

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Ивановский государственный химико-технологический университет**

Физическая химия дисперсных систем

Методические указания

Составители: Королев В.В.
 Савельев В.И.
 Сафонова Л.П.

Иваново 2007

Составители: В.В. Королев, В.И. Савельев, Л.П. Сафонова

УДК 541.18

Физическая химия дисперсных систем: метод. указания / Сост. В.В. Королев, В.И. Савельев, Л.П. Сафонова; ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2007. 40 с.

Методические указания состоят из трех разделов. В первом разделе приведены программа и основные теоретические положения курса, необходимые для выполнения лабораторных работ. Во втором разделе разобраны примеры решения типовых задач и пример выполнения расчетного задания. в третьем приведены описание и методики выполнения пяти лабораторных работ.

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению «Технология продовольственных продуктов и потребительских товаров».

Рецензент

кандидат химических наук В.В. Черников

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания «Физическая химия дисперсных систем» предназначены для студентов технологических специальностей ИГХТУ. Включают программу курса со списком рекомендуемой литературы, краткую теоретическую часть, примеры типовых расчетов, и описание лабораторных работ. В теоретической части рассмотрены основные признаки дисперсных систем, их классификация, методы получения, диализ (очистка) зольей. Дано краткое описание строения двойного электрического слоя и мицеллы гидрозоль, освещены вопросы получения и исследования свойств гидрозольей, коагуляции и коллоидной устойчивости гидрозольей, подобраны многочисленные объекты исследования и различные методы получения коллоидных систем. На примерах задач рассмотрено составление формул мицелл, определение заряда коллоидных частиц, закономерности электролитной коагуляции, даны понятия адсорбции на границе раствор-газ, теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Программа курса ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Введение. Дисперсные системы (ДС)

Предмет и содержание курса. Основные разделы. Значение курса для обоснования методов и средств технологических процессов пищевой промышленности.

Основные признаки ДС. Дисперсная система, диспергирование, дисперсная фаза и дисперсионная среда. Характерные признаки ДС: гетерогенность и дисперсность. Связь дисперсности с размером частиц; удельная поверхность.

Классификация ДС: по дисперсности, по агрегатному состоянию, по межфазному взаимодействию.

Получение коллоидных систем. Оптические и молекулярно-кинетические свойства

Основные признаки коллоидных систем. Общие условия их получения. Методы диспергирования и конденсации.

Очистка и концентрирование коллоидных систем. Диализ. Электродиализ. Ультрафильтрация. Использование в пищевой промышленности.

Оптические свойства коллоидных систем: поглощение, отражение, рассеяние. Уравнения Релея. Оптические методы исследования: ультра- и электронная микроскопия.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем: диффузия, осмотическое давление, гипсометрическое распределение. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского, законы Вант-Гоффа и Лапласа.

Диффузионно-седиментационное равновесие.

Электрические свойства, стабилизация и коагуляция зелей

Электрокинетические явления: электрофорез и электроосмос. Использование в промышленности. Строение двойного электрического слоя. Поверхностный и электрокинетический потенциалы. Строение мицеллы гидрозоля.

Агрегативная устойчивость зелей. Основные закономерности процесса коагуляции. Использование коагуляционных процессов в пищевой промышленности; очистка воды.

Структурно - механические свойства ДС

Структурирование в ДС. Свободно- и связнодисперсные системы. Гелеобразование. Тиксотропия. Синерезис. Проявление в природе, использование в технике.

Вязкость ДС. Течение нормальных и структурированных жидкостей. Уравнения Ньютона и Шведова-Бингама. Кривые течения. Ползучесть. Реологические кривые по Ребиндеру.

Микрогетерогенные и грубодисперсные системы

Суспензии. Агрегативная и седиментационная устойчивость. Использование суспензий в пищевой промышленности. Высокосконцентрированные суспензии (пасты).

Эмульсии. Методы получения. Эмульсии прямые и обратные, разбавленные и концентрированные. Агрегативная и седиментационная устойчивость. Коалесценция. Стабилизаторы (эмульгаторы). Явление обращения фаз. Методы разрушения эмульсий. Жиродержащие эмульсии в пищевой промышленности.

Пены. Методы получения. Стабилизаторы - пенообразователи. Пенообразные системы пищевой промышленности. Методы повышения устойчивости и разрушения пен.

Аэрозоли. Туманы, дымы и пыль. Методы получения. Устойчивость. Оптические и реологические свойства. Практическое значение. Высушивание пищевых продуктов. Методы разрушения аэрозолей.

Порошки. Дисперсность. Ситовой анализ. Псевдооживленное состояние. Гранулирование. Порошки в пищевой промышленности.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы

Строение ВМС. Мономер, полимер, элементарное звено. Природные и синтетические ВМС. Белки, целлюлоза, крахмал. Набухание полимеров, степень набухания. Набухание в технологии пищевых производств.

Общая характеристика растворов полимеров: осмотическое давление и вязкость. Закон Вант-Гоффа и уравнение Штаудингера. Высаливание и коацервация.

Высокомолекулярные электролиты. Белки и свойства их растворов. Фибриллярные и глобулярные белки.

Вязкость и рН среды.

Использование ВМС для защиты золь и при флокуляции сточных вод пищевой промышленности.

Студни. Тиксотропные свойства и синерезис. Студни и процессы студнеобразования в пищевой промышленности.

Рекомендуемая литература по дисциплине

Основная

1. Фролов Ю.Г.. Курс коллоидной химии. М: Химия, 1982.
2. Фридрихсберг Д.А.. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984.
3. Гамеева О.С.. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1977.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова. М.: Химия, 1986.
5. Агаданова, Е.И. и др. Практикум по физической и коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1985.
6. Гамеева, О.С.. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1980.
7. Расчеты и задачи по коллоидной химии/ Под. ред. В.И. Барановой. М.: Высш. шк., 1989.

Дополнительная

8. Щукин, Е.Д., Перцов, А.В., Амелина, Е.А.. Коллоидная химия. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982.
9. Курс физической химии / Под. ред. П.И. Герасимова. М.: Химия, 1974.
10. Лукьянов, А.Б. Физическая и коллоидная химия. М.: Химия, 1988.
11. Александрова, А.Н., Буданов, В.В., Нищенкова, Л.Г. Коллоидная химия. Иваново, 1980.
12. Практикум по коллоидной химии/Под. ред. И.С. Лаврова. М.: Высш. шк., 1983.
13. Ахметов, Б.В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии. Л.: Химия, 1989.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основные признаки дисперсных систем (ДС)

Системы, состоящие из частиц одной фазы, распределенных в другой, называются дисперсными системами (от лат. Dispersus – рассеянный, рассыпанный). Например, по мере дробления и измельчения твердого вещества в жидкости можно получить частицы все меньшего и меньшего размера, распределенные в этой жидкости. Процесс измельчения вещества одной фазы в другой называют диспергированием. Фазу, состоящую из частиц раздробленного вещества, принято называть дисперсной фазой, а среду, в которой распределены частицы – дисперсионной средой. Любая ДС, независимо от агрегатного состояния веществ, состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Общими характерными признаками любых ДС являются:

- а) гетерогенность – наличие межфазной поверхности;
- б) дисперсность – величина обратная размеру частиц.

С уменьшением размера частиц при дроблении вещества увеличивается дисперсность и удельная поверхность, т.е. поверхность, приходящаяся на единицу объема или массы диспергируемого вещества. Для ДС со сферическими частицами:

$$S_{уд} = S/V = 4\pi r^2 / \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 6\pi D^2 / (\pi D^3) = 6/D_{cp} \left(\text{м}^2/\text{м}^3\right) = 6/(D_{cp}\rho) \left(\text{м}^2/\text{кг}^3\right)$$

где D_{cp} – средний размер частиц, м; ρ – плотность вещества дисперсной фазы, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

При размерах частиц в несколько нм (10^{-9}м) ДС сохраняют гетерогенность и их удельная поверхность достигает несколько тысяч м^2 на 1см^3 дисперсной фазы. Эти молекулы обладают большим запасом поверхностной энергии, т.е. высоким термодинамическим потенциалом:

$$G_{рТ} = \sigma S,$$

где σ – поверхностное натяжение (удельная энергия Гиббса G/S или потенциал 1м^2 поверхности); S – площадь поверхности.

Согласно второму закону термодинамики системы с большим запасом энергии Гиббса термодинамически неустойчивы. Поэтому ДС, обладающие большой поверхностью и в силу этого большой поверхностной энергией, являются принципиально неустойчивыми системами. Они самопроизвольно стремятся к сокращению площади поверхности раздела фаз (т.е. $S_{уд}$), что ведет к самопроизвольному слипанию (слиянию) частиц дисперсной фазы, приводящему к разделению фаз, расслаиванию системы.

Классификация ДС

а) по дисперсности

В зависимости от дисперсности (размера частиц) изменяется удельная поверхность ($S_{уд}$) и свойства систем. Системы с размером частиц меньше 10^{-7} см относят к гомогенным молекулярно-дисперсным системам или истинным растворам. Системы, размер частиц которых лежит в пределах $10^{-7} - 10^{-5}$ см, относят к ультрамикрорегетерогенным или коллоидным системам (золям), $10^{-5} - 10^{-3}$ см – к микрогетерогенным системам, $> 10^{-3}$ см к грубодисперсным системам.

б) по агрегатному состоянию фаз ДС подразделяют на 8 основных типов: лиозоли (Т – Ж), эмульсии (Ж – Ж), пены (Г – Ж), гели (Ж – Т), сплавы (Т – Т), твердые пены (Г – Т) и две разновидности аэрозолей (Т – Г и Ж – Г), где Т, Ж, Г – твердое, жидкое и газообразное (пар) состояние (первым указано состояние жидкой фазы, а вторым дисперсионной среды).

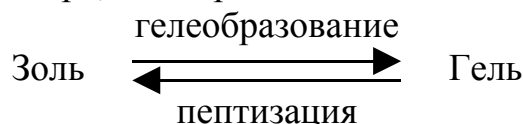
в) по взаимодействию между частицами дисперсной фазы

Согласно этой классификации, все ДС разделяются на свободнодисперсные и связнодисперсные системы.

В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом, находятся на большом расстоянии одна от другой и могут свободно перемещаться в дисперсионной среде. ДС, в которых частицы связаны друг с другом межмолекулярными силами и вследствие этого не способны к взаимному перемещению, относятся к связнодисперсным системам. Частицы дисперсной фазы в таких системах образуют пространственную сетку (структуру), в ячейках которой находится дисперсионная среда.

Переход коллоидной системы из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное, называется гелеобразованием, а образующиеся при этом структурированные коллоидные системы называются гелями. При полной потере агрегативной устойчивости коллоидные частицы соединяются в крупные агрегаты, образуя плотный осадок – коагулят. Гелеобразование может быть вызвано прибавлением к дисперсионной системе электролитов, увеличением концентрации золя, понижением температуры.

Гель может быть снова переведен в золь при добавлении к нему электролита - стабилизатора; этот процесс называется пептизацией:



При добавлении к гелю электролита – пептизатора его ионы, адсорбируясь на частицах, восстанавливают двойной электрический слой. Сцепление между частицами нарушается, мицеллярная структура разрушается, и гель превращается в золь.

г) по межфазному взаимодействию

В зависимости от силы межмолекулярного взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды ДС подразделяют на лиофобные и лиофильные. Для лиофобных систем характерно слабое взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой. Такие системы термодинамически неустойчивы и требуют специальных методов стабилизации. К ним относится большинство ДС – лиозоли, аэрозоли, эмульсии, пены.

Лиофильные золи отличаются достаточно сильным межмолекулярным взаимодействием веществ фазы и среды с образованием сольватных (гидратных) оболочек из молекул вещества дисперсионной среды. Эти системы термодинамически устойчивы; дисперсная фаза в таких средах может подвергаться самопроизвольному диспергированию. Так, мыла, глины самопроизвольно образуют коллоидные растворы в воде.

Ультрамикрогетерогенные (коллоидные) системы или золи

а) Основные признаки коллоидных систем:

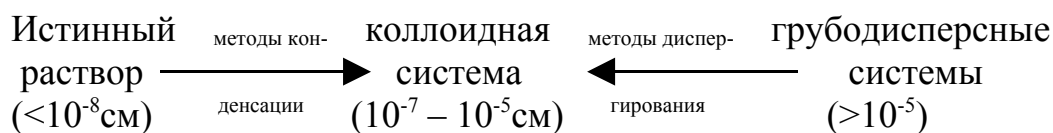
- размер частиц дисперсной фазы от $10^{-7} - 10^{-5}$ см;
- гетерогенность;
- многокомпонентность (двух и более компонентные).

б) Общие (независимо от метода) условия получения коллоидных систем

- нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- достижение коллоидной степени дисперсности ($10^{-7} - 10^{-5}$ см) частицами дисперсной фазы;
- наличие третьего компонента - стабилизатора, который препятствует агрегации (слиянию) частиц и сообщает коллоидной системе агрегативную устойчивость. Стабилизаторами могут служить вещества, специально вводимые в дисперсионную среду (электролиты, ПАВ), или продукты взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой. Вокруг коллоидных частиц молекулы (ионы) стабилизатора создают адсорбционный защитный слой, предохраняющий частицы от агрегации.

в) Методы получения коллоидных систем

По размеру частиц золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами (порошками, суспензиями, эмульсиями). Поэтому все методы получения можно разбить на две основные группы: 1) диспергирование – дробление крупных частиц грубодисперсных систем до коллоидной степени дисперсности; 2) конденсация – соединение атомов, ионов или молекул истинного раствора в более крупные частицы (агрегаты) коллоидных размеров:



К методам диспергирования относятся:

-механическое диспергирование (раздавливание, дробление, растирание крупных частиц суспензий, эмульсий, порошков). Введение в жидкость ПАВ способствует диспергированию (эффект Ребиндера).

-ультразвуковое диспергирование;

-электрическое диспергирование металлов (испарение металлов при температуре вольтовой дуги с последующей конденсацией в холодной жидкости);

-пептизация.

Сущность пептизации состоит в том, что к свежеприготовленному, рыхлому осадку прибавляют раствор стабилизатора, под действием которого частицы осадка отделяются друг от друга и переходят во взвешенное состояние, образуя золь. Частицы осадка уже должны иметь коллоидную степень дисперсности, а стабилизатор только придает системе агрегативную устойчивость, т.е. процесс дробления здесь отсутствует.

К методам конденсации относятся:

-конденсация паров;

-замена растворителя;

-различные химические реакции.

Метод замены растворителя состоит в том, что к истинному раствору какого-либо вещества добавляют в большом объеме другую жидкость, которая является для этого вещества плохим растворителем, но хорошо смешивается с исходным растворителем.

Золи можно получить в результате химических реакций почти всех типов: обмена, окислительно-восстановительных, гидролиза и др. Обязательными условиями получения золь в этом случае является образование малорастворимого вещества, низкая концентрация реагирующих веществ и для реакции между растворенными веществами – избыток одного из реагентов, который необходим как стабилизатор коллоидной системы.

г) Диализ (очистка) коллоидных систем

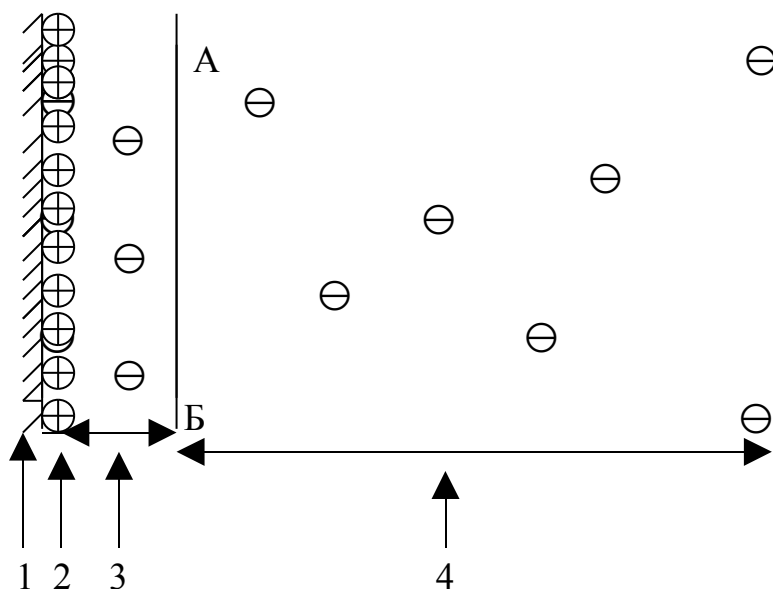
Золи содержат различные примеси, обычно электролиты. Для очистки золь от примесей низкомолекулярных веществ применяют диализ, электродиализ или ультрафильтрацию. Диализ основан на способности молекул малых размеров или ионов проходить через полупроницаемые пленки (мембраны). Крупные же частицы золь через такие пленки пройти не могут. Приборы, применяемые для диализа, называют диализаторами. Давление или электрический ток ускоряют процесс диализа.

д) Строение двойного электрического слоя (ДЭС)

ДЭС может возникать на границе раздела фаз твердое тело - раствор (электролит) двумя путями: 1) в результате избирательной адсорбции одного из присутствующих в растворе ионов на поверхности твердого тела; 2) за счет диссоциации поверхностных молекул твердой фазы с образованием ионов определенного знака в растворе.

В общем случае ДЭС на межфазной поверхности состоит из ионов, достаточно прочно связанных с твердой фазой - потенциалопределяющих ионов и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов, которые находятся в жидкой фазе - противоионов. Между твердой фазой и жидкостью возникает разность потенциалов - поверхностный потенциал, определяемый величиной плотности зарядов потенциалобразующих ионов на единице поверхности.

Строение ДЭС можно представить в виде схемы:



1 - твердая фаза; 2 - потенциалобразующие ионы; 3 - адсорбционный слой противоположно заряженных ионов (слой по Гельмгольцу); 4 - диффузный слой противоположно заряженных ионов (слой по Гуи); 5 - АБ - плоскость скольжения

Потенциалобразующие ионы достаточно прочно фиксированы на поверхности твердой фазы. На противоположно заряженные ионы жидкой фазы действуют две противоположные силы. Под действием электростатического взаимодействия противоположно заряженные ионы стремятся расположиться, возможно, ближе к поверхности твердой фазы. Тепловое движение стремится к равномерному распределению противоположно заряженных ионов по всему объему раствора, и их концентрация уменьшается по мере удаления от поверхности раздела фаз.

Помимо действия электростатического притяжения и теплового движения необходимо учитывать возможность адсорбционного взаимодействия противоположно заряженных ионов с поверхностью твердой фазы. Действие адсорбционных сил, в

отличие от электростатических, очень быстро уменьшается с расстоянием и проявляется только у самой поверхности твердой фазы на расстояниях, соизмеримых с размерами ионов. Эта часть противоионов, которая довольно прочно связана с поверхностью за счет электростатических и адсорбционных сил и соприкасается с потенциалобразующими ионами, составляет адсорбционный слой противоионов (слой Гельмгольца). Другая часть противоионов образует диффузный слой с закономерно убывающей концентрацией ионов (и объемного заряда) с удалением от поверхности раздела (слой Гуи).

Приведенная схема строения ДЭС характерна для растворов золь средних концентраций. При разбавлении золь структура ДЭС приближается к структуре слоя Гуи, а при повышении концентрации - к структуре слоя Гельмгольца.

Таким образом, потенциалобразующие ионы создают поверхностный заряд, а в жидкой фазе рассредоточен противоположный по знаку заряд, создаваемый противоионами. Возникающий между твердой фазой и раствором потенциал ϕ по мере удаления от поверхности твердой фазы уменьшается (рис.1). В адсорбционном слое он уменьшается линейно, как в плоском конденсаторе, а в диффузионном слое - по кривой, так как противоионы в нем распределены неравномерно.

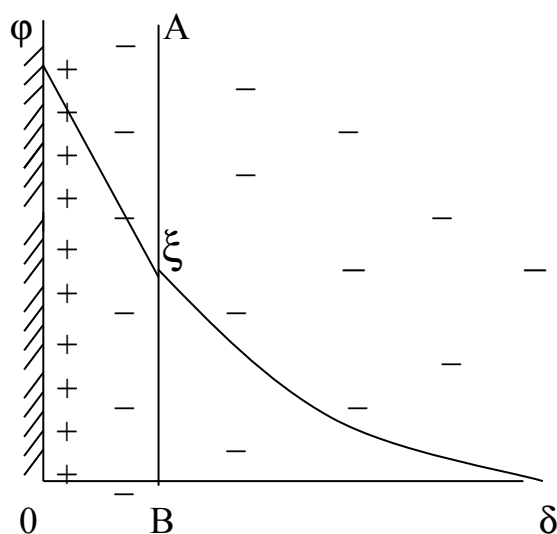


Рис.1. ДЭС и изменения в нем потенциала от расстояния δ

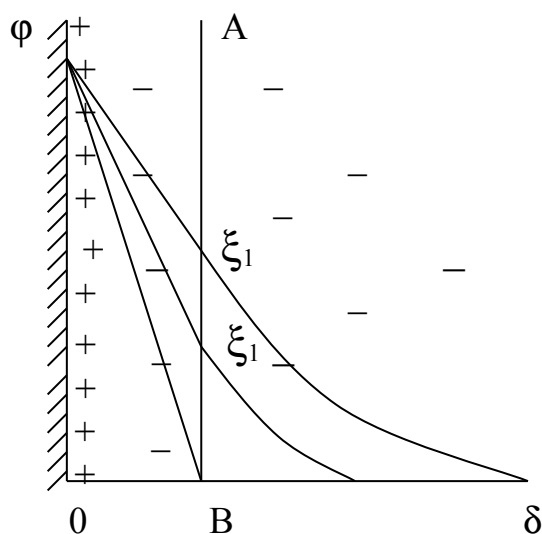


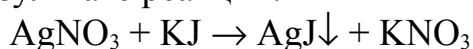
Рис. 2. Изменение ξ - потенциала от расстояния δ в ДЭС при его сжатии

При движении твердой и жидкой фаз относительно друг друга скольжение происходит не по поверхности твердого тела, а на некотором расстоянии от него, за границей адсорбционного слоя, по плоскости АБ. Поэтому противоионы адсорбционного слоя неподвижны относительно твердой фазы и будут перемещаться вместе с ней. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения (АБ), определяет скорость перемещения фаз при наложении внешнего электрического поля. Он получил название электрокинетического,

или ξ - потенциала (дзета - потенциал). Дзета - потенциал составляет лишь часть поверхностного потенциала ϕ и поэтому всегда меньше его. Значение дзета - потенциала определяется числом противоионов в диффузном слое. Если по каким либо причинам диффузный слой сжимается, то часть ионов из него переходит в адсорбционный слой. Поверхностный потенциал ϕ при этом не меняется, а ξ - потенциал уменьшается (рис.2). Чем меньше толщина диффузного слоя, тем меньше ξ .

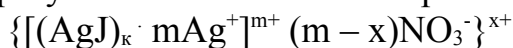
е) Строение мицеллы гидрозоля

В гидрозолях дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой – твердые частицы коллоидной дисперсности – мицеллы. Для примера рассмотрим строение мицеллы гидрозоля иодида серебра, полученного в результате реакции:



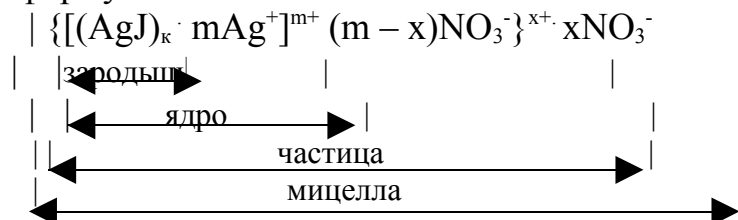
Если в раствор AgNO_3 постепенно при интенсивном перемешивании вливать раствор KJ , то ионы J^- в этих условиях сразу же связываются в AgJ и в системе отсутствуют, осадок AgJ формируется в присутствии ионов Ag^+ , NO_3^- и K^+ . В таких условиях на поверхности кристаллов $(\text{AgJ})_k$ в момент их зарождения будут адсорбироваться согласно правилу Панета – Фаянса, ионы Ag^+ . В результате образуются ядра коллоидных частиц, несущие в среднем по m положительных электрических зарядов, поступивших с потенциалопределяющими ионами серебра $[(\text{AgJ})_k \cdot m\text{Ag}^+]^{m+}$

Под действием сил электростатического взаимодействия из раствора к ядрам притягиваются в среднем по $(m - x)$ присутствующих в системе ионов противоположного знака – адсорбционный слой противоионов NO_3^- . В итоге образуются положительно заряженные коллоидные частицы:



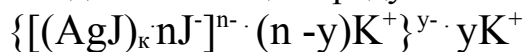
Средний электрический заряд X коллоидных частиц: $x = m - (m - x)$.

Наряду с силами электростатического взаимодействия в дисперсной системе действуют и силы диффузии. Вследствие этого часть противоионов NO_3^- остается в растворе и обладает свободой движения (диффузный слой противоионов). Совместно с диффузным слоем противоионов NO_3^- коллоидные частицы составляют мицеллы, средний состав которых можно отобразить формулой:



Если изменить условия формирования осадка AgJ : раствор AgNO_3 вливать в раствор KJ , то процесс будет идти в присутствии ионов K^+ , J^- и NO_3^- , а ионы Ag^+ в этих условиях сразу же связываются в AgJ и поэтому в системе отсутствуют. Это влечет за собой изменение знака электрических зарядов

ядер и приводит к изменению знака электрических зарядов самих коллоидных частиц. Наряду с этим изменяется и средний состав мицелл:



В любом случае мицеллы электронейтральны. Они как бы представляют собой структурные единицы коллоидной системы.

ж) Коллоидная (агрегативная) устойчивость зольей

Разность потенциалов, возникающая между коллоидными частицами и раствором при установлении равновесия, называется ξ - потенциалом (дзета – потенциал) системы. Чем больше ξ - потенциал системы, тем больше значение среднего электрического заряда коллоидных частиц. Наличие у коллоидных частиц одноименных зарядов приводит к их взаимному отталкиванию. Это препятствует возможному слипанию (слиянию) частиц дисперсной фазы и, тем самым, сообщает системе так называемую коллоидную устойчивость. И наоборот, чем больше средний электрический заряд коллоидных частиц, тем больше силы их взаимного отталкивания, тем больше ξ - потенциал системы, ее коллоидная устойчивость. Электролит, в состав которого входят ионы, адсорбирующиеся на поверхности дисперсных частиц (потенциалобразующие ионы), будет являться электролитом - стабилизатором.

з) Коагуляция зольей

Если в ДС вводить большее количество электролита, то произойдет увеличение числа противоионов в адсорбционном слое коллоидных частиц. Это повлечет за собой уменьшение среднего электрического заряда коллоидных частиц и соответствующее снижение ξ - потенциала системы. В итоге взаимное отталкивание частиц ослабеет и увеличится вероятность их столкновений. А столкновение коллоидных частиц, согласно принципу минимума свободной энергии, приводит к их слипанию (слиянию). В результате будет происходить их коагуляция (коалесценция), за которой может последовать оседание укрупненных частиц – седиментация.

Коагулирующее действие оказывают лишь те ионы электролита, знак электрического заряда которых противоположен знаку заряда коллоидных частиц рассматриваемой системы. Такие ионы называют ионами – коагуляторами, а электролит, в состав которого они входят – электролитом – коагулятором.

Минимальная концентрация электролита - коагулятора, вызывающего коагуляцию, называется порогом коагуляции или критической концентрацией $C_{кр}$:

$$C_{кр} = VC / (V + V_0) = n_0 / (V + V_0) \text{ (моль } \cdot \text{ м}^{-3}\text{)},$$

где V – объем образца коллоидной системы, м^3 ; V_0 – объем раствора электролита – коагулятора, вызвавшего быструю коагуляцию, м^3 ; C и n_0 – концентрация (моль \cdot м^{-3}) и количество (моль) ионов – коагуляторов в затраченном объеме V_0 (м^3) раствора коагулятора.

По эмпирическому правилу Шульце – Гарди коагулирующая способность $1/C_{кр}$ одно-, двух-, трехзарядных ионов может быть представлена соотношением :

$$1/C_{кр}^I : 1/C_{кр}^{II} : 1/C_{кр}^{III} \cong 1 : 16 : 500.$$

Дерягиным установлено, что порог коагуляции $C_{кр}$ обратно пропорционален шестой степени электрического заряда Z ионов – коагуляторов:

$$C_{кр} = kT^5/Z^6,$$

где T – температура системы; k – коэффициент, зависящий от физических свойств фаз системы.

Отношение порогов коагуляции одно-, двух-, трехзарядных ионов по Дерягину:

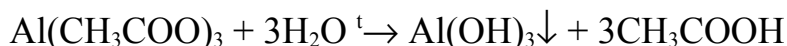
$$C_{кр}^I : C_{кр}^{II} : C_{кр}^{III} = 1/1^6 : 1/2^6 : 1/3^6 = = 1 : 1/64 : 1/729 = 729 : 12 : 1.$$

Коагуляцию зелей можно также вызвать нагреванием, замораживанием, интенсивным перемешиванием, центрифугированием. Все эти воздействия, различные по своей природе, или уменьшают силы отталкивания или увеличивают силы притяжения между коллоидными частицами.

Примеры решения типовых задач

Составление формул мицелл. Определение заряда коллоидных частиц

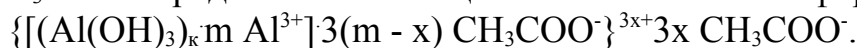
Пример 1. При растворении некоторых веществ в воде происходит гидролиз, который при разбавлении и нагревании раствора углубляется и приводит к образованию золя. Напишите формулу мицеллы и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц золя, если процесс гидролиза идет по схеме:



Решение

Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ формируется в присутствии ионов Al^{3+} и CH_3COO^- . Согласно правилу Фаянса - Панета на поверхности кристаллов $(\text{Al}(\text{OH})_3)_k$ в момент их зарождения будут адсорбироваться ионы, входящие в состав кристалла, то есть ионы Al^{3+} (потенциал образующие ионы).

В качестве противоионов будут выступать ионы противоположного знака - ионы CH_3COO^- . Средний состав мицеллы можно описать формулой:

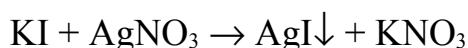


Знак электрического заряда коллоидных частиц - положительный ($3x^+$).

Пример 2. Золь иодида серебра получен при добавлении к 0,02 л 0,01 М раствора KI 0,03 л 0,005М раствора AgNO_3 . Написать формулу мицеллы и определить знак электрического заряда коллоидных частиц данного золя.

Решение

При смешении растворов KI и AgNO_3 протекает реакция:

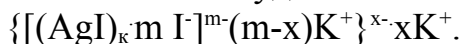


Осадок образуется в присутствии ионов вещества, взятого в избытке. Определяем количества веществ AgNO_3 и KI, взятых для получения золя.

$$v_{(\text{KI})} = C_M \cdot V = 0,01 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$v_{(\text{AgNO}_3)} = 0,005 \cdot 0,03 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Так как по уравнению реакции 1 моль KI реагирует с 1 моль AgNO_3 , то KI взят в избытке. Следовательно, на поверхности кристаллов AgI будут адсорбироваться ионы I⁻, а противоионами будут ионы K⁺. Формула мицеллы золя иодида серебра в случае избытка KI будет иметь вид:



Знак электрического заряда коллоидных частиц - отрицательный (x^-).

Пример 3. В пробе сточных вод объемом $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ после добавления к ней $8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ 10% - го раствора NaCl (плотность $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) появляются хлопья. Определить порог коагуляции золя, присутствующего в сточных водах, по отношению к NaCl. Рассчитать расход 28% раствора сульфата алюминия - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (плотность $1,30 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) на подготовку 100 м^3 этих

сточных вод к очистке от коллоидных частиц, если знак их электрических зарядов отрицательный.

Решение

а) Порог коагуляции (критическая концентрация):

$$C_{кр} = v_{NaCl} / (V + V_{NaCl}) \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3},$$

где v_{NaCl} - количество вещества, моль; V - объем образца коллоидной системы, м^3 ; V_{NaCl} - объем раствора NaCl, вызвавшего быструю коагуляцию, м^3 .

Количество вещества v_{NaCl} в $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ 10% -го раствора NaCl равно:

$$v_{NaCl} = m_{NaCl} / M_{NaCl} = (V_{NaCl} \rho_{NaCl} \omega_{\%}) / (100 \cdot M_{NaCl}) = \\ = (8,0 \cdot 10^{-4} \cdot 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 10) / (100 \cdot 58,5 \cdot 10^{-3}) = 1,46 \text{ (моль)}.$$

$$M_{NaCl} = 23 + 55,5 = 58,5 \text{ г моль}^{-1} = 58,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг моль}^{-1}$$

Порог коагуляции $C_{кр}^I$ сточных вод (по Na^+ или Cl^-) равен:

$$C_{кр}^I = 1,46 / (1,0 \cdot 10^{-2} + 8,0 \cdot 10^{-4}) = 135 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}.$$

б) Если электрический заряд коллоидных частиц отрицательный, то ионами коагуляторами в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ являются ионы противоположного знака, то есть катионы Al^{3+} ($Z=3$). Порог коагуляции ($C_{кр}^{III}$) рассматриваемого гидрозоля по ионам Al^{3+} , согласно уравнению Дерягина, равен:

$$C^I : C^{II} : C^{III} = 729 : 12 : 1, C^I : C^{III} = 729 : 1, (C_{кр}^{III}) = C_{кр}^I / 729 = \\ = 135 / 729 = 0,186 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}.$$

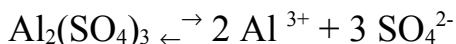
Для коагуляции сточных вод в этом случае потребуется ионов Al^{3+} :

$$v(\text{Al}^{3+}) = 0,186 \cdot 100 = 18,6 \text{ моль}.$$

Масса $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащая такое количество ионов Al^{3+} , равна:

$$m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = v(\text{Al}^{3+}) \cdot M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / 2,$$

где 2 - число ионов Al^{3+} при диссоциации молекулы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:



$$M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 \cdot 27 + 3(32 + 4 \cdot 16) = 342 \text{ г моль}^{-1} = 342 \cdot 10^{-3} \text{ кг моль}^{-1}.$$

$$m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 18,6 \cdot 342 \cdot 10^{-3} / 2 = 3,18 \text{ кг}.$$

Объем раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащий такую массу соли, равен:

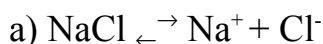
$$V(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = m / \omega_{\%} \rho = 3,18 \cdot 100 / 28,130 \cdot 10^3 = 8,74 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Ответ: а) $C_{кр}(\text{NaCl}) = 135 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$; б) $8,74 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Пример 4. Какой знак электрических зарядов взвешенных частиц в речной воде, если порог коагуляции по NaCl – $44,2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, а по $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $0,23 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$?

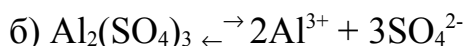
Решение

По Дерягину порог коагуляции $C_{кр} = kT^5/Z^6$, где k - константа, T - температура, Z - заряд коагулирующего иона.



Порог коагуляции по NaCl:

$$C_{кр}^{\text{Na}^+} = C_{кр}^{\text{Cl}^-} = kT^5/Z^6 = kT^5/1^6 = kT^5 = 44,2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$$



Предположим, что знак коллоидных частиц - отрицательный. Тогда ионами - коагулянтами будут ионы Al^{3+} :

$$C_{кр}(Al^{3+}) = 44,2/3^6 = 0,0606 \text{ моль м}^{-3}$$

Так как в молекуле соли 2 иона Al^{3+} , то в расчете на $Al_2(SO_4)_3$:

$C_{кр} = 0,0606 / 2 = 0,0303 \text{ моль м}^{-3}$. По условию эта величина составляет 0,23 моль $м^{-3}$, т.е. не совпадает с расчетной. Следовательно, знак электрического заряда - коллоидных частиц положительный. Проверим расчетами: $C_{кр}(SO_4^{4-}) = 44,2 / 2^6 = 44,2/64 = 0,69 \text{ моль м}^{-3}$

В расчете на $Al_2(SO_4)_3$ с учетом, что одна молекула соли содержит три иона SO_4^{2-} , получим:

$C_{кр} Al_2(SO_4)_3 = 0,69 / 3 = 0,23 \text{ моль м}^{-3}$, т.е. знак электрического заряда коллоидных частиц - положительный.

Пример5. Адсорбция на границе раствор - газ. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (расчетное задание)

1. По приведенным в таблице данным зависимости ($\sigma=f(N)$) поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества рассчитать величину удельной адсорбции (Γ) на границе раздела жидкость – газ.

Зависимость поверхностного натяжения (σ) от концентрации 1,4-бутандиола (N – мол. доля) в воде при 303К

$N \cdot 10^2$	$\sigma \cdot 10^3 \text{ Н м}^{-1}$	$N \cdot 10^2$	$\sigma \cdot 10^3 \text{ Н м}^{-1}$
0.0	71.15	2.5	60.4
0.5	67.3	3.0	59.3
1.0	65.0	3.5	58.3
1.5	63.1	4.0	57.7
2.0	61.6	4.5	57.2

2. Построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(N)$.

3. Проверить применимость теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, определить адсорбционные константы Γ_∞ , K и площадь, занимаемую одной молекулой S^0 .

Решение

1. Для расчета удельной адсорбции используем уравнение Гиббса:

$$\Gamma = - N/RT \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial N}$$

Необходимо численным или аналитическим дифференцированием получить значения производной $\frac{\partial \sigma}{\partial N}$, используя зависимость $\sigma = f(N)$. Довольно часто эта зависимость описывается полиномом второй или третьей степени:

$$\sigma = a_0 + a_1 \cdot N + a_2 \cdot N^2 \text{ или } \sigma = a_0 + a_1 \cdot N + a_2 \cdot N^2 + a_3 \cdot N^3$$

Коэффициенты a_0, a_1, a_2, a_3 определяют методом наименьших квадратов (МНК) с помощью машинной обработки.

Продифференцировав предыдущее уравнение по N , получим:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial N} = a_1 + 2a_2 \cdot N$$

Используя коэффициенты a_1 и a_2 , полученные методом МНК, определяем значения $\frac{\partial \sigma}{\partial N}$ для каждой концентрации N и заносим в табл.2.

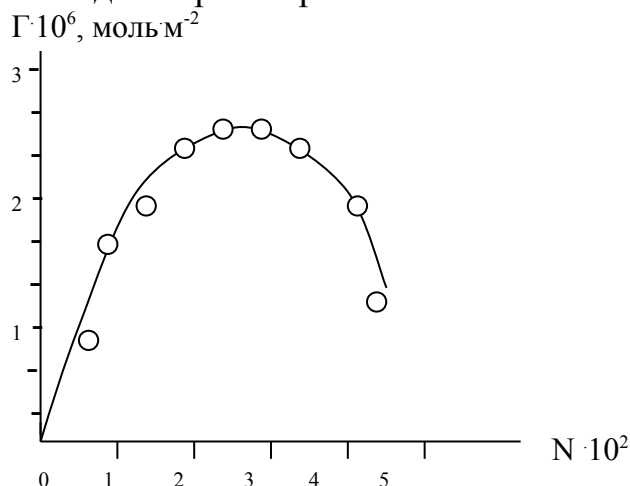
По уравнению Гиббса рассчитываем значения удельной адсорбции Γ для каждой концентрации N . Например:

$$\Gamma = - \frac{N}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial N} = (-0,5 \cdot 10^{-2} / 8,314 \cdot 303) \cdot (-0,496) = 0,985 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Полученные данные сводим в таблицу.

$N \cdot 10^2$	$-\frac{\partial \sigma}{\partial N}, \text{ НМ}^{-1}$	$\Gamma \cdot 10^6, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}$
0,5	0.496	0.985
1,0	0.420	1.667
1,5	0.332	1.977
2,0	0.282	2.239
2,5	0.238	2.362
3,0	0.198	2.358
3,5	0.160	2.223
4,0	0.113	1.794
4,5	0.061	1.090

2. По данным таблицы строим изотерму адсорбции 1,4-бутандиола на поверхности его водного раствора:



3. Проверка применимости теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, расчет адсорбционных констант Γ_∞ и K .

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{KN}{(1+KN)},$$

где K - константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом (химическое сродство); Γ_∞ - емкость адсорбционного монослоя, или число адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента.

2. Для определения параметров Γ_∞ и K уравнение Ленгмюра приводят к линейному виду:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K} \cdot \frac{1}{N} \text{ или } \frac{N}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty K} + \frac{1}{\Gamma_\infty} \cdot N$$

Из последнего соотношения видно, что в координатах $N/\Gamma = f(N)$ - это прямая.

Рассчитываем отношение N/Γ (табл.3) и строим зависимость этого отношения от концентрации N (рис. 3).

$N \cdot 10^2$	$N/\Gamma \cdot 10^{-4}$	$N \cdot 10^2$	$N/\Gamma \cdot 10^{-4}$
0.5	0.508	3.0	2.358
1.0	0.600	3.5	2.223
1.5	0.759	4.0	1.794
2.0	0.893	4.5	1.090
2.5	1.058		

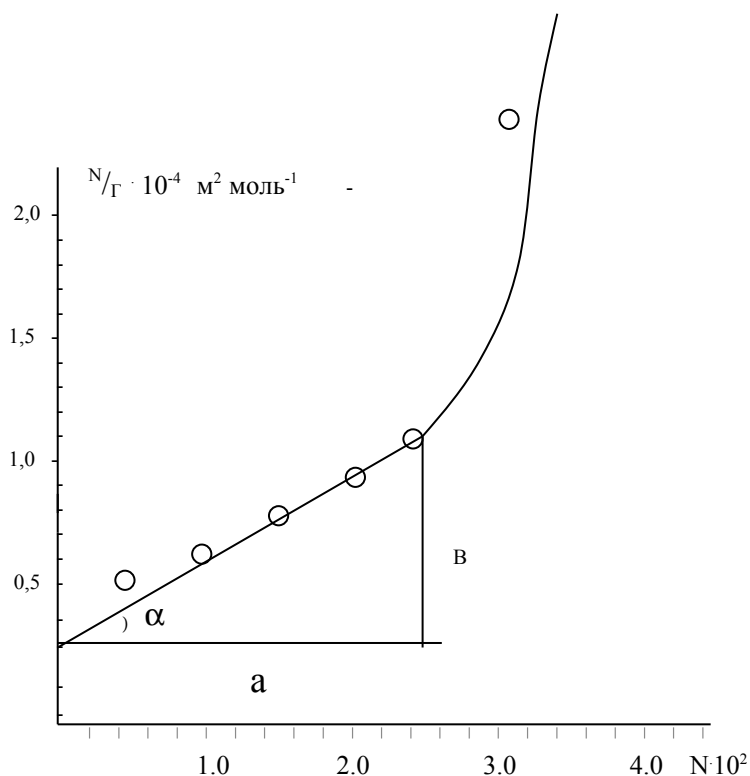


Рис. 3. Изотерма адсорбции 1.4 - бутандиола в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Если в координатах $N/\Gamma = f(N)$ имеет место линейная зависимость, то считают, что уравнение Ленгмюра возможно применять для описания данной системы. Как видно из рисунка 3, эта зависимость линейна только в области малых концентраций, т.е. уравнение Ленгмюра можно считать применимым в этой области концентраций.

Из уравнения линейного вида:

$$1/\Gamma_{\infty} = \text{tg}\alpha = b/a \rightarrow \Gamma_{\infty} = 1/\text{tg}\alpha = a/b = 2,6 \cdot 10^{-2} / (1,1-0,3) \cdot 10^4 = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ (моль} \cdot \text{м}^{-2}\text{)}$$

Константу адсорбционного равновесия K рассчитываем по отрезку, отсекаемому на оси ординат (величина отрезка равна $1/\Gamma_{\infty}K$). Из рисунка:

$$1/\Gamma_{\infty}K = 0,3 \cdot 10^4 \rightarrow K = 1/\Gamma_{\infty} \cdot 0,3 \cdot 10^4 = 1/3,25 \cdot 10^{-6} \cdot 0,3 \cdot 10^4 = 1,03 \cdot 10^2 = 103$$

Если предположить, что при $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ образуется насыщенный монослой из молекул 1.4- бутандиола, то площадь, занимаемая одной молекулой, будет равна:

$$S^0 = 1/\Gamma_{\infty} \cdot N_A = 1/ 3,25 \cdot 10^{-6} (\text{моль} \cdot \text{м}^{-2}) 6,021023 (\text{моль}^{-1}) = 0,05 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2 = 50 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

Вывод: таким образом, в области малых концентраций к поверхностному слою раствора 1.4 - бутандиола в воде применима теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, что позволяет оценить Γ_{∞} , K , и S^0 .

Варианты заданий к примеру 5

Номер варианта	ПАВ	C_m , моль·м ⁻³	$\sigma \cdot 10^3$ нм ⁻¹	C_m , моль·м ⁻³	$\sigma \cdot 10^3$ нм ⁻¹
1	Пентанол (293К)	0	72,75	6,31	67,20
		1,00	70,20	7,95	66,00
		1,58	69,90	10,00	64,80
		2,51	69,40	12,60	63,60
		3,98	68,60	15,80	62,40
2	Гексанол (293К)	0	72,75	1,260	67,90
		0,100	71,30	2,510	64,40
		0,200	70,80	3,980	60,50
		0,398	70,00	6,310	55,40
		0,631	69,40	10,00	50,20
3	Гептанол (298)	0	72,75	0,316	69,20
		0,040	71,40	0,500	68,20
		0,100	70,90	0,794	67,20
		0,040	71,40	0,500	68,20
4	Октанол (293К)	0	72,75	0,251	66,00
		0,016	71,60	0,398	64,20
		0,040	70,60	0,631	62,40
		0,100	69,00	1,000	60,60
		0,158	67,80		
5	Нонанол (293К)	0	72,75	0,0500	64,70
		0,0100	71,40	0,0631	63,50
		0,0158	70,40	0,0794	62,30
		0,0251	68,40	0,1000	61,10
		0,0398	66,00		

5	Нонанол (293К)	0	72,75	0,0500	64,70
		0,0100	71,40	0,0631	63,50
		0,0158	70,40	0,0794	62,30
		0,0251	68,40	0,1000	61,10
		0,0398	66,00		
6	Гептановая кислота (293К)	0	72,75		
		0,0100	72,40	0,3162	65,30
		0,0398	72,00	0,3981	63,60
		0,1000	71,20	0,5012	61,80
		0,1259	70,60	0,6310	60,10
		0,1585	69,70	0,7943	58,40
		0,1995	68,40	1,0000	56,70
	0,2512	67,00			
7	Нонановая кислота (293К)	0	72,75	0,100	64,80
		0,0100	70,50	0,1259	63,00
		0,0159	70,00	0,1585	60,90
		0,0251	69,40	0,1995	58,50
		0,0398	68,90	0,2512	55,90
		0,0501	68,40	0,3981	50,20
		0,0631	67,60	0,6310	44,60
		0,0794	66,40		
8	Себациновая кислота (293К)	0	72,90	0,10	61,91
		0,01	71,70	0,15	59,44
		0,02	68,37	0,20	58,14
		0,03	67,42	0,25	57,06
		0,05	64,93	0,30	56,19
		0,06	63,84	0,35	55,31
		0,07	63,56	0,40	54,11
		0,08	62,33	0,45	52,90
		0,09	62,05		
Номер варианта	ПАВ	N	$\sigma \cdot 10^3$ нм ⁻¹	N	$\sigma \cdot 10^3$ нм ⁻¹
9	Этандиол (303К)	0	71,15	0,0550	64,19
		0,084	69,33	0,0671	63,37
		0,0145	68,58	0,0923	61,58
		0,0246	67,54	0,1118	60,25
		0,0309	66,84	0,1351	59,54
	0,0466	65,04	0,1624	58,28	
10	1,2-пропандиол (303К)	0	71,15	0,0398	57,75
		0,0043	68,43	0,0497	55,88
		0,0122	65,00	0,0619	53,92
		0,0170	63,32	0,0934	50,56
		0,0203	61,92	0,1222	48,43
	0,0297	59,41	0,1924	44,46	

11	1,3-пропандиол (303К)	0	71,15	0,0435	60,25		
		0,0070	68,18	0,0651	57,75		
		0,0088	67,38	0,0743	57,10		
		0,0154	65,23	0,0929	55,60		
		0,0250	62,72	0,1091	54,97		
12	1,3-бутан-диол (303К)	0	71,15	0,0536	50,91		
		0,0065	64,27	0,0610	49,79		
		0,0144	60,10	0,0822	48,49		
		0,0224	57,85	0,0978	47,04		
		0,0337	54,56	0,1242	45,51		
13	Уксусная кислота (293К)	0,0395	52,87	0,1655	43,94		
		0,0039	67,9	0,028	54,5		
		0,0069	65,9	0,054	47,9		
		0,0147	60,6	0,111	41,0		
		14	Пропионовая кислота (293К)	0,000156	70,7	0,025	60,2
0,00312	69,5			0,050	34,0		
0,00625	67,7			0,100	47,0		
0,0125	64,6						
15	Масляная кислота (293К)			0,0138	70,0	0,2189	55,1
		0,0273	69,1	0,4377	47,9		
		0,0547	65,3	0,9300	39,9		
		0,1094	61,6				
		16	Валериановая кислота (293К)	0,00008	67,4	0,0006	55,6
0,00016	64,8			0,0008	52,8		
0,00024	62,5			0,0010	50,6		
0,00040	59,2						
17	Изовалериановая кислота (293К)			0,000140	67,4	0,00112	50,8
		0,000281	63,4	0,00225	43,2		
		0,000562	57,7	0,00449	35,0		
		18	Гексановая кислота (293К)	0,00005	66,2	0,00039	46,8
				0,00008	63,6	0,00062	40,8
0,00016	56,5			0,00078	37,8		
0,00024	52,8						
19	Пропиламин (293К)			0,00056	68,6	0,00450	58,0
		0,00112	66,7	0,00899	51,6		
		0,00225	62,4	0,01799	45,5		
		20	Аллиламинн (293К)	0,00056	70,2	0,00450	63,2
				0,00112	69,1	0,00899	38,3
0,00225	66,7			0,01799	52,8		
21	Метанол (293К)			0,00005	72,0	0,01063	67,7
				0,00053	71,8	0,02128	63,7
		0,00532	68,6				

22	Этанол (293К)	0,00004	71,7	0,00755	66,5
		0,00038	71,1	0,01510	60,8
		0,00377	67,7		
23	Бутанол (293К)	0,00003	71,1	0,00607	46,6
		0,00030	68,8	0,01215	35,2
		0,00304	52,9		
24	Изопропанол (293К)	0,00003	66,0	0,00604	56,9
		0,00030	63,7	0,01230	48,9
		0,00308	61,2		
25	Изобутанол (293К)	0,00003	71,2	0,00607	45,1
		0,00030	68,4	0,01215	38,0
		0,00304	51,9		
26	Изоамиловый спирт (293К)	0,00002	70,1	0,00409	31,9
		0,00020	62,5	0,00819	27,6
		0,00205	40,0		
27	Гептанол (293К)	0,000002	70,9	0,000009	68,2
		0,000004	70,0	0,000014	67,2
		0,000006	69,2	0,000018	66,8

Пример 6. Стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$ массой 0,0001г образует на поверхности воды насыщенный мономолекулярный слой площадью 470 $см^2$. Плотность стеариновой кислоты $\rho = 0,85 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Определить величину адсорбции, площадь занимаемую одной молекулой, длину молекулы.

Решение

Величина адсорбции (Γ) при образовании на поверхности воды насыщенного мономолекулярного слоя равна: $\Gamma = \nu/S$, где ν - количество моль стеариновой кислоты, S – площадь поверхности. Так как $\nu = m/M$, то $\Gamma = \frac{m}{SM}$, где m и M – масса и молярная масса стеариновой кислоты.

$$M(C_{17}H_{35}COOH) = 17 \cdot 12 + 35 \cdot 1 + 2 \cdot 16 + 1 = 284 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\Gamma = 0,0001/284/470 = 749 \cdot 10^{-10} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-2} = 7,49 \cdot 10^{-6} \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}$$

т.е. $7,49 \cdot 10^{-6}$ моль кислоты адсорбировано на 1 м^2 поверхности. Тогда $\Gamma \cdot N_{\text{ав}}$ – число молекул кислоты, адсорбированных на 1 м^2 поверхности. $N_{\text{а}}$ - число Авогадро.

Составляем пропорцию:

$$\Gamma N_{\text{а}} \text{ молекул} - \text{занимают площадь } 1\text{ м}^2$$

$$1 \text{ молекула} \text{ ----- } S_0 \text{ м}^2$$

$$S^0 = 1 / \Gamma N_{\text{а}} = 1 / 7,49 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 22 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

Масса кислоты m , образующей мономолекулярный слой площадью S при длине молекулы L , составит: $M = V\rho = S L \rho$. Отсюда находим длину молекулы стеариновой кислоты:

$$L = \frac{m}{S \cdot \rho} = 0,0001/470/0,85 = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,5 \text{ нм}.$$

$$\text{Ответ: } \Gamma = 7,49 \cdot 10^{-6} \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}, S^0 = 22 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2, L = 2,5 \text{ нм}.$$

Пример 7. Золь диоксида кремния в воде содержит частицы сферической формы диаметром $5 \cdot 10^{-8}$ м. Определить, на какой высоте от начального уровня частичная концентрация золя уменьшится в 2 раза. Плотность диоксида кремния равна $2,1 \cdot 10^3$ кг м⁻³, температура - 293 К.

Решение

Высоту h , на которой концентрация уменьшится в 2 раза, находим из выражения гипсометрического выражения Лапласа применительно к коллоидным системам:

$\ln N_0 / N = m Na g h / RT$, где N_0 и N – частичные концентрации золя SiO₂ на начальном уровне и на высоте h ;

m – масса одной частицы;

R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж моль⁻¹ К⁻¹;

Na – постоянная Авогадро, $6.02 \cdot 10^{23}$ частиц;

g – ускорение свободного падения, 9,8 м с⁻².

T – температура, К.

Выражаем h : $h = \frac{\ln N_0 / N RT}{m Na g}$

Решение проводим в системе СИ.

Масса одной частицы золя сферической формы:

$$m = \frac{4}{3} \cdot \pi R^3 (\rho - \rho_0),$$

где $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг м⁻³ - плотность дисперсионной среды (воды);

$$m = \frac{4}{3} \cdot 3,14 (5 \cdot 10^{-8} / 2)^3 (2,1 - 1,0) 10^3 = 72 \cdot 10^{-21} \text{ кг.}$$

Исходя из условия задачи, имеем отношение $N_0 / N = 2$. Тогда

$$h = \frac{\ln 2 \cdot 8,314 \cdot 293}{72 \cdot 10^{-21} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 9,8} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м} = 4 \text{ мм.}$$

Ответ: на высоте 4 мм.

Пример 8. Рассчитать размер частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания $\tau = 60$ мин с высоты $h = 10^{-2}$ м. Плотность дисперсионной фазы SiO₂ $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ кг м⁻³; плотность дисперсионной среды (воды) $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг м⁻³; вязкость среды $\eta = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Па с.

Решение

По закону Стокса $r^2 = \frac{9\eta U}{2(\rho - \rho_0)g}$,

где r – радиус частиц; g – ускорение свободного падения; U – скорость оседания ($U = h/\tau$); $r^2 = 9 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} / (2(2,7 - 1) \cdot 10^3 \cdot 9,8 \cdot 60 \cdot 60)$; $r = 1 \cdot 10^{-6}$ м = 1 мкм.

Ответ: $r = 1$ мкм.

Пример 9. Дисперсность. Удельная поверхность

Рассчитать удельную и общую поверхность частиц золя золота, полученного в результате дробления 0,5 г золота на частицы шарообразной формы диаметром 7 нм. Плотность золота $\rho = 19,32$ г см⁻³.

Решение

Удельная поверхность ($S_{уд}$) равна отношению площади поверхности раздробленных частиц (S) к объему раздробленного вещества (V): $S_{уд} = S/V$.

Для шарообразных частиц

$$S = 4\pi r^2, V = \frac{4}{3}\pi r^3, S_{уд} = 4\pi r^2 / \frac{4}{3}\pi r^3 = 3/r,$$

где r – радиус частицы.

$$S_{уд} = 3 / r = 3 / 3,5 \cdot 10^{-9} = 0,86 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1},$$

$$V = m/\rho = 0,5 \cdot 10^{-3} / 19,32 \cdot 10^3 = 2,58 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3.$$

Общая поверхность частиц золя золота :

$$S = S_{уд} V = 0,86 \cdot 10^9 \cdot 2,58 \cdot 10^{-8} = 22,2 \text{ м}^2.$$

$$\text{Ответ: } S_{уд} = 0,86 \cdot 10^9, S = 22,2 \text{ м}^2.$$

Пример 10. Набухание полимеров. Степень набухания

Образец полимера массой 1,8 кг поместили в растворитель. Через 24 часа выдержки масса этого образца стала равной 5,4 кг. Рассчитать степень набухания полимера в растворителе при данных условиях.

Решение.

Полимеры с пространственно- развитым строением не образуют растворов, а ограниченно набухают в растворителях, что характеризуется степенью набухания α , определяемой как приращение объема ($V-V_0$) или массы ($m-m_0$) исследуемого образца к его первоначальному объему (V_0) или массы (m_0):

$$\alpha = (V-V_0) / V_0, \text{ или } \alpha = (m-m_0) / m_0,$$

где V и m – объем и масса набухшего образца.

$$\alpha = (5,4-1,8) / 1,8 = 2 \text{ или } 200\%$$

$$\text{Ответ: } \alpha = 200\%.$$

Лабораторная работа № 1

Получение золь различными методами

Цель работы: ознакомление с различными методами получения золь, составление формул мицелл.

А. Методы конденсации

I. Метод замены растворителя

Приборы и реактивы: пробирки цилиндрические или конические на 10 мл, пипетка, стеклянная палочка; 1% (по массе) растворы канифоли, парафина, воска в этаноле, пропанол, бутаноле и сероуглероде.

Выполнение опыта. В пробирку внести 5-7 капель истинного молекулярного раствора вещества **А** в органическом растворителе **Б**.

Разбавить до трети объема пробирки дистиллированной водой, перемешать.

Отметить наблюдаемые явления.

Задание

Номер опыта	А	Б
1	Канифоль	Этанол
2	Канифоль	Пропанол
3	Канифоль	Бутанол
4	Парафин	Этанол
5	Парафин	Пропанол
6	Парафин	Бутанол
7	Воск	Этанол
8	Воск	Пропанол
9	Воск	Бутанол
10	Сера	Этанол
11	Сера	Пропанол
12	Сера	Бутанол
13	Сера	Сероуглерод

Какие условия необходимы для получения золь этим методом?

II. Получение коллоидных систем с помощью химических реакций

1. Реакции гидролиза.

Приборы и реактивы: пробирки цилиндрические или конические на 10 мл, пипетка, стеклянная палочка, водяная баня; 3-5% (по массе) растворы FeCl_3 , BeSO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, SbCl_3 , TiCl_4 , SnCl_2 , кристаллы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Выполнение опыта

Внести в пробирку 5-7 капель или 1-2 кристаллика соли, разбавить дистиллированной водой до трети объема пробирки, перемешать и при необходимости нагреть на водяной бане.

Задание

Отметить наблюдаемые явления, написать формулу мицеллы, обозначить ее составные части, указать заряды, если процесс гидролиза протекает по схеме:

- $\text{FeCl}_{3\text{p-p}} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^0} \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{HCl}$
- $2\text{BeSO}_{4\text{p-p}} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Be}_2\text{OSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_{3\text{раp}} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BiONO}_3 \downarrow + 2\text{HNO}_3$
- $\text{SbCl}_{3\text{p-p}} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SbOCl} \downarrow + 2\text{HCl}$
- $\text{TiCl}_{4\text{p-p}} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^0} \text{TiO}(\text{OH})_2 \downarrow + 4\text{HCl}$
- $\text{SnCl}_{2\text{p-p}} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^0} \text{Sn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{HCl}$
- $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_{2\text{кр}} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^0} \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{CH}_3\text{COOH}$

2. Реакции совместного гидролиза соли

Приборы и реактивы: пробирки цилиндрические или конические на 10 мл, пипетка, стеклянная палочка, водяная баня; 3-5% (по массе) растворы FeCl_3 , Cr_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Cr_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Выполнение опыта

Внести в пробирку 5-7 капель раствора вещества А (см. таблицу) и по каплям (до появления помутнения) добавить раствор вещества Б. Отметить образование золя гидроксида и выделение газа.

Задание

Номер опыта	Вещество А	Вещество Б
1	FeCl_3	Na_2CO_3
2	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Na_2CO_3
3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Na_2CO_3
4	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
5	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Составить формулу мицеллы, обозначить ее составные части, указать электрические заряды.

3. Обменные реакции

Приборы и реактивы: пробирки цилиндрические или конические на 10 мл, пипетка, стеклянная палочка, водяная баня; 3-5% (по массе) растворы MnSO_4 , FeCl_3 , NiSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 , AgNO_3 , BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, NaOH .

Выполнение опыта

Внести в пробирку 1 каплю раствора вещества А (см. таблицу), добавить до трети объема пробирки дистиллированной воды, перемешать стеклянной палочкой и по каплям, перемешивая, добавить раствор вещества В до появления помутнения. Отметить образование золя вещества С. К полученному раствору золя добавить 2-3 капли электролита D. Что наблюдается при этом.

Задание

Номер	A	B	C	D
1	MnSO ₄	NaOH	Mn(OH) ₂	K ₂ SO ₄
2	FeCl ₃	NaOH	Fe(OH) ₃	AlCl ₃
3	NiSO ₄	NaOH	Ni(OH) ₂	NaCl
4	Al ₂ (SO ₄) ₃	NaOH	Al(OH) ₃	KCl
5	CuSO ₄	NaOH	Cu(OH) ₂	AlCl ₃
6	ZnSO ₄	NaOH	Zn(OH) ₂	KCl
7	AgNO ₃	NaOH	Ag ₂ O	NaCl
8	Hg(NO ₃) ₂	NaOH	Hg ₂ O	KCl
9	FeCl ₃	NH ₄ CNS	Fe(CNS) ₃	AlCl ₃
10	BaCl ₂	Na ₂ SO ₄	BaSO ₄	AlCl ₃
11	CuSO ₄	H ₂ S	CuS	NaCl
12	Pb(NO ₃) ₂	Na ₂ S	PbJ ₂	KCl
13	MnSO ₄	Na ₂ S	MnS	K ₂ SO ₄

14. В пробирку налить по 10 капель конц. HCl и 10% -го раствора силиката натрия (N₂SiO₃), перемешать. Получается коллоидный раствор - золь кремниевой кислоты H₂SiO₃. Нагреть содержимое пробирки на водяной бане, при этом происходит коагуляция золя и выделяется студенистый осадок геля кремниевой кислоты.

15. В 10% раствор силиката натрия пропустить ток оксида углерода (VI) из аппарата Киппа. Наблюдать образование золя кремниевой кислоты (H₂SiO₃), который через некоторое время превращается в студнеобразную массу – гель.

16. К 5-7 каплям насыщенного раствора силиката натрия (N₂SiO₃) прибавить при помешивании столько же насыщенного раствора хлорида аммония (NH₄Cl). Наблюдать выделение золя кремниевой кислоты (H₂SiO₃), переходящего в гель, и запах аммиака.

а) написать уравнения реакций между веществами А и В с образованием вещества С в молекулярной и ионной формах;

б) составить формулу мицеллы, обозначить ее составные части, указать заряды;

в) какой ион электролита D оказывает коагулирующее действие на золь?

г) как изменится формула мицеллы, если в опытах 1-12 наоборот, вещество А медленно добавлять к раствору вещества В? Какой ион окажет коагулирующее действие в этом случае?

д) как называются наблюдаемые в опытах 14-16 переходы золя в гель и как гель вновь превратить в золь?

4. Окислительно-восстановительные реакции

Опыт 1

К 5-7 каплям хлорида железа(III), помещенным в пробирку, добавить 2-3 капли раствора сульфида аммония. Наблюдать образование золя серы и осадка сульфида железа(III).

Опыт 2

К 5-7 каплям хлорида железа (III), помещенным в пробирку, добавить 4-5 капель сероводородной воды. Отметить появление мути от образующегося золя серы.

Опыт 3

Внести в пробирку 5-7 капель раствора бихромата калия, подкислить 2-3 каплями раствора серной кислоты и добавить по каплям раствор сероводородной воды до изменения окраски раствора. Отметить помутнение раствора от образовавшегося золя серы.

Опыт 4

Внести в пробирку 5-7 капель тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и добавить 3-4 капли хлорной воды. Отметить помутнение раствора от образующегося золя серы.

Опыт 5

2-3 кристаллика гипосульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) растворить в 8-9 каплях дистиллированной воды, (или взять 5-7 капель готового раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и добавить 2-3 капли раствора разбавленной соляной кислоты. Перемешать и через некоторое время наблюдать помутнение раствора за счет образования золя серы, а также выделение газа с едким запахом.

Опыт 6

В пробирку внести равные количества (по 5-7 капель) растворов сульфита натрия и сульфида натрия, подкислить 1-2 каплями разб. H_2SO_4 , перемешать. Наблюдать появление золя серы в виде мути.

Задание.

- 1) написать уравнение реакции в молекулярной форме, составить электронную схему для процессов окисления и восстановления;
- 2) привести формулу мицеллы, обозначить ее составные части, указать заряды.

Б. Методы диспергирования

I. Пептизация

Опыт 1

Получение золя гидроксида железа (III) методом пептизации.

Приборы и реактивы: колба на 200 мл, мерный цилиндр на 50-100мл, пипетка, стеклянная палочка, водяная баня, 1М раствор FeCl_3 , 1М раствор NH_3 , насыщенный раствор FeCl_3 , универсальный индикатор.

Выполнение. В колбу на 200 мл внести 2,5 мл 1М раствора FeCl_3 и добавить 50 мл дистиллированной воды. Осадить ион Fe^{3+} небольшим избытком 1 М раствора аммиака до $\text{pH}=8$ по универсальному индикатору. Дать осадку отстояться и многократно (3-5раз) декантировать до исчезновения запаха аммиака. К промытому осадку добавить дистиллированной воды примерно до половины объема колбы. Ввести пептизатор – 7-10 капель насыщенного раствора хлорида железа (III) и нагреть раствор на водяной бане,

периодически встряхивая. Если осадок остается, добавить еще несколько капель пептизатора, перемешивая и продолжая нагревание до полного растворения осадка.

Задание: написать формулу мицеллы, обозначить ее составные части, указать знаки электрических зарядов.

Опыт 2

Получение золя берлинской лазури методом пептизации на фильтре.

Приборы и реактивы: пробирки мерные на 10 мл, (с делениями), пипетка, стеклянная палочка, фильтровальная бумага, насыщенный раствор $[K_4(CN)_6]$, 50% раствор $FeCl_3$, 2% раствор щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$.

Выполнение. С помощью пипетки внести в пробирку 1.5 мл насыщенного раствора ферроцианида (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ и 0.5мл 50% (по массе) раствора хлорида железа (III). Полученный осадок перенести на фильтр, промыть водой, добавить 2-3 мл 2% раствора (по массе) щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) и осторожно перемешать стеклянной палочкой. Осадок быстро пептизируется и из фильтра стекает интенсивно окрашенный золь берлинской лазури. Анион $C_2O_4^{2-}$ адсорбируется на частицах осадка, сообщая им заряд и агрегативную устойчивость.

Задание. Написать уравнение реакции получения осадка, формулу мицеллы, обозначить ее составные части и указать заряды.

Варианты заданий

Номер					
1	A-I-1	A-II-1-1	A-II-2-1	A-II-3-1	B-I-1
2	A-I-2	A-II-1-2	A-II-2-2	A-II-3-2	B-I-1
3	A-I-3	A-II-1-3	A-II-2-3	A-II-3-3	B-I-1
4	A-I-4	A-II-1-4	A-II-2-4	A-II-3-4	B-I-1
5	A-I-5	A-II-1-5	A-II-2-5	A-II-3-5	B-I-1
6	A-I-6	A-II-1-6	A-II-2-1	A-II-3-6	B-I-1
7	A-I-7	A-II-1-7	A-II-2-2	A-II-3-7	B-I-1
8	A-I-8	A-II-1-1	A-II-2-3	A-II-3-14	B-I-1
9	A-I-9	A-II-1-2	A-II-2-4	A-II-3-16	B-I-1
10	A-I-10	A-II-1-3	A-II-2-5	A-II-4-1	B-I-1
11	A-I-11	A-II-1-4	A-II-2-1	A-II-4-2	B-I-1
12	A-I-12	A-II-1-5	A-II-2-2	A-II-3-7	B-I-1
13	A-I-13	A-II-1-6	A-II-2-3	A-II-3-8	B-I-2
14	A-I-3	A-II-1-7	A-II-2-4	A-II-3-9	B-I-2
15	A-I-6	A-II-1-1	A-II-2-5	A-II-3-10	B-I-2
16	A-I-9	A-II-1-2	A-II-2-1	A-II-3-11	B-I-2
17	A-I-12	A-II-1-3	A-II-2-2	A-II-3-12	B-I-2
18	A-I-2	A-II-1-4	A-II-2-3	A-II-3-13	B-I-2
19	A-I-5	A-II-1-5	A-II-2-4	A-II-3-14	B-I-2
20	A-I-8	A-II-1-6	A-II-2-5	A-II-3-16	B-I-2
21	A-I-1	A-II-1-7	A-II-2-1	A-II-4-1	B-I-2
22	A-I-4	A-II-1-1	A-II-2-2	A-II-4-2	B-I-2
23	A-I-7	A-II-1-2	A-II-2-3	A-II-4-3	B-I-2
24	A-I-10	A-II-1-3	A-II-2-4	A-II-3-14	B-I-2

Лабораторная работа № 2

Получение и диализ коллоидного раствора

Цель работы: практически ознакомиться с методами получения и очистки (концентрирования) коллоидных растворов; научиться составлять формулы мицелл гидрозолей в зависимости от условий их образования.

Приборы и реактивы: пробирки на 10мл, водяная баня, коллоидные мешочки; 2% растворы FeCl_3 , SbCl_3 , TiCl_4 , SnCl_2 , BiCl_3 , BeCl_2 , SbCl_5 , AgNO_3 ; 1М растворы CuCl_2 , NH_3 .

I. Получение и диализ золь, полученных методом гидролиза

Выполнение. Пробирку на 10 мл наполовину заполнить дистиллированной водой и нагреть до кипения. Добавить 2мл 2% (по массе) раствора вещества А и кипятить на водяной бане 3-5 минут до помутнения.. Мицелла с положительно заряженными частицами образуется за счет адсорбции ионов Б на поверхности частиц вещества С.

Перенести золь в коллоидный мешочек, поместить его в стакан с дистиллированной водой, добавить в стакан 2-3 капли водного раствора AgNO_3 , подогреть на водяной бане. Что наблюдается при этом? Как объяснить наблюдаемые явления? Написать уравнения химических реакций получения и очистки золя; составить формулу мицеллы и обозначить ее составные части.

Задание

Номер	А	Б	С
1	FeCl_3	FeO^+	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
2	SbCl_3	SbO^+	SbOCl
3	TiCl_4	TiO^{2+}	$\text{TiO}(\text{OH})_2$
4	SnCl_2	Sn^{2+}	$\text{Sn}(\text{OH})_2$
5	BiCl_3	BiO^+	BiOCl
6	BeCl_2	BeO^+	Be_2OCl_2
7	SbCl_5	SbO_2^+	SbO_2Cl
8	AlCl_3	AlO^+	$\text{Al}(\text{OH})_3$
9	ZnCl_2	Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
10	CoCl_2	Co^{2+}	$\text{Co}(\text{OH})_2$
11	CuCl_2	Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{OH})_2$

II. Получение и диализ золь, полученных методом пептизации

Выполнение. В пробирку на 10 мл внести 1 мл 1 М раствора вещества А и добавить 5мл дистиллированной воды. Получить осадок гидроксида, добавив небольшой избыток 1М раствора аммиака (до $\text{pH} \approx 8$ по универсальному индикатору) – см. табл.2. Дать осадку отстояться и 3-5 раз декантировать до исчезновения запаха аммиака. Добавить пептизатор –2-3 кристаллика

вещества А, нагреть раствор на водяной бане, периодически перемешивая. Если осадок не растворяется, добавить еще пептизатора, продолжая нагревание до просветления.

Перенести полученный золь в коллоидный мешочек, поместить его в стакан с дистиллированной водой, добавить в воду 2-3 капли раствора AgNO_3 , подогреть на водяной бане. Отметить и объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения химических реакций получения осадка гидроксида и очистки золя. Составить формулу мицеллы и обозначить ее составные части.

Задание

Номер	А	Объем 1М р-ра NH_3
1	FeCl_3	3мл
2	MnCl_2	2мл
3	NiCl_2	2мл
4	CuCl_2	1мл

Лабораторная работа № 3

Определение порога коагуляции золя

Задание. Определить порог коагуляции золя под действием электролитов. Проверить влияние заряда коагулирующего иона на пороге коагуляции; соответствие полученных порогов коагуляции уравнению Дерягина и правилу Шульце-Гарди.

Опыт 1. Определение порога коагуляции для гидроксида железа (III) при действии растворов электролитов:

- KCl (2M);
- K₂SO₄ (0,05M);
- K₃[Fe(CN)₆] (0,005M).

Приборы и реактивы. Химический стакан на 50мл, горелка газовая, подставка с асбестовой сеткой, стеклянная палочка пробирки мерные на 10мл (с делениями) штативы пробирочные; водные растворы FeCl₃ (2%), KCl (2M), K₂SO₄, (0,05M), K₃[Fe(CN)₆] (0,005M).

Выполнение.

- Нагреть в химическом стакане 25мл дистиллированной воды. Добавить 5мл водного раствора FeCl₃ (2% по массе), перемешать и кипятить еще 3-5 мин. (до изменения окраски раствора). Мицелла образуется за счет адсорбции ионов FeO⁺, получившихся в результате гидролиза, на поверхности частиц Fe(OH)₃:



- Налить в четыре пробирки по 5 мл золя, а в другие четыре соответствующие количества дистиллированной воды и раствора заданного электролита:

Номер пробы	Золь, мл	Вода + электролит, мл	Наличие помутнения
1	5	4 + 1	
2	5	3 + 2	
3	5	2 + 3	
4	5	1 + 4	

Влить раствор электролита в раствор золя, перемешать встряхиванием и отметить время начала процесса. Получаем четыре раствора, в которых концентрация золя одинакова (1 : 1), а концентрация электролита в каждой следующей пробирке в два раза больше, чем в предыдущей. Через 10 минут отметить в таблице знаком “+” номера проб, в которых произошла явная коагуляция (помутнение).

Рассчитать приближенные значения порога коагуляции:

$$C_{\text{пор}} = C_3 \cdot n \cdot V_3 / V_{\text{общ}}$$

где $V_{\text{общ}} = V_3 + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{золя}} = 10\text{мл}$; C_3 – концентрация электролита, моль/л; V_3 – минимальный объем электролита, необходимый для коагуляции, мл;

V_{H_2O} – объем воды, мл; $V_{золя}$ - объем золя; $C_{пор}$ – порог коагуляции, моль/л; n – число ионов – коагулянтов при диссоциации молекул электролита.

Аналогично определить пороги коагуляции для других двух указанных электролитов, сравнить полученные данные с рассчитанными значениями $C_{пор}$ по уравнению Дерягина и соблюдение правила Шульце-Гарди.

Опыт 2

Определение порога коагуляции золя берлинской лазури при действии растворов электролитов:

- а) KCl (2M);
- б) $MgCl_2$ (0,02M);
- в) $AlCl_3$ (0,002M);

Приборы и реактивы: химический стакан на 50 мл, стеклянная палочка, пипетка, пробирки мерные на 10 мл (с делениями), штативы пробирочные; водные растворы KCl (2M), $MgCl_2$ (0,02M), $AlCl_3$ (0.002M), $K_4[Fe(CN)_6]$ (0.01%), $FeCl_3$ (2%).

Выполнение

1. Приготовить золь берлинской лазури. К 25 мл 0.01% - го раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ добавить при непрерывном перемешивании 30 капель 2% - го раствора $FeCl_3$. Получится золь с отрицательно заряженными частицами.
2. См. опыт 1.2)

Варианты заданий	1	2	3	4	5	6
Номер опыта	I а	I б	I в	II а	II б	II в

Лабораторная работа № 4

Определение ККМ коллоидного ПАВ с помощью рефрактометра

В работе используется рефрактометр типа ИРФ-454. Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении света через границу раздела двух сред с разными показателями преломления.

На рефрактометре можно исследовать вещества с показателем преломления (n) от 1,2 до 2,0.

Все измерения проводят в "белом" свете (дневном или электрическом). Показатель преломления прозрачных сред определяют в проходящем свете, а полупрозрачных и мутных - в отраженном.

Несколько капель исследуемой жидкости помещают между двумя гипотенузными гранями АВ призмы 1 и A_1B_1 призмы 3 (см. рисунок № 1).

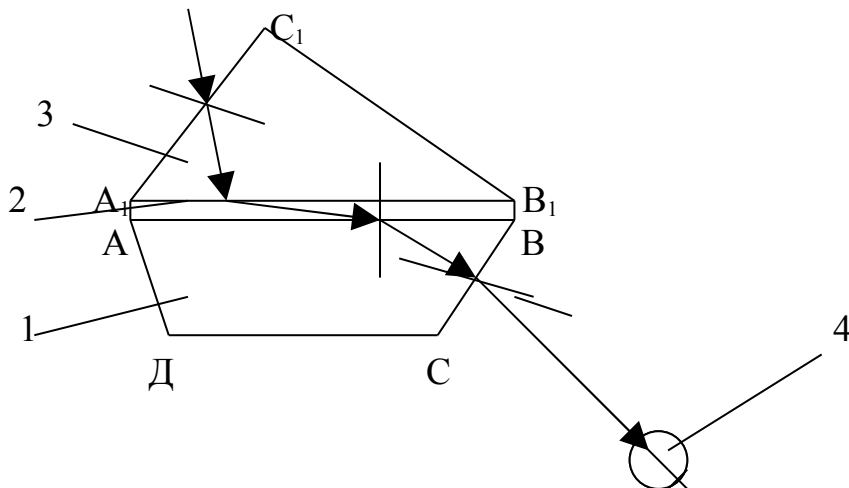


Рис.1. Схема призм рефрактометра:

1 - призма измерительная; 2 - жидкость исследуемая; 3 - призма осветительная; 4 - окуляр.

Луч света проходит осветительную призму 3, рассеиваясь на выходе матовой гранью A_1B_1 , входит в исследуемую жидкость и попадает на полированную грань АВ измерительной призмы 1.

Поскольку на рефрактометре исследуются вещества, показатель преломления которых меньше показателя преломления измерительной призмы, то лучи всех направлений, преломившись на границе жидкости и света, войдут в измерительную призму 1.

При рассмотрении пучка лучей, выходящих из призмы 2 в зрительную трубу, верхняя часть поля зрения последней будет освещена, а нижняя останется темной. Получаемая граница определяется лучом, выходящим из призмы 2. Граница светотени с перекрестием, штрихи шкалы и отсчетный

штрих оптической системой проектируются в фокальную плоскость окуляра 4.

Порядок работы с прибором

Рефрактометр и источник света установить так, чтобы свет падал на входное окно осветительной призмы или на зеркало, которым направляют свет во входное окно измерительной призмы.

На чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, нанесите две-три капли жидкости. Опустите осветительную призму и прижмите ее крючком.

Измерения прозрачных жидкостей проводят в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы 3, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом.

Измерение окрашенных и мутных проб проводят в отраженном свете. Для этого закрывают заслонкой входное окно осветительной призмы и с помощью зеркала направляют свет в измерительную призму, при этом темное и светлое поля меняются местами.

После нанесения исследуемого жидкого образца на измерительную призму установите окуляр на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала добейтесь наилучшей освещенности шкалы. Вращением одного из двух маховиков введите в поле зрения окуляра границу светотени. Вращайте второй маховик до исчезновения окраски граничной линии. Наблюдая в окуляр, первым маховиком наведите границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателя преломления снимите отсчет.

Цена деления шкалы $1 \cdot 10^{-3}$. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитайте по шкале показателей преломления, десятитысячные доли оценивайте на глаз.

Определение ККМ с помощью рефрактометра основано на изменении показателя преломления раствора ПАВ с изменением концентрации. График зависимости показателя преломления (n) от концентрации ПАВ имеет излом. По излому на этой зависимости находят ККМ.

Выполнение

По заданию преподавателя приготовить 6 растворов разных концентраций водорастворимых ПАВ. Определить показатель преломления каждого раствора с помощью рефрактометра вышеописанным способом.

Поверхности призм очищайте после каждого измерения. Окончив отсчет, откройте рефрактометрический блок и чистой мягкой салфеткой или листком фильтровальной бумаги удалите основное количество жидкости с рабочих поверхностей призм и оправ. После этого полированную грань измерительной призмы вытирайте очень осторожно, без нажима, чтобы не повредить полировку, фильтровальной бумагой, смоченной дистиллированной водой. Рефрактометрический блок после промывки подержите некоторое время открытым для просушки.

Полученные данные записать в таблицу.

Номер	ПАВ	$C_{m \text{ ПАВ}}$, Моль/л	Показатель преломления n
-------	-----	---------------------------------	-------------------------------

По экспериментальным данным построить зависимость показателя преломления от концентрации ПАВ. Из графика по излому зависимости $n - C_m$ найти ККМ.

Лабораторная работа №5

Определение степени набухания ВМС

Важнейшими свойствами полимеров являются лиофобность ("боязнь" растворителя) и лиофильность ("любовь" к растворителю). ВМС не растворяются в веществах, к которым они лиофобны: гидрофобные полимеры нерастворимы в воде и других полярных растворителях, а олеофобные - нерастворимы в углеводородах. Растворение полимеров возможно лишь в тех растворителях, к которым они лиофильны: гидрофильные полимеры могут быть растворены в воде и других полярных растворителях, а олеофильные - в углеводородах (нефтепродуктах).

Растворение полимеров проходит через предварительное набухание, которое заканчивается образованием жидкотекучих растворов. Если молекулы полимера имеют пространственно- развитое строение или "сшиты" между собой, то процесс растворения полимера "затормаживается" на стадии набухания - происходит так называемое ограниченное набухание. Оно характеризуется степенью набухания α , определяемой как отношение приращения объема испытуемого образца $(V-V_0)$ к его первоначальному объему V_0 :

$$\alpha = (V-V_0)/ V_0.$$

На практике степень набухания часто определяют как отношение приращения массы образца $(m-m_0)$ к его первоначальной массе m_0 :

$$\alpha = (m-m_0)/ m_0$$

Опыт А

Определение степени набухания полимера по приращению массы образца.

Образец полимера (массой $m_0 \cong 1\text{г}$) взвесить с точностью до 0,1 г, поместить в колбу на 50 мл, добавить 20 мл растворителя, закрыть пробкой. Через 24 часа выдержки извлечь образец из растворителя, осушить фильтровальной бумагой и взвесить. Затем вновь поместить образец в колбу и выдержать в растворителе до следующего занятия, взвесить.

Рассчитать степень набухания через 24 часа и через несколько суток.

Определить, какие свойства - лиофильные или лиофобные проявляет полимер к данному растворителю. К какому типу относится данное набухание: ограниченное набухание или образование раствора?

Полученные данные представить в виде таблицы:

Полимер	Растворитель	$m_{0,г}$	$M,г$	α

Варианты заданий:

Полимер: А-I - натуральный каучук;

А-II - резина.

Растворитель: 1 - керосин 6 – этилацетат;

2 - бензин 7 - четыреххлористый углерод;

3 - ацетон 8 – толуол;

4 - н-бутанол 9 - уксусная кислота;

5 - н-пропанол 10 - силиконовое масло.

Опыт Б

Определение степени набухания полимера по приращению объема.

В мерный цилиндр емкостью 50 мл налить 25 мл (V_1) воды с различным значением рН и поместить навеску желатина (3-4г). Отметить уровень воды в цилиндре (V_2). Через 1 час воду из этого цилиндра вылить в другой цилиндр и измерить объем (V_3). Определить степень набухания желатина: $\alpha = (V_1 - V_3)/(V_2 - V_1)$.

Варианты заданий

Номер	Б-1	Б-2	Б-3	Б-4	Б-5	Б-6
рН	3	5	7	9	11	11 13

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Программа курса	
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	4
Рекомендуемая литература по дисциплине.....	6
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	7
Основные признаки дисперсных систем (ДС).....	7
Классификация ДС.....	8
Ультрамикрогетерогенные (коллоидные) системы или золи.....	9
Примеры решения типовых задач.....	16
Составление формул мицелл. Определение заряда коллоидных частиц.....	16
Лабораторная работа № 1.....	27
Получение золь различных методами.....	27
Лабораторная работа № 2.....	32
Получение и диализ коллоидного раствора.....	32
Лабораторная работа № 3.....	34
Определение порога коагуляции золя.....	34
Лабораторная работа № 4.....	36
Определение ККМ коллоидного ПАВ с помощью рефрактометра.....	36
Лабораторная работа №5.....	38
Определение степени набухания ВМС.....	38

Составители:

Королев Виктор Васильевич

Савельев Владимир Иванович

Сафонова Любовь Петровна

Физическая химия дисперсных систем

Методические указания

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 1.03.2007. Формат 60x84 1/16. Бумага газетная. Усл. печ.
л. 2,33 Уч.-изд. л. 2,58.

Тираж экз. Заказ

Ивановский государственный химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и
финансов ИГХТУ

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7