

# КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

---

*Лабораторный практикум*



Федеральное агентство по образованию  
Тольяттинский государственный университет  
Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Машины и аппараты химических производств»

## **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

Лабораторный практикум

Тольятти  
ТГУ  
2010

УДК 544.7(075.8)

ББК 24.6 Я73

К607

Рецензенты:

д.п.н., профессор Тольяттинского филиала

Московского государственного университета пищевых производств

*В.Н. Воронин;*

д.х.н., профессор Тольяттинского государственного университета

*В.П. Шукин.*

**К607** Коллоидная химия: лабораторный практикум / сост. Г.И. Остапенко. – Тольятти : ТГУ, 2010. – 92 с.

В настоящем практикуме изложен порядок подготовки к лабораторным работам по коллоидной химии, даны рекомендации по выполнению экспериментов, обработке результатов работ и оформлению отчетов. Приведены краткие теоретические введения ко всем работам в объеме, необходимом для обработки экспериментальных данных и понимания процессов, происходящих при экспериментах.

Предназначен для студентов пищевых специальностей очной и заочной форм обучения.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета

# Тема 1. ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИКУМ

## Цели и задачи практикума

*Основные цели практикума:*

1. Более глубокое усвоение лекционного материала, непосредственное ознакомление студентов с рядом физико-химических явлений и закономерностей.

2. Выработка общего подхода к решению экспериментальных задач, овладение методикой обработки опытных данных.

*К концу практикума студент должен уметь:*

- разрабатывать методику проведения опытов для решения несложных экспериментальных задач;
- правильно подбирать приборы для опытов;
- грамотно вести журнал наблюдений;
- графически анализировать результаты измерений;
- интерпретировать экспериментальные данные с указанием выводов по работе.

*Для этого студент должен знать:*

- лекционный материал;
- методы графической обработки экспериментальных данных;
- правила приближенных вычислений;
- основные типы измерительных инструментов и приборов.

## 1.1. Этапы работы в практикуме

### 1.1.1. Подготовка к лабораторной работе

Лабораторный практикум включает два вида работы: самостоятельную подготовку во внеурочное время и работу в учебной лаборатории во время занятий. Причем большая часть работы (подготовка и оформление) выполняется самостоятельно. В течение одного четырехчасового лабораторного занятия студент должен выполнить эксперимент лабораторной работы и, как правило, отчитаться по одной из ранее выполненных работ.

Готовиться к лабораторной работе нужно заранее. Для этого у лаборанта лаборатории берут описание работы согласно индивидуальному графику выполнения работ. Описание работы необходимо внимательно прочитать, продумать ход экспериментов и форму записи результа-

тов измерений. После этого конспектируют описание в специальную тетрадь (лучше всего 48 листов) для лабораторных работ. Конспект должен содержать:

- 1) название и порядковый номер работы;
- 2) кратко сформулированную цель работы;
- 3) перечень необходимого оборудования и приборов;
- 4) последовательность выполнения работы.

### **1.1.2. Выполнение экспериментов**

Очень часто, особенно в первое время, студент не успевает за занятие выполнить запланированный объем работы. Поэтому в учебной лаборатории нужно работать четко и быстро, не теряя времени.

Выполнение экспериментов по времени можно разделить на несколько этапов (на первом занятии студент предварительно должен ознакомиться с правилами поведения в учебной лаборатории и техникой безопасности, изложенной в прил. 1).

1. Преподаватель проверяет лабораторную тетрадь, в которой должен быть конспект работы. При отсутствии конспекта студент не допускается к работе.

2. Студенты на рабочих местах знакомятся с оборудованием, при необходимости собирают экспериментальные установки, электрические схемы и т. д., продумывают и чертят в рабочей тетради таблицу для занесения результатов измерения.

Таблицу составляют так, чтобы в вертикальных столбцах размещались численные значения одной физической величины. Вверху столбца пишут символ величины и через запятую единицу измерения величины.

Каждая горизонтальная строка должна содержать численные значения различных величин, относящихся к одному опыту. В левой части строки проставляется номер опыта.

3. На рабочих местах преподаватель проводит краткий опрос, в ходе которого выясняется, как студент понимает цель работы, какие величины измеряются, в какой последовательности проводятся измерения, правильность составления таблицы и т. д.

4. Преподаватель задает конкретные условия опытов (температуру, время, концентрацию и т. д.). Такие условия в описаниях работ отмечены замечанием «по указанию преподавателя».

5. Студент тщательно проводит эксперименты. Результаты измерений сразу заносит в таблицу. ЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ВЕЛИЧИН СЛЕДУЕТ ЗАНОСИТЬ В ТАБЛИЦУ В ТЕХ ЕДИНИЦАХ ИЗМЕРЕНИЯ, В КОТОРЫХ ПРОГРАДУИРОВАН ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ ПРИБОР ИЛИ ИНСТРУМЕНТ.

Измерения проводят с максимальной точностью, которую позволяет измерительный инструмент. Поэтому результаты ИЗМЕРЕНИЯ ЗАПИСЫВАЮТ В ТАБЛИЦУ С ТОЧНОСТЬЮ ДО ОДНОГО ДЕЛЕНИЯ ШКАЛЫ ПРИБОРА.

6. Студент подписывает у преподавателя результаты измерений. Неверно выполненные эксперименты по распоряжению преподавателя переделывают вновь. ПОДПИСЬ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ НА ТАБЛИЦЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЯВЛЯЕТСЯ ЕДИНСТВЕННЫМ СВИДЕТЕЛЬСТВОМ ТОГО, ЧТО СТУДЕНТ БЫЛ НА ЗАНЯТИИ И ВЫПОЛНЯЛ ЭКСПЕРИМЕНТЫ.

7. Наводят порядок на рабочем месте, т. е. по указанию лаборанта сливают растворы, моют посуду, разбирают установку и т. д. Сдают лаборанту те приборы, которые получили у него в начале работы.

8. В оставшееся время студент должен, как правило, отчитаться по одной из выполненных ранее работ.

### **1.1.3. Обработка экспериментальных данных**

Обработка опытных данных и оформление результатов измерений производится, как правило, во внеурочное время.

Нужно помнить, что ПРИ ВЫЧИСЛЕНИЯХ НЕОБХОДИМО ВЫРАЖАТЬ ВСЕ ЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ВЕЛИЧИН В СИСТЕМЕ ЕДИНИЦ СИ. Несоблюдение этого правила приводит к потерям времени на неверный результат.

Получив окончательный результат, необходимо сделать выводы по работе. В выводе по работе нужно попытаться ответить на вопрос: согласуется ли результат с теорией или табличными данными?

При оформлении результатов работы следует руководствоваться изложенными ниже правилами.

### **Приближенные вычисления**

Главное правило при обсчете результатов эксперимента: ТОЧНОСТЬ ВЫЧИСЛЕНИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ И ТОЧНОСТЬ ОКОНЧАТЕЛЬНОГО РЕЗУЛЬТАТА РАСЧЕТА, ДОЛЖНА СООТВЕТСТВОВАТЬ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

Следствие из этого правила: ТОЧНОСТЬ ОКОНЧАТЕЛЬНОГО РЕЗУЛЬТАТА ВЫЧИСЛЕНИЙ ДОЛЖНА СООТВЕТСТВОВАТЬ ТОЧНОСТИ САМОГО ГРУБОГО ИЗМЕРЕНИЯ.

Нельзя округлять результат путем необоснованного округления расчетов, но нельзя и искусственно, оставляя все цифры после арифметических действий, завышать точность результата по сравнению с точностью экспериментов.

Результат любого измерения и любого эксперимента представляет собой приближенное число. Даже дробь  $1/3$  в десятичной системе исчисления становится приближенной. Результат любой математической операции с приближенными числами есть приближенное число, в котором могут появиться неверные цифры, которые следует отбросить.

Математическая операция с верной и неверной цифрами дает неверную цифру, а верной цифры с сомнительной даст сомнительную.

Поэтому результат вычисления не может быть точнее самого неточного числа в серии исходных чисел. Следовательно, округлять нужно не только числа окончательных результатов, но и исходные числа и числа промежуточных расчетов.

Приближенные числа принято записывать так, чтобы ошибка последней цифры не превышала десяти единиц соответствующего разряда. Тогда все цифры записанного числа, кроме последней, будут верными. Последняя цифра будет сомнительной, а все цифры за сомнительной – неверными.

При записи окончательного результата все неверные цифры отбрасываются с соблюдением правил округления. Например, если результат измерения равен  $1,2345$ , а ошибка  $0,02$ , то окончательный результат будет  $1,23 \pm 0,02$ , т. е. отброшены две неверные цифры, оставлены две верные цифры и одна сомнительная.

Если приближенное число входит в расчетную формулу, в нем сохраняют в качестве запасной одну неверную цифру. Так, число  $1,2345$  превращается в  $1,234$ , где цифра 4 запасная.

Напомним правила округления.

1. Если первая отбрасываемая цифра равна или больше пяти, то последняя сохраняемая цифра увеличивается на единицу ( $1,2346 \approx 1,235$ ). Если отбрасываемая цифра меньше пяти, то последняя цифра остается без изменения ( $1,234 \approx 1,23$ ).

2. При округлении целых чисел все цифры, отброшенные при округлении, заменяются множителем  $10^n$ , где  $n$  – количество отброшенных чисел. Например:

$$12345 \approx 12 \times 10^3;$$

$$20234 \approx 20 \times 10^3;$$

$$10234 \approx 10 \times 10^3.$$

При округлении десятичных дробей неверные цифры просто отбрасываются ( $1,2345 \approx 1,23$ ). Их нельзя заменить нулями, так как нуль в конце десятичной дроби говорит о ее точности. В числе 1,25 три верные цифры, а в числе 1,250 – четыре.

При расчетах с приближенными числами следует соблюдать правила округления результатов вычислений. Рассмотрим некоторые из этих правил.

1. При сложении и вычитании сначала все слагаемые округляются до сомнительной цифры, стоящей в высшем разряде, а затем производится сложение ( $1,23 + 0,1234 + 0,01234 \approx 1,23 + 0,12 + 0,01 = 1,36$ ). Следует заметить, что при вычитании близких по величине чисел возможна потеря точности. Например:

$$1,2345 - 1,2334 = 0,0011.$$

В операции вычитания участвуют числа, имеющие по пять значащих цифр, а в результате получено число с двумя цифрами, из которых только одна верная. (В таком случае нужно изменить или методику эксперимента, или способ расчета так, чтобы операция вычитания в вычислениях отсутствовала.)

2. При умножении и делении в полученном результате должно быть столько значащих цифр, сколько их содержится в одном из исходных чисел с наименьшим количеством цифр. Поэтому все исходные числа округляются, но при этом, если это может повлиять на результат, оставляется одна запасная цифра. Например:

$$0,012345 \approx 12,3 \approx 0,0123 \times 12,3 \approx 0,151.$$

3. При возведении в степень и исчислении корня у полученного числа оставляется столько цифр, сколько их имеется в основании. Например:  $1,23^2 \approx 1,51$ .

В числе, полученном после извлечения корня любой степени, оставляется столько значащих цифр, сколько их было в числе под корнем. Например:  $\sqrt{1,5129} \approx 1,2300$ .



4. При логарифмировании в мантиссе полученного числа сохраняется столько значащих цифр, сколько их было в логарифмируемом числе. Например:  $\ln 10,00 = 2,30$ .

Еще раз следует напомнить, что точность результатов вычислений ограничивается точностью измерений. Математические действия дают гораздо большее число значащих цифр, чем то, которое отвечает точности эксперимента и которое зависит от различного рода ошибок.

### **Построение графиков**

1. Графики следует чертить на миллиметровой бумаге или, в крайнем случае, на тетрадном листе в клетку.

2. По вертикальной оси откладывают исследуемую величину, по горизонтальной – величину, от которой зависит исследуемая.

3. Интервалы изменения переменных по обеим осям выбираются независимо друг от друга так, чтобы была представлена лишь экспериментально исследованная область измеренных величин, а сам график занимал бы практически все поле чертежа. Начало и конец отсчета каждой из осей определяется наименьшим и наибольшим значениями переменной, не обязательно начинать оси из нуля координат.

4. Масштаб на осях должен быть РАВНОМЕРНЫМ, т. е. равные отрезки на осях должны содержать одинаковые количества единиц величины.

Масштаб должен быть простым, т. е. кратным 1, 2, 5 или 10 единицам величины.

5. На концах осей указываются символы величин и через запятую единицы измерения. Например: « $I$ , А»; « $U$ , В»; « $C$ , моль/л» и т. д. Если на оси проставляется логарифм величины, то единица измерения величины ставится в квадратных скобках.

Если единица масштаба содержит много нулей, то следует выражать ее в виде:  $N \times 10^{\pm n}$ . Тогда на осях откладываются величины  $N$ , а множитель, определяющий порядок величин, включается в единицу измерения, например: « $I$ ,  $10^{-6}$  А» или « $I$ , мкА», « $U$ ,  $10^3$ » или « $U$ , кВ» (десятичные приставки, см. прил. 4).

6. Точки на график наносят точно и тщательно, обводят их каким-либо знаком ( $\times$ ,  $\circ$ ,  $\bullet$ ,  $\square$ ,  $\blacksquare$ ).

7. Обычно физические зависимости соответствуют плавно изменяющимся функциям, поэтому не следует соединять точки ломаной линией.

8. При экстраполяции кривых, т. е. продолжении их в неисследованную область, нужно проводить эти продолжения пунктирной линией.

9. Каждый график сопровождается подписью, поясняющей, что и от чего зависит.

10. Если на графике изображается несколько кривых, то экспериментальные точки разных кривых обозначаются различно, как сказано выше: точками, крестиками, треугольниками и т. д. Кривые нумеруются, а в подписи к графику даются соответствующие пояснения.

Пример грамотно выполненного графика см. на рис. 1.1.

#### **1.1.4. Защита работы**

Перед защитой необходимо тщательно проработать соответствующий лекционный материал и учебники по ссылкам на литературу в конце описания лабораторной работы. Следует еще раз внимательно просмотреть все расчеты и построения, чтобы назубок знать, что есть что в отчете по работе.

Следует помнить, что ОТЧЕТЫ ПО РАБОТАМ БЕЗ ПОДПИСИ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ НА РЕЗУЛЬТАТАХ ИЗМЕРЕНИЙ НЕ ПРИНИМАЮТСЯ. В этом случае студент должен выполнить вновь эксперимент по данной работе.

Защита начинается с просмотра преподавателем расчетов и графиков. По требованию преподавателя студент поясняет те или иные части отчета. Кроме того, защита сопровождается вопросами, например, такими:

- какой физический смысл имеет исследуемая величина;
- в каких единицах она измеряется;
- как она зависит от других физических величин;
- какое физико-химическое явление она характеризует;
- в чем суть этого явления?

В случае положительных ответов на вопросы преподаватель расписывается в конце отчета, и лабораторная работа считается завершенной.

Студент, выполнивший и защитивший ВСЕ запланированные лабораторные работы, получает зачет. Единственным основанием для выставления зачета в ведомость и зачетную книжку является лабораторная тетрадь со всеми зачтенными работами, предъявляемая преподавателю в конце семестра. Поэтому тетрадь нужно беречь и без особой необходимости никому не передавать.

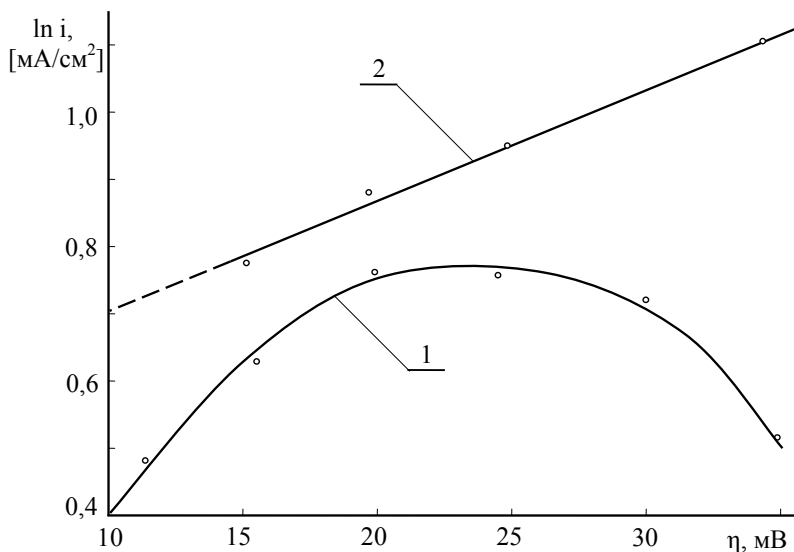


Рис. 1.1. Зависимость плотности тока от перенапряжения на электроде при различной концентрации потенциалопределяющих ионов, моль/л: 1 – 0,25; 2 – 0,50

## 1.2. Графический анализ результатов измерений

В случаях, когда требуется определить характер зависимости исследуемой величины от какого-либо влияющего на него фактора, наиболее эффективен и прост графический метод анализа результатов измерений.

Графики представляют результаты измерений в наиболее наглядной форме. Построив график, сразу можно выявить характерные особенности изучаемых зависимостей: области возрастания или убывания, максимумы или минимумы, области наименьшей и наибольшей скоростей изменения и т. д.

С помощью графиков можно решать и более серьезные задачи. Например, обработка графиков позволяет вывести эмпирические соотношения между исследуемыми величинами, т. е. получить аналитическую зависимость (формулу), связывающую эти величины.

Наиболее часто в лабораторном практикуме встречается линейная зависимость между исследуемыми величинами, поэтому ознакомимся с некоторыми способами представления экспериментальных данных в этом случае.

### 1.2.1. Уравнение линейной зависимости

Прежде всего вспомним, что уравнение линейной зависимости имеет вид:

$$y = y_0 + kx.$$

График зависимости изображен на рис. 1.2. Здесь  $y$  и  $x$  есть функция и аргумент соответственно.

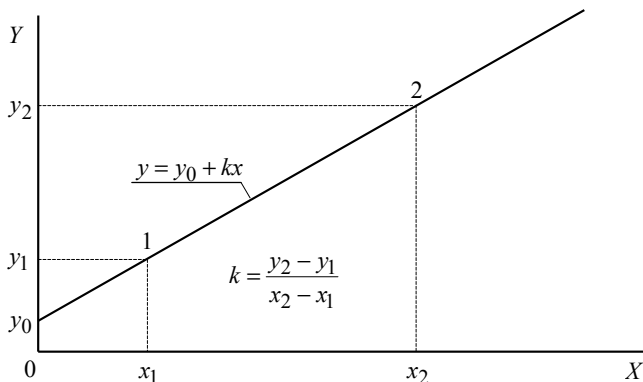


Рис. 1.2. График линейной зависимости

КОЭФФИЦИЕНТ  $k$  ОПРЕДЕЛЯЕТ НАКЛОН ПРЯМОЙ:

$$k = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}.$$

Причем точки 1 и 2 на прямой выбираются произвольно.

НАЧАЛЬНАЯ ОРДИНАТА  $y_0$  ЧИСЛЕННО РАВНА ОТРЕЗКУ, ОТСЕКАЕМУ ПРЯМОЙ НА ОСИ  $Y$  ПРИ  $x = 0$ .

Если на графике ось  $X$  изображена не от нуля, то

$$y_0 = \frac{y_1 x_2 - y_2 x_1}{x_2 - x_1}.$$

Графический анализ экспериментальных данных сводится к определению численных значений  $y_0$  и коэффициента  $k$ .

### 1.2.2. Графический анализ нелинейных зависимостей

Линейная зависимость очень удобна при графическом анализе. Поэтому нелинейные зависимости при возможности преобразуют в линейные с последующей проверкой соблюдения линейности.

Рассмотрим несколько примеров.

ПРИМЕР 1. Пусть исследована зависимость потенциала  $\varphi$  от расстояния  $r$  до заряда  $Q$ . Эти величины связаны уравнением

$$\varphi = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} ,$$

где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость среды.

Нетрудно заметить, что это выражение является уравнением прямой, в котором

$$y = \varphi; y_0 = 0; k = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon}; x = \frac{1}{r}.$$

Таким образом, на графике получится прямая, если построить зависимость  $\varphi$  от  $\frac{1}{r}$ . Вычислив из графика значение коэффициента наклона  $k$ , можно получить величину заряда  $Q$ :

$$Q = k4\pi\epsilon_0\epsilon .$$

**ПРИМЕР 2.** Пусть исследована зависимость сопротивления  $R$  проводника от температуры  $t$ . Эта зависимость описывается уравнением

$$R = R_0(1 + \alpha t),$$

где  $R_0$  — сопротивление при  $0^\circ \text{C}$ ;  $\alpha$  — температурный коэффициент сопротивления.

Если  $R_0$  не измерено, то его можно найти из прямой на графике зависимости  $R$  от  $t$ , экстраполируя или интерполируя эту прямую к  $0^\circ \text{C}$ .

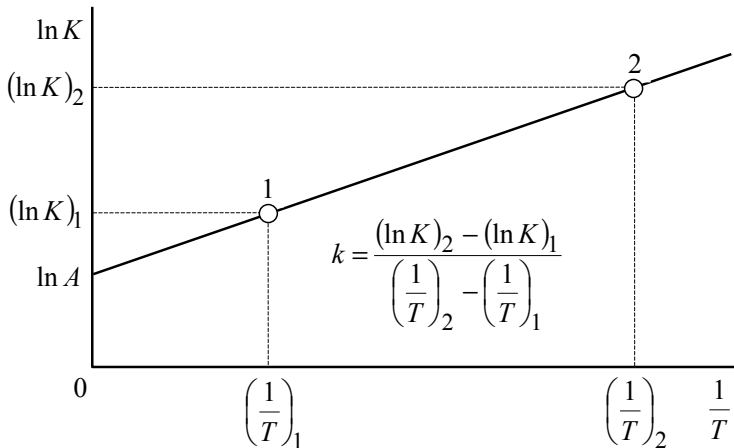


Рис. 1.3. Образец приведения нелинейной зависимости к линейному виду (к примеру 3)

Для нахождения  $\alpha$  перепишем предыдущее уравнение:

$$\frac{R}{R_0} = 1 + \alpha t.$$

Это тоже уравнение прямой, где

$$y = \frac{R}{R_0}; y_0 = 1; k = \alpha; x = t.$$

Если построить график зависимости  $\frac{R}{R_0}$  от  $t$ , то коэффициент наклона  $k$  даст значение  $\alpha$ .

**ПРИМЕР 3.** Пусть исследована зависимость константы скорости реакции  $K$  от температуры  $T$ . Уравнение этой зависимости

$$K = A \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right),$$

где  $A$  – константа, зависящая от природы реакции;  $\exp$  – основание натурального логарифма;  $\Delta E$  – энергия активации реакции;  $R$  – газовая постоянная.

Прологарифмируем это уравнение:

$$\ln K = \ln A + \frac{\Delta E}{R} \frac{1}{T}.$$

Это уравнение прямой, где

$$y = \ln K; y_0 = \ln A; k = \frac{\Delta E}{R}; x = \frac{1}{T}.$$

Построив зависимость  $\ln K$  от  $\frac{1}{T}$  и определив коэффициент наклона  $k$ , можно вычислить энергию активации (рис. 1.3):

$$\Delta E = kR.$$

### Литература

1. Сквайрс, Дж. Практическая физика / Дж. Сквайрс. – М.: Мир, 1971.
2. Светозаров, В.В. Основы обработки результатов измерений / В.В. Светозаров. – М.: Изд-во МИФИ, 1980.
3. Воробьев, Н.К. Практикум по физической химии / Н.К. Воробьев. – М.: Химия, 1975.
4. Кортнев, В.А. Практикум по физике / В.А. Кортнев, Ю.В. Рублев, А.Н. Куценко – М.: Высш. шк., 1963.

5. Агапов, Б.Т. Лабораторный практикум по физике / Б.Т. Агапов, Г.В. Максютин, П.И. Островерхов – М. : Высш. шк., 1982.
6. Кучин, В.Д. Введение в лабораторный практикум по физике / В.Д. Кучин, В.Р. Приймачек – Киев : Изд-во УСХА, 1979.
7. Соколовская, Е.М. Практикум по общей химии / Е.М. Соколовская, О.С. Зайцева – М. : Изд-во МГУ, 1981.

## Тема 2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДсорбция

### 2.1. Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение возникает на границе раздела фаз. Молекулы, находящиеся в поверхностном слое, отличаются от молекул внутри фазы по своему энергетическому состоянию. Молекула внутри фазы окружена себе подобными по состоянию, и силы межмолекулярного взаимодействия в этом случае скомпенсированы. Когда же молекула находится в поверхностном слое, она вступает в межмолекулярные взаимодействия с молекулами различных фаз, возникает результирующая сила  $P$ , направленная в сторону той фазы, в которой силы межмолекулярного взаимодействия больше.  $P$  часто называют внутренним давлением. Чтобы переместить молекулу из объема фазы на поверхность, надо совершить работу против внутреннего давления. Следовательно, молекулы поверхностного слоя по сравнению с внутрифазными молекулами обладают избытком свободной энергии. Мерай ее и является поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) равно обратимой изотермической работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу.

$$T = \text{const}, \quad \sigma = -\frac{\delta W}{dS_{1,2}}, \quad [\sigma] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м},$$

где  $\delta W$  – обратимая изотермическая работа образования площади поверхности  $dS_{1,2}$ ; так как  $\delta W < 0$  (над системой совершается работа), то в формулу вводится знак «минус». В условиях постоянства  $V$ ,  $T$ , и состава системы

$$-\delta W = dA,$$

где  $A$  – энергия Гельмгольца.

Тогда

$$\sigma = \frac{dA}{dS_{1,2}}.$$

В условиях постоянства  $P$ ,  $T$ , и состава системы

$$-\delta W = dG,$$

где  $G$  – энергия Гиббса.



Тогда

$$\sigma = \frac{dG}{dS_{1,2}}.$$

Поверхностное натяжение – основная термодинамическая характеристика поверхностного слоя жидкости на границе с газовой фазой или другой жидкостью. Поверхностное натяжение различных жидкостей на границе с собственным паром изменяется в широких пределах: от единиц для сжиженных низкокипящих газов до нескольких тысяч миллиджоулей на 1 м<sup>2</sup> для расплавленных тугоплавких веществ (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Поверхностное натяжение некоторых веществ в жидком состоянии на границе с воздухом или паром при 20° С

Жидкость	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	Жидкость	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
Ртуть	485	Бензол	28,9
Вода	72,75	Хлороформ	27,1
Глицерин	66,0	Ацетон	23,7
Этиленгликоль	46,7	Этиловый спирт	21,6
Анилин	42,9	Диэтиловый эфир	17,0

Поверхностное натяжение зависит от температуры. Для многих одноконпонентных неассоциированных жидкостей вдали от критической температуры хорошо выполняется линейная зависимость:

$$\sigma = \sigma_0 - a(T - T_0),$$

где  $\sigma$  и  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение при температурах  $T$  и  $T_0$  соответственно;  $a \approx 0,1$  мДж/м<sup>2</sup>×К – температурный коэффициент поверхностного натяжения. При критической температуре исчезает различие между жидкостью и ее паром и поверхностное натяжение становится равным нулю.

Поверхностное натяжение непосредственно можно измерить только в условиях обратимого изменения поверхности раздела фаз, т. е. при достаточной подвижности этой поверхности, например на границах «жидкость – пар» или «жидкость – жидкость» при не слишком высокой вязкости жидкостей. Поверхностное натяжение твердых тел определяется с большими трудностями и, как правило, косвенными методами.

Наиболее полно разработаны методы определения поверхностного натяжения на границе «жидкость – пар».

## 2.2. Адсорбция на границе «жидкий раствор – газ»

Адсорбция на границе «жидкий раствор – газ» заключается в концентрировании растворенного в жидкости вещества на поверхности раздела жидкого раствора и газа.

Для таких систем характерны следующие особенности.

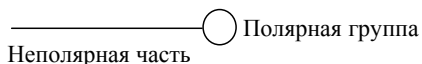
1. Поверхность жидкости равноценна для адсорбции, так как однородна.
2. Молекулы растворенного вещества не закреплены на определенных участках поверхности и могут свободно передвигаться.
3. Силы взаимодействия между молекулами газа малы, и ими можно пренебречь.

Величину адсорбции позволяет определить уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (2.1)$$

где  $\Gamma$  – избыточная адсорбция, моль/м<sup>2</sup>, которая показывает, на сколько 1 м<sup>2</sup> поверхностного слоя содержит больше (меньше) молей растворенного вещества, чем такой же слой в объеме фазы;  $c$  – молярная концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора, Дж/м<sup>2</sup>;  $R = 8,314$  Дж/моль×К – универсальная газовая постоянная;  $T$ , К – абсолютная температура.

Из уравнения Гиббса следует, что если  $d\sigma/dc < 0$ , т. е. при увеличении концентрации раствора, происходит уменьшение поверхностного натяжения, то  $\Gamma > 0$ . Растворенные вещества, способные снижать поверхностное натяжение растворов, называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). По отношению к водным растворам поверхностно-активными служат спирты, жирные кислоты и их соли, амины и другие вещества, имеющие дифильное строение, т. е. полярную часть (функциональную группу) и неполярную часть (углеводородный радикал). Молекулы ПАВ изображают так:



ПАВ по отношению к воде менее полярны. Например, дипольный момент воды равен 1,84 Д, а этанола – 1,7 Д. Значит, молекулы ПАВ взаимодействуют с молекулами воды слабее, чем молекулы воды между собой. Полярные молекулы воды взаимодействуют с полярными группами ПАВ, а неполярные части ПАВ стараются вытолкнуть на поверх-

ность, что приводит к снижению интенсивности силового поля и снижению поверхностного натяжения.

Из уравнения Гиббса следует, что при  $d\sigma/dc > 0$ , т. е. если при увеличении концентрации раствора происходит увеличение поверхностного натяжения, то  $\Gamma < 0$ . Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называют поверхностно-инактивными веществами (ПИВ). К ним относятся сильные электролиты: кислоты, щелочи, соли. Ионы, образующиеся при диссоциации, взаимодействуют с молекулами воды сильнее, чем молекулы воды между собой. Поэтому значительная часть ионов увлекается молекулами воды в объем раствора. Оставшиеся на поверхности раствора ионы создают силовое поле и повышают поверхностное натяжение.

Вещества, растворение которых не приводит к изменению поверхностного натяжения, называются поверхностно-неактивными веществами (ПНВ). Это органические вещества, у которых много полярных групп, например сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$  и глюкоза  $C_6H_{12}O_6$ .

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора при постоянной температуре  $\sigma = f(c)$  называют изотермой поверхностного натяжения. Изотермы поверхностного натяжения для ПАВ, ПИВ и ПНВ представлены на рис. 2.1.

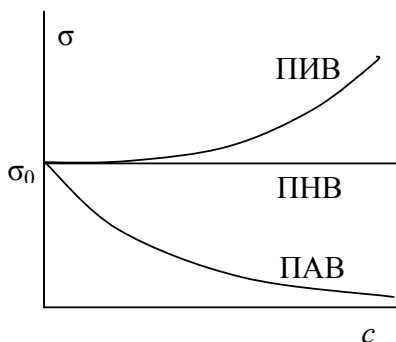


Рис. 2.1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ПАВ, ПИВ и ПНВ

Для того чтобы рассчитать избыточную адсорбцию по уравнению Гиббса, надо знать производную  $d\sigma/dc$ , которая имеет различные численные значения при различных концентрациях раствора. Чтобы было удобнее сравнивать влияние различных ПАВ на данную поверхность раздела, сравнивают производные  $(-d\sigma/dc)$  при  $c \rightarrow 0$ .

Величина  $(-d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$  называется поверхностной активностью ПАВ, обозначается  $g$  и измеряется в Дж $\times$ м $\times$ моль $^{-1}$ .

Поверхностная активность определяется графически путем построения касательной к изотерме поверхностного натяжения  $\sigma = f(c)$  в точке ее пересечения с осью ординат ( $\sigma_0$ ) (рис. 2.2).

В соответствии с геометрической трактовкой первой производной

$$g = (-d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0} = \operatorname{tg} \alpha. \quad (2.2)$$

Величина поверхностной активности зависит от длины углеводородного радикала. Об этом говорит эмпирическое правило Дюкло–Траубе: поверхностная активность ПАВ на границе их водных растворов с газом увеличивается в 3–3,5 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу  $-\text{CH}_2$ . Графически это правило продемонстрируем на примере гомологического ряда спиртов (рис. 2.3).

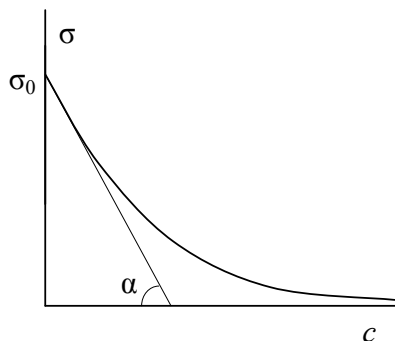


Рис. 2.2. Графическое определение поверхностной активности ПАВ

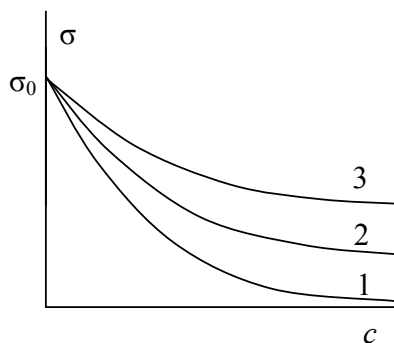


Рис. 2.3. Изотермы поверхностного натяжения для спиртов:  
 1 – изопропилового  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ; 2 – бутилового  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ;  
 3 – гексильового  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$

Из этого рисунка видно, что чем круче кривая, тем больше поверхностная активность:



Если известна кривая  $\sigma = f(c)$ , можно вычислить избыточную адсорбцию  $\Gamma_i$  для нескольких значений концентрации  $c_i$  и построить изотерму адсорбции  $\Gamma = f(c)$ . Для этого необходимо провести касательные к точкам  $(c_i, \sigma_i)$  на кривой  $\sigma(c)$ , определить  $\text{tg}\alpha_i = -d\sigma_i/dc_i$  и рассчитать  $\Gamma_i$  по уравнению Гиббса.

Определив значения избыточной адсорбции не менее чем для пяти различных концентраций, строят изотерму адсорбции  $\Gamma = f(c)$  (рис. 2.4).

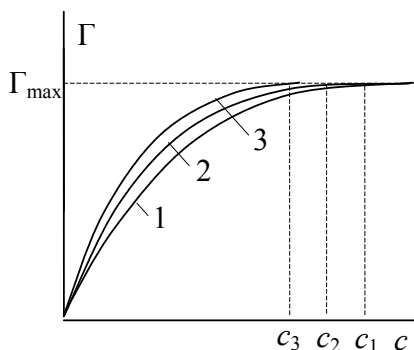


Рис. 2.4. Изотермы адсорбции для спиртов: 1 – изопропилового; 2 – бутилового; 3 – гексилового

Из рис. 2.4 видно, что по мере увеличения концентрации адсорбция возрастает вначале резко, затем все медленнее, приближаясь к некоторой величине, называемой предельной адсорбцией  $\Gamma_{max}$ . Из этого рисунка также видно, что

$$\Gamma_{max}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}) = \Gamma_{max}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \Gamma_{max}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}),$$

но эти значения предельных адсорбций достигаются при разных концентрациях:



То, что  $\Gamma_i$  во всех случаях стремится к  $\Gamma_{max}$ , можно объяснить тем, что адсорбция мономолекулярна. Но чем объяснить, что предельная адсорбция внутри гомологического ряда не зависит от длины углеводородного радикала? Это можно объяснить только строго определенным расположением молекул в поверхностном слое, которое представлено на рис. 2.5.

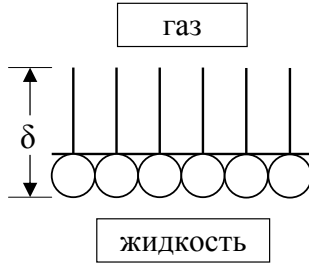


Рис. 2.5. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела «жидкость – газ»

Из-за вертикальной ориентации молекул ПАВ в поверхностном слое максимальная адсорбция  $\Gamma_{max}$  не зависит от длины углеводородного радикала, а определяется только размерами поперечного сечения молекулы, которые в гомологическом ряду остаются неизменными.

Предельная избыточная адсорбция ПАВ равна:

$$\Gamma_{max} = \frac{V_{max}^s}{S_{1,2}},$$

где  $V_{max}^s$  – количество ПАВ в насыщенном поверхностном слое;  $S_{1,2}$  – площадь межфазной поверхности, м<sup>2</sup>. Так как поверхность полностью заполнена молекулами ПАВ, то

$$S_{1,2} = S_0 \times v_{max}^s \times N_A,$$

где  $S_0$  – площадь занимаемая молекулой ПАВ на границе раздела, м<sup>2</sup>;  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$  молекул/моль – постоянная Авогадро. Отсюда

$$\Gamma_{max} = \frac{V_{max}^s}{S_0 \times v_{max}^s \times N_A} \text{ или } \Gamma_{max} = \frac{1}{S_0 \cdot N_A}. \quad (2.3)$$

Зная плотность растворенного вещества  $\rho$  и его молекулярную массу  $M$ , можно рассчитать толщину предельного адсорбционного слоя, которая будет соответствовать длине молекул (вследствие вертикальной ориентации молекул в мономолекулярном слое). Произведение  $\Gamma_{\infty} M$  эквивалентно массе адсорбата на 1 м<sup>2</sup>: моль/м<sup>2</sup> × кг/моль = кг/м<sup>2</sup>. Эту же массу можно выразить через произведение  $\delta \rho$  ( $m \times \text{кг}/m^3 = \text{кг}/m^2$ ), т. е.

$$\Gamma_{\infty} M = \delta \rho; \quad \delta = \Gamma_{\infty} M / \rho. \quad (2.3a)$$

Таким образом, предельная адсорбция позволяет определить размеры молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Зависимость величины адсорбции ПАВ от концентрации раствора  $\Gamma = f(c)$  хорошо описывается уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (2.4)$$

где  $\Gamma_{\max}$  – предельная адсорбция, значение которой соответствует максимальной адсорбции ПАВ поверхностным слоем, моль/м<sup>2</sup>;  $K$  – константа адсорбции, величина которой зависит от длины углеводородного радикала молекулы ПАВ (при увеличении длины цепи на 1 группу (–CH<sub>2</sub>–)  $K$  увеличится в 3–3,5 раза), м<sup>3</sup>/моль;  $\Gamma$ , моль/м<sup>2</sup> – равновесная избыточная адсорбция ПАВ из раствора с концентрацией  $c$ , моль/дм<sup>3</sup>. Константы  $\Gamma_{\max}$  и  $K$  в уравнении Ленгмюра определяют графически, приводя это уравнение к линейному виду. Для этого правую и левую части уравнения надо «перевернуть»:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max} Kc}. \quad (2.5)$$

Умножим обе части уравнения (2.5) на  $c$ :

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max} K}. \quad (2.6)$$

На рис. 2.6 показан график  $c/\Gamma = f(c)$ . Тангенс угла наклона  $\beta$  прямой к оси абсцисс

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{1}{\Gamma_{\max}} = \frac{\Delta\left(\frac{c}{\Gamma}\right)}{\Delta c}. \quad (2.7)$$

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $1/\Gamma_{\max}$ .

Решая совместно уравнения Гиббса и Ленгмюра, можно получить уравнение Шишковского, найденное эмпирически:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Kc), \quad (2.8)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение на границе «воздух – растворитель»;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе «воздух – раствор»;  $B$  – константа для данного гомологического ряда, не зависящая от длины углеводородного радикала, Дж/м<sup>2</sup>.

### 2.3. Адсорбция на границе «твердое тело – жидкий раствор»

Адсорбция на границе раздела «твердое тело – жидкий раствор» – это процесс самопроизвольного увеличения концентрации растворенного вещества вблизи поверхности твердого адсорбента. Этот вид адсорбции осложняется не только особенностями твердой поверхности

адсорбентов, но и тем, что при адсорбции из растворов происходит одновременная адсорбция растворителя и растворенного вещества.

На границе «твердое тело – раствор» различают два вида адсорбции – молекулярную, или адсорбцию неэлектролитов, когда твердое тело адсорбирует молекулы адсорбтива, и адсорбцию ионную, когда адсорбент избирательно адсорбирует из раствора электролита один из видов ионов.

Количественно адсорбцию растворенного вещества на твердом адсорбенте оценивают величиной удельной адсорбции:

$$\Gamma_{y\vartheta} = \frac{V(c_0 - c_s)}{m}, \quad (2.9)$$

где  $\Gamma_{y\vartheta}$  – количество адсорбированного вещества одним граммом адсорбента, моль/г;  $m$  – масса адсорбента, г;  $c_0$  – начальная концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $c_s$  – равновесная концентрация раствора после адсорбции, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора адсорбтива, дм<sup>3</sup>.

В области средних концентраций адсорбтива адсорбция растворенного вещества на твердом адсорбенте описывается уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma_{y\vartheta} = \beta c_s^{1/n}, \quad (2.10)$$

где  $\beta$  и  $n$  – эмпирические константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбтива, значения которых находят экспериментально.

Для описания адсорбции из раствора на твердом адсорбенте применимо также уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma_{y\vartheta} = \Gamma_{\max, y\vartheta} \frac{Kc_s}{1 + Kc_s}. \quad (2.11)$$

Наряду с концентрацией раствора, на адсорбцию на твердом адсорбенте из раствора влияют природа растворителя, растворенного вещества, адсорбента, время адсорбции и температура.

Так как молекулы растворителя и растворенного вещества – конкуренты при адсорбции, значит, чем хуже адсорбируется растворитель, тем лучше будет адсорбироваться растворенное вещество. Правило Шилова гласит: чем лучше растворитель растворяет вещество, тем хуже вещество адсорбируется из раствора.

Влияние природы растворенного вещества объясняется правилом уравнивания полярностей Ребиндера, которое говорит о том, что процесс адсорбции протекает в сторону уравнивания полярности фаз, и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей.



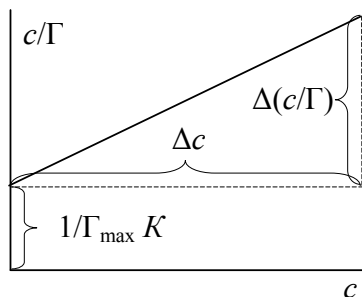


Рис. 2.6. Изотерма адсорбции в координатах уравнения (2.7)

Таким образом, чем больше разность полярностей между растворителем и твердым адсорбентом, тем лучше растворенное вещество будет адсорбироваться.

Адсорбционные способности твердых адсорбентов связаны с их полярностью и пористостью.

Полярные адсорбенты лучше адсорбируют полярные адсорбтивы, а неполярные адсорбенты – неполярные адсорбтивы.

Пористость твердых адсорбентов и размер молекул адсорбтива должны быть соизмеримы, т. е., если поры малы, а молекулы велики, адсорбция может происходить только на поверхности адсорбента.

Адсорбция из растворов протекает достаточно медленно. Этот процесс ускоряют перемешиванием. Повышение температуры приводит к уменьшению адсорбции.

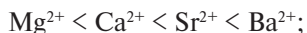
Для ионной адсорбции характерны следующие особенности.

1. В основе ионной адсорбции лежат химические силы взаимодействия между молекулами адсорбента и частицами адсорбтива, что приводит к кинетической необратимости процесса.
2. Адсорбируются ионы адсорбтива, а не молекулы.
3. Адсорбция протекает только на полярных адсорбентах и является избирательной, т. е. на данном адсорбенте адсорбируются либо катионы, либо анионы.
4. Адсорбция сопровождается образованием двойного электрического слоя (ДЭС).
5. Для ионной адсорбции характерно явление обменной адсорбции.

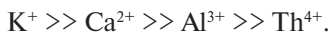
На ионную адсорбцию влияет прежде всего полярность адсорбента: чем полярнее адсорбент, тем лучше адсорбируются ионы из раствора,

а также на положительных центрах адсорбируются анионы, на отрицательных — катионы.

От химической природы адсорбтива, т. е. от кристаллического радиуса иона и величины его заряда также зависит ионная адсорбция. Чем больше кристаллический радиус иона, тем больше его поляризуемость, тем больше адсорбция. В соответствии с этим ионы располагают в лиотропные ряды, или ряды Гофмейстера по адсорбционной способности:

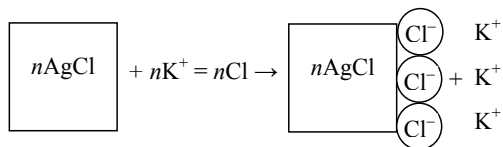


Чем больше заряд иона адсорбтива, тем сильнее он притягивается к противоположно заряженной поверхности адсорбента, тем сильнее адсорбция:



Если твердый адсорбент представляет собой кристаллическую структуру, тогда согласно правилу Панета—Фаянса на кристаллической поверхности адсорбируются те ионы, которые способны достроить кристаллическую решетку и образуют труднорастворимые соединения с ионами, входящими в кристалл.

Если в качестве адсорбента используют кристалл хлорида серебра, а адсорбтивом является раствор хлорида калия, тогда на кристалле будут адсорбироваться ионы хлора, но ни в коем случае не ионы калия:



Особенностью ионной адсорбции считают способность к ионному обмену между ионами адсорбента и ионами адсорбтива. Такой процесс называют ионообменной адсорбцией.

Твердые адсорбенты, предназначенные для ионообменной адсорбции, называют ионитами. Обычно их классифицируют по происхождению на природные и синтетические; по составу — на неорганические и органические; по знаку заряда обменивающихся ионов — на катиониты, аниониты и амфолиты.

## 2.4. Адсорбция газа на твердых поверхностях

Характерной особенностью твердых поверхностей является их пористость. Природа поверхности адсорбента, размеры и форма его пор влияют на адсорбцию, изменяют ее количественные и качественные характеристики, т. е. механизм адсорбции.

Несмотря на разнообразие адсорбционных процессов, они всегда связаны с особой структурой твердой поверхности, и в частности, с пористостью адсорбента.

### 2.4.1. Особенности адсорбции на поверхности твердых тел

В отличие от поверхности жидкости поверхность твердых тел геометрически и энергетически неоднородна, т. к. твердые адсорбенты могут иметь поры. Одной из основных характеристик подобных адсорбентов является пористость  $\Pi$ , она равна отношению суммарного объема пор  $V_{\text{п}}$  к общему объему адсорбента  $V_{\text{об}}$ , т. е.  $\Pi = V_{\text{п}}/V_{\text{об}}$ . В зависимости от пористости твердые адсорбенты делятся на две группы: *непористые* и *пористые*.

Поверхность раздела фаз у непористых адсорбентов соответствует контуру твердого тела. У пористых адсорбентов эта поверхность значительно больше за счет наличия пор. Часто пористые адсорбенты применяют в виде порошков. Адсорбция на порошкообразных адсорбентах определяется их удельной поверхностью, которая рассчитывается по формуле

$$S_{\text{уд}} = S/m \text{ м}^2/\text{кг}. \quad (2.12)$$

Удельная поверхность пористых порошкообразных адсорбентов значительно превышает удельную поверхность непористых адсорбентов и в большей степени зависит от поверхности пор, чем от поверхности, определяющей контур частиц.

Например, адсорбируемая на твердой поверхности молекула азота занимает площадь  $0,162 \text{ нм}^2$ . Для адсорбции 55 мл азота при нормальных условиях в виде мономолекулярного слоя площадь поверхности твердого непористого тела должна составлять  $239 \text{ м}^2$ . Для адсорбции этого же количества азота потребуется всего  $0,5 \text{ г}$  активированного угля, являющегося пористым порошкообразным адсорбентом.

Характеристика непористых и пористых порошкообразных адсорбентов приведена в табл. 2.2.

Пористые адсорбенты могут иметь поры различного размера (рис. 2.7). В зависимости от размера пор адсорбенты делятся на *микропористые*, *мезопористые* или *переходнопористые*, а также на *макропористые*. Диаметр микропор соизмерим с размерами молекул.

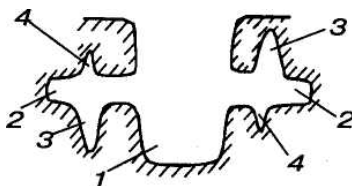


Рис. 2.7. Структура пористой поверхности: 1 – макропоры; 2 – мезопоры; 3, 4 – микропоры

Пористость не только резко повышает удельную поверхность адсорбента, но и влияет на механизм адсорбции.

Адсорбция на микропористых адсорбентах заключается в объемном заполнении пространства пор, а адсорбция на мезопористых адсорбентах – в капиллярной конденсации паров адсорбата. Адсорбционная емкость микропор определяется не только их удельной поверхностью, но и объемом самих микропор.

Значительную часть дисперсных систем и их продуктов можно отнести к непористым адсорбентам. К ним, в частности, относятся цемент и бетон и изделия из них. Удельная поверхность сахара-песка и сахарной пудры не превышает  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; согласно классификации, приведенной в табл. 2.2, их можно отнести к непористым адсорбентам. Крупы, например рис, пшено, гречка, некоторые сорта растворимого кофе и другие сыпучие пищевые массы также относятся к непористым адсорбентам.

Таблица 2.2

#### Характеристика адсорбентов

Адсорбенты	Диаметр пор <sup>1</sup> , нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$
Непористые	— — —	1–500
Макропористые	> 4,0	$(0,5–2,0)10^3$
Мезопористые	1,2–4,0	< $4 \cdot 10^5$
Микропористые	< 1,2	$(> 4 \cdot 10^5)^2$

<sup>1</sup> Размер пор приведен по классификации М.М. Дубинина.

<sup>2</sup> Объем микропор обычно составляет не более  $0,5 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$  ( $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Часть непорошкообразных и порошкообразных дисперсных систем являются макропористыми адсорбентами. К ним относятся ткани, асбест, древесина и некоторые пищевые массы: хлеб, сухари, макароны, пастила, зефир и др. Мука является макропористым порошкообразным адсорбентом. Так, удельная поверхность различных сортов пшеничной муки лежит в пределах  $(0,06-0,27) 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

В промышленности применяют микро- и мезопористые адсорбенты на основе минеральных веществ и угольных материалов.

Минеральные мезопористые адсорбенты используют для осветления и стабилизации полупродуктов фруктово-ягодных соков, растительных масел, питьевой и технической воды, в качестве осушителей продуктов и для других целей. К минеральным относятся глинистые адсорбенты – бентониты различного класса с разбухающими кристаллическими решетками: монтмориллонит, каолин, палыгорскит, гидрослюда и др. Если бентонитовые глины подвергнуть активации, то их адсорбционная способность увеличивается. Удельная поверхность и размеры пор глин соответствуют поверхности мезопор. Так, некоторые глинистые адсорбенты, применяемые в промышленности, имеют удельную поверхность  $(1,5-4,0)10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Кремнеземистые породы природных глин (диатомиты, опоки и трепелы), принадлежащие к группе алюмосиликатов ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ) щелочных и щелочноземельных металлов, также относятся к мезопористым адсорбентам, их используют в виде суспензий, нанесенных на фильтрующую основу, обычно ткань. Фильтрующие адсорбенты подобного типа применяют для очистки растворов и сиропов от взвесей, коллоидных и желеобразных веществ в сахарной, пивоваренной промышленности и при производстве соков, для обесцвечивания сахарных и глюкозных сиропов. При помощи глин в процессе рафинации жиров осуществляется их очистка от свободных жирных кислот и красящих веществ.

К микропористым минеральным порошкообразным адсорбентам относятся цеолиты, которые представляют собой щелочные (Na, K) и щелочноземельные (Ca, Mg) алюмосиликаты и характеризуются общей формулой  $\text{Me}_n\text{Al}_x\text{Si}_y\text{H}_2\text{O}_z$ , где Me – ион металла. Цеолиты могут быть природные и синтетические. Наибольшее значение цеолиты приобретают в процессе осушки газов и воздуха, а также при очистке различных жидких продуктов.

Угольные микропористые адсорбенты получают высокотемпературной обработкой без доступа воздуха различных ископаемых углей, древесины, торфа и других веществ, богатых углеродом. После дополнительной обработки паром или инертными газами для очистки пор и введения добавок, способствующих адсорбции, получают активированные угли. За счет пористости активированного угля его удельная поверхность увеличивается на три порядка и превышает  $4 \times 10^5$  м<sup>2</sup>/кг, а объем его пор –  $0,5 \times 10^{-2}$  м<sup>3</sup>/кг (0,5 см<sup>3</sup>/г). Активированный уголь, используемый в медицинских целях, выпускается в виде таблеток массой 0,25 г. В одной такой таблетке реализуется поверхность около 100 м<sup>2</sup>. Угольные адсорбенты широко используются в различных отраслях промышленности. Существуют более 1000 различных марок адсорбентов на основе активированных углей, свыше 200 из них применяются в пищевой промышленности.

#### 2.4.2. Адсорбция газов

В случае порошкообразных адсорбентов различие между ними и непористыми адсорбентами обусловлено лишь величиной удельной поверхности.

В случае адсорбции газов уравнение Гиббса (2.1) приобретает следующий вид:

$$\Gamma = -(p/RT)(d\sigma/dp), \quad (2.13)$$

где  $p$  – равновесное парциальное давление адсорбтива в газовой среде.

Для адсорбции газа на твердых адсорбентах справедливо уравнение Ленгмюра (2.4), которое можно представить в виде:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (2.14)$$

где  $\Gamma$  и  $\Gamma_{\max}$  – текущая и предельная адсорбция газов соответственно.

Физический смысл предельной адсорбции тот же, что и в случае адсорбции на границе «жидкость – газ».

Для адсорбции газов также справедливо полуэмпирическое уравнение Фрейндлиха (2.10):

$$\Gamma = kp^{1/n}; \quad \ln \Gamma = \ln k + (1/n) \ln p. \quad (2.15)$$

Для небольших концентраций или парциальных давлений существует линейная зависимость между адсорбцией и давлением и удовлетворительно соблюдается закон Генри:

$$\Gamma = k_{\Gamma} p. \quad (2.16)$$

Уравнения (2.14)–(2.16) справедливы для адсорбции на непористых и пористых адсорбентах.

В микро- и мезопорах процесс адсорбции существенным образом отличается от адсорбции на непористых и макропористых адсорбентах. Для микропористых адсорбентов это отличие заключается в объемном заполнении микропор (рис. 2.8,а). Размеры микропор небольшие, но их очень много, поэтому микропоры обладают относительно большим объемом и удельной поверхностью (табл. 2.2).

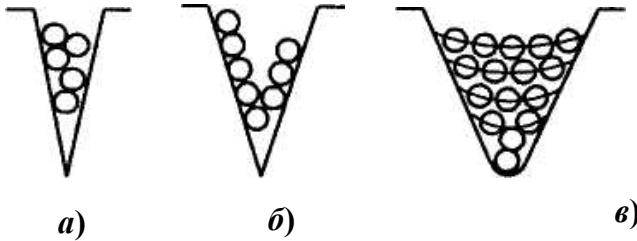


Рис. 2.8. Объемное заполнение микропор (а) и стадии капиллярной конденсации (б, в)

Во всем объеме микропор действует поле адсорбционных сил, которое и определяет особенности адсорбции. Теорию объемного заполнения микропор разработал М.М. Дубинин. Согласно развиваемым им представлениям, адсорбция в этом случае определяется уже не поверхностью микропор, а их объемом  $V$ . Предельная адсорбция  $\Gamma_{max}$  будет определяться предельным объемом адсорбционного пространства  $V_{max}$ , а адсорбция прямо пропорциональна объему пор.

Адсорбция на мезопористых поверхностях протекает в основном по механизму капиллярной конденсации. Сначала (рис. 2.8,б) в этих порах, называемых капиллярными, образуется монослой или полислой адсорбата. Затем происходит конденсация паров (рис. 2.8,в), в результате чего в порах образуется жидкость, которая и заполняет капилляры.

Если жидкость смачивает поры, то в них образуется вогнутый мениск. Давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоской. В результате капиллярная конденсация в порах протекает при давлениях, меньших, чем давление насыщенного пара, и более интенсивно, чем над плоской поверхностью.

Капиллярная конденсация тем значительнее, чем меньше размеры пор и больше кривизна мениска жидкости, и характерна для всего диапазона размеров мезопор.

Изотерма адсорбции на пористых адсорбентах в случае капиллярной конденсации имеет своеобразную петлю (рис. 2.9), характеризующую гистерезис. Нижняя ветвь 1 петли определяет адсорбцию, а верхняя 2 – десорбцию. Сконденсированная жидкость, заполняя сначала часть объема пор, уменьшает их размеры и ускоряет тем самым капиллярную конденсацию и заполнение всего объема пор. В верхней части на краях пор в случае смачивающей жидкости образуется вогнутый мениск. Давление, при котором происходит испарение жидкости из пор, будет определяться не радиусом пор, а радиусом мениска жидкости. Уменьшение радиуса мениска по сравнению с радиусом пор означает, что десорбция может начаться при меньшем давлении, чем адсорбция, т. е. для извлечения жидкости из капилляра необходимо меньшее давление, чем для заполнения капилляра. Это обстоятельство является одним из важнейших, определяющих гистерезисные явления.

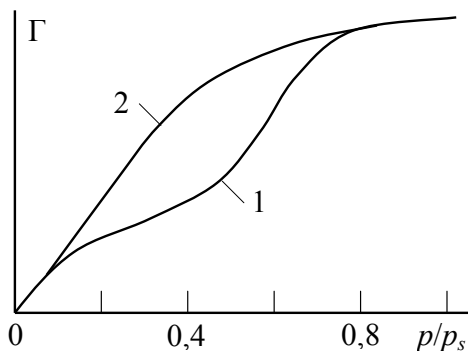


Рис. 2.9. Изотерма адсорбции при капиллярной конденсации:  
1 – кривая адсорбции; 2 – кривая десорбции



# Лабораторная работа 1

## Измерение поверхностного натяжения растворов ПАВ сталагмометрическим методом

### Цели работы

1. Освоение методики измерения поверхностного натяжения.
2. Построение изотермы поверхностного натяжения раствора ПАВ.

*Введение.* Определение поверхностного натяжения этим методом основано на том, что в момент отрыва капли от нижнего конца вертикальной трубки вес капли ( $P$ ) уравнивается силой ( $F$ ), которая действует вдоль окружности шейки капли и препятствует ее отрыву:  $P = F$ . Здесь

$$F = 2\pi r\sigma, \quad (2.17)$$

где  $r$  – радиус шейки капли в момент отрыва от трубки;  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости.

Так как  $r$  меньше, чем радиус трубки ( $R$ ), то вводят поправочный коэффициент  $k$ :

$$r = kR. \quad (2.18)$$

Поправочный коэффициент  $k$  зависит от отношения объема капли ( $V$ ) к кубу  $R$ :

$$k = V/R^3.$$

Экспериментально показано, что этот коэффициент не очень сильно меняется при изменении объема капель даже в 1000 раз.

Следовательно, можно считать, что он одинаков для разных жидкостей и зависит только от геометрических параметров самой трубки. Тогда

$$F = 2\pi kR\sigma.$$

Так как в момент отрыва капли  $F = P$ , определив вес образующейся капли, можно вычислить поверхностное натяжение жидкости:

$$\sigma = \frac{P}{2\pi kR}. \quad (2.19)$$

Для определения веса капли пользуются сталагмометром, в качестве которого можно представить бюретку, заканчивающуюся внизу тонким капилляром. Для измерения поверхностного натяжения в сталагмометр заливают исследуемую жидкость и медленно, по каплям, начинают выпускать жидкость через капилляр. Когда уровень жидкости

подойдет к нулевой метке, начинают считать число капель  $n$  жидкости, вытекающей из бюретки, до тех пор, пока уровень жидкости не достигнет нижней метки. Если известны объем между метками ( $V$ ) и плотность жидкости ( $\rho$ ), то вес капли ( $P$ ) можно вычислить по формуле

$$P = \frac{V\rho g}{n}, \quad (2.20)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения.

Подставив правую часть этого уравнения в выражение для расчета поверхностного натяжения (1.3), получаем:

$$\sigma = \frac{V\rho g}{n2\pi kR}. \quad (2.21)$$

В этом уравнении от природы жидкости зависят только ее плотность  $\rho$  и число капель  $n$ . Остальные величины определяются геометрическими параметрами самого сталагмометра ( $V$ ,  $k$ ,  $R$ ) или являются константами ( $g$ ,  $\pi$ ). Поэтому удобно проводить относительное определение поверхностного натяжения, сравнивая истечение из данного сталагмометра исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением ( $\sigma_0$ ):

$$\sigma = \frac{V\rho g}{n2\pi kR} \quad \text{и} \quad \sigma_0 = \frac{V\rho_0 g}{n_0 2\pi kR}; \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho n_0}{n\rho_0}; \quad \sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}, \quad (2.22)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды;  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности исследуемого раствора и воды соответственно (используют справочные значения или измеряют с помощью ареометра или пикнометра); для разбавленных растворов можно принять, что  $\rho = \rho_0$ . Тогда

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0}{n}. \quad (2.23)$$

Если стандартной жидкостью является вода, величину  $n_0$  называют водяным числом сталагмометра.

Чем меньше поверхностное натяжение истекающей из сталагмометра жидкости, тем меньший объем имеет капля, тем, следовательно, больше будет число капель  $n$ .

При измерении сталагмометром поверхностного натяжения растворов коллоидных ПАВ, имеющих большие молекулы, необходимо увеличивать время образования капли. Так, если капля образуется быстро, на ее поверхности из-за медленной диффузии таких молекул не успевает установиться равновесное значение поверхностного натяжения.

Для таких растворов измерения проводят при различных, все уменьшающихся скоростях истечения, пока число капель  $n$  не приобретет максимальное постоянное значение. Это значение и берут для расчета. Для увеличения времени образования капли в простейшем случае используют винтовой зажим, позволяющий уменьшать просвет резиновой трубки бюретки, тем самым уменьшая скорость истечения жидкости.

Обычно придерживаются скорости истечения, обеспечивающей образование 1–3 капель в минуту.

При правильно выбранном времени образования капель сталагмометрический метод дает достаточно точные значения поверхностного натяжения растворов ПАВ.

*Приборы и реактивы:* сталагмометр (бюретка) на штативе; колбы на 50–100 мл – 7 шт.; мерная пипетка на 25 мл; дистиллированная вода; хромовая смесь.

#### *Порядок выполнения работы*

Перед началом работы сталагмометр тщательно промывают хромовой смесью, затем несколько раз ополаскивают дистиллированной водой, так как ничтожные следы жиров, которые являются ПАВ, могут сильно исказить полученные результаты. Затем:

#### 1. Составляют таблицу измерений.

№ опыта	Концентрация $c$ ПАВ, моль/м <sup>3</sup>	Число капель $n_0$ и $n$	$\sigma_0$ и $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
1			
2			
...			

2. Сначала опыт проводят с дистиллированной водой. Для этого в бюретку заливают воду выше нулевой отметки (при этом в трубке не должно быть пузырьков воздуха) и винтовым зажимом регулируют скорость истечения воды 1–3 капли в минуту. Когда мениск воды дойдет до верхней метки, начинают отсчет капель до достижения нижней метки бюретки. Опыт повторяют 2–3 раза. Разница между отдельными отсчетами не должна превышать 1–2 капли.

3. По указанию преподавателя для исследуемого ПАВ готовят пять–шесть растворов различной концентрации, причем концентрация каждого последующего раствора должна быть меньше предыдущего

в 2 раза. Для этого в колбу 1 наливают 75 мл исходного раствора спирта, а в остальные наливают по 25 мл дистиллированной воды. Затем в колбу 2 добавляют 25 мл из первой колбы, хорошо перемешивают и отбирают пипеткой 50 мл раствора, который переносят в колбу 3, и т. д.

4. Аналогично п. 2 проводят опыты со всеми растворами, начиная с раствора меньшей концентрации. При работе с растворами ПАВ опять регулируют время образования капли до скорости истечения 1–3 капель в минуту. Измеряют число капель  $n$  исследуемых растворов.

5. Результаты всех измерений помещают в таблицу измерений. Под таблицей записывают температуру, при которой проводились опыты, и дают таблицу измерений на подпись преподавателю.

#### *Обработка результатов измерений*

1. По табл. 2.3 определяют величину  $\sigma_0$  для воды.

Таблица 2.3

#### Поверхностное натяжение воды при различной температуре

Температура, °С	0	10	20	30	40	50	60
$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	75,62	74,22	72,75	71,15	69,55	67,91	66,17

2. Рассчитывают средние значения  $n$  для всех растворов и  $n_0$  для воды.

3. Используя средние значения числа капель, по формуле (2.23) рассчитывают величины поверхностного натяжения для всех растворов.

4. Строят зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора ПАВ (изотерму поверхностного натяжения).

5. Проводят касательную к изотерме при  $c$ , стремящемся к нулю (рис. 2.2).

6. Рассчитывают поверхностную активность  $g$  ПАВ как тангенс угла  $\alpha$ :

$$g = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \sigma}{\Delta c} \left[ \frac{\text{мДж} \times \text{м}}{\text{моль}} \right].$$

#### **Контрольные вопросы**

1. Что такое поверхностное натяжение, какова его размерность?
2. Каковы причины возникновения поверхностного натяжения?
3. Как зависит поверхностное натяжение от температуры?
4. В чем заключается сталагмометрический метод? По какой формуле ведут расчет поверхностного натяжения?

## Лабораторная работа 2

### Исследование зависимости поверхностного натяжения от длины углеводородной цепи молекулы ПАВ

#### *Цели работы*

1. Построение изотерм поверхностного натяжения растворов ПАВ.
2. Графическое определение поверхностной активности гомологов.
3. Расчет коэффициента Траубе.

*Краткие теоретические положения.* Влияние растворенного вещества на поверхностное натяжение раствора характеризуется поверхностной активностью вещества. Количественно поверхностную активность выражают производной по уравнению (2.2)

$$g = (-d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0},$$

которая численно равна понижению поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации поверхностно-активного вещества на единицу. Символ  $c \rightarrow \infty$  означает, что производная  $\sigma$  по  $c$  должна быть взята в области бесконечно разбавленных растворов. Для экспериментального определения поверхностной активности необходимо построить изотерму поверхностного натяжения и рассчитать поверхностную активность как тангенс угла наклона касательной, проведенной через начальную точку изотермы поверхностного натяжения  $\sigma_0$  (рис. 2.2). Графически поверхностную активность рассчитывают как тангенс угла  $\alpha$  на рис. 2.2, причем длину катетов выражают в единицах, в которых приведены  $\sigma$  и  $c$ .

Поверхностная активность органических соединений зависит, главным образом, от размера и строения их углеводородного радикала. Отношение поверхностных активностей двух ближайших гомологов называют коэффициентом Траубе ( $\beta$ ):

$$\beta = \frac{g_{n+1}}{g_n}. \quad (2.24)$$

Для каждой границы раздела фаз величина  $\beta$  приблизительно постоянна в пределах гомологического ряда. Например, для системы вода – воздух  $\beta$  лежит в пределах 3–3,5, для системы вода – предельный углеводород  $\beta = 4 - 4,2$ .

*Приборы и реактивы:* сталагмометр (бюретка) на штативе; колбы на 100 мл – 7 шт.; мерная пипетка на 50 мл; водные растворы ПАВ одного гомологического ряда; дистиллированная вода; хромовая смесь.

### *Порядок выполнения работы*

1. Из исходных растворов ПАВ готовят по шесть растворов разной концентрации путем последовательного разбавления вдвое. Для этого в колбы (или стаканы) вносят пипеткой по 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Затем в колбу 1 приливают цилиндром 25 см<sup>3</sup> исходного раствора ПАВ и тщательно перемешивают. Из колбы 1 переносят 25 см<sup>3</sup> раствора в колбу 2. После тщательного перемешивания из колбы 2 переносят 25 см<sup>3</sup> раствора в колбу 3 и т. д.

2. Измеряют поверхностное натяжение исходных и приготовленных растворов ПАВ стагмометрическим методом (см. работу 1).

3. Экспериментальные данные вносят в таблицу.

№ опыта	Название и формула ПАВ	Концентрация $c$ ПАВ, моль/м <sup>3</sup>	Число капель $n_0$ и $n$	$\sigma_0$ и $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
1				
2				
...				

4. Под таблицей записывают температуру, при которой проводились опыты, и дают таблицу измерений на подпись преподавателю.

### *Обработка результатов измерений*

1. Рассчитывают  $\sigma$  для всех растворов и концентраций (см. работу 1).

2. Строят изотермы поверхностного натяжения для всех ПАВ.

3. Проводят касательные к изотермам при  $c$ , стремящемся к нулю (рис. 2.2).

4. Рассчитывают поверхностную активность  $g$  для всех ПАВ как тангенс угла  $\alpha$ :

$$g = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \sigma}{\Delta c} \left[ \frac{\text{мДж} \times \text{м}}{\text{моль}} \right].$$

5. Рассчитывают коэффициент Траубе по формуле (2.24) для первого и второго, затем для второго и третьего ПАВ.

### **Контрольные вопросы**

1. Что называется поверхностной активностью?
2. Как графически определить поверхностную активность?
3. От каких факторов зависит величина поверхностной активности?
4. В чем состоит правило Дюкло–Траубе?
5. Что показывает коэффициент Траубе? Как его рассчитать?

### Лабораторная работа 3

## Изучение адсорбции из растворов на твердом адсорбенте

*Цель работы:* количественное изучение адсорбции на активированном угле.

*Краткие теоретические положения.* Адсорбция на границе «твердое тело – раствор» представляет собой изменение концентрации растворенного вещества (т. е. количества вещества в единице объема) в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме жидкой фазы.

Этот вид адсорбции является самым сложным, так как, с одной стороны, необходимо учитывать взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества, а с другой – сложное строение поверхности твердого адсорбента.

К числу наиболее распространенных пористых адсорбентов относят активированные угли, получаемые из каменного угля, дерева, животных костей, ореховых косточек и др. Адсорбирующее действие активированного угля обусловлено его большой удельной поверхностью, что позволяет использовать этот адсорбент для различных целей: извлечение из растворов посторонних веществ, поглощение газов, обесцвечивание жидкостей и т. д.

Изучение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле основано на определении концентрации раствора до контакта с адсорбентом  $c_0$  и после наступления адсорбционного равновесия  $c$ . Количество адсорбированной кислоты рассчитывается по формуле

$$v = V(c_0 - c),$$

где  $V$  – объем раствора, из которого идет адсорбция,  $\text{дм}^3$ ;  $v$  – количество вещества, моль. Тогда удельная адсорбция  $\Gamma_{y\partial}$  будет определяться уравнением (2.9):

$$\Gamma_{y\partial} = \frac{v}{m} = \frac{V(c_0 - c_s)}{m}. \quad (2.25)$$

В области средних концентраций растворенного вещества его адсорбция хорошо описывается уравнением Фрейндлиха (уравнение (2.10)):

$$\Gamma_{y\partial} = \beta c_s^{1/n}. \quad (2.26)$$

Для того чтобы определить значения  $\beta$  и  $1/n$ , уравнение Фрейндлиха логарифмируют, что приводит его к линейному виду:

$$\lg \Gamma_{y\delta} = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg c_s . \quad (2.27)$$

Тогда, построив график зависимости  $\lg \Gamma_{y\delta} = f(\lg c_s)$ , получают прямую линию (рис. 2.10), которая отсекает на оси ординат отрезок, равный  $\lg \beta$ , и

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta(\lg \Gamma_{y\delta})}{\Delta(\lg c_s)} = \frac{1}{n} . \quad (2.28)$$

*Приборы и реактивы:* технические весы; фарфоровая ступка; конические колбы на  $100 \text{ см}^3$  – 10 шт.; мерные колбы на  $50 \text{ см}^3$  – 5 шт.; бюретки для титрования на  $50 \text{ см}^3$ ; градуированные пипетки на 2, 5, 10 и  $25 \text{ см}^3$ ; водный раствор уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $0,5 \text{ моль/дм}^3$ ); водный раствор КОН ( $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ); фенолфталеин; фильтровальная бумага; активированный уголь.

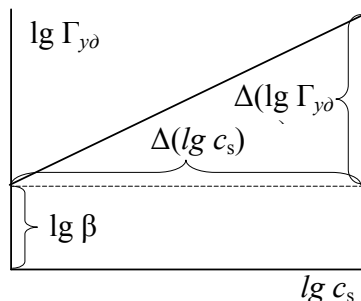


Рис. 2.10. Изотерма адсорбции в координатах уравнения (2.27)

#### *Порядок выполнения работы*

1. Навеску около 6 г активированного угля измельчают в фарфоровой ступке так, чтобы не было зерен крупнее 1 мм и не образовывалась излишне тонкая пыль. На технических весах берут пять навесок угля массой 1 г каждая. Каждую навеску всыпают в отдельную коническую колбу на  $100 \text{ см}^3$ .

2. В пять мерных колб на  $50 \text{ см}^3$  вливают указанные в табл. 2.4 количества уксусной кислоты  $c = 0,5 \text{ моль/дм}^3$ , доводят объем колб до метки дистиллированной водой и перемешивают.

3. Каждый из приготовленных растворов переносят в одну из конических колб с навеской угля и оставляют на 40 минут, взбалтывая содержимое колб через каждые 5 минут.



4. Пока идет процесс адсорбции, уточняют концентрацию исходного раствора уксусной кислоты ( $c = 0,5$  моль/дм<sup>3</sup>). Для этого в колбу для титрования отбирают аликвотную часть исходного раствора уксусной кислоты (2 см<sup>3</sup>), приливают 10–20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и титруют раствором КОН концентрации  $c = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> в присутствии фенолфталеина.

5. По истечении 40 минут адсорбции растворы уксусной кислоты фильтруют. Определяют концентрацию уксусной кислоты в растворах после адсорбции титрованием щелочью известной концентрации с использованием индикатора – фенолфталеина. На титрование берут объемы фильтрата, указанные в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Исходные данные и результаты эксперимента

Номер колбы	1	2	3	4	5
Навеска угля, г					
Объем исходного раствора кислоты $V_{исх}$ , см <sup>3</sup>	2	5	10	25	50
Концентрация приготовленных растворов кислоты до адсорбции $c_0$ , моль/см <sup>3</sup>					
Объем пробы раствора на титрование после адсорбции $V_{ал.ч}$ , см <sup>3</sup>	10	10	5	5	2
Расход раствора щелочи на титрование после адсорбции $V_щ$ , см <sup>3</sup>					
Концентрация кислоты после адсорбции $c_s$ , моль/дм <sup>3</sup>					
$\lg c_s$					
Удельная адсорбция $\Gamma_{уд}$ , моль/г					
$\lg \Gamma_{уд}$					

#### Обработка результатов измерений

1. Рассчитывают точную концентрацию исходного раствора уксусной кислоты:

$$c_{исх} = \frac{c_{щел} V_щ}{V_{ал.ч}},$$

где  $V_щ$  – объем щелочи, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>.

2. Рассчитывают концентрацию пяти приготовленных растворов уксусной кислоты:

$$c_0 = \frac{c_{исх} V_{исх}}{V_{м.к}},$$

где  $V_{исх}$  – объем исходного раствора уксусной кислоты, указанный в табл. 2.4;  $V_{м.к}$  – объем мерной колбы, см<sup>3</sup>.

Результаты расчета заносят в табл. 2.4.

3. Рассчитывают концентрацию растворов уксусной кислоты после адсорбции:

$$c = \frac{c_{цел} V_э}{V_{ал.ч}},$$

где  $V_э$  – объем щелочи, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_{ал.ч}$  – объем раствора кислоты, взятый на титрование, см<sup>3</sup> (указан в табл. 2.4).

Расход щелочи, затраченный на титрование, и концентрацию растворов кислоты после адсорбции также заносят в табл. 2.4.

4. Используя полученные данные о концентрации кислоты  $c_0$  до и  $c$  после адсорбции, для всех пяти проб рассчитывают значение адсорбции по формуле (2.25) и значения  $\lg \Gamma_{уд}$  и  $\lg c$ . Результаты расчета заносят в табл. 2.4.

5. По полученным данным в соответствии с уравнением (2.27) строят изотерму адсорбции в координатах  $\lg \Gamma_{уд}$  и  $\lg c$ .

6. Пользуясь изотермой, по уравнению (2.28) определяют графически константу  $n$  и по рис. 2.10 – константу  $\beta$  уравнения Фрейндлиха.

### Контрольные вопросы

1. Что такое удельная адсорбция? В каких единицах она измеряется?
2. Какими уравнениями описывается удельная адсорбция?
3. Как экспериментально определяют коэффициенты в уравнении Фрейндлиха?

### Литература

1. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб. : Лань, 2008. – С. 15–78.
2. Зимон, А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон. – М. : Агар, 2003. – С. 30–105.

## Тема 3. СВОЙСТВА ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

*Золи (коллоидные растворы)* – высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой. Размер частиц дисперсной фазы обычно лежит в пределах  $10^{-7} - 10^{-5}$  см.

Золи, в которых дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой, а следовательно, растворяться в ней, называются *лиофобными*.

Лиофобные золи обладают рядом специфических свойств: электрических, оптических, молекулярно-кинетических и др. Многие важные свойства золей, в частности их устойчивость, обусловлены возникновением на поверхности частиц *двойного электрического слоя*.

### 3.1. Двойной электрический слой

В соответствии со вторым законом термодинамики на границе двух фаз самопроизвольно должны протекать процессы, снижающие избыточную поверхностную энергию. Если соприкасающиеся фазы содержат заряженные частицы (электроны, анионы, катионы) или хотя бы полярные молекулы, то результатом этих процессов становится образование на границе фаз *двойного электрического слоя* (ДЭС).

Это очень важно, так как именно двойной электрический слой обуславливает многие интереснейшие свойства дисперсных систем.

Как возникает двойной электрический слой?

1. На любой твердой поверхности при ее контакте с жидкостью возникает избыточный электрический заряд (положительный или отрицательный).

2. Этот заряд компенсируется находящимися в жидкой фазе ионами противоположного знака (противоионами). В результате этих процессов на границе раздела твердой и жидкой фаз формируется двойной электрический слой.

3. Образование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно, как следствие стремления поверхностной энергии к минимуму.

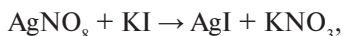
Избыточный электрический заряд на твердой поверхности, находящейся в контакте с жидкостью, может возникнуть тремя путями.

Первый путь – ионная адсорбция. Поверхность кристалла адсорбирует из дисперсионной среды подходящие ионы; по правилу Панета–Фаянса обычно это такие анионы или катионы, которые способны достраивать его кристаллическую решетку.

Второй путь – поверхностная ионизация; в этом случае с поверхности твердого тела в дисперсионную среду переходят ионы одного знака, а на поверхности частицы оказывается избыток ионов другого знака.

Примером ДЭС, образованного путем поверхностной диссоциации, является двойной электрический слой, возникающий на поверхности стекла, контактирующего с водой, за счет перехода в раствор катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др.); таким образом, поверхность стекла в воде заряжена отрицательно. Третий путь – в тех редких случаях, когда межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, двойной электрический слой может образовываться благодаря ориентированию полярных молекул в поверхностном слое. Если в формировании ДЭС не принимают участия электролиты, для определения знака заряда на поверхности можно воспользоваться правилом Кена. Согласно этому правилу: *из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость*. Именно поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей очень большую диэлектрическую проницаемость, заряжаются отрицательно.

**Образование ДЭС путем ионной адсорбции.** Рассмотрим образование ДЭС на поверхности кристалла  $\text{AgI}$ , полученного при взаимодействии водных растворов нитрата серебра и иодида калия:



причем одно из реагирующих веществ (например,  $\text{KI}$ ) взято в избытке.

Образующиеся в результате реакции мелкие кристаллы  $\text{AgI}$  находятся в растворе, содержащем ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ . Начинается процесс адсорбции ионов, в котором кристаллы  $\text{AgI}$  являются адсорбентом.

Согласно правилу адсорбции (правилу Панета–Фаянса) на кристалле адсорбируются:

- 1) ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку, т. е. ионы, из которых построена данная решетка, или изоморфные им;
- 2) ионы, которые могут образовывать с ионами кристаллической решетки малорастворимые соединения.

В рассматриваемом случае в соответствии с правилом Панета–Фаняна кристалл AgI будет адсорбировать ионы I<sup>-</sup>.

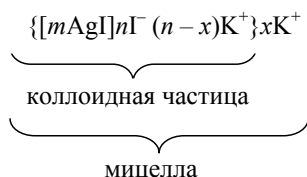
Адсорбция ионов I<sup>-</sup> происходит за счет химических сил, приводящих к прочному присоединению их к кристаллу. Поверхность кристалла заряжается отрицательно. Ионы I<sup>-</sup>, сообщившие поверхности этот заряд, называются *потенциалобразующими*.

Оставшиеся в растворе ионы противоположного знака (противоионы) электростатически притягиваются к поверхности. Слой противоионов, компенсирующих заряд твердой поверхности, имеет сложное строение. Принято считать, что он состоит из двух частей.

Первая часть – это противоионы, непосредственно примыкающие к заряженной поверхности твердой частицы и удерживающиеся на ней не только электростатическими, но и адсорбционными силами. Эти ионы образуют вместе с потенциалобразующими ионами *адсорбционную часть двойного электрического слоя (слой Гельмгольца)*. Противоионы адсорбционного слоя удерживаются поверхностью настолько прочно, что передвигаются вместе с твердой частицей, не отрываясь от нее, и образуют с ней единое кинетическое целое – *коллоидную частицу*.

Вторая часть – остальные противоионы, которые совершают тепловое движение около заряженной поверхности и удерживаются вблизи нее только электростатическими силами. Эти ионы образуют *диффузную часть двойного электрического слоя*.

Кристаллик иодида серебра, находящийся в растворе, содержащем избыток иодида калия, в соответствии с нашими представлениями о двойном электрическом слое, возникающем вокруг кристаллика, можно схематично изобразить с помощью рисунка (рис. 3.1) и записать следующим образом его строение:



где  $m$  – число молекул AgI, образующих кристаллик;  $n$  – число потенциалобразующих ионов;  $(n-x)$  – число противоионов адсорбционного слоя;  $x$  – число ионов диффузного слоя.

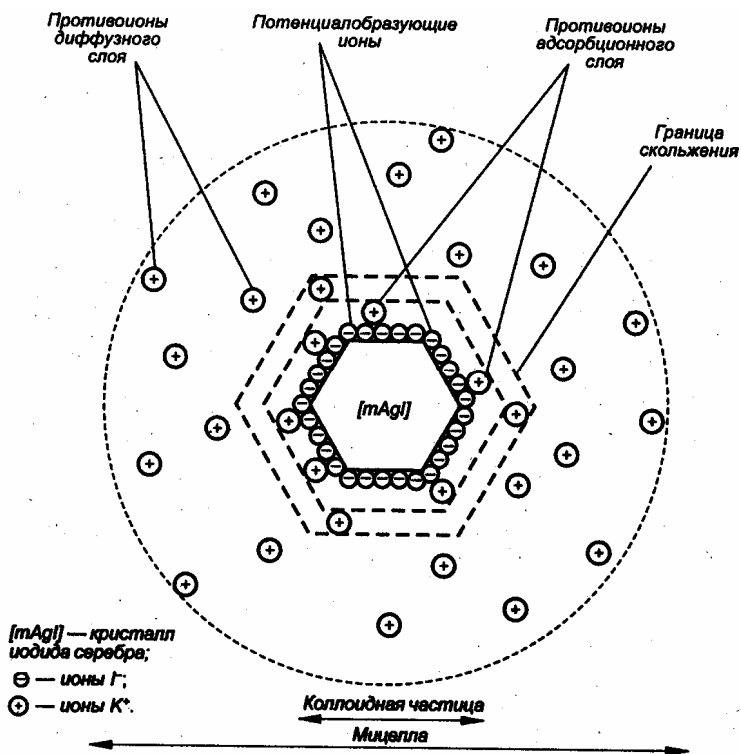


Рис. 3.1. Мицелла золя иодида серебра, стабилизированного иодидом калия

Кристаллик нерастворимого вещества, окруженный двойным электрическим слоем, называется *мицеллой*. Мицелла электронейтральна.

Кристаллик вместе с прочно удерживаемыми на поверхности ионами адсорбционного слоя называется *коллоидной частицей*. Коллоидная частица заряжена; в нашем примере она отрицательна, ее заряд составляет « $-x$ ».

**Строение двойного электрического слоя и изменение потенциала электрического поля на границе фаз.** Потенциалобразующие ионы, адсорбируемые поверхностью, создают вокруг кристалла электрическое поле, которое постепенно ослабляется с расстоянием, так как заряд поверхности постепенно экранируется (компенсируется) противоионами. Интенсивность электрического поля в данной точке пространства характеризует значение электрического потенциала  $\phi$  в этой точке.

На рис. 3.2 представлена структура ДЭС на плоской поверхности и график, описывающий изменение потенциала электрического поля, создаваемого двойным ионным слоем, по мере удаления от заряженной поверхности кристалла (например, вдоль линии  $AB$ ). Потенциал поверхности на границе обозначен  $\phi_0$ . Ясно, что абсолютная величина потенциала поверхности  $|\phi_0|$  тем больше, чем больше потенциалобразующих ионов на единице поверхности.

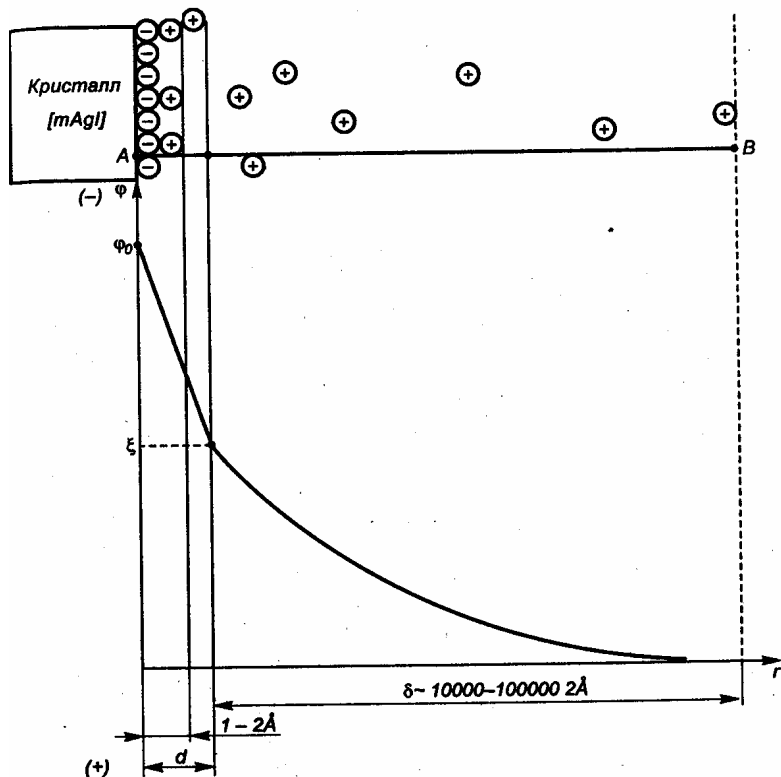


Рис. 3.2. Падение потенциала в двойном электрическом слое

Потенциал поверхности  $\phi_0$  называют *термодинамическим электрохимическим потенциалом*, его величина характеризует полный скачок потенциала между заряженной потенциалобразующими ионами поверхностью и раствором.

Ионная атмосфера, т. е. противоионы диффузного слоя постепенно полностью компенсируют заряд поверхности и на некотором расстоя-

нии потенциал поля, созданного потенциалобразующими ионами, становится равным нулю.

При движении мицелла разрывается на коллоидную частицу и диффузные противоионы. Разрыв происходит по *поверхности скольжения*, которая расположена или на границе адсорбционного и диффузионного слоев или несколько смещена в сторону диффузного слоя («*d*» на рис. 3.2).

Потенциал на поверхности скольжения называется *электрокинетическим*, или *ξ-потенциалом (дзета-потенциалом)*. Его можно определить экспериментально, измеряя скорость движения коллоидных частиц в электрическом поле, так как именно от величины электрокинетического потенциала зависит скорость относительного перемещения фаз.

Толщина адсорбционного слоя определяется размерами ионов, которые его составляют, обычно она незначительна и не превышает 1–2 Å.

Толщина диффузного слоя  $\delta$  зависит от концентрации ионов в дисперсионной среде и может составлять 1–10<sup>4</sup> Å, т. е. ионная атмосфера может простираться вглубь дисперсионной среды в несколько тысяч раз больше, чем адсорбционный слой.

**Влияние электролитов на двойной электрический слой.** Добавление электролитов в дисперсионную среду, в которой находятся мицеллы  $\{[mAgI]nI^- (n-x)K^+\}_xK^+$ , изменит структуру двойного электрического слоя, образовавшегося на поверхности кристаллов AgI.

Различают электролиты *индифферентные* (безразличные) и *неиндифферентные* («родные») по отношению к данному кристаллу.

**Влияние индифферентных электролитов.** Индифферентными называются электролиты, ионы которых *не способны к адсорбции данной поверхностью* и в соответствии с правилом Панета–Фаянса не могут быть потенциалобразующими. Индифферентные электролиты *не меняют потенциал поверхности*  $\varphi_0$ .

По отношению к кристаллу  $[mAgI]$  такими электролитами являются  $NaNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ . Их добавление не может изменить число ионов  $I^-$  на поверхности кристалла AgI и, следовательно, не изменит  $\varphi_0$ , но толщина ионной атмосферы  $\delta$  после добавления этих электролитов изменится, так как увеличение концентрации противоионов (в нашем случае катионов) приводит к тому, что отрицательный заряд поверхности полностью скомпенсируется на меньшем расстоянии от поверхности, чем раньше. Итак, добавление индифферентного электроли-



та приводит к сжатию двойного электрического слоя, причем сжатие двойного слоя вызывают те ионы электролита, знак которых тот же, что и у противоионов диффузного слоя. Большую роль играет величина заряда ионов. Трехзарядный ион  $Al^{3+}$  сильнее экранирует отрицательный заряд поверхности, чем двухзарядный  $Ca^{2+}$  или однозарядный  $Na^+$ , чем больше заряд противоиона добавленного электролита, тем сильнее сжимается двойной электрический слой.

**Влияние неиндифферентных электролитов.** *Неиндифферентные электролиты* способны изменить потенциал поверхности.

Если к золю иодида серебра, стабилизированного KI, добавить еще некоторое количество иодида калия или другого растворимого иодида, т. е. увеличить концентрацию потенциалообразующих ионов  $I^-$  в дисперсионной среде, то количество адсорбированных поверхностью кристалла  $[mAgI]$  ионов  $I^-$  станет еще больше и потенциал поверхности  $\varphi_0$  станет более отрицательным (увеличится по абсолютной величине) (рис. 3.3,а).

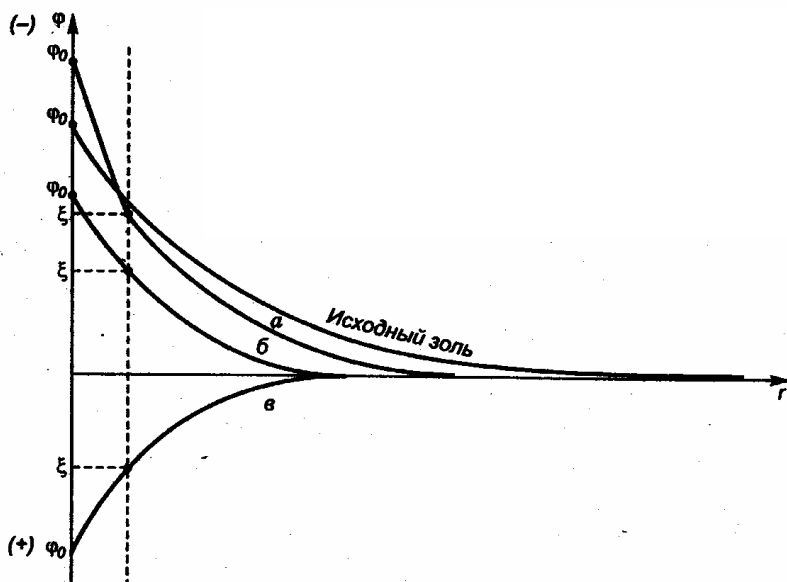
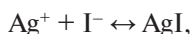


Рис. 3.3. Зависимость потенциала поверхности  $\varphi_0$  и электрокинетического потенциала  $\xi$  от концентрации электролита: а) при введении значительного количества электролита-стабилизатора (KI); б) при введении небольших количеств неиндифферентного электролита ( $AgNO_3$ ); в) при введении больших количеств неиндифферентного электролита ( $AgNO_3$ )

То же произойдет, если к золю добавить любой электролит, который содержит анионы, способные достраивать кристаллическую решетку AgI, т. е. адсорбироваться его поверхностью.

Чтобы понизить  $\varphi_0$ , нужно уменьшить концентрацию потенциалобразующих ионов в дисперсионной среде. Для этого добавляют электролиты, ионы которых могут связывать потенциалобразующие ионы, образуя с ними малорастворимые соединения.

В нашем примере к золю  $\{[m\text{AgI}]n\text{I}^- (n-x)\text{K}^+\}x\text{K}^+$  следует добавить  $\text{AgNO}_3$  или другую растворимую серебра. Ионы  $\text{Ag}^+$  связывают ионы  $\text{I}^-$ :



концентрация ионов  $\text{I}^-$  в среде уменьшается, следовательно, уменьшается и их количество в адсорбционном слое. Это приводит к снижению  $\varphi_0$  (уменьшению его абсолютной величины).

Добавление  $\text{AgNO}_3$  снижает термодинамический электрохимический потенциал ( $\varphi_0$ ) вплоть до нуля, после чего при дальнейшем добавлении  $\text{AgNO}_3$  на кристалле  $[m\text{AgI}]$  начинают адсорбироваться в качестве потенциалобразующих уже ионы  $\text{Ag}^+$ , поверхность кристалла  $[m\text{AgI}]$  приобретает положительный заряд (рис. 3,3,б,в). Термодинамический потенциал  $\varphi_0$ , а следовательно, и  $\xi$ -потенциал меняют знак и станут положительными.

Перезарядка поверхности под влиянием неиндифферентного электролита, сопровождающаяся изменением знака термодинамического потенциала  $\varphi_0$  и электрокинетического потенциала  $\xi$ , называется *химической* (или *нейтрализационной*).

### 3.2. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Проблема устойчивости — одна из основных в коллоидной химии, это проблема «жизни и смерти» дисперсной системы. Устойчивость системы зависит от многого: размеров частиц дисперсной фазы, агрегатного состояния и вязкости дисперсионной среды, присутствия примесей. Практика, как всегда, ставит противоположные задачи: сохранить дисперсную систему или разрушить ее, т. е. сделать систему устойчивой или неустойчивой. Кровь, например, является дисперсной системой, устойчивость которой должна сохраняться на протяжении всей жизни организма. Устойчивыми дисперсными системами должны быть пищевые массы: молоко, майонезы, шоколадные и творожные массы и т. п. В других случаях дисперсную систему требуется разрушить, например

очистить от взвешенных частиц воду природного водоема или воздушную среду и т. п.

**Агрегативная и седиментационная устойчивость.** Под устойчивостью дисперсной системы понимают неизменность ее основных свойств: 1) степени дисперсности (раздробленности); 2) равновесного распределения частиц в дисперсионной среде.

Другими словами, в устойчивых дисперсных системах частицы дисперсной фазы не слипаются и не оседают (или не всплывают) под действием силы тяжести.

Способность системы к сохранению дисперсности и индивидуальности частиц дисперсной фазы характеризует ее *агрегативную устойчивость*. Потеря агрегативной устойчивости обусловлена слипанием частиц, называемым *коагуляцией*.

Способность системы противодействовать оседанию (или всплыванию) частиц под действием силы тяжести характеризует ее *седиментационную устойчивость*. Коагуляция коллоидных частиц приводит к образованию крупных агрегатов, которые под действием силы тяжести оседают (или всплывают), т. е. система теряет седиментационную устойчивость.

Образующиеся в результате коагуляции коагуляты представляют собой осадки (или всплывающие образования) различной структуры – плотные, творожистые, волокнистые, хлопьевидные или кристаллоподобные.

Слияние коллоидных капелек жидкой фазы называется *коалесценцией*.

**Термодинамические основы и факторы агрегативной устойчивости.** Согласно второму закону термодинамики все самопроизвольные процессы, протекающие в системе при постоянных давлении и температуре, должны приводить к уменьшению свободной энергии Гиббса ( $G$ ).

Для лиофобных систем  $G_2 - G_1 > 0$  ( $\Delta G > 0$ ); такие системы не могут образовываться из макрофаз самопроизвольно; *лиофобные дисперсные системы – это неравновесные, термодинамически неустойчивые системы*, их коагуляция (разрушение) является с точки зрения термодинамики выгодным процессом, так как слипание частиц приводит к уменьшению свободной энергии системы  $G$ , следовательно, коагуляция лиофобных дисперсных систем является самопроизвольным процессом.

Если рассмотреть термодинамику процесса диспергирования лиофобной фазы, то окажется, что энергия, выделяющаяся при сольватации лиофобных частиц, не может перекрыть затрат на ее дробление:

$$\Delta H = E_f - E_{\text{сольватации}} \gg 0.$$

Из физических представлений главной причиной термодинамической неустойчивости лиофобных систем является то, что межмолекулярное притяжение внутри фаз значительно превышает межмолекулярные взаимодействия, поэтому дробление фазы приводит к накоплению значительной поверхностной энергии и возрастанию  $G$  системы.

Таким образом, *любая лиофобная дисперсная система неравновесна и рано или поздно обязательно начнет коагулировать*, однако это происходит не мгновенно: некоторые лиофобные системы сохраняют устойчивость в течение суток и месяцев<sup>3</sup>.

Что же мешает частицам слипаться, несмотря на то, что термодинамически это выгодно? Различают несколько факторов устойчивости лиофобных дисперсных систем.

*Электростатический фактор устойчивости* обусловлен возникновением на поверхности частицы двойного электрического слоя. ДЭС возникает благодаря ионной адсорбции. Силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными частицами не позволяют приблизиться друг к другу и слипнуться.

*Адсорбционно-сольватный фактор устойчивости.* Устойчивость некоторых золей и эмульсий обеспечивают, вводя в качестве стабилизатора поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ адсорбируются на поверхности частицы (или капельки) и образуют адсорбционные слои, что сильно снижает избыточную поверхностную энергию ( $\sigma_{\text{частица/среда}}$  уменьшается при добавлении ПАВ).

Адсорбционные слои окружены сольватной оболочкой, состоящей из ориентированных полярных молекул дисперсионной среды (обычно воды). Адсорбционные слои превращаются в *адсорбционно-сольватные*.

*Структурно-механический фактор устойчивости.* Адсорбционные слои, которые образуют некоторые ПАВ и ВМС (глюкозиды, белки, производные целлюлозы и др.), образуют пленки на поверхности частиц дисперсной фазы, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует затрат энергии и времени.

---

<sup>3</sup> Золи золота, приготовленные Фарадеем в 1851 году, устойчивы до сих пор.

Здесь названы только важнейшие факторы, обеспечивающие устойчивость лиофобных дисперсных систем, но есть и другие. Следует учитывать и то, что в реальной системе действуют, как правило, не один, а несколько факторов. Все это сильно затрудняет создание общей теории устойчивости и коагуляции.

Чтобы вызвать коагуляцию лиофобной дисперсной системы, достаточно нарушить защитный слой, мешающий частицам слипаться.

Любое внешнее воздействие при достаточной интенсивности вызывает коагуляцию:

- повышение или понижение температуры;
- воздействие электрических и электромагнитных полей;
- перемешивание, встряхивание или другое механическое воздействие;
- ультразвук;
- добавление электролитов и т. п.

**Изменение агрегативной устойчивости с помощью электролитов.** Одним из способов изменения агрегативной устойчивости дисперсных систем, особенно золей, является введение электролитов.

Электролиты могут изменить структуру двойного электрического слоя, уменьшить или увеличить  $\xi$ -потенциал и, следовательно, увеличить или уменьшить электростатическое отталкивание.

Леофобные золи очень чувствительны к электролитам. Ничтожные добавки солей ведут к выпадению дисперсной фазы этих золей в осадок. Все электролиты, добавленные в определенных количествах, способны вызвать коагуляцию, в том числе и электролиты-стабилизаторы.

*Минимальное количество электролита, которое необходимо добавить к 1 дм<sup>3</sup> золя, чтобы вызвать его коагуляцию, называется порогом коагуляции золя данным электролитом ( $c_k$ , ммоль/дм<sup>3</sup>).*

В результате экспериментальных исследований установлено приблизительное правило: *под действием электролитов коагуляция наступает, если электрокинетический потенциал ( $\xi$ -потенциал мицеллы уменьшается до 30 мВ.* Это значение  $\xi$ -потенциала называют *критическим*.

Различают нейтрализационную и концентрационную коагуляцию электролитами.

*Нейтрализационную (адсорбционную) коагуляцию* вызывают неиндифферентные электролиты, имеющие ионы, которые способны адсорбироваться поверхностью и нейтрализовать заряды потенциалобра-

зующего слоя. Это приводит к снижению потенциала поверхности  $\phi_0$  и  $\zeta$ -потенциала, что, в свою очередь, вызывает ослабление электростатического отталкивания и слипание частиц.

При *концентрационной коагуляции* потеря устойчивости вызывает сжатие диффузной части ДЭС при неизменном потенциале поверхности  $\phi_0$ .

Концентрационная коагуляция протекает под действием индифферентных электролитов, не способных к специфической адсорбции. Сжатие ДЭС приводит к перемещению ионов из диффузионного слоя в адсорбционный и снижению  $\zeta$ -потенциала.

На диффузный слой мицеллы влияют только ионы добавляемого электролита, заряд которых тот же, что и у противоионов мицеллы, именно эти ионы сжимают ДЭС, снижают  $\zeta$ -потенциал и вызывают коагуляцию.

### Правила электролитной коагуляции

1. Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, знак которого тот же, что и у противоиона мицеллы.

2. Чем больше заряд иона-коагулянта  $Z$ , тем меньше порог коагуляции золь данным электролитом  $c_k$ .

Количественно эта закономерность часто описывается эмпирическим *правилом Шульце–Гарди*:

$$c_k^I : c_k^I : c_k^{III} = 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 729 : 1 : 1$$

или

$$c_k = \alpha(1/Z)^6, \quad (3.1)$$

где  $\alpha$  — постоянная для данного золь величина;  $Z$  — заряд иона-коагулянта;  $c_k^I, c_k^{II}, c_k^{III}$  — порог коагуляции однозарядного, двухзарядного и трехзарядного иона-коагулянта соответственно.

3. Коагулирующая способность иона с одинаковым по величине зарядом тем больше, чем больше кристаллический радиус иона-коагулянта, поэтому ионы органических соединений обладают более высокой коагулирующей способностью, чем неорганические ионы того же заряда.

4. Если в качестве коагулянта использовать электролит, способный вызвать перезарядку коллоидных частиц, то можно наблюдать интересное явление: при введении коагулянта золь сначала коагулирует,

но при добавлении новых порций коагулянта золь восстанавливается и остается устойчивым, пока продолжающееся добавление электролита не приведет к повторной и окончательной коагуляции.

Неиндифферентные электролиты, снижающие  $\phi_0$ , или индифферентные, содержащие многозарядные противоионы, способны перезарядить коллоидную частицу и изменить знак  $\zeta$ -потенциала. На рис. 3.3 показана зависимость  $\zeta$ -потенциала от концентрации таких электролитов. Золь устойчив, если  $|\zeta -| > 30$  мВ, и коагулирует, если  $|\zeta -| < 30$  мВ. Так как  $\zeta$ -потенциал меняет знак, наблюдается чередование зон устойчивости и неустойчивости золя.

Чередование устойчивости и неустойчивости золя при добавлении электролитов, способных вызвать перезарядку частиц, называется *явлением неправильных рядов*.

5. Интересные закономерности наблюдаются при коагуляции смесями электролитов. Коагулирующее действие смеси может быть равно сумме коагулирующих действий отдельных электролитов (аддитивное действие электролитов), может быть больше (*синергизм* действия) или меньше этой суммы (*антагонизм* действия электролитов). Явление аддитивности наблюдается сравнительно редко, обычно в тех случаях, когда ионы-коагулянты имеют одинаковый заряд и близкую степень гидратации; например, смесь NaCl и KCl при коагуляции зольей с отрицательными частицами. Явление антагонизма встречается чаще всего. Установлено, что оно обычно наблюдается, когда ионы-коагулянты имеют разные заряды; например, смесь CaCl<sub>2</sub> NaCl при действии на золи с отрицательными частицами. Иногда коагулирующее действие электролитов взаимно усиливается. Примером может служить смесь LiCl и CaCl<sub>2</sub> при действии на гидрозоль HgS. Изучение коагуляции смесью электролитов очень важно, так как этот вид коагуляции имеет место в природе, например в почвах. В технологических процессах для коагуляции также часто применяют смесь нескольких (обычно двух) электролитов.

6. Еще в начале XX столетия было обнаружено явление привыкания, которое состоит в том, что при медленном прибавлении электролита для коагуляции золя требуется большее его количество, чем при прибавлении одновременно. Наблюдается и обратное явление: при медленном прибавлении электролита его, наоборот, требуется меньше, чем при одновременном прибавлении всего количества. Это явление

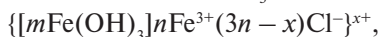
называется отрицательным привыканием. Привыкание можно объяснить разными причинами, в любом случае следует учитывать, что каждая следующая порция электролита действует на уже «изменившийся» золь, дестабилизированный или, наоборот, стабилизированный предыдущей порцией электролита.

### Лабораторная работа 4 Исследование коагулирующего действия ионов в зависимости от их заряда

#### *Цели работы*

1. Определение порога коагуляции гидроксида железа различными электролитами.
2. Проверка справедливости правила Шульце–Гарди.

*Краткие теоретические положения.* Коллоидные частицы гидрозоля железа, полученного гидролизом  $\text{FeCl}_3$ , заряжены положительно:



поэтому коагулирующим действием обладают анионы электролита-коагулянта. Согласно правилу Шульце–Гарди порог коагуляции золя электролитом  $c_k$  обратно пропорционален заряду коагулирующего иона  $Z$  в шестой степени (уравнение (3.1)). После логарифмирования этого уравнения получаем:

$$\ln c_k = \ln \alpha + 6 \ln \left( \frac{1}{Z} \right). \quad (3.2)$$

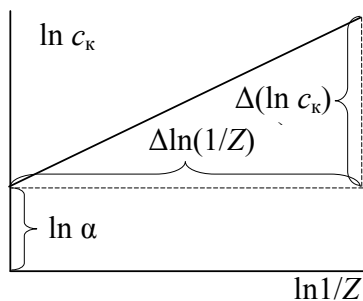


Рис. 3.4. Зависимость величины порога коагуляции от заряда иона-коагулянта в координатах уравнения (3.2)



Это уравнение прямой. Построив зависимость  $\ln c_k$  от  $\ln 1/Z$ , можно получить величину  $\alpha$ , а коэффициент наклона прямой должен быть равен шести (рис. 3.4).

*Оборудование и реактивы:* конические колбы 100 см<sup>3</sup> – 3 шт.; пипетки на 10 мл и 50 мл; бюретки с ценой деления 0,1 мл – 3 шт.; 2%-й раствор FeCl<sub>3</sub> – 10 мл; растворы KCl (2 моль/л), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05 моль/л), K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (0,005 моль/л).

*Порядок выполнения работы*

1. Необходимый для исследований золь Fe(OH)<sub>3</sub> готовят следующим образом: в 250 мл кипящей дистиллированной воды вливают 10 мл раствора FeCl<sub>3</sub>. Образовавшийся золь красно-коричневого цвета охлаждают до комнатной температуры.

2. В три сухие конические колбы пипеткой вливают по  $V_3 = 35$  мл гидрозоля Fe(OH)<sub>3</sub>.

3. Три бюретки заполняют растворами электролитов-коагулянтов: первую раствором KCl, вторую – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и третью – K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.

4. В каждую колбу с золем добавляют из бюретки *по каплям* растворы исследуемых электролитов до появления первых признаков коагуляции. Начало коагуляции можно точно наблюдать только при помощи ультрамикроскопа. Невооруженным глазом удается заметить только начало явной коагуляции – появление мути. Количество электролита, которое потребовалось, чтобы вызвать коагуляцию золя, определяют как можно более точно, до капли.

5. Результаты измерений записывают во вторую и третью колонки таблицы.

Электролит	Концентрация электролита $c_{эл}$ , моль/л	Объем электролита для коагуляции $V_{эл}$ , мл	Порог коагуляции $c_{к*}$ , ммоль/л	$\ln c_k$
KCl				
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>				

6. Подписать экспериментальные данные у преподавателя.

### Обработка результатов измерений

1. Рассчитывают порог коагуляции по формуле

$$c_k = \frac{V_{эл} c_{эл}}{V_3} \times 1000 [\text{ммоль/л}].$$

Затем  $\ln c_k$  и записывают в таблицу.

2. Строят график зависимости  $\ln c_k$  от  $\ln(1/Z)$  (рис. 3.4).

3. По графику определяют величину  $\ln \alpha$  и затем величину  $\alpha$ .

4. Рассчитывают коэффициент наклона прямой

$$\frac{\Delta(\ln c_k)}{\Delta \ln(1/Z)}$$

и сравнивают его величину с теоретической (равной шести).

5. Делают вывод по работе о выполнимости правила Шульце–Гарди для исследованного золя.

### Контрольные вопросы

1. Что такое золи и каков размер дисперсной фазы в них?
2. Какие золи называются лиофобными?
3. Что такое двойной электрический слой? На каких частицах дисперсной фазы он может возникнуть, а на каких – нет?
4. Перечислите пути возникновения избыточного электрического заряда на поверхности частиц дисперсной фазы.
5. От чего зависит знак заряда на поверхности частиц дисперсной фазы?
6. Как определяют, какие ионы могут адсорбироваться из раствора на поверхности кристаллической дисперсной фазы, а какие – нет?
7. Что такое потенциалобразующие ионы? Противоионы?
8. Что такое адсорбционная часть двойного слоя? Диффузная часть?
9. Что такое коллоидная частица? Мицелла?
10. Что такое электрохимический потенциал частицы? Дзета-потенциал?
11. Почему дзета-потенциал еще называют электрокинетическим?
12. Как индифферентные электролиты могут повлиять на двойной электрический слой? Могут ли они адсорбироваться на поверхности частиц?
13. Как недифферентные электролиты могут повлиять на двойной электрический слой?
14. Что такое перезарядка двойного электрического слоя и как она происходит?

15. Что такое агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсной системы?
16. Какие факторы агрегативной устойчивости дисперсной системы вы знаете?
17. Как изменить агрегативную устойчивость дисперсной системы?
18. Как вызвать нейтрализационную и концентрационную коагуляцию электролитами?
19. Сформулируйте правило Шульце—Гарди.
20. В чем заключается явление неправильных рядов?

### **Литература**

1. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. — СПб. : Лань, 2008. — С. 80–88, 101–116, 124–148.
2. Зимон, А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон. — М. : Агар, 2003. — С. 106–122, 143–169.

## Тема 4. РАСТВОРЫ КОЛЛОИДНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Свойства растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) были рассмотрены в первой части практикума. Здесь речь пойдет о свойствах растворов коллоидных ПАВ.

Коллоидные ПАВ – это вещества, которые не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но при определенных концентрациях способны к самопроизвольному мицеллообразованию, т. е. образованию новой фазы.

Отличительная особенность коллоидных ПАВ заключается только в длине углеводородного радикала. Низкомолекулярные спирты, амины и органические кислоты, имеющие незначительную длину углеводородной цепи, образуют истинные (гомогенные) растворы. При удлинении углеводородной цепи до 8–10 атомов углерода и более молекулы ПАВ способны образовывать в растворе мицеллы, т. е. агрегаты, состоящие из десятков и даже сотен молекул ПАВ.

Мицеллы коллоидных ПАВ формируют дисперсную фазу, при этом образуется граница раздела фаз между мицеллами и растворителем – дисперсионной средой. Такие растворы характеризуются свойствами коллоидных растворов – дисперсностью и гетерогенностью и называются лиофильными коллоидными растворами. Концентрация ПАВ в растворе, при которой истинный раствор ПАВ переходит в коллоидный, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

### 4.1. Классификация коллоидных ПАВ

В основе классификации коллоидных ПАВ лежит их строение. Классификацию можно представить в виде схемы, представленной на рис. 4.1.

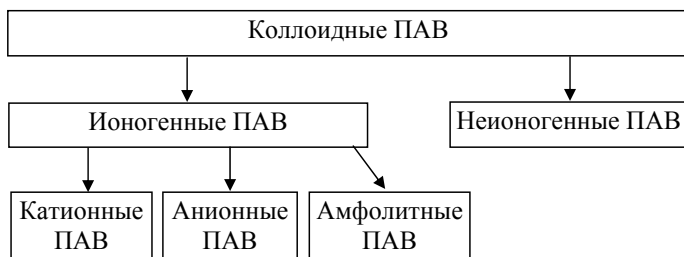


Рис. 4.1. Классификация коллоидных ПАВ

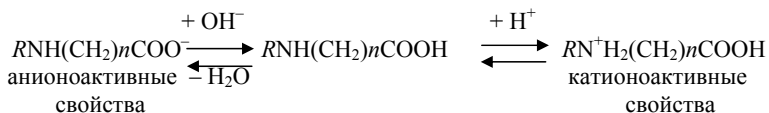
Ионогенные ПАВ отличаются от неионогенных способностью диссоциировать в растворе с образованием поверхностно-активных ионов.

Анионные ПАВ – это ПАВ, которые в растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона. Примерами анионных ПАВ являются мыла – натриевые и калиевые соли высших жирных карбоновых кислот:  $C_{17}H_{33}COONa$  – олеат натрия,  $C_{17}H_{35}COONa$  – стеарат натрия и др. Поверхностную активность этих ПАВ обуславливают кислотные остатки. К синтетическим анионным ПАВ относятся алкилсульфаты и алкилсульфонаты, например  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  – додецилсульфат натрия.

Катионные ПАВ – это ПАВ, которые в растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона. К катионным ПАВ относят соли первичных, вторичных, третичных и четвертичных алифатических и ароматических аминов, например  $[C_{18}H_{37}NH_3]^+Cl^-$  – октадециламмонийхлорид.

Амфолитные ПАВ – это ПАВ, содержащие одновременно как кислотные, так и основные функциональные группы, и в зависимости от pH среды проявляющие свойства как кислотных, так и основных ПАВ.

Примером амфолитных ПАВ могут служить аминокислоты:



Неионогенные ПАВ – это ПАВ, которые в растворе не диссоциируют на ионы.

Помимо представленных ПАВ в настоящее время производится большое количество ПАВ, молекулы которых могут состоять из нескольких полярных групп и поверхностно-активных радикалов.

## 4.2. Свойства водных растворов коллоидных ПАВ

К свойствам растворов коллоидных ПАВ относят:

- способность значительно снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз;
- способность к самопроизвольному мицеллообразованию;
- солубилизацию.

Способность ПАВ снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Эта особенность обусловлена высокой поверхностной активностью ПАВ:

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

которая зависит от длины углеводородного радикала. В соответствии с правилом Дюкло–Траубе увеличение длины углеводородного радикала на одну группу  $-\text{CH}_2-$  приводит к возрастанию поверхностной активности в 3–3,5 раза. Однако при большой длине углеводородных радикалов поверхностная активность увеличивается медленнее, чем это следует из правила Дюкло–Траубе, вследствие заметного проявления взаимодействия между молекулами ПАВ.

Поверхностную активность коллоидных ПАВ можно приближенно оценить следующим образом. Для неионогенных ПАВ:

$$g \approx \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}},$$

для ионогенных ПАВ:

$$g \approx \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}^v},$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды;  $\sigma_{\text{ККМ}}$  – поверхностное натяжение раствора ПАВ при критической концентрации мицеллообразования; ККМ – критическая концентрация мицеллообразования, т. е. концентрация ПАВ, после достижения которой в растворе образуются мицеллы;  $v$  – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы ПАВ.

Поверхностная активность ПАВ  $g$  непосредственно определяет адсорбционную способность ПАВ: чем выше  $g$ , тем больше адсорбционная способность. Адсорбируясь на частицах дисперсной фазы, молекулы ПАВ создают на их поверхности адсорбционно-сольватные защитные оболочки, которые из-за соответствующей ориентации молекул ПАВ значительно снижают поверхностное натяжение и препятствуют слипанию или слиянию частиц.

В отличие от адсорбции ПАВ на границе «жидкость – газ» ориентация адсорбционного слоя молекул ПАВ зависит от свойств адсорбата и адсорбента. На границе «вода – воздух» молекулы ПАВ ориентированы всегда одинаково: гидрофильной полярной частью к воде, а гидрофобным углеводородным неполярным радикалом – к воздуху.

Ориентация молекул ПАВ на границе раздела «твердое тело – жидкость» происходит в соответствии с *правилом уравнивания полярности Ребиндера*. Рассмотрим пример, показанный на рис. 4.2,*а*. На границе раздела неполярного твердого тела, каковым является уголь, с водой – полярной жидкостью – адсорбционный слой молекул ПАВ ориентирован гидрофильной частью в сторону жидкости. Гидрофильную часть молекул ПАВ составляет полярный радикал, имеющий дипольный момент. Адсорбционный слой молекул ПАВ экранирует твердую поверхность и сообщает этой поверхности полярные свойства.

Таким образом, граница раздела «неполярное твердое тело – полярная жидкость» в результате адсорбции заменяется на границу раздела «полярная часть адсорбционного слоя на твердой поверхности – полярная жидкость». Происходит уравнивание полярности фаз: из неполярно-полярной граница раздела становится полярно-полярной.

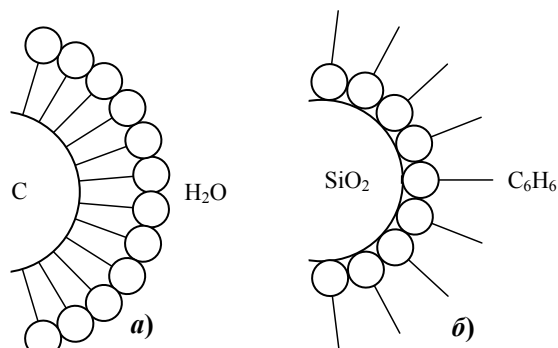


Рис. 4.2. Строение адсорбционного слоя молекул ПАВ: а) неполярное тело (уголь) – полярная жидкость (вода); б) полярное тело (диоксид кремния) – неполярная жидкость (бензол)

Уравнивание полярности фаз имеет место и во втором случае (рис. 4.2,*б*), когда гидрофильная полярная поверхность твердого тела, например диоксида кремния, контактирует с неполярной жидкостью – бензолом. Слой молекул ПАВ в данном случае ориентирован противоположным образом – гидрофобная, неполярная углеводородная часть его обращена в сторону неполярного бензола, а гидрофильная – в сторону полярной твердой поверхности диоксида кремния. Первоначальная граница «полярное твердое тело – неполярная жидкость» в результате адсорбции заменяется на неполярный адсорбционный слой твердой поверхности – неполярная жидкость.

Ориентация адсорбционного слоя зависит не только от полярности гидрофильной части молекул ПАВ, но и от полярности твердого тела и жидкости, в которой растворены ПАВ. Мерой полярности гидрофильной части молекул ПАВ, твердого тела и жидкости является дипольный момент, а полярность молекулы в целом определяет диэлектрическая проницаемость.

Согласно правилу Ребиндера для ориентации адсорбционного слоя, которая соответствует рис. 4.2,*a*, необходимо, чтобы соблюдалось следующее соотношение между диэлектрической проницаемостью жидкости  $\epsilon_{ж}$ , ПАВ  $\epsilon_{ПАВ}$  и адсорбента (твердого тела)  $\epsilon_m$ :

$$\epsilon_{ж} > \epsilon_{ПАВ} > \epsilon_m. \quad (4.1)$$

Для примера, приведенного на рис. 4.2*a*, это условие означает, что диэлектрическая проницаемость воды должна быть больше диэлектрической проницаемости гидрофильной части молекул ПАВ, которая, в свою очередь, должна превышать диэлектрическую проницаемость твердого адсорбента, т. е. угля. При 293 К диэлектрическая проницаемость воды  $\epsilon_{ж}$  равна 81,8, а угля  $\epsilon_m = 5,7$ . Из условия (4.1) следует, что адсорбция и формирование адсорбционного слоя возможны в случае, когда диэлектрическая проницаемость гидрофильной части молекул ПАВ будет меньше 81,8 и больше 5,7.

Активированный уголь – это типичный гидрофобный адсорбент. Цеолиты и фильтрующие дисперсные материалы представляют собой гидрофильные адсорбенты, механизм адсорбции на поверхности которых соответствует рис. 4.2,*б*.

*Способность к самопроизвольному мицеллообразованию.* Состояние коллоидного ПАВ в растворе зависит от его концентрации. При малых концентрациях эти ПАВ образуют истинный раствор, при этом часть молекул ПАВ адсорбируется на границе раздела фаз. При увеличении концентрации раствора до определенной величины (ККМ) в растворе самопроизвольно происходит образование сферических мицелл (мицелл Гартли). При этом раствор становится гетерогенным.

Между молекулами ПАВ в адсорбционном слое и в створе, а также между молекулами ПАВ, входящими в состав мицелл, существует динамическое равновесие (рис. 4.3).



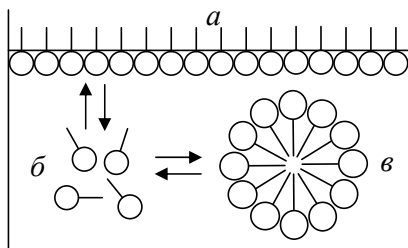
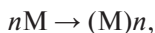


Рис. 4.3. Молекулы коллоидных ПАВ в растворе:

а) адсорбированные на границе раствор – воздух; б) образовавшие истинный раствор; в) в мицелле Гартли

Мицелла Гартли – это ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к растворителю, лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро.

Процесс образования мицелл можно представить следующим образом:



где  $M$  – молекула ПАВ в растворе;  $n$  – число молекул ПАВ, из которых формируются мицеллы;  $(M)n$  – молекулы ПАВ в составе мицеллы. Сумма молекулярных масс всех молекул ПАВ в мицелле называется мицеллярной массой.

Определенная ориентация дифильных молекул ПАВ в мицелле обеспечивает минимальное поверхностное натяжение на границе «мицелла – дисперсионная среда».

Мицеллообразование – процесс самопроизвольный и при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). Следовательно, энергия, затрачиваемая на образование мицелл (ее значение невелико), должна компенсироваться энергией, выделяющейся за счет выведения углеводородных радикалов молекул ПАВ в ядро мицеллы, которое, по сути, представляет собой жидкий углеводород, образовавшийся в результате плотной упаковки углеводородных цепей. При  $T = 298 \text{ K}$  выигрыш энергии за счет вывода системой гидрофобной части молекул ПАВ в мицеллу составляет около 2,6 кДж на каждую группу  $-\text{CH}_2-$ .

ККМ – важнейшая отличительная особенность коллоидных ПАВ. Величина ККМ выражается в молях на  $\text{дм}^3$  и лежит обыч-

но в пределах  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Например, для олеата калия при  $T = 298$  К ККМ =  $1,2 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, для стеарата калия при  $T = 323$  К ККМ =  $5 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

При концентрации выше ККМ в растворе увеличивается число мицелл и изменяется их форма.

Сферические мицеллы стремятся принять пластинчатую, цилиндрическую, дискообразную, палочкообразную формы. При концентрациях в 10–50 раз больше ККМ мицеллы принимают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами растворителя образуют жидкокристаллическую структуру, которая при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ переходит в гелеобразную и твердокристаллическую.

*Солюбилизация.* Особенности строения мицелл ПАВ обуславливают растворение в водных мицеллярных системах различных органических веществ, не растворимых в воде, без добавок ПАВ, например, бензола, жиров, органических красителей. Этот процесс называется солюбилизацией.

ПАВ, которое солюбилизирует (растворяет) неполярную жидкость, называют солюбилизатором. Вещество, солюбилизированное раствором ПАВ, называется солюбилизатом.

Механизм солюбилизации зависит от природы растворяемого вещества. Солюбилизация неполярных соединений, например, бензола, гексана, сопровождается внедрением их в углеводородную часть мицеллы (рис. 4.4,а). Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а водородный радикал находился внутри мицеллы (рис. 4.4,б).

В случае неионогенных ПАВ молекулы солюбилизата не проникают внутрь мицеллы, а закрепляются на поверхности, располагаясь между беспорядочно изогнутыми цепями молекул мицеллы.

Солюбилизирующая способность коллоидных ПАВ возрастает с увеличением концентрации раствора ПАВ и в пределах одного гомологического ряда растет по мере увеличения углеводородного радикала ПАВ. Однако при увеличении углеводородного радикала солюбилизата солюбилизирующая способность ПАВ уменьшается. Ионогенные ПАВ обладают большей солюбилизирующей способностью по сравнению с неионогенными.

Явление солюбилизации находит широкое применение в различных процессах, связанных с использованием ПАВ, например:

- эмульсионная коагуляция или коалесценция;
- изготовление эмульсионных смазочных жидкостей;
- изготовление пищевых продуктов;
- изготовление фармацевтических препаратов.

Солюбилизация является важным фактором моющего действия ПАВ. Как правило, частицы загрязняющих веществ являются гидрофобными. Удаление загрязнений с любой поверхности облегчается в присутствии мыла или моющего средства, т. е. коллоидного ПАВ. Солюбилизация является первым звеном процесса усвоения жиров и жирорастворимых веществ живыми организмами.

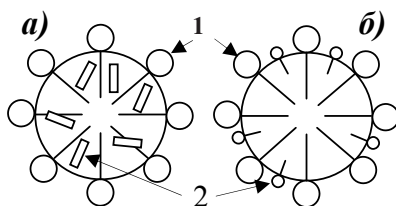


Рис. 4.4. Возможные способы солюбилизации: 1 – ПАВ; 2 – солюбилизат

### 4.3. Критическая концентрация мицеллообразования и ее определения

*Факторы, влияющие на величину ККМ*

Таковыми факторами являются:

- 1) строение и длина углеводородного радикала ПАВ;
- 2) характер полярной группы ПАВ;
- 3) наличие в растворе индифферентных и неиндифферентных электролитов;
- 4) температура.

Влияние характера гидрофобных и гидрофильных групп молекул ПАВ на величину ККМ отражает формула

$$RT \ln KKM = a - bn, \quad (4.2)$$

где  $a$  – постоянная, характеризующая энергию растворения полярной группы;  $b$  – постоянная, характеризующая энергию растворения неполяр-

ной части, приходящуюся на одну группу  $-CH_2-$ ;  $n$  – число таких групп.

Из уравнения (4.2) следует, что чем больше энергия растворения гидрофобной группы и чем больше число  $-CH_2-$ , тем меньше величина ККМ. Чем больше энергия растворения полярной группы, роль которой заключается в том, чтобы удержать образующиеся ассоциаты в воде, тем больше ККМ. Величина ККМ ионогенных ПАВ значительно больше, чем неионогенных.

Добавление в раствор неионогенных ПАВ электролитов практически не изменяет величину ККМ, тогда как добавление электролитов в растворы ионогенных ПАВ приводит к уменьшению ККМ.

В настоящее время широко применяются синтетические моющие средства, в состав которых помимо основного компонента (коллоидного ПАВ) входят добавки, позволяющие снизить расход средства за счет уменьшения ККМ.

Повышение температуры раствора приводит к увеличению ККМ ионогенного ПАВ, так как возрастает интенсивность теплового движения молекул, что приводит к разрушению мицелл. Повышение температуры раствора неионогенного ПАВ приводит к уменьшению ККМ за счет дегидратации макромолекул, входящих в состав ПАВ.

*Методы определения критической концентрации мицеллообразования* основаны на регистрации резкого изменения физико-химических свойств растворов ПАВ при изменении концентрации. Это связано с тем, что образование мицелл в растворе ПАВ свидетельствует о появлении в нем новой фазы.

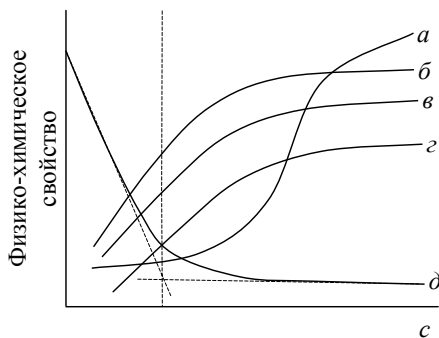


Рис. 4.5. Зависимость физико-химических свойств растворов коллоидных ПАВ от концентрации: а) мутность; б) электропроводность; в) показатель преломления; г) осмотическое давление; д) поверхностное натяжение

Из курса физической химии известно, что изменение числа фаз в системе приводит к резкому изменению физико-химических свойств системы. Если изобразить график зависимости какого-либо физико-химического свойства раствора ПАВ от концентрации, то на кривой появится излом (рис. 4.5).

На графиках левая часть кривой (при концентрации ниже ККМ) описывает соответствующее свойство раствора ПАВ в молекулярном (ионном) состоянии, а правая в коллоидном.

По оси абсцисс по характерному излому на графике определяют критическую концентрацию мицеллообразования, т. е. переход молекул ПАВ в мицеллы.

ККМ можно определить следующими методами:

- 1) кондуктометрическим;
- 2) на основе измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ;
- 3) спектрофотометрическим;
- 4) методом фотонейтриметрии и др.

В настоящее время коллоидные ПАВ используют в различных отраслях промышленности и в быту:

- для стирки и обработки тканей;
- в качестве диспергаторов твердых веществ;
- в качестве эмульгаторов в производстве фармацевтических и косметических препаратов;
- в качестве стабилизаторов при производстве продуктов питания и в многих других процессах.

## **Лабораторная работа 5**

### **Определение критической концентрации мицеллообразования по изменению поверхностного натяжения**

*Цель работы* – определение критической концентрации мицеллообразования ПАВ.

*Краткие теоретические положения.* По мере роста концентрации ПАВ в водном растворе поверхностное натяжение снижается до тех пор, пока не произойдет насыщение поверхностного слоя молекулами ПАВ. При этом на поверхности раствора образуется насыщенный мо-

номолекулярный слой («частокол» Ленгмюра). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в объеме раствора происходит образование мицелл, и поверхностное натяжение практически не изменяется. Таким образом, для определения ККМ измеряют поверхностное натяжение растворов коллоидного ПАВ различной концентрации и строят изотерму поверхностного натяжения. Значение ККМ определяют по характерному перегибу изотермы при переходе ее на практически прямолинейный участок (рис. 4.5).

Измерение поверхностного натяжения позволяет определить ККМ как ионогенных, так и неионогенных коллоидных ПАВ.

*Оборудование и реактивы:* прибор для определения поверхностного натяжения (сталагмометр); мерные колбы на 50 мл – 8 шт.; градуированная пипетка на 25 мл; исследуемый водный раствор коллоидного ПАВ ( $c = 0,02$  моль/л).

*Порядок выполнения работы*

1. Из исходного раствора коллоидного ПАВ путем последовательного разбавления вдвое в мерных колбах на 50 мл готовят восемь растворов ПАВ.

2. Составляют таблицу измерений.

№ опыта	Концентрация $c$ ПАВ, моль/л <sup>3</sup>	Число капель $n_0$ и $n$	$\sigma_0$ и $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
1			
2			
...			

3. Определяют поверхностное натяжение приготовленных восьми растворов, как описано в работе 1.

4. Заполняют вторую и третью колонки таблицы и подписывают результаты измерений у преподавателя.

*Обработка экспериментальных данных*

1. Рассчитывают величины поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) для всех растворов.

2. Строят график зависимости  $\sigma$  от концентрации ( $c$ ) раствора коллоидного ПАВ.

3. Определяют критическую концентрацию мицеллообразования по характерному перегибу на графике (рис. 4.5).

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое коллоидные ПАВ?
2. Что такое мицелла коллоидного ПАВ?
3. Дайте определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ).
4. Каким образом классифицируются коллоидные ПАВ?
5. Приведите примеры коллоидных ПАВ различных классов.
6. Какие свойства коллоидных ПАВ вы знаете?
7. Какой величиной количественно оценивается ККМ?
8. От чего зависит ориентация молекул ПАВ на границе раздела «твердое тело – жидкость»?
9. В каких состояниях могут находиться молекулы коллоидных ПАВ в растворе?
10. Что такое солюбилизация?
11. Как происходит солюбилизация полярных и неполярных веществ?
12. В каких процессах находит применение явление солюбилизации?
13. Охарактеризуйте факторы, влияющие на величину ККМ.
14. Какие существуют методы определения ККМ?
15. Как объяснить излом изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ при достижении ККМ?

### **Литература**

1. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб. : Лань, 2008. – С. 163–177.
2. Зимон, А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон. – М. : Агар, 2003. – С. 297–311.

## Тема 5. РАСТВОРЫ ВМС

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называются вещества, имеющие молекулярную массу от 10 000 а. е. м. до нескольких миллионов. Размеры молекул ВМС в вытянутом состоянии соизмеримы с размерами частиц в коллоидных и микрогетерогенных системах. Такие огромные молекулы часто называют макромолекулами.

При полимеризации или поликонденсации получают макромолекулы различных размеров. Поэтому говорят о полидисперсности полимера и о средней молекулярной массе:

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^i n_i M_i}{\sum_{i=1}^i n_i}, \quad (5.1)$$

где  $n_i$  – число молекул, имеющих молекулярную массу  $M_i$ .

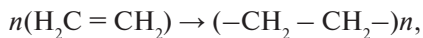
Высокомолекулярные соединения не летучи, не способны перегоняться, при повышении температуры размягчаются постепенно и не имеют определенной температуры плавления.

ВМС классифицируют по различным признакам.

1. По происхождению ВМС делятся на природные (натуральные) и синтетические.

Природные ВМС – это белки животного или растительного происхождения, полисахариды (крахмал, целлюлоза), натуральный каучук.

Синтетические ВМС – ВМС, получаемые в результате химического синтеза. Синтетические полимеры широко используются для получения материалов с заданными свойствами (прочностью, эластичностью, химической стойкостью), которых нет в природе. В качестве исходных веществ для получения полимеров используют низкомолекулярные ненасыщенные или полифункциональные соединения – мономеры. Макромолекула полимера состоит из множества повторяющихся звеньев. Так, в результате полимеризации этилена образуется полиэтилен по следующей схеме:



где  $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)$  – звено;  $n$  – степень полимеризации (число повторяющихся звеньев в макромолекуле).



2. По химическому составу различают органические (белки, полисахариды, каучук, полиэтилен) и неорганические ВМС («пластическая» сера, слюда, алюмосиликаты, графит, алмаз).

3. По структуре молекул различают линейные, пространственные, разветвленные полимеры.

Линейные макромолекулы характерны, например, для натурального каучука, полибутадиена. Линейность молекул определяет типичные свойства полимеров: эластичность, способность образовывать прочные пленки и нити, набухать, давать вязкие растворы. Одной из особенностей строения линейных полимеров является гибкость макромолекул. Гибкость обусловлена внутримолекулярным вращением звеньев вокруг одинарных связей. Благодаря этому макромолекула может принимать различные конформации.

Конформациями называют пространственные энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие в результате вращения звеньев вокруг химических связей (без их разрыва). В результате конформационных изменений макромолекулы могут принимать различную форму: линейную, клубка, глобулы. Глобула – это скрученная макромолекула.

Макромолекулы пространственных (сетчатых) полимеров образуют трехмерную пространственную сетку. Типичным примером полимера с пространственной структурой является вулканизированный каучук, состоящий из линейных молекул, «сшитых» друг с другом мостиками из серы. Такие полимеры не способны растворяться, не текучи, ограниченно набухают.

Разветвленные полимеры состоят из макромолекул с боковыми ответвлениями, причем боковые ветви могут иметь длину того же порядка, что и основная цепь. Разветвленные полимеры имеют свойства, промежуточные между линейными и пространственными полимерами. Примером может служить крахмал.

### **5.1. Взаимодействие ВМС с растворителем**

Растворение полимера представляет собой сложный процесс. Первым этапом растворения полимера является набухание.

Набухание – это самопроизвольное поглощение низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождаю-

щееся увеличением массы и объема полимера. При этом общий объем системы «полимер + растворитель» уменьшается (явление контракции). Причина набухания состоит в том, что подвижность маленьких молекул растворителя во много раз больше подвижности макромолекул. Поэтому переход макромолекул в раствор происходит медленно, в то время как молекулы растворителя быстро проникают в сетку полимера и сольватируют макромолекулы. Такое межмолекулярное взаимодействие обуславливает специфичность набухания: в полярном растворителе набухают полимеры, содержащие в основном полярные группы, и наоборот. Так, каучук набухает в полярных растворителях – бензине, бензоле; а белки набухают в полярных растворителях – воде, спиртах.

Процесс набухания протекает самопроизвольно. Согласно второму закону термодинамики процесс, протекающий самопроизвольно при постоянных давлении и температуре, сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала, т. е.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (5.2)$$

Выделяют две стадии набухания.

1. На первой стадии набухания происходит сольватация макромолекул, которая сопровождается выделением значительного количества тепла, т. е.  $\Delta H < 0$ . Взаимодействие макромолекул с молекулами растворителя приводит к большей упорядоченности и, следовательно, к незначительному уменьшению энтропии:  $\Delta S \leq 0$ ;  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , следовательно

$$\Delta G \approx \Delta H < 0.$$

Итак, первая стадия обусловлена энтальпийным фактором.

2. Дальнейшее поглощение жидкости происходит без заметного теплового эффекта  $\Delta H \approx 0$ , но с возрастанием энтропии  $\Delta S > 0$ , так как разрыхление сетки полимера увеличивает число конформаций:  $\Delta G \approx -T\Delta S < 0$ .

Таким образом, вторая стадия набухания обусловлена энтропийным фактором.

Набухание бывает неограниченным и ограниченным. При неограниченном набухании проникновение молекул растворителя в полимер ослабляет, а затем разрушает связи между макромолекулами. Это приводит к диффузии макромолекул полимера в растворитель и к образованию однородного истинного раствора полимера. При ограниченном набухании растворения полимера не происходит.

Набухание характеризуется степенью набухания  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0} \text{ или } \alpha = \frac{(V - V_0)}{V_0}, \quad (5.3)$$

где  $m, m_0$  – масса полимера до и после набухания;  $V, V_0$  – объем полимера до и после набухания.

На рис. 5.1 показаны кинетические кривые набухания. При неограниченном набухании степень набухания достигает максимального значения, а затем уменьшается за счет растворения полимера. В этом случае набухание является первой стадией растворения. В случае ограниченного набухания степень набухания достигает максимального при данной температуре и концентрации значения  $\alpha_\infty$  и далее не меняется. Ограниченное набухание приводит к образованию студня.

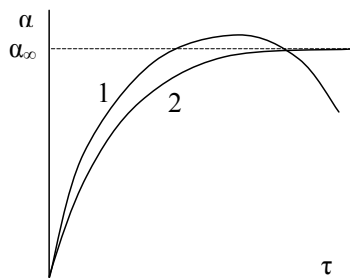


Рис. 5.1. Кинетические кривые: 1 – неограниченное набухание; 2 – ограниченное набухание

На процесс набухания влияют:

- 1) природа растворителя и полимера (полярность, дисперсность полимера);
- 2) температура и давление (по принципу Ле Шателье);
- 3) pH среды;
- 4) добавление электролитов.

Рассмотрим эти факторы подробнее.

1. Выше было сказано, что процесс набухания избирателен: полярные полимеры набухают в полярных растворителях, а неполярные – в неполярных.

На набухание влияет также структура полимера. В «хороших» растворителях линейные полимеры обычно набухают неограниченно, пространственные – ограниченно, а полимеры, сшитые мостичными связями, вообще не набухают.

Повышение степени дисперсности (раздробление полимера способствует его набуханию, так как уменьшаются размеры отдельных частиц, увеличивается их удельная поверхность, в результате чего возрастает площадь соприкосновения фаз. Свежеприготовленные или специально пластифицированные полимеры набухают быстрее, чем полимеры после длительного хранения. Это связано с процессами синерезиса (потерей свободной воды) и старения, когда образуются дополнительные связи между макромолекулами полимера в структурированной системе.

2. Набухание зависит от температуры. На первой стадии набухания, являющейся экзотермическим процессом, степень набухания с повышением температуры понижается. Вторая стадия набухания может быть эндотермическим процессом, тогда степень набухания должна увеличиваться с повышением температуры (в определенных пределах). Кроме того, увеличивается подвижность макромолекул полимера и ослабляются силы межмолекулярного взаимодействия. В ряде случаев при увеличении температуры ограниченное набухание может переходить в неограниченное, как, например, при растворении желатина, агар-агара, крахмала.

3. Влияние рН среды на набухание особенно сильно проявляется у полиэлектролитов (5.3). Так, степень набухания белков минимальна в изоэлектрической точке, т. е. при таком рН, при котором молекула белка имеет одинаковое количество отрицательно и положительно заряженных ионных групп, являясь условно электронейтральной.

4. Добавление к растворителю хорошо сольватирующихся ионов электролита уменьшает растворимость полярных ВМС, затрудняет процесс набухания.

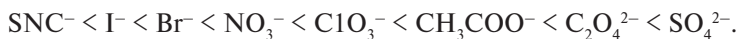
По влиянию на процесс набухания анионы располагаются в определенной последовательности, называемой лиотропным рядом:



Здесь степень набухания растет слева направо.

Более того, под действием растворов солей большой концентрации происходит осаждение ВМС из растворов – высаливание. Сущность понижения растворимости полимеров в присутствии электролитов заключается в том, что вода, которая расходуется на гидратацию ионов соли, не способна участвовать в растворении полимера. Вследствие этого рас-

твор в отношении ВМС из-за недостатка растворителя становится пересыщенным, что приводит к выпадению ВМС в осадок. По усилению высаливающего действия анионы располагаются в обратном порядке:



Высаливание внешне похоже на коагуляцию. Оба процесса вызываются добавлением электролитов. Их отличия состоят в следующем.

1. Причиной коагуляции является сжатие ДЭС и понижение (или полное исчезновение) заряда на поверхности коллоидной частицы. Причина высаливания – понижение растворимости ВМС.

2. Коагуляция, в отличие от высаливания, происходит при добавлении небольших количеств электролита и подчиняется правилу Шульца – Гарди.

3. Коагуляция золью обычно необратимый процесс, а высаливание – обратимый (выпавшее в результате высаливания в осадок ВМС при добавлении растворителя снова переходит в раствор).

## 5.2. Свойства растворов ВМС

Растворение ВМС является самопроизвольным процессом и сопровождается уменьшением свободной энергии. По этой причине растворы полимеров термодинамически устойчивы, не требуют присутствия стабилизатора и являются лиофильными системами. Сухой остаток ВМС может самопроизвольно переходить в раствор. Перечисленные признаки характерны для истинных растворов.

В то же время растворы ВМС обладают некоторыми свойствами коллоидных растворов, так как размеры макромолекул соизмеримы с размерами частиц высокодисперсных систем.

Кроме того, макромолекулы могут взаимодействовать друг с другом и образовывать ассоциаты. С увеличением концентрации ВМС и понижением температуры размеры и время существования ассоциатов увеличиваются.

Растворы ВМС в зависимости от природы растворителя могут быть истинными или коллоидными. В «плохих» растворителях молекулы полимеров несольватированы, они сворачиваются в компактные клубки и приобретают свойства фазы.

Таким образом, для растворов ВМС характерны три группы свойств: присущие истинным растворам, коллоидным растворам и специфические только для растворов ВМС – набухание и студнеобразование.

Вязкость растворов полимеров выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций. Вязкость полимера зависит от природы и температуры растворителя: чем лучше полимер растворяется в данном растворителе, тем выше вязкость раствора. В «плохом» растворителе макромолекулы малосольватированы, свернуты в компактные клубки – вязкость раствора низкая.

Вязкость раствора зависит еще и от условий определения. Одни и те же макромолекулы могут находиться в различных конформационных состояниях: от линейных до глобул. По этой причине вязкость концентрированных растворов может быть анизотропной, т. е. неодинаковой в различных направлениях. Вязкость раствора с вытянутыми и ориентированными хаотично макромолекулами выше вязкости раствора с макромолекулами в форме клубков и глобул.

Таким образом, вязкость растворов ВМС, имеющих одинаковый состав, концентрацию и температуру, может быть переменной. Поэтому ее сравнивают с вязкостью растворителя. Для растворов ВМС различают относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкость.

Относительная вязкость  $\eta_{\text{отн}}$  – это отношение вязкости раствора  $\eta$  к вязкости растворителя  $\eta_0$ :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (5.4)$$

Удельная вязкость  $\eta_{\text{уд}}$  – относительное приращение вязкости растворителя при введении в него полимера:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1. \quad (5.5)$$

Зависимость удельной вязкости не слишком концентрированных растворов от концентрации обычно удовлетворительно описывается уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c, \quad (5.6)$$

где  $\eta_{\text{уд}}/c$  – приведенная вязкость;  $[\eta]$  – характеристическая вязкость,  $k$  – константа Хаггинса, она зависит от природы растворителя и не зависит от молекулярной массы полимера; в «хороших» растворителях  $k = 0,2 \dots 0,3$ ;  $c$  – концентрация раствора.

При  $c \rightarrow 0$  (в разбавленных растворах):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

Характеристическая вязкость  $[\eta]$ , отражающая гидродинамическое сопротивление молекул полимера потоку жидкости, может быть определена для разбавленных растворов полимеров графически. Более подробно о графическом определении характеристической вязкости см. в работе 6.

Характеристическая вязкость непосредственно зависит от молекулярной массы полимера ( $M$ ). Связь между  $[\eta]$  и  $M$  обычно удовлетворительно выражается эмпирическим уравнением Марка–Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (5.7)$$

где  $K$  и  $\alpha$  – константы, характерные для исследуемого полимера в данном растворителе.

Константы  $K$  и  $\alpha$  для каждой системы полимер – растворитель находят эмпирически, путем подстановки в уравнение (5.7) найденного значения  $[\eta]$  и молекулярной массы, определенной одним из абсолютных методов (например, методом светорассеяния).

Теоретические расчеты показывают, что константа  $\alpha$  для растворов полимеров в «плохих» растворителях равна 0,5. В «хороших» растворителях значение  $\alpha$  повышается и может достигать 0,8.

Таблица 5.1

Константы  $K$  и  $\alpha$  в уравнении Марка–Хаувинка

Полимер	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$K$	$\alpha$	$M$ , а. е. м.
Полиэтилен	Декалин	100	10,5	0,63	23–35
Полипропилен	–	135	1,0	0,80	110–1100
Полиизобутилен	Толуол	25	8,7	0,56	110–340
Полибутадиен	Бензол	32	1,0	0,77	143–1640
Бутилкаучук	Бензол	25	69,0	0,50	1,1–500
Полистирол	Циклогексан	34	8,2	0,50	4,7–6270
Поливиниловый спирт	Вода	25	5,95	0,67	11,6–195
Полиакриламид	Вода	25	0,63	0,80	10–5000
Полиметилметакрилат	Этилацетат	35	4,79	0,60	38,1–455
Поливинилацетат	Ацетон	50	2,80	0,67	77–850
Натуральный каучук	Толуол		2,80	0,67	40–1500
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	25	1,59	0,82	
Метилцеллюлоза	Вода	25	2,80	0,62	
Оксиэтилцеллюлоза	Вода	25	3,70	0,80	
Полиметилметакрилат	Хлороформ	20	0,49	0,82	56–980

В табл. 5.1 приведены значения констант  $K$  и  $\alpha$  для некоторых полимеров.

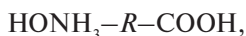
При выдержке во времени растворов ВМС возможно изменение вязкости – старение. Это происходит в результате разрыва макромолекул или связывания их в ассоциаты под воздействием кислорода воздуха. В первом случае вязкость уменьшается, а во втором – увеличивается.

### 5.3. ВМС как полиэлектролиты

Высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат ионогенные группы и в полярных растворителях способны диссоциировать с образованием полиионов, называются полиэлектролитами. Различают:

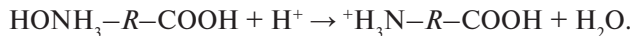
- 1) полиэлектролиты, содержащие кислотную группу:  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$  (растворимый крахмал, агар);
- 2) полиэлектролиты, содержащие основную группу, например,  $-\text{NH}_3^+$ ;
- 3) полиэлектролиты, содержащие одновременно как кислотную, так и основную группы. Сюда следует отнести белки, содержащие группы  $-\text{COO}^-$  и  $-\text{NH}_3^+$ .

Условно белковую молекулу обозначают:

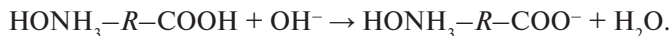


где  $R$  – это достаточно длинная углеводородная цепочка. Ионогенные группы располагаются не только на концах макромолекулы белка, но и в виде боковых цепей по всей длине основной цепи.

В кислой среде (избыток ионов  $\text{H}^+$ ) диссоциация кислотных групп подавлена, белок диссоциирует как основание, молекулы белка приобретают положительный заряд:



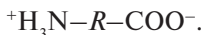
В щелочной среде (избыток ионов  $\text{OH}^-$ ) белок диссоциирует как кислота, молекула приобретает отрицательный заряд:



В кислой и щелочной средах заряженные макромолекулы при столкновении в силу одноименности заряда не могут объединяться в крупные агрегаты. Кроме того, макромолекула не свертывается в клубок, а распрямляется. Существует такое промежуточное значение  $\text{pH}$ , при котором в равной степени протекают процессы диссоциации по типу кислоты и основания. Макромолекулы обретают и положительный,



и отрицательный заряды, которые друг друга уравнивают, и в целом макромолекулы оказываются нейтральными:



Состояние белковой молекулы, в котором она нейтральна, называется изоэлектрическим. Значение рН, при котором белковая молекула находится в изоэлектрическом состоянии, называется изоэлектрической точкой белка (ИТБ).

В изоэлектрическом состоянии макромолекулы способны объединяться в крупные агрегаты, при этом белок выпадает в осадок. Система из гомогенной превращается в гетерогенную, в результате все физико-химические свойства раствора белка резко меняются: вязкость, набухание и светопропускание имеют минимальное значение, а оптическая плотность и показатель преломления – максимальное. ИТБ можно определить экспериментально, выявляя зависимость указанных свойств от рН белкового раствора.

В табл. 5.2 приведены значения изоэлектрической точки некоторых полиэлектролитов.

Таблица 5.2

Значения изоэлектрической точки некоторых полиэлектролитов

Белок	Изоэлектрическая точка	Белок	Изоэлектрическая точка
Желатин	4,7	Гемоглобин	6,8
Казеин	4,6	Шерсть	4,6
Альбумин яйца	4,8	Шелк	6,0

Полиэлектролиты находят широкое применение в качестве флокулянтов суспензий. Длинная молекула полиэлектролита, адсорбируясь на отдельных частицах суспензии, связывает их в крупные агрегаты – флоккулы, выпадающие в осадок. Полиэлектролиты используют в качестве ионообменных смол для очистки воды, а также для производства бумаги, краски, клея. Полиэлектролиты находят применение и в пищевой промышленности. Например, казеин, получаемый из молока путем изменения рН до ИТБ казеина, используют для производства мороженого, сгущенного молока, колбас.

## Лабораторная работа 6

### Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом

#### *Цели работы*

1. Изучение зависимости вязкости раствора от концентрации полимера.
2. Определение молекулярной массы полимера.

*Краткие теоретические положения.* Растворы высокомолекулярных соединений характеризуются высокой вязкостью даже при малых концентрациях. Измерение вязкости раствора обычно состоит в том, что сравнивают время истечения  $\tau$  данного объема раствора полимера через капилляр с соответствующим временем истечения  $\tau_0$  для растворителя:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau\rho}{\tau_0\rho_0}, \quad (5.8)$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкость исследуемого раствора полимера и чистого растворителя соответственно;  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности соответственно раствора и растворителя.

Для разбавленного раствора полимера ( $\rho = \rho_0$ ) уравнение (5.8) принимает вид

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (5.9)$$

Отсюда

$$\eta_{y\partial} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}; \quad (5.10)$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{y\partial}}{c} \right) = [\eta], \quad (5.11)$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость.

Для нахождения характеристической вязкости  $[\eta]$  пользуются графическим методом (рис. 5.2): по оси ординат откладывают значения  $\eta_{y\partial}/c$ , определенные опытным путем для разбавленных растворов полимера, а по оси абсцисс – соответствующие концентрации. Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, соответствует характеристической вязкости.

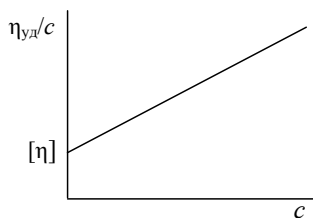


Рис. 5.2. Графическое определение характеристической вязкости  $[\eta]$

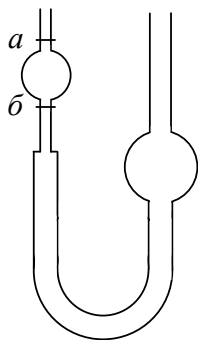


Рис. 5.3. Капиллярный вискозиметр Оствальда

Характеристическая вязкость связана с молекулярной массой растворенного полимера уравнением Марка–Хаувинка (5.7). Для расчета степенное уравнение удобнее записать в логарифмической форме:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M ;$$

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha} . \quad (5.12)$$

Взяв антилогарифм, определяют значение молекулярной массы полимера  $M$ .

Вязкость растворов полимера определяют по времени истечения раствора в капиллярном вискозиметре Оствальда, который представляет собой U-образную трубку с двумя шариками внизу и вверху (рис. 5.3). От верхнего шарика отходит капилляр, переходящий затем в широкую трубку.

Отбирают пипеткой 10–15 мл дистиллированной воды и вводят в нижний шарик широкого колена вискозиметра. Надев резиновую трубку на конец узкого колена, необходимо с помощью резиновой гру-

ши перевести жидкость из нижнего шарика в верхний так, чтобы, заполнив его, она поднялась немного выше верхней метки *a*. Дают жидкости свободно вытекать и определяют время истечения жидкости от верхней метки шарика *a* до нижней *b*. Измерение времени истечения производят несколько раз, добиваясь, чтобы расхождения в параллельных измерениях составляли не более 0,5 секунды.

*Приборы и реактивы:* вискозиметр; секундомер; колбы или химические стаканы на 100 мл; раствор полимера (1г/100 мл); мерные пипетки на 10, 15 и 20 мл.

#### *Порядок выполнения работы*

1. Составляют таблицу измерений.

№ п/п	Объем исходного раствора, мл	Объем воды, мл	Концентрация $c$ , г/мл	$\tau_1$ , с	$\tau_2$ , с	$\tau_3$ , с	$\tau_{cp}$ , с	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/c$
1	0	20							
2	5	15							
3	10	10							
4	15	5							
5	20	0							

2. В пять колб или химических стаканов вносят указанные в таблице количества исходного раствора полимера и воды.

3. Трижды определяют время истечения каждого из растворов полимера, начиная с самого разбавленного раствора. Переходя к раствору более высокой концентрации, нужно возможно более тщательно с помощью груши удалить из вискозиметра прежний раствор, а затем ополоснуть вискозиметр раствором следующей концентрации (при этом стараться не вспенивать раствор в вискозиметре).

4. Исходные данные и результаты измерений ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$ ) вносят в таблицу.

5. Подписывают результаты измерений у преподавателя.

#### *Обработка экспериментальных данных*

1. Рассчитывают  $\eta_{уд}$  и  $\eta_{уд}/c$ . Результаты расчетов вносят в таблицу.

2. По данным таблицы строят график зависимости  $\eta_{уд}/c$  от  $c$  и определяют  $[\eta]$  как начальную ординату (рис. 5.2).

3. Рассчитывают молекулярную массу полимера по формуле (5.12), значения  $\alpha$  и  $K$  находят в табл. 5.1.

## Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются высокомолекулярными?
2. Дайте определение средней молекулярной массе.
3. Как классифицируются ВМС?
4. Что такое конформации?
5. Что такое набухание?
6. Охарактеризуйте стадии процесса набухания.
7. Что такое степень набухания?
8. Что такое неограниченное и ограниченное набухание? Как во времени изменяется степень набухания в обоих случаях?
9. Какие факторы влияют на процесс набухания?
10. Что такое лиотропный ряд набухания?
11. Как происходит высаливание ВМС из растворов?
12. Какие группы свойств характерны для растворов ВМС?
13. Чем объясняется анизотропия вязкости растворов ВМС?
14. Что такое относительная, удельная и характеристическая вязкость?
15. Как графически определяется характеристическая вязкость?
16. Запишите уравнения Марка–Хаувинка.

## Лабораторная работа 7 Определение изоэлектрической точки белка по вязкости его растворов

### *Цели работы*

1. Исследование устойчивости белковых растворов.
2. Определение изоэлектрической точки желатина.

*Краткие теоретические положения.* В кислой и щелочной средах молекулы белка обладают нескомпенсированным зарядом, распределенным по всей длине молекул. Такие молекулы вытянуты в виде нитей, они могут объединяться в агрегаты и сворачиваться в плотные клубки.

В изоэлектрическом состоянии отрицательные и положительные заряды на молекуле белка скомпенсированы и в целом молекула электрически нейтральна. В этом состоянии молекулы белка сворачиваются в плотные клубки и способны объединяться в крупные агрегаты, выпадающие в осадок.

В изоэлектрическом состоянии такие свойства белкового раствора, как набухание, светопропускание, вязкость имеют минимальные значения, а оптическая плотность и показатель преломления – максимальные.

Изоэлектрическую точку белка определяют экспериментально, выявляя зависимость указанных свойств от рН белкового раствора: положение минимума или максимума на соответствующих графиках соответствует ИТБ. Определение изоэлектрической точки желатина в данной работе основано на экспериментальном выявлении связи между рН белкового раствора и его вязкостью. С этой целью готовится серия растворов желатина с одинаковой концентрацией, но различными значениями рН. Различные значения рН создаются добавлением к растворам желатина разного количества кислоты и щелочи. ИТБ определяют по минимуму на кривой зависимости вязкости от рН растворов желатина.

*Приборы и реактивы:* рН-метр; вискозиметр; секундомер; колбы на 50 мл; пипетки на 5 мл; раствор желатина 1%-й; растворы HCl и NaOH (0,1 моль/л).

#### *Порядок выполнения работы*

1. Составляют таблицу измерений.

№ колбы	$V_{\text{HCl}}$ , мл	$V_{\text{NaOH}}$ , мл	рН раствора		Время истечения раствора $\tau$ , с				$\tau_{\text{cp}} - \tau_0$	$\eta_{\text{уд}}$
			расч.	изм.	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_{\text{cp}}$		
1	2,35	—	3,0							
2	1,69	—	3,5							
3	1,12	—	4,0							
4	0,59	—	4,5							
5	0,32	—	5,1							
6	—	0,15	7,0							
7	—	0,38	9,0							
8	—	1,99	11,0							

2. В восемь пронумерованных колб вносят по 25 мл свежеприготовленного раствора желатина и в указанных в таблице количествах растворы HCl или NaOH.

3. С помощью вискозиметра Оствальда определяют время истечения дистиллированной воды  $\tau_0$  и приготовленных растворов желатина  $\tau$  (методика измерения описана в работе 6).

4. С помощью рН-метра производят измерения рН всех приготовленных растворов.

5. Результаты измерений рН и  $\tau$  вносят в таблицу.
6. Подписывают таблицу измерений у преподавателя.

#### *Обработка экспериментальных данных*

1. Рассчитывают удельную вязкость всех растворов по формуле

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau_{cp} - \tau_0}{\tau_0}.$$

2. Результаты расчета удельной вязкости вносят в таблицу.
3. По данным таблицы строят график зависимости  $\eta_{уд}$  от рН.
4. Определяют ИТБ по экстремуму на графике.

#### **Контрольные вопросы**

1. Что такое полиэлектролиты? На какие группы они подразделяются?
2. Как диссоциируют белки?
3. Что такое изоэлектрическая точка белка (ИТБ)?
4. Почему в ИТБ физико-химические свойства раствора белка резко меняются?

#### **Литература**

1. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. — СПб. : Лань, 2008. — С. 178–187.
2. Зимон, А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон. — М. : Агар, 2003. — С. 266–296.

### **Основные правила работы в учебных лабораториях**

1. Пользоваться приборами и оборудованием разрешается только в соответствии с инструкциями и указаниями.
2. Прежде чем приступать к работе с приборами, измерительными установками и оборудованием, необходимо убедиться в их исправности путем внешнего осмотра.
3. Работа с неизвестными веществами запрещается. Приступая к работе с неизвестными веществами, необходимо предварительно изучить их свойства по справочникам. Работа с летучими, огнеопасными, химически активными и ядовитыми веществами допускается только в исключительных случаях.
4. Студентам запрещается работа в лаборатории одному или при отсутствии преподавателя.
5. При работе остерегайтесь вращающихся деталей, не имеющих охранного ограждения.
6. При работе с нагревателями остерегайтесь ожогов при непосредственном касании деталей и ожогов паром.
7. При выполнении электрических измерений допускается включение в сеть или подключение к другому источнику тока только полностью собранной и проверенной преподавателем измерительной установки. При включении все регулирующие приборы должны быть установлены на минимальное напряжение.
8. Студентам запрещается включать в сеть приборы и измерительные схемы без проверки и разрешения преподавателя.
9. Запрещается производить переключение проводов в электрической цепи, находящейся под напряжением.
10. Уходя из лаборатории, необходимо проверить, все ли электрические цепи отключены от источников тока, и после этого отключить общую сетевую линию и электрический свет.
11. Запрещается оставлять в лаборатории открытые окна и форточки, не закрепленные крючками.
12. Запрещается пользование открытыми яркими источниками света. Допускается работа с ультрафиолетовыми источниками только в очках.



## Греческий алфавит

Α, α – <i>альфа</i>	Ξ, ξ – <i>кси</i>
Β, β – <i>бета</i>	Ο, ο – <i>омикрон</i>
Γ, γ – <i>гамма</i>	Π, π – <i>пи</i>
Ε, ε – <i>эпсилон</i>	Ρ, ρ – <i>ро</i>
Ζ, ζ – <i>дзета</i>	Σ, σ – <i>сигма</i>
Η, η – <i>эта</i>	Τ, τ – <i>тау</i>
Θ, θ – <i>тэта</i>	Υ, υ – <i>ипсилон</i>
Ι, ι – <i>иота</i>	Φ, φ – <i>фи</i>
Κ, κ – <i>каппа</i>	Χ, χ – <i>хи</i>
Λ, λ – <i>лямбда</i>	Δ, δ – <i>дельта</i>
Μ, μ – <i>ми</i>	Ψ, ψ – <i>пси</i>
Ν, ν – <i>ни</i>	Ω, ω – <i>омега</i>

## Основные физические постоянные

Физические величины	Обозначения	Числовые значения
1. Ускорение свободного падения	$g$	9,81 м/с <sup>2</sup>
2. Постоянная Авогадро	$N_A$	6,02×10 <sup>23</sup> моль <sup>-1</sup>
3. Молярная газовая постоянная	$R$	8,31 Дж/(К×моль)
4. Постоянная Больцмана	$k$	1,38×10 <sup>-23</sup> Дж/К
5. Заряд электрона, протона	$E$	1,60×10 <sup>-19</sup> Кл
6. Масса электрона	$m_e$	9,11×10 <sup>-31</sup> кг
7. Масса протона	$m_p$	1,67×10 <sup>-27</sup> кг
8. Постоянная Фарадея	$F$	9,65×10 <sup>4</sup> Кл/(кг×моль)
9. Скорость света в вакууме	$c$	3×10 <sup>8</sup> м/с
10. Постоянная Стефана-Больцмана	$\sigma$	5,67×10 <sup>-8</sup> Вт/(м <sup>2</sup> ×К <sup>4</sup> )
11. Постоянная Вина	$b$	2,9×10 <sup>-3</sup> м×К
12. Постоянная Планка	$h$	6,63×10 <sup>-34</sup> Дж×с
13. Постоянная Ридберга	$R$	1,1×10 <sup>7</sup> м <sup>-1</sup>
14. Молярный объем газа при нормальных условиях	$V_{0,m}$	2,24×10 <sup>-3</sup> м <sup>3</sup>
15. Электрическая постоянная	$\epsilon_0$	8,85×10 <sup>-12</sup> Ф/м
16. Магнитная постоянная	$\mu_0$	4×10 <sup>-7</sup> Гн/м

**Приставки для образования кратных и дольных единиц**

Приставки кратных единиц	Отношение к основной единице	Обозначение	Приставки кратных единиц	Отношение к основной единице	Обозначение
Экса	$10^{18}$	Э	Деци	$10^{-1}$	д
Пэта	$10^{15}$	П	Санتي	$10^{-2}$	с
Тера	$10^{12}$	Т	Милли	$10^{-3}$	м
Гига	$10^9$	Г	Микро	$10^{-6}$	мк
Мега	$10^6$	М	Нано	$10^{-9}$	н
Кило	$10^3$	к	Пико	$10^{-12}$	п
Гекто	$10^2$	г	Фемто	$10^{-15}$	ф
Дека	$10^1$	да	Атто	$10^{-18}$	а

## СОДЕРЖАНИЕ

Тема 1. ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИКУМ.....	3
1.1. Этапы работы в практикуме.....	3
1.2. Графический анализ результатов измерений.....	10
Тема 2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ.....	15
2.1. Поверхностное натяжение.....	15
2.2. Адсорбция на границе «жидкий раствор – газ».....	17
2.3. Адсорбция на границе «твердое тело – жидкий раствор».....	22
2.4. Адсорбция газа на твердых поверхностях.....	26
Лабораторная работа 1. Измерение поверхностного натяжения растворов ПАВ сталагмометрическим методом.....	32
Лабораторная работа 2. Исследование зависимости поверхностного натяжения от длины углеводородной цепи молекулы ПАВ.....	36
Лабораторная работа 3. Изучение адсорбции из растворов на твердом адсорбенте.....	38
Тема 3. СВОЙСТВА ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ .....	42
3.1. Двойной электрический слой.....	42
3.2. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем.....	49
Лабораторная работа 4. Исследование коагулирующего действия ионов в зависимости от их заряда.....	55
Тема 4. РАСТВОРЫ КОЛЛОИДНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	59
4.1. Классификация коллоидных ПАВ.....	59
4.2. Свойства водных растворов коллоидных ПАВ.....	60
4.3. Критическая концентрация мицеллообразования и ее определения.....	66
Лабораторная работа 5. Определение критической концентрации мицеллообразования по изменению поверхностного натяжения.....	68
Тема 5. РАСТВОРЫ ВМС.....	71
5.1. Взаимодействие ВМС с растворителем.....	72
5.2. Свойства растворов ВМС.....	76
5.3. ВМС как полиэлектролиты.....	79
Лабораторная работа 6. Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом.....	81
Лабораторная работа 7. Определение изоэлектрической точки белка по вязкости его растворов.....	84
Приложения.....	87

Учебное издание

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Составитель Геннадий Иванович *ОСТАПЕНКО*

Технический редактор *З.М. Малявина*

Корректор *Г.В. Данилова*

Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*

Дизайн обложки: *Г.В. Карасева*

Подписано в печать 01.06.2010. Формат 60×84/16.

Печать оперативная. Усл. п. л. 5,75. Уч.-изд. л. 5,3.

Тираж 100 экз. Заказ № 1-13-10.

Тольяттинский государственный университет

445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

