо арретировать весы (рычаг *1* передвинуть влево), установить стрелку-указатель *3* на 0 шкалы, снять и вымыть чашечку и цилиндр.

Полученные результаты (отсчеты по шкале и времени) записывают в таблицу. Вычисляют разности *ΔР* между каждым отсчетом *Р* по шкале весов и начальным отсчетом *Р0* – эти разности пропорциональны весу осадка на чашечке весов.

На миллиметровой бумаге, в крупном масштабе, вычерчивают кривую оседания суспензии, откладывая по оси абцисс время от начала опыта в сек., а по оси ординат разности отсчетов *ΔР*. Дальнейший расчет ведется так же, как и при работе с седиментометром Фигуровского.

**Контрольные вопросы:**

1. Назовите специфические особенности коллоидных систем.
2. Что является мерой гетерогенности и степени раздробленности дисперсных систем?
3. Какие основные методы используются для определения размеров частиц и для каких дисперсных систем они применяются?
4. Что такое константа седиментации и что она характеризует?
5. В чем особенность метода Фигуровского, используемого для определения размера частиц?
6. Каково назначение интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам?
7. Как меняется вид кривых распределения по мере приближения полидисперсной системы к монодисперсной?
8. В чем особенности метода касательных и аналитического метода Н.Н.Цюрупы, используемых для обработки результатов седиментационного анализа?
9. Как провести седиментационный анализ грубодисперсных систем с помощью торзионных весов?

**7. Определение электрокинетического потенциала золей методом макроэлектрофореза**

Электрофорез относится к числу электрокинетических явлений, связанных с относительным перемещением фаз дисперсной системы под действием электрического тока. Впервые эти явления (электроосмос и электрофорез) были обнаружены в 1808 г. профессором Московского университета Рейссом. Позднее, во второй половине XIX в., были открыты обратные явления, названные потенциалом течения (Квинке ) и потенциалом оседания (Дорн), в которых при смещении фаз относительно друг друга под действием внешних механических сил, наблюдалось возникновение электрического поля.

Электрокинетические явления есть следствие формирования двойного электрического слоя на границе дисперсной фазы с дисперсионной средой. Частицы дисперсной фазы свободнодисперсных систем с жидкой дисперсионной средой (золи, суспензии, эмульсии) в большинстве случаев имеют ДЭС. Существует три механизма формирования ДЭС на межфазных поверхностях:

1. Диссоциация поверхностных функциональных групп, принадлежащих одной из фаз.
2. Преимущественная адсорбция ионов одного знака заряда из объема одной фазы на поверхности другой.
3. Ориентирование полярных молекул на межфазной границе.

Образующийся электрический слой называется двойным, потому что состоит из двух слоев зарядов противоположного знака. Один слой находится на межфазной поверхности, имеющей потенциал φ0. Ионы, образующие этот слой, называются потенциал-определяющими. Заряд этого слоя компенсируется зарядом второго слоя ионов, называемых противоионами. Одна часть противоионов удерживается у поверхности за счет электростатического и адсорбционного взаимодействий, образуя адсорбционный слой (слой Гельмгольца). Другая часть противоионов находится в растворе, примыкающем к поверхности, и образует диффузный слой (слой Гуи) из-за их участия в тепловом движении (рис.7.1).



Рис. 7.1 Схема строения двойного электрического слоя

Толщина адсорбционного слоя δ принимается равной диаметру противоионов. Слой потенциалопределяющих ионов вместе с прилегающим к нему слоем противоионов образуют электрический конденсатор, в котором изменение потенциала проходит линейно. Потенциал φδ, соответствующий границе раздела адсорбционного и диффузного слоя, называется потенциалом диффузного слоя. Изменение этого потенциала в направлении убывания диффузного слоя описывается следующим уравнением:

 (7.1)

где*x* – расстояние от начала диффузной части ДЭС; æ – величина, обратная толщине диффузного слоя.

Из уравнения (7.1) следует, что толщина диффузного слоя, обозначаемая λ=1/ æ - это такое расстояние, на котором потенциал φδ уменьшается в *e* раз. В соответствии с теорией Гуи-Чепмена толщина диффузного слоя рассчитывается по следующему соотношению:

λ=1/ æ =  ;  (7.2)

где ε0 – электрическая постоянная, ε – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; *F* – постоянная Фарадея; *I* – ионная сила; *c0i*и*zi* - концентрация и заряд i-го иона.

Как видно из уравнения (7.2) на толщину диффузного слоя влияют такие параметры дисперсной системы как температура, диэлектрическая проницаемость и ионная сила дисперсионной среды.

При любом электрокинетическом явлении движение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды приводит к нарушению целостности ДЭС. Например, при электрофорезе направленное движение дисперсной фазы к одному из электродов (катоду или аноду) обуславливает отделение адсорбционного слоя от диффузионного по некоторой плоскости скольжения. Точного определения местоположения плоскости скольжения нет, принято считать, что она проходит по границе между этими двумя слоями или может быть несколько смещена в область диффузионной части ДЭС (рис.7.1). Потенциал на поверхности скольжения называется электрокинетическим потенциалом или ζ-потенциалом (дзета-потенциалом). Его можно определить экспериментально, либо по скорости передвижения дисперсной фазы в электрическом поле либо по скорости передвижения дисперсионной среды в пористых телах, так как именно от величины электрокинетического потенциала зависит скорость относительного перемещения фаз.

Согласно теории Гуи-Чепмена при x=l, можно написать:

 (7.3)

Как видно из уравнения (7.3), величина электрокинетического потенциала определяется потенциалом диффузного слоя φδ и его толщиной λ. Отсюда следует, что такие параметры системы как температура, диэлектрическая проницаемость среды и ионная сила будут влиять и на величину ζ-потенциала. В зависимости от типа вводимого электролита в дисперсионную среду можно не только изменять толщину диффузионного слоя и значения электрокинетического потенциала, но и менять знак заряда ζ-потенциала. Электролиты, введение которых в дисперсионную среду вызывает сжатие диффузной части ДЭС, т.е. уменьшают величину λ за счет повышения ионной силы, называются индифферентными (безразличные). Индифферентные электролиты не меняют потенциал поверхности φ0. В отличие от них неиндифферентные электролиты меняют потенциал поверхности за счет специфической адсорбции ионов в слое Гельмгольца.

При электрофорезе электрокинетический потенциал может быть рассчитан по уравнению Гельмгольца-Смолуховского:

 , (В) (7.4)

где η – вязкость дисперсионной среды (Па·с), ε - относительная диэлектрическая проницаемость среды (для воды при 180 ε=81), ε0 – электрическая постоянная (8,85 · 10-12 Ф/м), uэф - электрофоретическая подвижность частиц золя.

Необходимо отметить, что уравнение (7.4) получено в предположении того, что толщина диффузионного слоя значительно меньше радиуса частиц r. В случае несоблюдения этого условия, т.е. λ≥r, при действии электрического поля подвижность частиц претерпевает изменения. Связано это с появлением эффектов релаксации и электрофоретическим торможением. Первый связан с нарушением симметрии диффузного слоя вокруг частицы, возникающим вследствие движения фаз в противоположном направлении, что в целом, ведет к уменьшению эффективного значения uэф и ζ-потенциала. Второй эффект также связан с ионной атмосферой: встречный поток противоионов создает дополнительное трение, препятствующее движению частицы.

Кроме того, дополнительные осложнения могут возникнуть при расчете ζ-потенциала по данным электрофореза тогда, когда частицы дисперсной фазы имеют выраженное анизометричное строение (например, стержнеобразную форму).

Метод макроэлектрофореза позволяет определять значения ζ-потенциалов частиц в ультрамикрогетерогенных системах. При макроэлектрофорезе определяют скорость перемещения границы раздела золь-контактная жидкость, в качестве которой используется дисперсионная среда золя, либо раствор электролита, электропроводность которого равна электропроводности золя.

**Цель работы:** определение величины и знака электрокинетического потенциала частиц золя методом макроэлектрофореза.

**Приборы и посуда:** Установка для проведения электрофореза, конические колбы емкостью 100 и 250 мл, пипетки емкостью 1 и 5 мл, мерный цилиндр емкостью 50 мл.

**Реактивы:**

Растворы: 1% и 2% FeCI3; 1,5%- KMnO4; 1% Na2S2O3; насыщенный раствор серы в ацетоне; 0,1% - K4Fe (CN)6; 2% спиртовый раствора канифоли.

Сначала по указанию преподавателя готовится золь. Растворы золей получаем по следующим методикам:

**Получение золя гидрата окиси железа.**

Метод гидролиза часто применяется для получения золей гидрооксей тяжелых металлов. Например, хлорное железо реагирует с водой по уравнению:

FeCl3 + 3Н2О = Fe(OH)3 + 3HCl

Гидролитическое равновесие, наступающее в результате реакции, зависит от концентрации и температуры. С повышением температуры и увеличением разведения степень гидролиза возрастает. Этим пользуются при получении золя гидрата окиси железа по описываемому методу.

В конической колбе нагревают до кипения 85 мл дистиллированной воды. Не снимая колбу с плитки, в кипящую воду приливают по каплям 15 мл 2% хлорного железа.

После нескольких минут кипячения получается в результате гидролиза красно-коричневый золь гидроокиси железа.

При охлаждении реакция идет в обратную сторону, поэтому полученный золь рекомендуется еще горячим подвергать диализу.

Строение мицеллы полученного золя можно изобразить следующим образом:

{m ((Fe(OH)3)n FeO+ (n-x) Cl-}z+ xCl-

**Получение золя двуокиси марганца путем восстановления.**

В кипяченую воду с помощью пипетки вносят 5 мл 1,5%- го раствора перманганата калия и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Затем в колбу вводят по каплям 0,5 – 1 мл 1% раствора тиосульфата натрия до получения вишнево-красного золя двуокиси марганца.

**Получение золя серы.**

К 50мл воды добавляют при взбалтывании 1 мл насыщенного (без нагревания) раствора серы в ацетоне (из капельницы).

Образуется голубовато-белый золь в воде с отрицательно заряженными частицами.

**Получение золя берлинской лазури.**

а) получение отрицательно заряженного золя берлинской лазури:

25 мл 0,1% раствора K4Fe (CN)6 разбавляют водой до 125 мл и добавляют по каплям при нагревании 0,85 мл раствора FeCI3.

б) получение положительно заряженного золя берлинской лазури: 3 мл 1% раствора FeCI3 разбавляют водой до 100 мл и добавляют 8,5 мл 0,1% раствора K4Fe (CN)6.

**Получение золя канифоли.**

5-10 мл 2% спиртового раствора канифоли по каплям при энергичном взбалтывании к 100 мл дистиллированной воды, в результате образуется молочно-белый, довольно устойчивый золь.

**Порядок выполнения работы**

Определение электрокинетического потенциала с помощью электрофореза проводится следующим образом: прибор для изучения электрофореза представляет собой широкую U- образную трубку, к которой припаяна снабженная краном узкая трубка с воронкой, служащая для заполнения прибора исследуемым золем (рис.7.2).



Рисунок 7.2. Схема прибора для проведения макроэлектрофореза.

1-термостат; 2 –ячейка; 3 – платиновые электроды; 4 – клеммы от платиновых электродов для контрольного измерения; 5 – специальная пипетка; 6 – трехходовой кран; 7 – резиновая пробка; 8 – солевой мостик; 9 – пробирки с насыщенным раствором медного купороса; 10 – медный электрод

Работу с этим прибором начинают с того, что в узкую трубку через воронку наливают немного золя при закрытом кране. Слегка открывают кран, заполняют просвет крана золем, следя, чтобы в просвете не осталось, пузырьков воздуха и чтобы золь не попал в узкую часть U- образной трубки. Кран закрывают и наполняют узкую трубку золем, а U- образную трубку дистиллированной водой или другой боковой жидкостью.

В электрофоретическую U – образную трубку вводят коллоидный раствор (воль). Если делать это достаточно осторожно и медленно, то в U- образной трубке получается резкая граница между золем и боковой жидкостью. В последнюю очередь помещают электролиты, соединенные с источником постоянного тока, и наблюдают за скоростью опускания окрашенной границы в другом.

Как только уровень окрашенного столба жидкости достигнет нулевой точки градуировки, включают секундомер или замечают по часам с секундной стрелкой, за какое время окрашенная граница передвинется, например на 5 мм.

Измерив гибкой проволокой, расстояние между электродами (концами агаровых сифонов, погруженных в боковую жидкость), определяют среднюю величину градиента потенциала *Н* (напряженность электрического поля) (В/м):

, (7.5)

где *V*- прилагаемое напряжение в вольтах

Величину необходимо измерить 5 – 6 раз и взять среднее значение. *L* – расстояние между электродами (м).

1. Вычисляют электрофоретическую подвижность по уравнению:

 (7.6)

где S, (м) – сдвиг границы раздела золь – контактная жидкость за время

τ (с).

1. Зная uэф можно вычислить величину электрокинетического потенциала ζ по уравнению (7.4), выраженную в вольтах.

Для перевода значений вязкости воды в систему СИ пользуются следующими 1 пуаз = 0,1 Па·с = 0,1 (м · Н/М) ·с, (Н2О) – 0,01 пуаз (0,001 Па·с)

Результаты записываются по следующей схеме в таблицу 7.1:

Таблица 7.1

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Время  τ, сек. | Расстояние пройден- ное золем,  *S*, м | Напря-жение  *V*, В | Длина  L, см | Градиент  потенци-ала  *Н,*  (В/м) | Электр.  скорость  uэф, м2/В·сек | Эл. кин.  потен-циал  ζ, В |
|  |  |  |  |  |  |  |

**Контрольные вопросы:**

1. Каковы механизмы формирования двойного электрического слоя (ДЭС)?
2. Какое строение имеет ДЭС по современным теоретическим представлениям?
3. Объясните суть электрокинетических явлений.
4. Что такое электрокинетический потенциал? Какими методами его можно определить?
5. Напишите уравнение Гельмгольца-Смолуховского для ζ-потенциала при электрофорезе?

6. По какой измеряемой величине определяют электрофоретическую подвижность при макроэлектрофорезе?

8. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Основной коллоидно-химической характеристикой является дисперсность, т.е. раздробленность вещества. Коллоидная область охватывает размеры от больших, чем простые молекулы, до видимых невооруженным глазом. (от 10-7 до 10-2 см). Количественной мерой дисперсности является удельная поверхность, (*Sо*), определяемая отношением:

 (8.1)

где *S* и *V* – общая поверхность и объем дисперсной фазы (ДФ).

Для частиц, имеющих форму куба:

 (8.2)

где *l* – длина ребра куба. При *l* = 1 см *So* = 6 см2, а при *l* = 10-6см *So* = 6 · 106 = 600 м2.

Таким образом, при диспергировании увеличивается удельная поверхность *So*, достигая значительных величин. С ростом *So* будет расти и доля молекул, находящихся на поверхности раздела фаз, которые по энергетическому состоянию «особенные» отличные от молекул в объеме фазы. Доля особенных молекул *f = 6/n*, где *n* – число молекул на ребре. Более точно для куба предлагается выражение:

 (8.3)

При достаточно высокой дисперсности доля «особенных» молекул уменьшается, так как уменьшается доля объемных молекул, и при *n =2* исчезает совсем. Величина *So* теряет при этом физический смысл.

Поверхностные «особенные» молекулы обладают избыточной свободной энергией, которая накапливается при совершении над системой работы по разрыву связей в процессе диспергирования.

Итак, коллоидные системы характеризуются избытком поверхностной (свободной) энергии, следовательно, они термодинамически неустойчивы. При этом под устойчивостью понимают **способность сохранять неизменным во времени степень дисперсности и равномерное распределение дисперсной фазы в среде**. Поскольку укрупнение частиц ведет к снижению поверхностной энергии, то в пределе, коллоиды стремятся к равновесному состоянию, отвечающему разделению системы на две фазы с min поверхностью раздела. (Такое равновесное состояние практически может никогда и не наступить).

Проблема устойчивости – проблема «жизни и смерти» дисперсных систем – является одной из самых важных и сложных. При рассмотрении устойчивости необходимо провести различие между устойчивостью лиофильных коллоидов и лиофобных коллоидов.

**Лиофильные коллоиды** – молекулярные коллоиды, а также лиофильные суспензоиды (глины, мыла) – диспергируются самопроизвольно, образуя тер-модинамически устойчивые системы. Выше мы указывали, что при дисперги-ровании увеличивается поверхностная (свободная) энергия. Для лиофильных систем свободная энергия (*ΔF)*  уменьшается:

 < 0 (8.4)

- это выражение служит критерием лиофильности (Ребиндер и др.). Увеличение энтропии в процессе диспергирования обычно способствует уменьшению *ΔF* поскольку система приходит к более равномерному распределению дисперсной фазы в среде (смешения > 0).

Баланс внутренней энергии *ΔU* в процессе диспергирования складываются из затраты энергии на разрыв молекулярных связей с образованием новой поверхности (работы когезии *Wc*) и выигрыша в результате межфазного сольватационного взаимодействия ( работы адгезии *Wa*) . Для лиофильных систем *Wa > Wc*, а это означает, что внутренняя энергия системы уменьшается в результате диспергирования (*ΔU < 0*).

Отсюда можно также показать общность процесса диспергирования и растворения, поскольку растворение, например кристаллов, определяется соотношением энергии сольватации *Wa* и энергии разрушения кристаллов *Wc* с учетом энтропии смешeния.

**Лиофобные коллоиды** характеризуются энергией связи внутри дисперсной фазы значительно большей, чем энергия межфазного взаимодействия (*Wc >> Wa*) и это различие не компенсируется энтропийным фактором:

 > 0 (8.5)

В этом случае диспергирование не идет самопроизвольно, а требует затраты внешней работы. Лиофобные системы термодинамически неустойчивы и обладают значительным поверхностным натяжением на межфазной границе. (*Wa* - min).

Таким образом, для лиофобных систем проблема устойчивости имеет первостепенное значение. Несмотря на термодинамическую неустойчивость, многие лиофобные системы существуют в местабильном состоянии очень долгое время.

Песковым было введено понятие о различных видах устойчивости: седиментационной и агрегативной.

**Седиментационная** – устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести. Нарушение седиментационной устойчивости может быть вызвано:

1. оседанием частиц в грубодисперсных системах;
2. изотермической перегонкой мелких частиц в крупные с последующим оседанием последних;
3. потерей агрегативной устойчивости в результате слипания частиц (коагуляции) под действием различных факторов

**Агрегативная устойчивость** – это способность дисперсной системы сохранять дисперсность и индивидуальность частиц дисперсной фазы.

Потеря агрегативной устойчивости в результате коагуляции приводит к разрушению дисперсной системы. **Каковы же причины, вызывающие коагуляцию коллоидных частиц?** Многочисленные наблюдения указывают на многообразие причин, вызывающих коагуляцию. Действие тепла и холода, электромагнитных полей, жестких излучений, механического воздействия, химические агенты приводят к коагуляции. Все эти воздействия разрушают энергетический барьер, препятствующий сближению частиц, и метастабильная система переходит в более устойчивое состояние, отвечающее разделению системы на две фазы с min поверхностью раздела. Из всех факторов вызывающих коагуляцию, основное внимание уделяется действию электролитов.

**Коагулирующее действие электролитов**. Все без исключения электролиты вызывают коагуляцию. Действие электролитов на устойчивость лиофобных коллоидов можно резюмировать следующим образом:

1. Коагуляция наступает при определенной критической концентрации Ск электролитов, называемой **порогом коагуляции;**

2. Коагуляция вызывается ионом, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы, т.е. противоионом;

3. Коагулирующее действие ионов возрастает с их валентностью;

4. Для ионов одинакового заряда коагулирующее действие возрастает с увеличением размера ионов.

Порог коагуляции находится в строгой зависимости от валентности противоиона. Было найдено, что для одновалентных противоионов пороги коагуляции находятся между 25 и 100 миллимолями, для двухвалентных – 0,5 –2 миллимоля, для трехвалентных в пределах 0,01-0,1 миллимоля на 1л. Эта закономерность известна, как правило, Шульце-Гарди, которое не устанавливает прямой пропорциональной зависимости между валентностью иона и его коагулирующей способностью. Коагулирующая сила возрастает гораздо быстрее валентности. Для золя As2S3 Шульце нашел следующее соотношения для 1, 2 и 3 – валентных катионов: 1: 20 : 350. Другие исследователи нашли другие соотношения. Это объясняется трудностью получения одного и того же золя с одними и теми же характеристиками. Ионы с одинаковой валентностью, хотя и близки по коагулирующей способности, все же оказывает неодинаковое действие. Для одновалентных ионов можно записать следующий лиотропный ряд.

Li+ < Na+ < K+< NH4+

Известно, что влияние электролитов, согласно правилу Шульце-Гарди, установлено не только для порогов коагуляции, но также для электрокинетических явлений и вообще для всех явлений, в которых двойной электрический слой (ДЭС) играет основную роль. Так величина ζ потенциала уменьшается с увеличением концентрации электролита и валентности противоиона. Поэтому во многих ранних работах устойчивость коллоидных систем связывали с величиной ζ - потенциала и считали, что порогу коагуляции соответствует некоторое критическое min значения ζ (~ 30мв), ниже которого наступает коагуляция. Но оказалось, что во многих случаях значение ζ - потенциала, отвечающее началу коагуляции отличается от 30 мВ. Кроме того, не всегда уменьшение величины ζ - потенциала вызвало коагуляцию, а наоборот, повышало устойчивость дисперсных систем. Это поставило под сомнение существование простой связи между ζ -потенциалом и устойчивостью. Однако параметры ДЭС играют основную роль при оценке устойчивости, в частности при определении сил электростатического отталкивания, действующих между дисперсными частицами. Силы отталкивания не определяют границ устойчивости, их следует рассматривать в совокупности с силами притяжения (вандерваальсовские силы). **Современная теория устойчивости, развитая Дерягиным совместно с Ландау и получившая всеобщее признание, рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия ван-дер-ваальсовских сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами возникает либо положительное «расклинивающее давление», препятствующее сближению, либо отрицательное, приводящее к утончению прослойки и образованию контакта между частицами.**

**Силы притяжения.** Они должны носить общий характер, так как все лиофобные системы могут быть скоагулированы при устранении сил отталкивания. Из известных сил притяжения общностью обладают только лондоновские дисперсионные силы. Вообще понятие о силах притяжения между двумя нейтральными атомами было введено Ван-дер-Ваальсом для объяснения свойств реальных газов и жидкостей. Поэтому чаще силы притяжения называют силами Ван-дер-Ваальса, которые слагаются из трех компонентов: 1) диполь дипольного взаимодействия (силы Кеезома), 2) индукционного взаимодействия (силы Дебая), 3) дисперсионного взаимодействия (силы Лондона). Существование первых двух типов взаимодействия предполагают наличие постоянного дипольного момента взаимодействующих молекул или по крайней мере наведенного дипольного момента. Эти два типа сил определяются величиной дипольного момента и поляризуемости (способности электронных оболочек к деформации под действием внешнего электрического поля) молекул.

Как показали Толстой с сотрудниками (1955г), дисперсные частицы также могут обладать электрической дипольной структурой, которая возникает в результате самопроизвольной униполярной ориентации адсорбированных на их поверхности единичных диполей среды (Н2О, ОН-) или в результате ориентации полярных групп самого вещества частиц. С помощью различных электрооптических методов было доказано существование жесткого дипольного момента (тысячи и миллионы дебаев) у многих коллоидов, в том числе у вирусов и бактерий. Так, для коллоидных частиц V2O5 найденная величина дипольного момента была равна 1,2·10-12 СГСЭ, для частиц SnО2 3·10-13 СГСЭ.

Однако между неполярными молекулами определяющими являются в основном дисперсионные силы (силы Лондона), представляющие собой типичный квантомеханический эффект, который во всех случаях кроме крайне полярных молекул (например Н2О, NН3) является более сильным, чем эффект Дебая и Кеезома.

Дисперсионные силы обусловлены флуктуацией электронов при их вращении вокруг ядра атомов. Электронные флуктуации приводят к появлению колеблющегося дипольного момента, приводящего к притягиванию двух неполярных молекул.

Для коллоидных частиц, которые представляют собой конгломераты атомов, благодаря суммированию межатомных взаимодействий силы притяжения дисперсных частиц должны быть существенно больше сил притяжения отдельных молекул и атомов. Известны два пути вычисления энергии взаимодействия. Де Бер и Гамакер исходили из аддитивности атомных сил притяжения (так называемая микроскопическая теория). Лифшиц избрал макроскопический способ рассмотрения, при котором не предполагается аддитивность лондоновских сил. Позднее Ренне и Ниибер установили, что с помощью микроскопической теории можно получить результаты, совпадающие с макроскопической теорией, введением поправочного множителя, учитывающего неаддитивность.

Для коллоидных частиц только дисперсионные силы аддитивно складываются, тогда как ориентационный и индукционный эффекты отдельных молекул в значительной степени взаимно компенсируются.

Расчет взаимодействия двух пластин (на 1см2) дает выражение:

#### (8.6)

И для взаимодействия двух сферических частиц

  (8.7)

где *Ua* – энергия притяжения двух частиц, *А* – постоянная Гамакера, *Н* – расстояние между частицами, *r* – радиус частиц

По теории Гамакера *А = π2 n2β*, где *n* – число атомов в единице объема частицы, , где *h* – постоянная Планка, *νo* – частота вращения электронов, *α* – поляризуемость молекул.

Основное отличие сил притяжения между коллоидными частицами от таковых между молекулами, их сравнительно медленное ослабление с расстоянием, т.е. их большой радиус действия. Для коллоидных частиц характерно так называемое **дальнее взаимодействие.**

**Силы отталкивания.** Отталкивание, возникающее между дисперсными частицами, является следствием их одинакового заряда. Оценить это отталкивание на основе закона Кулона невозможно, так как заряд на поверхности частиц нейтрализован зарядом противоионов. Причем отталкивание возникает при перекрытии двойных электрических слоев частиц. При перекрытии ДЭС силы, действующие со стороны внутренних обкладок обеих коллоидных частиц на ионы, находящиеся между сближаемыми поверхностями, не будут полностью экранированы наружными обкладками. Такое изменение сил нарушает статистическое равновесие, которое имелось до перекрытия ионных атмосфер, и вызывает перераспределение зарядов. Нарушается электрическое равновесие системы, в результате чего появляется неуравновешенные силы электрической природы.

Концентрация ионов в зоне перекрытия будет иной, чем в других точках электролита, окружающего частицы, что вызывает возникновение дополнительных сил, осмотического характера.

Расчет энергии ионно- электростатического взаимодействия проведен Дерягиным и Фрумкиным , а затем был подтвержден Фервеем и Овербеком.

В теорию было введено и теоретически обосновано Дерягиным понятие **расклинивающего давления**, которое возникает в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами. Расклинивающее давление (П) представляет разность давления *Р* в тонкой прослойке жидкости и давления *Ро* в объемной жидкой фазе, равновесной с прослойкой.

Развитые школой Дерягина современные представления позволяют выделить четыре основных составляющих расклинивающего давления:

а) электростатическую, обусловленную взаимным перекрыванием ДЭС (положительный вклад);

б) молекулярную, обусловленную вандерваальсовыми силами притяжения, (отрицательный вклад);

в) адсорбционную, возникающую при перекрывании молекулярных адсорбционных слоев, что создает осмотический поток в сторону прослойки и приводит к отталкиванию;

г) структурную, связанную с образованием граничных слоев растворителя с особой структурой, (положительный вклад).

Связь расклинивающего давления с электрическими параметрами ДЭС выражается уравнением

 (8.8)

где *ρ* – объемная плотность заряда, *ϕi*- потенциал плоcкости наибольшего приближения.

Для нахождения *ρ* и *ϕ* используют теорию ДЭС. По величине П можно рассчитать электростатическую составляющую (энергию отталкивания *Urep*) двух частиц

 (8.9)

Для случая постоянства ϕ, симметричного бинарного электролита получаем выражение:

 (8.10)

где *со* – концентрация электролита, *χ* – величина обратная толщине диффузной части ДЭС , 

Отсюда энергия отталкивания является функцией концентрации (*сo*), валентности (*z*), толщины ДЭС (δ) и, отталкивание уменьшается с ростом *сo* и *z*, уменьшением ϕi.

**Суммарные силы взаимодействия частиц.**  Устойчивость дисперсных систем зависит от знака и величины суммарной энергии взаимодействия, обусловленной сложением ионно-электростатической энергии отталкивания и энергии притяжения Ван-дер-Ваальса.

Согласно уравнением полная энергия взаимодействия двух пластин выразится уравнением:

 (8.11)

Знак *U* из вида уравнения сразу предсказать нельзя. Рассматривая зависимость энергии отталкивания и притяжения от *Н*, замечаем, что для *Urep* она имеет экспоненциальный характер, в то время как для *Uа* – степенной. Это значит что при *Н*→*0* *Urep* *→ const*, а *Uа* → (без учета сил отталкивания электронных оболочек). Следовательно, на малых расстояниях преобладают силы притяжения. На больших расстояниях также преобладает силы притяжения, т.к. степенная функция убывает гораздо медленнее, чем экспоненциальная.

*U*

*3 2*

*H*

*1*

##### Рис 8.1. Кривые потенциальной энергии в зависимости от расстояния между частицами. 1 – силы притяжения; 2 – силы отталкивания; 3 – суммарные силы взаимодействия.

###### На средних расстояниях может преобладать отталкивание при малых χ (т.е. в разбавленных растворах) и больших ϕi и γ. В этом случае на кривой U(Н) появляется потенциальный барьер и два минимума («ямы»). Типичный пример подобной кривой, построенной по уравнению (8.11) при заданных значениях постоянных, представлен на рис.8.1.

###### Будут ли силы отталкивания преобладать над силами притяжения зависит от численных значений констант определяющих силы притяжения и отталкивания.

Расстояния между частицами, на которых возникает максимумы и минимумы, по порядку величины должны совпадать с толщиной ДЭС, определяющей радиус действия сил отталкивания.

Следует отметить, что в большинстве случаев, встречающихся на практике, нет необходимости учитывать эффект запаздывания для лондоновских сил, т.к. он проявляется при расстояниях > 1000Å. А в коллоидных системах толщина ДЭС имеет обычно меньшее значение.

Суммарная энергия взаимодействия определяется концентрацией и валентностью ионов электролита, потенциалом поверхности, величиной постоянной Гамакера. С увеличением концентрации электролита высота барьера (*Umax*) уменьшается, при определенной концентрации исчезает, и частицы получают возможность беспрепятственно слипаться.

Увеличение величины постоянной Гамакера уменьшает высоту барьера, при постоянном потенциале и концентрации. С ростом потенциала поверхности до определенной величины (~ 100 мВ) увеличиваются силы отталкивания, следовательно, и *Umax*.

**Общее рассмотрение вопроса устойчивости**

Возможность сближения частиц определяется высотой энергетического барьера и глубиной ям. Возможны три типичных случая, которые характеризуют определенное состояние устойчивости системы.

1. Высота барьера и глубина вторичного минимума невелики (*< kТ*). В этом случае частицы сближаются за счет кинетической энергии до наименьшего возможного расстояния с уменьшением энергии взаимодействия до глубины первичного минимума. Коагуляция происходит за счет **ближнего взаимодействия частиц.**

Дисперсные системы в этом состоянии неустойчивы, подвержены быстрой коагуляции с образованием крупных агрегатов. Коагуляция в этом случае необратима. Быстрая коагуляция дисперсных систем достигается добавлением электролитов.

1. Высота барьера велика (*>> kТ*), а глубина вторичного минимума мала (*<< kТ*). Частицы не могут преодолеть барьера и расходятся без взаимодействия. Это – случай **агрегативно устойчивой системы.**
2. Высота барьера велика и глубина вторичного минимума также достаточно велика (*>> kТ*). В этом случае, независимо от высоты барьера, происходит так называемое **дальнее взаимодействие частиц.** Расстояние, отвечающее второму минимуму, составляет порядка 102нм.

При этом, устанавливается гибкая связь – две частицы не могут ни разойтись, ни приблизиться вплотную и продолжают существовать в виде пары. К этой паре могут присоединиться (также на далеких расстояниях) другие частицы с образованием тройников и более сложных агрегатов.

Агрегация во вторичном минимуме отличается от агрегации в первичном минимуме тем, что при таком дальнем взаимодействии частицы сохраняют свою индивидуальность, а вся система в целом сохраняет свою дисперсность и удельную поверхность. Кроме того, различие, связанное с глубиной вторичного минимума (*1kT<U<10kТ*) заключается в том, что агрегаты, образованные при дальнем взаимодействии, могут легко распадаться, т.е. существует равновесие золь ↔ агрегат. При достаточной концентрации частиц дальнее взаимодействие может привести к превращению золя в структурированную систему. С увеличением числа частиц в агрегате глубина второго минимума увеличивается, способствуя, таким образом, коллективным взаимодействиям. Установлено, что во многих случаях образуются **периодические коллоидные структуры** (ПКС), обладающие дальним порядком и представляющие собой квазикристаллические образования.

Основным достоинством теории ДЛФО является обоснование правила Шульце-Гарди, считающегося критерием проверки теории устойчивости. При достижении порога коагуляции *Ск* высота барьера *Umax* приближается к нулю и все соударение частиц эффективны (быстрая коагуляция).

Анализ устойчивости дисперсных систем показывает, что граничные условия быстрой коагуляции в терминах теории Дерягина могут быть записаны как 1)*Umax = 0* и 2) *dUmax/dH = 0* *Umax* – максимальная энергия (см. рис.8.2).

*U*

*Hк*

*Н*

Рис.8.2. Потенциальная энергия взаимодействия между двумя пластинами с = Ск.

Эти условия выражают снижение высоты энергетического барьера до нуля. Первое условие, при подстановке в (8.11) значений *Ск, χк* и *Нк*, отвечающих порогу коагуляции, дает

 (8.12)

Дифференцируя (8.12) по *Н* и приравнивая производную нулю при *U = Umax*, согласно второму условию, находим:

 (8.13)

Разделив (8.12) на (8.13), получим:

*Нк = 1/χк* (8.14)

Таким образом, при *с = Ск* максимум потенциальной энергии системы достигается при сближении пластин на расстояние, равное удвоенной толщине диффузного слоя.

Подставляя (8.14) в (13) и с учетом, что, [см. (8.10)] находим:  или  (8.15)

Следовательно

 (8.16)

Это выражение представляет собой «закон шестой степени» Дерягина и устанавливает зависимость коагулирующей способности иона (*Vk = 1/ Ск*) от заряда иона *z*. Отсюда вытекает, что для одно-, двух-, и трехзарядных ионов отношение  = 1: 64 : 729 и хорошо согласуется с правилом Шульце-Гарди.

На основе теории двойного слоя и учета сил притяжения было получено выражение для критерия устойчивости золей:

*n⋅z6 = const* (8.17)

где *n* – численная концентрация частиц; *z* – валентность противоионов.

Для фиксации частиц во втором минимуме теория ДЛФО приводит к величине показателя степени, равной 2,5, что хорошо согласуется со многими экспериментальными данными по дальнему взаимодействию.

**8.1** **Определение порогов коагуляции золей двуокиси марганца и гидроксида железа**

**Цель работы:** 1. Определить пороги коагуляции золя (Fe(OH)3, MnO2 и др.) электролитами с различным зарядом коагулирующего иона и найти зависимость коагулирующей способности от валентности иона коагуляторов (правило Шульце-Гарди).2. Проверить выполнение закона шестой степени Дерягина.

**Приборы и реактивы:** Фотоколориметр ФЭК-56М; пробирки емкостью 20 мл; коническая колба емкостью 250 мл; градуированные пипетки; растворы хлорида железа (III), перманганата калия, тиосульфата натрия, хлористого натрия (4 н.), хлористого кальция (0,01 н), хлористого алюминия (0,001 н), или хлористого натрия (4 н.), сульфата натрия (0,01 н), и гексацианоферрата калия (0,001 н).

**Порядок выполнения работы:**

По известным методикам (см. главу 7) получают золь (MnO2, Fe(OH)3) по указанию преподавателя.

Золь MnO2 имеет отрицательный заряд, следовательно, коагулировать его будут катионы, а золь Fe(OH)3  заряжен положительно, его коагулируют анионы.

Работа по определению порогов коагуляции золя электролитами состоит из ряда последовательных определений наименьших концентраций электролитов, вызывающих коагуляцию.

ПЕРВАЯ СЕРИЯ ОПЫТОВ

Шесть чистых пробирок пронумеровать карандашом. Отмерить в первую пробирку 10 мл исходного раствора NaCl, а в остальные пробирки по 9 мл дистиллированной воды. Из первой пробирки 1 мл раствора перенести во вторую и хорошо перемешать. Затем из второй пробирки 1 мл раствора перенести в третью. После перемешивания 1 мл раствора из третьей пробирки перенести в четвертую. из четвертой 1 мл раствора перенести в пятую. Из пятой 1 мл раствора вылить. Шестая пробирка остается с чистой водой и служит контрольной после добавления золя.

Пипеткой во все шесть пробирок вносят по 1 мл золя (MnO2 для NaCl, CaCl2, AlCl3) или Fe(OH)3 (для NaCl, Na2SO4, K3Fe(CN)6), тщательно перемешивают, засекают время и оставляют на 15 минут.

В полученном ряду пробирок концентрация NaCl убывает в 10 раз при переходе от первой к пятой. Если через С0 обозначить исходную концентрацию NaCl, то концентрация NaCl в пробирке с порядковым номером "n" может быть определена по формуле:

Cn1  = C0⋅ 10n-1 , г-экв./л (8.18)

Вычислить концентрацию NaCl в каждой пробирке и затем занести в таблицу 8.1.

Таблица 8.1

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Концентрация | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 (контр) |
|  | С (NaCl),  г-экв./л |  |  |  |  |  |  |

По истечению времени отметить в таблице знаком "+", где наблюдается коагуляция, и знаком "-", где ее нет.

Минимальная концентрация Cn, где наблюдается коагуляция, приближенно будет порогом коагуляции и служит исходной для более точного определения во второй серии опытов.

ВТОРАЯ СЕРИЯ ОПЫТОВ

Растворы из всех пробирок, кроме шестой, вылить и пробирки вымыть. Приготовить из исходного раствора С0 50 мл раствора концентрации Сn, для чего в чистую колбочку (на 50 мл) отмерить пипеткой нужное количество раствора, и довести до метки.

Составить ряд из четырех пробирок и отмерить в них последовательно 8, 6, 4, 2 мл раствора Сn и добавить до 9 мл дистиллированной воды. Затем внести по 1 мл золя, перемешать и оставить на 15 минут. Составить таблицу 8,2, куда занести состав раствора в каждой пробирке и результаты опыта:

Таблица 8.2

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Объем | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 (контр) |
| 1 | V NaCl, мл | 8 | 6 | 4 | 2 | - |
| 2 | V H2O, мл | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 |
| 3 | V золь, мл | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Концентрация растворов рассчитывается по формуле:

Cn =  (8.19)

Отмечают пробирки, где наблюдается коагуляция, знаком "+". Минимальную концентрацию, где произошла коагуляция, считают порогом коагуляции.

Если требуется порог коагуляции определить еще точнее, то по аналогии со второй, проводят третью серию опытов. Точно также проводят по 2 серии опытов с растворами CaCl2 и AlCl3 для золя MnO2; Na2SO4 и K3Fe(CN)6 для золя Fe(OH)3.

Найденные во вторых сериях опытов пороги коагуляции внести в таблицу 8.3, сравнить коагулирующую способность катионов (анионов). Наименьшей коагулирующей способностью обладает тот катион (анион), порог коагуляции у которого наибольший.

Таблица 8.3

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Катион (Анион) | С – порог коагуляции | Коагулирующая способность |
|  |  |  |

Коагулирующая способность другого катиона (аниона) будет во столько раз больше, во сколько раз меньше порог коагуляции его по сравнению с первым.

Таким образом, коагулирующая способность будет у иона натрия, у иона кальция , у иона алюминия - для золя двуокиси марганца и аналогично у иона хлора ,у сульфат - иона , у гексацианоферрат - иона - для золя гидроксида железа. На основании полученных данных нужно сделать выводы, приложимо ли правило Шульце-Гарди к данному золю. По величинам порога коагуляции проверить выполняется ли правило значности (критерий Дерягина) *Ск* = *const/z6* – наблюдается ли соотношение:

 = 1: 64 : 729

Написать формулы мицеллы золя двуокиси марганца и гидроксида железа.

**8.2 Синтез гидрозоля гидроксида железа, изучение его коагуляции и стабилизации**

При введении в золь низко- и высокомолекулярных ПАВ устойчивость системы может быть безгранично повышена. Стабилизирующее действие ПАВ связано с адсорбцией на поверхности частиц. Длинноцепочечные ПАВ и, в особенности, макромолекулы высокомолекулярных веществ (ВМС), несущие собственные сольватные слои, образуют адсорбционно-сольватные слои большой протяженности и плотности, которые перекрывают не только первую, но и во многих случаях и вторую потенциальную яму. По Ребиндеру, в случае адсорбции ВМС адсорбционно-сольватные следует рассматривать как лиофильные пленочные студни (гелеобразный структурированный слой). Такие слои обладают сопротивлением сдвигу, упругостью, высокой вязкостью и создают “структурно-механический барьер”, препятствующий контакту частиц. Структурирование происходит в результате ориентации молекул и боковой когезии – гидрофобное взаимодействие неполярных групп, образование водородных связей, диполь дипольное притяжение между соседними адсорбированными молекулами. Прочность адсорбционно-сольватных слоев увеличивается во времени, достигая предельного значения через несколько часов из-за малых коэффициентов диффузии и медленной ориентации макромолекул на границе раздела фаз.

Для стабилизации золей необходимо, чтобы величина поверхностного натяжения на наружной поверхности адсорбционно-сольватного слоя была мала и не резко возрастала к поверхности частицы. При невыполнении этого условия коагуляция происходит путем сцепления адсорбционных слоев.

Способность ВМС формировать адсорбционно-сольватные слои на поверхности частиц называют **защитным действием**. Стабилизированные золи часто приобретают свойства защитного коллоида, например, по величине ζ - потенциала.

Защита дисперсных систем используется при изготовлении лекарственных препаратов. Бактерицидные препараты протаргол и колларгол – золи металлического серебра, стабилизированные белками. При выпаривании они образуют тончайший порошок, самопроизвольно “распускающийся” в воде с образованием высокодисперсного золя. Бактерицидные свойства не экранируются белковой оболочкой и распространяются на водную среду, окружающую частицы.

Для характеристики защитного действия ВМС Зигмонди предложил так называемое “золотое число”, под которым понимают число мг ВМС, добавляемое к 10 мл красного золя золота чтобы предотвратить его посинение при введении в систему 1 мл 10% -ного раствора NaCI. Вместо золя золота иногда пользуются золями Аg, Fe(OH)3 и др. (соответственно говорят “серебряное”, “железное” и т.д. число.).

**Цель работы:** определить пороги коагуляции золя и изучение зависимости его от заряда коагулирующего иона; определение защитного числа стабилизатора.

**Приборы и реактивы:** для проведения работы необходимы: фотоколориметр ФЭК-56 М, электрическая плитка. Коническая колба емкостью 250 мл. Пробирки емкостью 20 мл. Пипетки, 2% р-р хлорида железа (III). 0,00125 M р-р сульфата натрия, 0,5 M р-р ацетата натрия, 0,01% р-р желатины.

**Порядок выполнения работы:** Для получения гидрозоля Fe(OH)3 в колбу с 500 мл кипящей дистиллированной воды наливают 20 мл р-ра хлорида железа. Образовавшийся золь красно – коричневого цвета охлаждают до комнатной температуры.

Далее исследуют коагуляцию золя гидроксида железа при введении в него растворов сульфата натрия и ацетата натрия путем измерения оптической плотности полученных систем.

В 10 пробирок наливают по 10 мл золя, воду и электролит (р-р Na2SO4 или CH3COONa) в следующих объемах (для Na2SO4 1-7 пробирки):

Таблица 8.4

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Объем воды, мл | 10,0 | 9,5 | 9,25 | 9,0 | 8,0 | 7,0 | 6,0 | 5,5 | 5,25 | 5,0 |
| Объем электролита, мл | 0 | 0,5 | 0,75 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 4,5 | 4,75 | 5,0 |

Определение оптической плотности (*D)* проводят на фотоколориметре ФЭК-56 М. Прибор ФЭК-56М имеет 4 светофильтра: нейтральный, зеленый, синий и красный.

Принципиальная схема прибора приведена на рис.8.3. Световой луч от источника света 1, пройдя через светофильтр 2, попадает на призму 3, которая делит световой луч на два потока. Отразившись от зеркал 4, параллельные световые лучи проходят через кюветы 5 и 11, падают на зеркала 7 и 9 и затем поступают н фотоэлементы 8. По ходу правого светового луча можно устанавливать последовательно две кюветы (одна с золем, другая с дисперсионной средой).

Раздвижная диафрагма 6, расположенная по ходу правого луча света, при вращении связанного с ней барабана меняют свою площадь, и тем самым меняет интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент. Раздвижная диафрагма 10, расположенная по ходу левого луча, служит для ослабления интенсивности светового потока, падающего на левый фотоэлемент. При равенстве интенсивностей обоих световых потоков стрелка регистрирующего микроамперметра находится в нулевом положении. Правый световой луч является измерительным, левый – компенсационным.

1

2

3

4 4

11 5

10 6

9 7

8

Рис.8.3. Оптическая схема прибора ФЭК-56М: 1 – источник света; 2 – светофильтр; 3 – призма; 4,7,9 – отклоняющие зеркала; 5,11 – кюветы; 6,10 – раздвижные диафрагмы; 8 – фотоэлементы.

Порядок работы на приборе ФЭК-56М следующий. Включают фотоэлектроколориметр и все измерения проводят через 30 мин. Устанавливают электрический нуль прибора, для чего рукояткой на верхней панели прибора световые лучи перекрывают шторкой (рукоятка в правом положении) и рукояткой «нуль» на левой панели устанавливают стрелку микроамперметра на «0».

На пути левого светового луча устанавливают кювету, заполненную дисперсионной средой. В правый кюветодержатель помещают две кюветы: одну с дисперсионной средой, другую – с исследуемой системой (золем) и вращением рукоятки на правой панели прибора на пути правого светового луча устанавливают кювету с золем. Индексы правого и левого барабанов устанавливают на «0» по шкале оптической плотности (нанесена красными цифрами). Затем шторку, перекрывающую световые лучи, переводят в положение «открыто». Вследствие поглощения или рассеяния света исследуемой системой (в данном случае – рассеяния) на правый фотоэлемент будет падать световой поток меньшей интенсивности, чем на левый фотоэлемент, и стрелка микроамперметра возвращают на «0» (уравнивают интенсивности обоих световых потоков). Затем поворотом рукоятки на правой панели прибора по ходу правого луча устанавливают кювету с дисперсионной средой. При этом стрелка микроамперметра, установленная на «0», смещается, так как фотометрическое равновесие снова нарушается (дисперсионная среда прозрачнее и интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент, увеличивается). Вращением правого барабана добиваются первоначального нулевого положения стрелки и отсчитывают по шкале правого барабана значение оптической плотности исследуемой системы. После каждого измерения оптической плотности кювету с исследуемым раствором вымыть, сполоснуть дистиллированной водой. Полученные данные записывают в таблицу 8.5.

Таблица 8.5. Результаты исследования коагуляции золя гидроксида железа оптическим методом

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Объем электролита, мл | Оптическая плотность, A | |
| Na2SO4 | CH3COONa |

Электролит вводят в каждую пробу золя за 2-4 мин непосредственно перед измерением ее оптической плотности. Измеряют оптическую плотность золя в каждой пробе с помощью фотоколориметра с применением светофильтра №8 или №9. Полученные данные записывают в таблицу 8.5. Строят график зависимости  для CH3COONa и Na2SO4 и по нему находят пороговые объемы электролита Vк, вызывающие быструю коагуляцию. Значение порога коагуляции Cк регистрируют по формуле:



где Cэл – концентрация введенного электролита, моль/л; V – объем золя, мл.

Сравнивают найденные значения Cк для Na2SO4 и CH3COONa объясняют их в соответствии с правилом Шульце – Гарди и законом Дерягина – Ландау.

Затем определяют защитное число полимера – желатины относительно золя гидроксида железа. Для этого готовят 10 проб, наливая в пробирки золь и растворы в следующем объеме и последовательности:

Таблица 8.6

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Объем золя, мл | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Объем воды, мл | До 20 мл, учитывая объем золя, желатины и электролита | | | | | | | | | |
| Объем р-ра желатины, мл | 5 | 4 | 3,5 | 3,0 | 2,5 | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 0,5 | 0 |

Как и при исследовании коагуляции, общий объем проб должен быть одинаковым и составлять 20 мл. Электролит – коагулятор добавляют через 10 – 15 минут после введения желатины. Оптическую плотность золя измеряют через 3 – 5 минут после введения электролита. Значение A записывают в таблицу 8.7

Таблица 8.7

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № пробирки | Объем р-ра желатины, мл | Оптическая плотность, A |
|  |  |  |

Строят график зависимости A = f (Vст). Находят объем раствора желатины Vзащ, необходимый для предотвращения коагуляции золя и по формуле:

S = Cст \* Vзащ / V

рассчитывают число S. Значение Vзащ соответствует объему стабилизатора в золе, содержащем пороговый объем электролита, при котором на кривой зависимости A=f(Vст) появляется нижний горизонтальный участок (рис.8.4).

*D* *D*

*а*

*б*

*Vк Vэл.  Vзащ. Vст.*

Рис.8.4. Зависимость оптической плотности D а) от объема электролита-коагулятора Vэл.; б) от объема стабилизатора Vст.

**Контрольные вопросы:**

1. Что понимают под устойчивостью дисперсных систем?
2. Каковы причины различия в устойчивости лиофильных и лиофобных систем?
3. Какие виды устойчивости известны в соответствии с классификацией Пескова?
4. В чем заключается процесс коагуляции и каковы причины, вызывающие коагуляцию дисперсных систем?
5. Какой ион вызывает коагуляцию золей и какие характеристики иона определяют его коагулирующую способность?
6. Какую закономерность устанавливает правило Шульце-Гарди?
7. Когда наблюдается чередование зон коагуляции и устойчивости?
8. В чем заключается отличие сил притяжения, действующими между отдельными молекулами и коллоидными частицами?
9. Каковы причины возникновения сил отталкивания между коллоидными частицами?
10. Каковы причины возникновения расклинивающего давления?
11. С чем связана потеря устойчивости дисперсной системы при нейтрализационной коагуляции?
12. От чего зависит форма потенциальных кривых взаимодействия частиц?
13. В чем заключается особенность дальнего взаимодействия дисперсных частиц?
14. Что устанавливает «закон шестой степени» Дерягина?

**9. Образование, устойчивость и свойства лиофобных дисперсных систем**

**9.1 Получение эмульсий и изучение их свойств**

Различают два основных типа эмульсий — дисперсии масла в воде (м/в) и дисперсии воды в масле (в/м). Первые относятся к эмульсиям прямого типа, вторые — к эмульсиям обратного типа.

В зависимости от содержания дисперсной фазы эмульсии классифи­цируют на разбавленные [содержание дисперсной фазы менее 1 % (об.)], концентрированные [до 74% (об.)] и высококонцентрированные [свыше 74 % (об.)].

Эмульсии — типично лиофобные дисперсные системы (за исключе­нием самопроизвольно возникающих «критических» эмульсий). Потеря их агрегативной устойчивости может быть обусловлена процессами изотермической перегонки- или коагуляции (коалесценции капель) н обычно сопровождается потерей седиментационной устойчивости (расслоение системы). В качестве меры устойчивости эмульсии можно принять время существования определенного объема эмульсии до полного ее расслоения.

Устойчивость эмульсии повышают введением в систему стабилизатора (эмульгатора), в качестве которого можно использовать электролиты, ПАВ и высокомолекулярные соединения. Агрегативная устойчивость эмульсий определяется теми же факторами, которые обусловли­вают устойчивость к коагуляции других лиофобных дисперсных систем.

Разбавленные эмульсии могут быть достаточно устойчивы в присут­ствии таких слабых эмульгаторов, как электролиты. Устойчивость таких эмульсий связана в основном с наличием двойного электриче­ского слоя на частицах дисперсной фазы. Устойчивость концентрированных и высококонцентрированных эмульсий в большинстве случаев определяется действием структурно-механического барьера при образовании адсорбционных слоев эмульгатора. Характерно, что образующиеся межфазные адсорбционные слои обусловливают плавное изменение свойств переходной зоны на границе раздела двух жидких фаз, увеличивая лиофильность частиц дисперсной фазы. Наиболее сильное стабилизирующее действие оказывают высокомолекулярные соединения и коллоидные ПАВ (мыла, неионогенные ПАВ), адсорбционные слои которых имеют гелеобразную структуру и сильно гидратированы.

Тип эмульсии, образующейся при механическом диспергировании, в. значительной мере зависит от соотношения объемов фаз. Жидкость, содержащаяся в большем объеме, обычно становится дисперсионной средой. При равном объемном содержании двух жидкостей при диспергировании возникают эмульсии обоих типов, но «выживает» из них та, которая имеет более высокую агрегативную устойчивость и определяется природой эмульгатора. Способность эмульгатора обеспечивать устойчивость эмульсии того или иного типа определяется энергетикой взаимодействия его с полярной и неполярной средами, которая может быть охарактеризована при помощи полуэмпирической характеристики - числа гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) поверхностно-активных веществ. ПАВ, имеющие низкие значения ГЛБ (2-6), лучше растворимы в органических средах и стабилизируют эмульсии в/м, тогда как при ГЛБ = 12-18 ПАВ лучше растворяются в воде и стабилизируют эмульсии м/в.

Щелочные соли жирных кислот средней молекулярной массы всегда дают эмульсии типа м/в, а соли двухвалентных металлов, например магния, -эмульсии в/м. При постепенном увеличении концентрации двухвалентных ионов в эмульсии м/в, стабилизированной мылом с катионом однозарядного металла, происходит обращение эмульсии и ее переход в эмульсию типа в/м.

Особый случай представляет стабилизация эмульсий высокодис­персными порошками. Такая стабилизация возможна при ограничен­ном избирательном смачивании порошков (при краевом угле θ больше 0°, но меньше 180°). При этом порошки лучше стабилизируют ту фазу, которая хуже смачивается. Так, гидрофильный мел «бронирует» масляную фазу и не позволяет коалесцировать каплям масла в водной дисперсионной среде. Таким образом, краевой угол, характеризующий избирательное смачивание, при объяснении стабилизации эмульсий тонкодисперсными порошками является аналогом ГЛБ молекул ПАВ.

На практике тип эмульсий определяют следующими методами. По методу разбавления каплю эмульсии вносят в пробирку с водой. Если капля равномерно распределяется в воде, - это эмульсия м/в. Капля эмульсии в/м диспергироваться в воде не будет. Согласно методу окрашивания непрерывной фазы несколько кристаллов водорастворимого красителя, например, метилового оранжевого или метиленового синего окрашивают эмульсию м/в равномерно по всему объему. Эмульсия в/м равномерно окрашивается по всему объему жирорастворимым красителем. Тип эмульсий можно определить также по ее электропроводности (метод электропроводности). Высокие значения электропроводности указывают на то, что дисперсионной средой является полярная жидкость, а эмульсия относится к типу м/в. Малые значения электропроводности показывают на образование обратной эмульсии (типа в/м).

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

**Порядок выполнения работы.** Готовят растворы ПАВ путем разбавления исходного раствора (0,01М) согласно следующим данным (таблица 9.1):

Таблица 9.1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Объем раствора ПАВ, мл | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 |
| Объем воды, мл | 4,5 | 4 | 3,5 | 3 | 2,5 |

Рассчитывают концентрации полученных растворов ПАВ. В керамический стакан наливают 5 мл раствора ПАВ (из колбы №1) и приливают 5 мл масла.

Затем получают эмульсии с помощью установки или встряхиванием в течении 5 мин. Сразу после получения эмульсию переливают в количестве 10 мл в пробирку с делениями и определяют время расслоения на две фазы. Остальную часть эмульсии переносят в колбу и определяют ее тип.

Определение устойчивости эмульсиипроводят по количеству отслоившейся дисперсной фазы.

После окончания эмульгирования пробирку с эмульсией устанавливают в штатив и включают секундомер. Фиксируют количество отслоившегося масла (или воды) (a) в момент времени  до полного расслоения на две фазы. Замеры производят вначале через каждую минуту, далее через 5-10 минут. Результаты измерений заносят в таблицу 9.2:

Таблица 9.2

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Время отсчета, сек | a, мл | H, % |

a – количество выделившейся дисперсной фазы, мл.

H – количество выделившейся дисперсной фазы в процентах от ее общего объема (5 мл), рассчитывается по формуле:

 (9.1)

Строят график H от . Экстраполяцией начального прямолинейного участка кривой до ординаты на линии H = 100% находят точку, абсциссе времени жизни эмульсии A. По полученным данным строят график A от CПАВ.

Таким же образом готовят эмульсии с другими растворами ПАВ (колбы 2-5), определяют и рассчитывают время жизни эмульсий.

**Определение типа эмульсии.**

1. Каплю эмульсии и каплю воды помещают на предметное стекло и наклоняют его так, чтобы капли пришли в соприкосновение. Если капли сольются, дисперсионной средой является вода (эмульсия – прямая), если не сольются – масло (эмульсия – обратная).
2. На фильтровальную бумагу наносят каплю эмульсии. Если средой является вода, то капля сразу всасывается бумагой, на которой остается жирное пятно. Капля эмульсии в/м не всасывается.

## **9.2 Получение эмульсии обратного типа**

### Порядок выполнения работы. Используя исходный 0,01М раствор ПАВ, получают эмульсию вазелинового масла (подсолнечного масла) в воде (по указанию преподавателя) в соответствии с методикой 1 и определяют время ее жизни. 15 мл 0,01М раствора ПАВ смешивают с 15 мл масла и эмульгируют на установке. 10 мл полученной эмульсии переносят в пробирку с делениями и определяют время ее жизни. Определяют тип эмульсии.

В оставшуюся часть эмульсии при перемешивании вносят 5 мл раствора электролита и эмульгируют на установке или встряхивают в течение 5 мин. Переносят 10 мл в пробирку и измеряют время жизни A. Определяют тип эмульсии.

**9.3 Получение пен и изучение их свойств**

Пена – дисперсия газа (чаще воздуха) в жидкой или твёрдой дисперсионной среде – представляет собой типичную лиофобную систему. Различают разбавленные дисперсии газа в жидкости – газовые эмульсии или шаровые пены, в которых концентрация газа мала, а толщина жидких прослоек сопоставима с размером газовых пузырьков, и собственно пены с содержанием газовой фазы более 70 % по объёму.

Структура пен определяется соотношением объемов газовой и жидкой фаз, и в зависимости от этого соотношения ячейки пены могут иметь сферическую или многогранную (полиэдрическую) форму (рис.9.1).

а б

Рис. 9.1. Элемент шаровой пены из трех пузырьков (а) и элементарная ячейка полиэдрической пены (б)

Ячейки пены принимают сферическую форму в том случае, если объем газовой фазы превышает объем жидкости не более чем в 10-20 раз. В таких пенах пленки пузырьков имеют относительно большую толщину. Чем меньше отношение объемов газовой и жидкой фаз, тем толщина пленки больше. Ячейки пен, у которых это отношение составляет несколько десятков и даже сотен, разделены очень тонкими жидкими пленками; их ячейки представляют собой многогранники. В процессе строения шарообразная форма пузырьков пены превращается в многогранную вследствие утончения пленок.

Пена, как и любая дисперсная система, может быть получена двумя способами: объединением очень мелких (микроскопических) газовых пузырьков в более крупные (метод конденсации) или дроблением крупных воздушных пузырей – на мелкие (метод диспергирования).

При **диспергационном способе** получения пена образуется в результате интенсивного совместного диспергирования пенообразующего раствора и воздуха.

**Конденсационный метод** пенообразования можно осуществить изменением параметров физического состояния системы, например понижением давления под раствором повышением температуры растворов или введением в раствор веществ, уменьшающих растворимость газов; в результате химических реакций.

Для оценки пенообразующих растворов и приготовленных из них пен исследователи пользуются самыми разнообразными критериями: объемом или высотой столба пены, полученными в определенных условиях проведения эксперимента, отношением высоты столба пены к времени ее полного разрушения, изменением объема (высоты столба) пены во времени, представленным в виде графиков, и т.д. Критерием более объективным, чем объем или высота пенного столба является кратность пены К - отношение объема пены к объему жидкости, содержащейся в пене:

*К===1+,* (9.2)

где *Vпены,Vжидк. в пене –* объем пены и объем жидкости в пене, *Vжидк , Vгаза* – объем жидкой и газовой фазы.

В строительстве и промышленности стройматериалов используют пены с кратностью 5-10, в прачечных 10-20, в пожаротушении 70-90.

**Цель работы:** Ознакомление с методом получения пен и определение влияния концентрации растворов ПАВ на устойчивость пен.

**Приборы и реактивы:** Прибор для получения пены, секундомер, цилиндр с делениями; различные растворы ПАВ с концентрациями 10-2 М, 10-3М, 10-4М .

**Выполнение работы:** Ниже приводится схема прибора для получения пены (рис.9.2). В мерный цилиндр объемом 600 мл заливают раствор пенообразующего вещества объемом 10 мл. При помощи микрокомпрессора к которому прикреплен фильтр, размеры пор которого варьируются в пределах 40-100 мкм , в раствор в течение 1 мин подается поток воздуха. При этом используемый фильтр должен быть чистым. Опыты проводятся при комнатной температуре.



Рисунок 9.2. Прибор для получения пены

Полученные данные вносят в таблицу 9.3:

Таблица 9.3

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентрация пенообразующего вещества,  СПАВ, М | τ, с | Общий объем  V, мл | Объем жидкости,  Vж, мл | Объем пены Vп, мл | Объем жидкости в пене V ж.п. | Кратность пены К |
|  | 30 с |  |  |  |  |  |
|  | 60 с |  |  |  |  |  |
|  | 90 с |  |  |  |  |  |

По полученным данным строят графики зависимости Vп=f(τ); Vж=f(τ); К=f(τ) и определяют время, за которое происходит разрушение пены и сравнивают с данными, полученными для других концентраций или других ПАВ.

**Контрольные вопросы:**

1. Как классифицируют эмульсии?
2. Какие вещества используют в качестве стабилизаторов прямых и обратных эмульсий?
3. В чем заключаются особенности стабилизации пен?
4. Какими параметрами характеризуют устойчивость пен?
5. Приведите примеры практического использования пен и эмульсий.

**Список использованной литературы**

1 Аманжолова Е.С. Методика проведения седиментационного анализа грубодисперсных систем. - Алма-Ата: КазГУ, 1980.- 34 с.

2 Аманжолова Е.С., Мусабеков К.Б. Методика определения удельной поверхности активированного угля по адсорбции уксусной кислоты из водных растворов.- Алма-Ата: КазГУ, 1985.- 22 с.

3 Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. /Под редакцией Ю.Г.Фролова и А.С.Гродского. Москва: Химия. 1986.

4 Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Санкт-Петер-бург: Химия. 1995. 368 с.

5 Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Москва: Химия. 1989. 464 с.

6 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. Москва: Высшая школа. 2006. 444 с.

7 Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. Санкт-Петербург: Лань. 2004. 336 с.

8 Расчеты и задачи по коллоидной химии. /Под редакцией В.И.Барановой. Москва: Высшая школа. 1983. 215 с.

Содержание

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 1 | Предисловие  АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ | 3  3 |
| 1.1 | Определение удельной поверхности твердого адсорбента | 3 |
| 1.2 | Исследование адсорбции на ткани | 17 |
| 1.3 | Адсорбция уксусной кислоты из водных растворов активированным углем | 18 |
| 1.4 | Определение величины активной удельной поверхности активированного угля | 28 |
| 2 | ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СМАЧИВАНИЕ И АДГЕЗИЮ | 31 |
| 2.1 | Исследование смачивания поверхности твердого тела и определение работы адгезии | 35 |
| 2.2 | Гидрофобизация и гидрофилизация поверхности  металлических пластин с помощью ПАВ | 37 |
| 2.3 | Определение краевого угла с помощью измерения параметров капли | 37 |
| 3 | ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ | 60 |
| 3.1 | Определение критической концентрации мицеллообразования методом солюбилизации | 64 |
| 3.2 | Определение критической концентрации мицеллообразования по величине поверхностного натяжения | 66 |
| 3.3 | Определение критической концентрации мицеллообразования кондуктометрическим методом | 40 |
| 4 | СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ |  |
| 4.1 | Весовой седиментационный анализ по Фигуровскому |  |
| 4.2 | Седиментационный анализ суспензий на торзионных весах |  |
| 5 | ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ | 71 |
| 5.1 | Определение электрокинетического потенциала золей методом макроэлектрофореза | 71 |
| 6 | УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ | 77 |
| 6.1 | Определение порогов коагуляции золей двуокиси марганца и гидроксида железа | 88 |
| 6.2 | Синтез гидрозоля гидроксида железа, изучение его коагуляции и стабилизации | 90 |
| 7 | ОБРАЗОВАНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И СВОЙСТВА ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ | 96 |
| 7.1 | Получение эмульсий и изучение их свойств | 96 |
| 7.2 | Получение эмульсии обратного типа | 98 |
| 7.3 | Получение пен и изучение их свойств | 98 |
|  | Список использованной литературы | 102 |