

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

С.Ю. Кудряшов

Л.А. Онучак

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Самара
Издательство «Универс-групп»
2006

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

Рецензент д.х.н., проф. С.В. Курбатова

Кудряшов, С.Ю., Онучак Л.А.

Коллоидная химия [Текст] : лабораторный практикум / С.Ю. Кудряшов,
Л.А. Онучак. – Самара : Изд-во «Универс-групп», 2006. – 48 с.

Лабораторный практикум по курсу «Коллоидная химия» предназначен для студентов дневного и вечернего отделений специальности «Химия».

© Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., 2006

© Самарский государственный университет, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

1. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ	4
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ЗОЛЯ МЕТОДОМ СПЕКТРА МУТНОСТИ.....	13
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЧАСТИЦ ЗОЛЯ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ.....	19
4. АДСОРБЦИЯ СПИРТА НА ПОВЕРХНОСТИ «РАСТВОР – ВОЗДУХ».....	24
5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ζ -ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА.....	32
6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ АМФОТЕРНОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА.....	38
7. ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ	41

1. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ

Цель работы: изучить явление седиментации в полидисперсной суспензии, построить седиментационную кривую, интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц суспензии по радиусам.

Теоретическое введение

Оседание частиц суспензии происходит под действием силы тяжести:

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_o) g, \quad (1.1)$$

где r – радиус сферической частицы (эквивалентный радиус для несферической частицы); ρ – плотность дисперсной фазы; ρ_o – плотность дисперсионной среды; g – ускорение свободного падения.

Движение частиц в вязкой (ньютоновской) среде противодействует сила сопротивления, определяемая законом Стокса:

$$F_\eta = 6\pi\eta r v, \quad (1.2)$$

где η – вязкость среды, v – скорость движения частиц.

Условием оседания частицы с постоянной скоростью v является равенство $F_g = F_\eta$ или

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_o) g = 6\pi\eta r v, \quad (1.3)$$

откуда радиус частицы можно найти из экспериментальных данных по скорости ее оседания:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_o)g}} v = K\sqrt{v}, \quad (1.4)$$

где $K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_o)g}}$ – величина, постоянная для данных условий опыта.

Скорость движения частицы определяют как отношение пройденного пути H к времени оседания τ :

$$v = \frac{H}{\tau}. \quad (1.5)$$

В реальной полидисперсной суспензии радиусы частиц распределены в диапазоне от r_{\min} до r_{\max} , а ее фракционный состав может быть охарак-

теризован с помощью интегральной и дифференциальной функций распределения массы (веса) частиц по их радиусам.

Функции распределения можно найти различными способами, например, по результатам непрерывного определения веса оседающих частиц суспензии (седиментационный анализ). Седиментационный анализ проводят с помощью торсионных весов, регистрируя изменение во времени веса осадка, накапливающегося на чашечке при оседании частиц дисперсной фазы, равномерно распределенных в начальный момент времени по высоте H в объеме дисперсионной среды (рис. 1.1).

За время τ_{\min} от начала опыта успевают осесть только самые крупные частицы суспензии. Полностью оседание частиц заканчивается при τ_{\max} , далее вес осадка уже не меняется. Форма седиментационной кривой описывается уравнением Сведберга – Одена:

$$P(\tau_i) = q_i + \tau_i \left[\frac{dP(\tau)}{d\tau} \right]_{\tau=\tau_i}, \quad (1.6)$$

где q_i – суммарный вес осевших частиц, радиусы которых больше радиуса r_i , соответствующего времени оседания τ_i , при этом частицы с радиусами $r_{\min} \leq r \leq r_i$ еще продолжают оседать, а их вклад в вес осадка $P(\tau_i)$, накопившегося на чашечке весов составляет $\tau_i \left[\frac{dP(\tau)}{d\tau} \right]_{\tau=\tau_i}$.

Величину q_i в момент времени τ_i можно найти графически как отрезок, отсекаемый касательной к седиментационной кривой (рис. 1.1). Проводя несколько касательных, получают данные для построения интегральной кривой, которая может быть представлена по-разному (рис. 1.2): либо как зависимость $Q(r) = \frac{q(r)}{P_{\max}}$, причем величина $\frac{q_i}{P_{\max}}$ представляет собой массовую долю частиц суспензии, радиусы которых лежат в диапазоне от r_i до r_{\max} , либо как зависимость $\bar{Q}(r) = 1 - \frac{q(r)}{P_{\max}}$, где $1 - \frac{q_i}{P_{\max}}$ представляет собой долю частиц, радиусы которых лежат в диапазоне от r_{\min} до r_i .

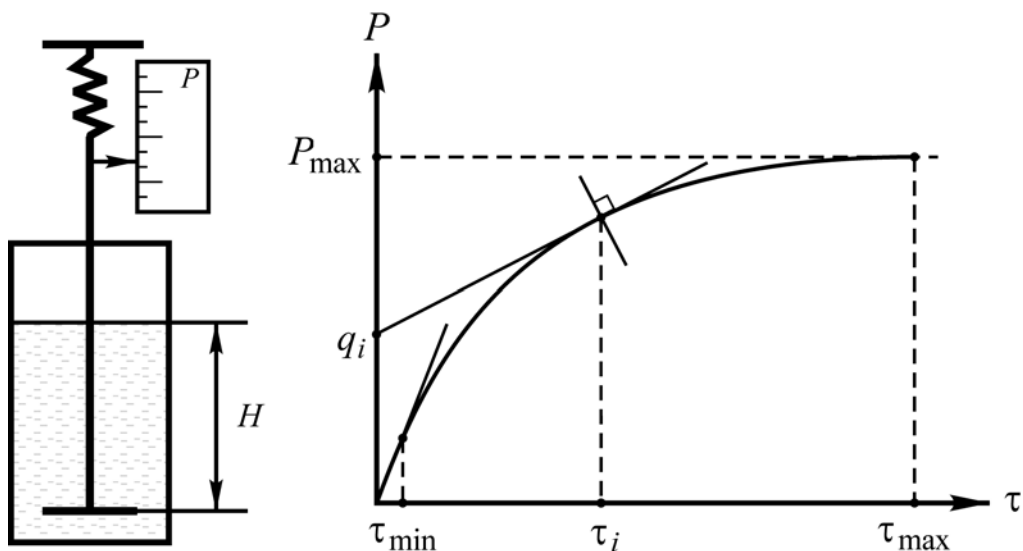


Рис. 1.1. Схема седиментационного анализа с помощью торсионных весов и седиментационная кривая $P(\tau)$ для полидисперсной суспензии

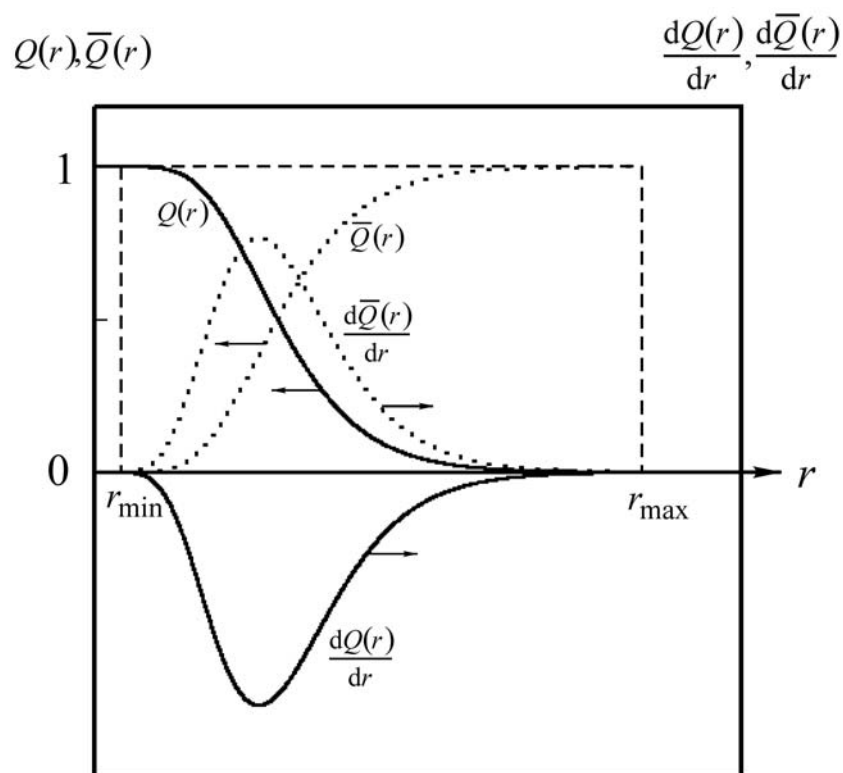


Рис. 1.2. Два способа представления интегральной кривой распределения частиц по радиусам (соответствующие дифференциальные кривые показаны в увеличенном масштабе)

Очевидно, что функция $Q(r)$ является убывающей, а функция $\bar{Q}(r)$ – возрастающей. Кроме того, поскольку $Q(r) = 1 - \bar{Q}(r)$, соответствующие производные равны по абсолютной величине и различаются знаком:

$\frac{dQ(r)}{dr} = -\frac{d\bar{Q}(r)}{dr}$, причем $\frac{d\bar{Q}(r)}{dr} > 0$. Таким образом, оба варианта представления интегральной кривой абсолютно эквивалентны, и для построения дифференциальной функции распределения частиц суспензии по радиусам $f(r)$ может использоваться любая из них.

С помощью дифференциальной функции распределения можно найти долю частиц, радиусы которых лежат в диапазоне от r_1 до r_2 (при $r_{\min} \leq r_1 < r_2 \leq r_{\max}$), как отношение

$$\frac{\int_{r_1}^{r_2} f(r) \, dr}{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r) \, dr}$$

(следует иметь ввиду, что для нормированной дифференциальной функции

распределения должно выполняться условие $\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r) \, dr = 1$), поскольку ве-

личина $f(r_i)$ пропорциональна (в случае нормированной функции – равна) доле частиц, радиус которых лежит в интервале от r_i до $r_i + dr$. Эта величина также пропорциональна вероятности того, что у наугад взятой частицы суспензии радиус попадет в тот же интервал от r_i до $r_i + dr$, что позволяет найти наиболее вероятный радиус частиц. Например, если $f(r) = \frac{d\bar{Q}(r)}{dr}$, то наиболее вероятный радиус отвечает максимуму функции распределения.

Таким образом, как интегральная, так и дифференциальная кривые позволяют охарактеризовать распределение массы частиц суспензии по радиусам. Обычно седиментационный метод используют для изучения грубодисперсных систем, когда радиусы частиц дисперсной фазы лежат в диапазоне от 1 до 100 мкм. В случае более крупных частиц нужно вводить поправки, связанные с турбулентным обтеканием средой и ускоренным их движением в начале седиментации. Для более мелких частиц существенно влияние диффузионных явлений (установление седиментационно-диффузионного равновесия). На практике, если частицы распределены в широком диапазоне радиусов и седиментируют в достаточно вязкой среде, то их полное оседание может потребовать очень большого времени, которое трудно определить. Целесообразно

поэтому прекратить эксперимент до достижения максимального веса осадка, используя для обработки полученных экспериментальных данных аналитические методы, основанные на приближенных уравнениях, позволяющих более или менее точно описать реальные седиментационные кривые.

Порядок выполнения работы

В качестве дисперсионной среды берут воду или водный раствор глицерина. Значения плотности и вязкости воды и растворов глицерина приведены в таблице 1.1. Выбранную в качестве дисперсионной среды жидкость наливают в стакан так, чтобы высота H столба жидкости от верхнего уровня до чашечки весов составляла 4,5 – 5 см, затем измеряют начальное значение веса P_0 чашечки весов, погруженной в жидкость. Для приготовления суспензии (0,5-1% масс) берут порошок оксида алюминия Al_2O_3 ($\rho=3700 \text{ кг/м}^3$) или крахмала ($\rho=1500 \text{ кг/м}^3$). Суспензию тщательно перемешивают стеклянной палочкой, добиваясь равномерного распределения частиц по всему объему, быстро погружают чашечку весов в суспензию и освобождают арретир. Первый отчет веса чашечки с осадком P' производят через 10 с после начала оседания частиц. В начале опыта происходит быстрое изменение веса, поэтому измерения делают через 15-20 с, затем промежуток времени между измерениями увеличивают, в конце опыта отсчеты делают через 5 мин. Измерения заканчивают, когда два последних отсчета дают одинаковый вес чашечки с осадком. Вес осадка рассчитывают как разность измеренного веса чашечки с осадком P' и начального веса чашечки P_0 . Максимальный вес осадка на чашечке P_{\max} определяют по последнему измерению. На основе полученных результатов строят седиментационную кривую – график зависимости $P(\tau)$. Условия проведения эксперимента и полученные данные записывают в таблицу 1.2.

Обработку экспериментальных данных проводят следующим образом. Из начала координат проводят касательную к начальному участку графика $P(\tau)$ (рис. 1.1), опустив перпендикуляр из точки отрыва касательной от седиментационной кривой, определяют время τ_{\min} , за которое происходит оседание наиболее крупных частиц суспензии.

Таблица 1.1

Плотность и вязкость воды и водных растворов глицерина
при температуре 20°C

	Содержание глицерина в растворе, % масс.				
	0	10	20	30	40
$\rho_o, \text{кг/м}^3$	998,2	1022,1	1047,0	1072,7	1099,5
$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$1,005 \cdot 10^{-3}$	$1,311 \cdot 10^{-3}$	$1,769 \cdot 10^{-3}$	$2,501 \cdot 10^{-3}$	$3,750 \cdot 10^{-3}$

Таблица 1.2

Условия эксперимента и результаты измерений

$\rho, \text{кг/м}^3$	$\rho_o, \text{кг/м}^3$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$H, \text{м}$	$P_o, \text{мг}$	$K, (\text{м}\cdot\text{с})^{1/2}$
...
$\tau, \text{с}$
$P', \text{мг}$
$P = P' - P_o, \text{мг}$

Таблица 1.3.

Расчет радиусов частиц суспензии и величин, необходимых
для построения интегральной кривой распределения частиц

$\tau, \text{с}$	$v = \frac{H}{\tau}, \text{м/с}$	$r = K \cdot \sqrt{v}, \text{м}$	$q, \text{мг}$	$\bar{Q} = 1 - \frac{q}{P_{\max}}$
$\tau_{\min} = \dots$	$v_{\max} = \dots$	$r_{\max} = \dots$	0	1
τ_1	v_1	r_1	q_1	\bar{Q}_1
...
τ_i	v_i	r_i	q_i	\bar{Q}_i
...
$\tau_{\max} = \dots$	$v_{\min} = \dots$	$r_{\min} = \dots$	P_{\max}	0

Время полного оседания всех частиц τ_{\max} определяют, опустив перпендикуляр из точки выхода седиментационной кривой на горизонтальный участок, соответствующий величине P_{\max} . В интервале от τ_{\min} до τ_{\max} выбирают не менее 9 значений τ_i так, чтобы расстояние между соседними значениями увеличивалось при увеличении τ . Проводят касательные к точкам седиментационной кривой, соответствующим выбранным значени-

ям τ_i , по точкам пересечения касательных с осью ординат определяют значения q_i , соответствующие величинам τ_i .

По формуле (1.4) находят радиусы частиц суспензии r_{\max} , r_{\min} и r_i , скорость оседания вычисляют по формуле (1.5), подставляя в нее значения τ_{\min} , τ_{\max} и выбранные промежуточные значения τ_i . Для построения интегральной кривой распределения частиц вычисляют значения $\bar{Q}_i = 1 - \frac{q_i}{P_{\max}}$, показывающие, какая доля частиц суспензии имеет радиусы от r_{\min} до r_i . Полученные данные записывают в таблицу 1.3. По данным таблицы строят график зависимости $\bar{Q}(r)$ (рис. 1.3).

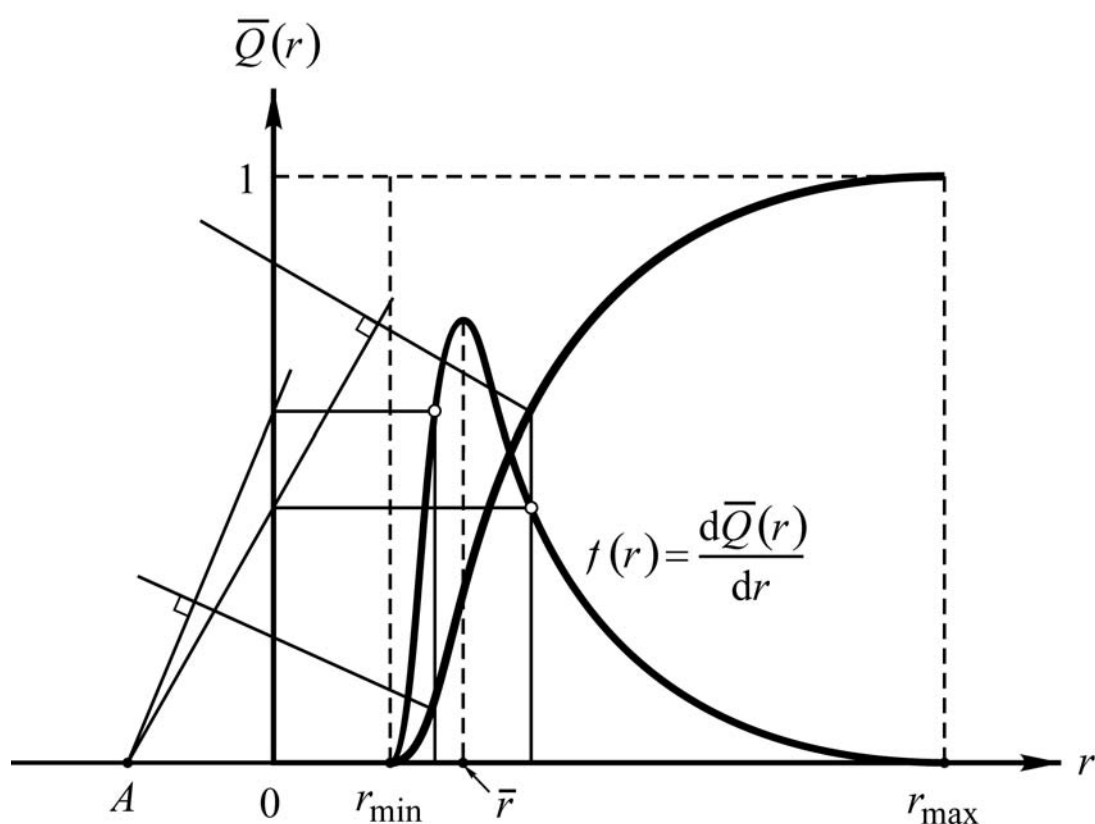


Рис. 1.3. Построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц суспензии по радиусам

Дифференциальную кривую распределения можно построить двумя способами.

Способ 1. Дифференциальную кривую вычерчивают на том же графике, что и интегральную, пользуясь следующим алгоритмом графического дифференцирования:

1. В интервале от r_{\max} до r_{\min} выбирают промежуточные точки r_i .

2. На отрицательной части оси абсцисс выбирают точку A – полюс построения. Положение полюса построения задает масштаб дифференциальной кривой $f(r) = \frac{d\bar{Q}(r)}{dr}$, поэтому его нужно расположить так, чтобы она лежала в пределах рисунка.

3. В выбранных точках r_i проводят нормали к интегральной кривой. Для построения можно использовать прямоугольное зеркальце, которое нужно установить перпендикулярно плоскости рисунка. Если кривая и ее отражение в зеркальце соединяются без излома, то ребро зеркальца указывает положение нормали к кривой в данной точке.

4. К каждой нормали проводят перпендикуляры из полюса построения, находят точки их пересечения с осью ординат.

5. Пересечение горизонтальной и вертикальной линии, проведенной через точку пересечения перпендикуляра к нормали с осью ординат, с вертикальной линией, проведенной через точку с соответствующим значением r_i , дает положение точки дифференциальной кривой. Полученные точки соединяют плавной линией.

Способ 2. Дифференциальную кривую распределения частиц суспензии можно построить приближенно, воспользовавшись тем, что

$$f(r) = \frac{d\bar{Q}(r)}{dr} \approx \frac{\Delta\bar{Q}}{\Delta r}. \quad (1.7)$$

Конечные разности $\Delta\bar{Q}$ и Δr рассчитывают на основании данных таблицы 3 по формулам

$$\begin{aligned} \Delta\bar{Q} &= \bar{Q}_{i+1} - \bar{Q}_i, \\ \Delta r &= r_{i+1} - r_i. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Результаты расчетов записывают в таблицу 1.4 (следует обратить внимание на то, что данные из таблицы 1.3 переносятся в таблицу 1.4 в порядке возрастания радиусов частиц, т.е. от r_{\min} до r_{\max}). По данным таблицы 1.4

строят зависимость отношения $\Delta\bar{Q}/\Delta r$ от величины $\frac{1}{2}(r_{i+1} + r_i)$.

Максимум дифференциальной кривой при любом способе ее построения соответствует наиболее вероятному радиусу частиц суспензии, \bar{r} .

Таблица 1.4.

Расчет величин, необходимых для приближенного построения дифференциальной кривой распределения частиц

$r, м$		$\Delta r, м$	\bar{Q}	$\Delta \bar{Q}$	$\frac{\Delta \bar{Q}}{\Delta r}$
$r_{\min} = \dots$	–	–	0	–	–
$r_1 = \dots$	$\frac{1}{2}(r_1 + r_{\min})$	$r_1 - r_{\min}$	$\bar{Q}_1 = \dots$	$\bar{Q}_1 - 0 = \bar{Q}_1 = \dots$...
$r_2 = \dots$	$\frac{1}{2}(r_2 + r_1) = \dots$	$r_2 - r_1 = \dots$	$\bar{Q}_2 = \dots$	$\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1 = \dots$...
...
$r_i = \dots$	$\frac{1}{2}(r_i + r_{i-1}) = \dots$	$r_i - r_{i-1} = \dots$	$\bar{Q}_i = \dots$	$\bar{Q}_i - \bar{Q}_{i-1} = \dots$...
$r_{i+1} = \dots$	$\frac{1}{2}(r_{i+1} + r_i) = \dots$	$r_{i+1} - r_i = \dots$	$\bar{Q}_{i+1} = \dots$	$\bar{Q}_{i+1} - \bar{Q}_i = \dots$...
...
$r_{\max} = \dots$	1

В выводах по работе приводят численные значения r_{\min} , \bar{r} и r_{\max} , на основании формы дифференциальной кривой обсуждают характер распределения частиц суспензии по радиусам.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ЗОЛЯ МЕТОДОМ СПЕКТРА МУТНОСТИ

Цель работы: изучить зависимость оптической плотности бесцветного золя от длины волны падающего света, определить средний размер частиц золя.

Теоретическое введение

При прохождении через неоднородную среду (дисперсную систему) свет распространяется как в направлении падения первичной волны, так и в отличных от данного направлениях. Если в системе отсутствует поглощение, то

$$I_o = I_n + I_p, \quad (2.1)$$

где I_o – интенсивность падающего на систему света, I_n – интенсивность прошедшего через систему света (в направлении падения), I_p – интенсивность света, рассеянного системой, имеющей толщину l , в направлениях, отличных от направления падения.

Если принять рассеянный свет за фиктивно поглощенный, то можно записать выражение, аналогичное закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$I_n = I_o \exp(-\tau l) = I_o 10^{-D}. \quad (2.2)$$

где $D = \lg \frac{I_o}{I_n} = \frac{1}{\ln 10} \tau l$ – оптическая плотность, l – толщина слоя, вызы-

вающего ослабление интенсивности падающего света, τ – т.н. мутность системы, характеризующая ее способность рассеивать свет (величина, обратная расстоянию, на котором интенсивность падающего света уменьшается в e раз).

Если $I_p \ll I_o$, то с использованием двух оптических законов (Рэля и Бугера-Ламберта-Бера) можно записать, что

$$D \approx \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{I_p}{I_o} = \frac{1}{\ln 10} \cdot \mathfrak{R} l, \quad (2.3)$$

Интенсивность света, рассеянного дисперсной системой единичного объема (соответственно, единичной толщины), можно выразить как

$$\mathfrak{R} = I_o B n V^2 \lambda^{-\chi} = I_o \tau, \quad (2.4)$$

где B – константа, зависящая от показателей преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, n – концентрация частиц дисперсной фазы, выраженная как количество частиц в единице объема дисперсной системы, V – объем частицы дисперсной фазы, λ – длина волны падающего света, χ – показатель степени, зависящий от радиуса частицы r и соотношения показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды n_1/n_0 (при условии $r/\lambda \leq 0,05 \div 0,1$ имеет место рэлеевское рассеяние, при котором $\chi=4$).

Метод спектра мутности, с помощью которого можно найти радиус частиц дисперсной фазы, основан на экспериментальном определении оптической плотности при различных значениях длины волны падающего света. Это позволяет рассчитать величину χ с последующей оценкой размера частиц с помощью специальной градуировочной кривой Геллера $\chi(r)$.

Из соотношений (2.3) и (2.4) следует, что

$$D = B' \lambda^{-\chi}, \quad (2.5)$$

где $B' = \frac{B \nu V^2 l}{\ln 10}$ – величина, постоянная при постоянной концентрации частиц дисперсной фазы и толщине рассеивающего слоя.

Данное уравнение можно преобразовать к виду:

$$\ln D = \ln B' + \chi \cdot (-\ln \lambda), \quad (2.6)$$

Уравнение (2.6) показывает, что величину χ можно определить как тангенс угла наклона прямой, соответствующей зависимости величины $\ln D$ от $-\ln \lambda$. Прямую строят по экспериментальным значениям оптической плотности дисперсной системы D , измеренной при различных значениях длины волны падающего света λ . Уравнение (2.5) записано для такого случая, когда все измерения выполнены при постоянной толщине l рассеивающего слоя. Вместе с тем, при увеличении длины волны оптическая плотность резко падает, поэтому удобно выбирать толщину слоя l так, чтобы оптическая плотность при изменении длины волны лежала в интервале от 0,1 до 0,3. При этом результаты измерений нужно привести к некоторой фиксированной толщине слоя l_0 . Если при данной длине волны λ и толщине слоя l_i измеренная оптическая плотность составила D_i , то ее пересчитывают по формуле:

$$D = D_i \frac{l_o}{l_i}. \quad (2.7)$$

Порядок выполнения работы

Работу проводят с использованием золя канифоли, который готовят следующим образом. Канифоль в количестве 0,1 г растворяют в 2,5 мл этилового спирта, полученный раствор каплями при интенсивном перемешивании вливают в 0,5 л дистиллированной воды. Полученный золь фильтруют через бумажный фильтр и доводят фильтрат дистиллированной водой до объема 1 л. Таким образом, в исходном золе концентрация канифоли составляет $C_o \approx 0,1$ г/л. Из исходного золя разбавлением готовят два рабочих золя объемом по 50-100 мл с концентрациями $C_1 \approx 0,05$ г/л и $C_2 \approx 0,01$ г/л. При выполнении работы нет необходимости точно определять концентрацию канифоли в рабочих золях, однако, значительные отклонения от рекомендуемых значений нежелательны.

Измерение оптической плотности проводят с помощью концентрационного фотоэлектрического колориметра КФК-2. Прибор включают в сеть за 15 мин до начала измерений, открыв кюветное отделение (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой поток). После того, как прибор прогреется, выбирают и устанавливают светофильтр с необходимой длиной волны. Устанавливаю ручку «Чувствительность» в положение «1» (при использовании светофильтров 315 ÷ 540 нм положения ручки отмечены черным цветом, для светофильтров 590 ÷ 980 нм – красным цветом), а ручку «Установка 100 грубо» – в крайнее левое положение. В кюветодержатель помещают две одинаковые кюветы, заполненные рабочим золем и дистиллированной водой. В световой пучок помещают кювету с водой, закрывают крышку кюветного отделения и устанавливают стрелку прибора на «0» на шкале оптической плотности (на «100» по шкале коэффициента пропускания) ручками «Чувствительность», «Установка 100 грубо» и «Установка 100 точно». Поворотом рукоятки помещают в световой пучок кювету с рабочим золем, записывают значение его оптической плотности. **Переключать светофильтры и менять чувствительность можно только при открытой крышке кюветного отделения!** При слишком большой (или слишком маленькой) оптической плотности нужно взять другие кюветы с меньшей (или большей) толщиной слоя. Измерение оптической плотности проводят при $\lambda = 364, 400, 440, 490, 540, 590$ и 670 нм сначала для первого, а затем для второго рабочего золя. Результаты измерений записывают в таблицу 2.1.

Таблица 2.1

Оптическая плотность рабочих золей при различных значениях длины волны падающего света

$\lambda, \text{нм}$	D_i	$l_i, \text{мм}$	$\frac{l_o}{l_i}$	$D = D_i \cdot \frac{l_o}{l_i}$	$X = -\ln \lambda$	$Y = \ln D$
Рабочий золь №1 ($C_1 \approx 0,05 \text{ г/л}$)						
364
400
...
670
Рабочий золь №2 ($C_2 \approx 0,01 \text{ г/л}$)						
364
400
...
670

В две последние колонки таблицы записывают значения вспомогательных переменных $X = -\ln \lambda$ и $Y = \ln D$, которые рассчитывают на основании экспериментальных данных. Для определения показателя степени χ строят зависимости $Y(X)$, проводя соответствующие прямые методом наименьших квадратов (рис. 2.1). Получают два значения χ (χ_1 и χ_2), соответствующие двум используемым в работе золям.

Расчет величины χ проводят по формулам:

$$\chi_1 = \frac{Y'_2 - Y'_1}{X_2 - X_1}; \quad \chi_2 = \frac{Y''_2 - Y''_1}{X_2 - X_1}, \quad (2.7)$$

где X_1, X_2 – абсциссы, а Y'_1, Y'_2 и Y''_1, Y''_2 – ординаты точек, лежащих на прямых, построенных по экспериментальным данным (см. рис. 2.1).

Поскольку для данной дисперсной системы величина χ зависит от радиуса частиц r и не зависит от их концентрации n (если эта концентрация достаточно мала), близость значений χ для золей с разной концентрацией частиц свидетельствует о правильности измерений и расчетов. В этом случае можно вычислить их среднее значение $\bar{\chi} = \frac{1}{2} \cdot (\chi_1 + \chi_2)$, на основании которого по градуировочной кривой, изображенной на рис. 2.2, оценить средний радиус частиц золя канифоли.

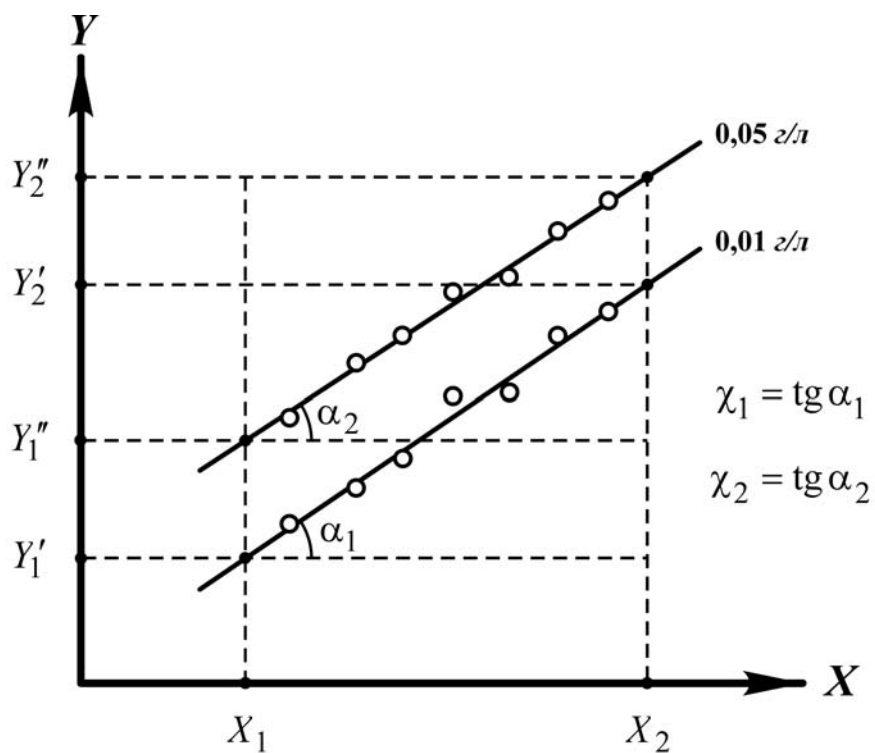


Рис. 2.1. Обработка экспериментальных данных для определения величины χ

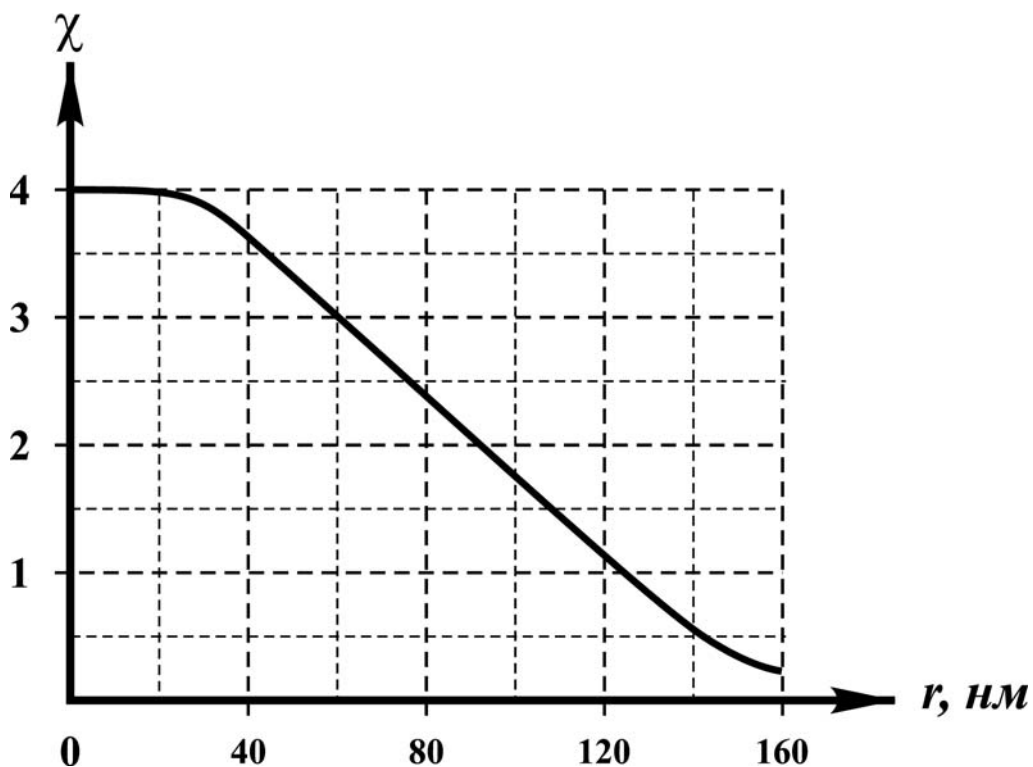


Рис. 2.2. Зависимость показателя степени χ от радиуса частиц r при сильном различии показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды (кривая Геллера)

В выводах по работе нужно охарактеризовать зависимость оптической плотности золей от длины волны падающего света, привести численные значения показателя степени χ , найденные для двух золей с разными концентрациями дисперсной фазы (χ_1 и χ_2), среднее значение показателя степени $\bar{\chi}$ и определенный с помощью градуировочной кривой средний радиус частиц золя.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЧАСТИЦ ЗОЛЯ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

Цель работы: изучить зависимость интенсивности рассеянного дисперсной системой света от концентрации частиц дисперсной фазы, определить неизвестную концентрацию золя путем построения градуировочной кривой.

Теоретическое введение

В простейшем случае рэлеевского рассеяния интенсивность света, рассеянного в данном направлении единицей объема дисперсной системы, выражается следующим соотношением:

$$I_V(\varphi, R) = 9\pi^2 \left(\frac{n_1^2 - n_o^2}{n_1^2 + 2n_o^2} \right)^2 \frac{n V^2 \sin^2 \varphi}{\lambda^4 R^2} I_o, \quad (3.1)$$

где n_1 и n_o – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, n – число частиц в единице объема (концентрация), V – объем частицы дисперсной фазы, λ – длина волны падающего света, I_o – интенсивность падающего света, R – расстояние от наблюдателя до источника рассеянного света, φ – угол между плоскостью, в которой колеблется вектор напряженности электрического поля падающей поляризованной световой волны, и направлением распространения рассеянной световой волны (см. рис. 3.1).

Метод изучения дисперсных систем, основанный на определении интенсивности I_V света, рассеянного в некотором заданном направлении, называется *нефелометрией*. Нефелометрию широко используют для определения концентрации частиц дисперсной фазы, поскольку соотношение $\frac{I_V(\varphi, R)}{I_o} \sim n$ для систем с постоянным объемом частиц дисперсной фазы

имеет место не только в области рэлеевского светорассеяния, но и в случае более крупных частиц (когда показатель степени, в которой длина волны падающего света входит в закон Рэля, меньше четырех, а форма индикатрисы светорассеяния искажена). Вместо абсолютных измерений и непосредственных расчетов по уравнению Рэля на практике чаще применяется метод сопоставления свойств исследуемых дисперсных систем со свойствами систем с известной концентрацией и размером частиц. Используют, например, градуировочную кривую, построенную на основании данных

для дисперсных систем, получаемых разбавлением исходной дисперсной системы.

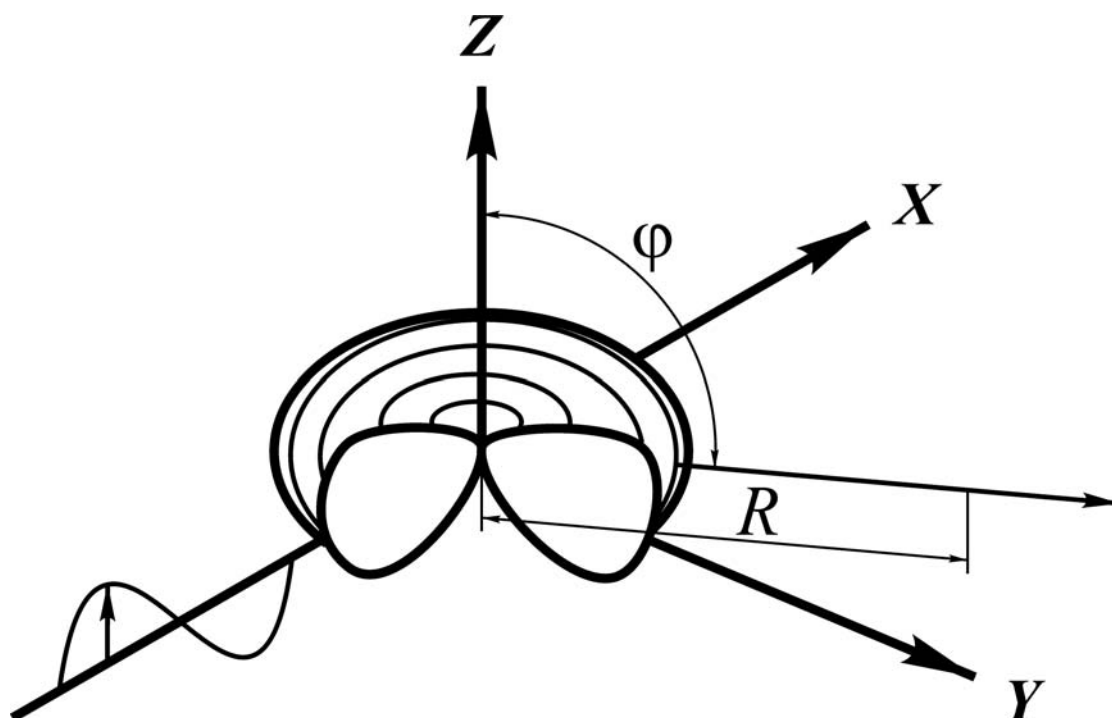


Рис. 3.1. Индикатриса светорассеяния в области выполнения закона Рэлея

Порядок выполнения работы

Работу проводят с использованием золя канифоли, который готовят по методике, изложенной в лабораторной работе № 2.

Градуировочные золи получают, разбавляя исходный золь. В мерные колбы объемом 50 мл наливают 25, 20, 15, 10, 5 и 2 мл исходного золя, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Золь, концентрацию которого считают неизвестной и определяют по градуировочной кривой, получают, разбавляя 12 мл исходного золя в мерной колбе объемом 50 мл (при необходимости можно взять любой точно отмеренный объем исходного золя в диапазоне 12 ÷ 18 мл).

Измерения проводят с помощью нефелометра «НФМ», оптическая схема которого приведена на рис. 3.2. Исследуемую дисперсную систему помещают в кювету, которую устанавливают в камеру, заполненную дистиллированной водой. Камеру заполняют водой до белой отметки, нанесенной на ее внутреннюю стенку. Кювета с помощью специального центриатора должна быть установлена строго по оси камеры. Включают осветительную лампу (только на время измерений).

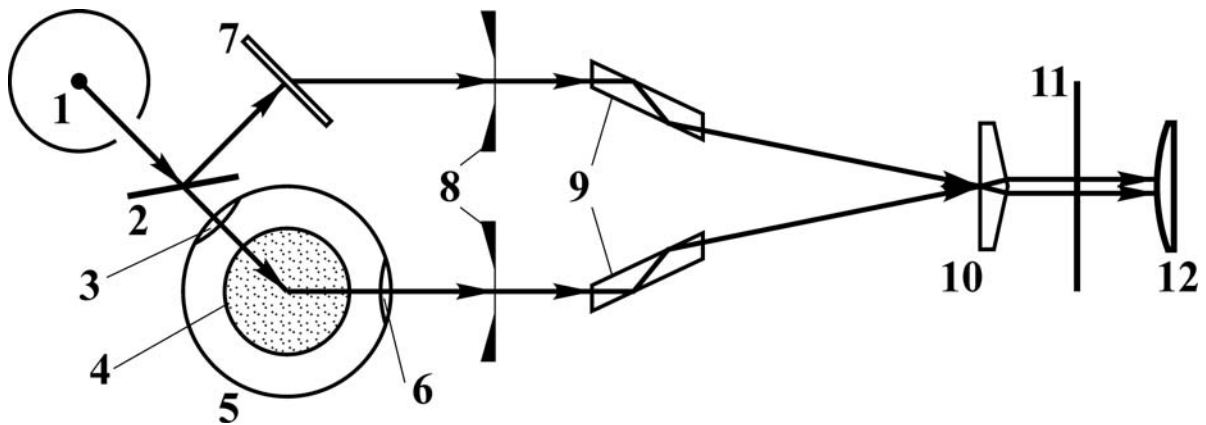


Рис. 3.2. Упрощенная оптическая схема нефелометра «НФМ»: 1 – источник света; 2 – делитель светового потока; 3 – линза-конденсор, в фокусе которой находится источник света; 4 – кювета с исследуемой системой; 5 – камера, заполненная дистиллированной водой; 6 – объектив нефелометра; 7 – рассеиватель; 8 – диафрагмы, регулирующие световой поток; 9 – призмы, изменяющие ход лучей; 10 – призма, сводящая лучи к одной оси; 11 – светофильтр; 12 – окуляр нефелометра.

Световой поток от лампы падает на делитель. Пройдя через делитель и линзу-конденсор, часть светового потока попадает в камеру. Рассеянный частицами дисперсной системы световой поток создает яркость правой половины поля зрения в окуляре прибора. Свет, отраженный делителем, попадает на рассеиватель и создает яркость левой половины поля зрения. Оба световых потока проходят через диафрагмы, связанные с измерительными барабанами, вращая которые можно регулировать яркость полей зрения в окуляре. Светофильтр, устанавливаемый перед окуляром, нужен для нивелирования разницы длин волн света, рассеянного дисперсной системой и рассеивателем прибора.

Измерительные барабаны имеют две шкалы. На шкале светопропускания прибора, выкрашенной в черный цвет, в % нанесено отношение площади диафрагмы при данном ее раскрытии к площади диафрагмы при максимальном раскрытии.

При использовании эталонной призмы мутности, входящей в комплект прибора, с помощью нефелометра можно измерять абсолютную мутность рассеивающей системы.

При выполнении работы измерения проводят с использованием зеленого светофильтра № 5, начиная с градуировочного золь, имеющего наибольшую концентрацию. Оба барабана устанавливают на 100% по шкале светопропускания прибора. Рассеиватель подбирают таким образом, чтобы правое поле было немного светлее левого. Вращают левый барабан, доби-

ваясь одинаковой яркости полей зрения. Тем самым добиваются равенства интенсивностей света, рассеянного наиболее концентрированной дисперсной системой, и света, рассеянного рассеивателем при максимальном раскрытии связанной с правым барабаном диафрагмы, регулирующей световой поток от рассеивателя. **Все дальнейшие измерения проводят при неизменном положении левого барабана.** Таким образом, для наиболее концентрированного золя принимают величину условного светорассеяния $R=100\%$ (по черной шкале правого барабана). После этого кювету вынимают из камеры, тщательно промывают, ополаскивают следующим градуировочным золем, заполняют и устанавливают в прибор. Яркости полей зрения уравнивают вращением правого барабана, определяют величину интенсивности светорассеяния в % относительно наиболее концентрированного золя (по черной шкале правого барабана). Аналогично проводят измерения для остальных зольей, включая тот, концентрацию которого считают неизвестной (контрольный золь). Результаты измерений записывают в таблицу 3.1. По окончании работы нужно выключить прибор, промыть кювету и слить воду из камеры.

Таблица 3.1

Результаты измерения условного светорассеяния для зольей канифоли с различной концентрацией

C_i , мг/л	R_i , %	C_i , мг/л	R_i , %
50	100	10	...
40	...	4	...
30	...	$C_x^{уст} = \dots$	$R_x = \dots$
20	...		

На основании данных, представленных в таблице, строят градуировочную кривую, примерный вид которой показан на рис. 3.3. С использованием полученной градуировочной кривой определяют концентрацию контрольного золя $C_x^{изм}$ и рассчитывают отклонение измеренной величины от истинного значения концентрации:

$$\delta = \frac{C_x^{уст} - C_x^{изм}}{C_x^{уст}} \cdot 100\% . \quad (3.2)$$

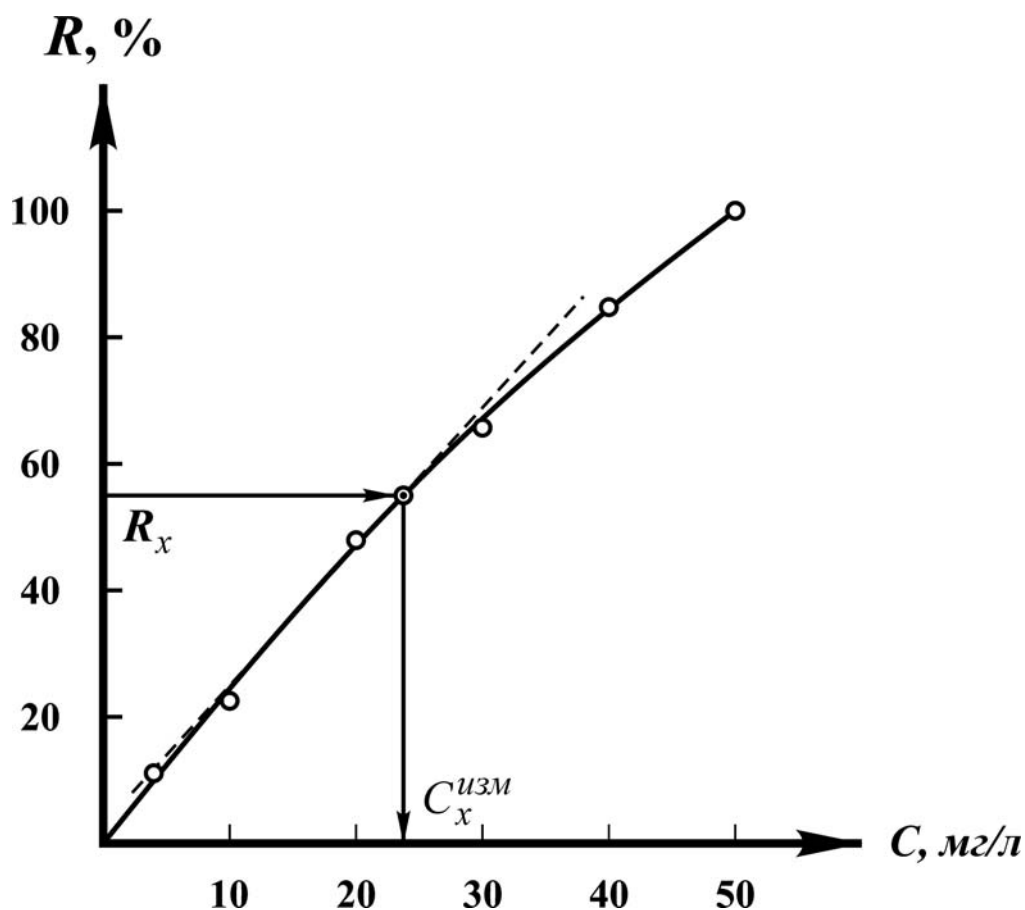


Рис. 3.3. Пример построения градуировочной кривой и определение концентрации контрольного золя (пунктирная линия аппроксимирует экспериментальные данные в узком интервале концентраций).

В выводах по работе обсуждают характер зависимости относительной величины светорассеяния R от концентрации золей при постоянстве размеров частиц дисперсной фазы, указывают численное значение концентрации контрольного золя, найденное с использованием градуировочной кривой, и отклонение (в %) измеренного значения концентрации от истинного.

4. АДсорбция спирта на поверхности «РАСТВОР – ВОЗДУХ»

Цель работы: изучить зависимость поверхностного натяжения водных растворов спиртов от концентрации, построить изотермы адсорбции спиртов на поверхности «раствор – воздух», вычислить толщину плотного адсорбционного монослоя молекул спирта и площадку, приходящуюся на одну молекулу спирта в плотном монослое.

Теоретическое введение

На поверхности межфазного раздела «жидкость – газ» концентрируются (адсорбируются) поверхностно-активные вещества (ПАВ). Поверхностно-активными по отношению к поверхности «раствор – воздух» являются вещества с дифильным строением молекул, состоящие из полярной (гидрофильной) части и неполярного углеводородного радикала, например, спирты, аминокислоты, белки, органические кислоты, амины. Адсорбируясь, ПАВ снижает поверхностное натяжение раствора σ по сравнению с чистым растворителем, имеющим поверхностное натяжение σ_0 . Снижение σ тем больше, чем больше концентрация ПАВ в растворе. Поверхностное натяжение идеального раствора связано с величиной избыточной гиббсовской адсорбции ПАВ уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (4.1)$$

Следовательно, имея зависимость $\sigma(c)$ – изотерму поверхностного натяжения, можно получить изотерму адсорбции ПАВ на поверхности «раствор – воздух» $\Gamma(c)$.

Изотерма адсорбции на границе «жидкий раствор – газ» может быть описана также уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}, \quad (4.2)$$

где c – равновесная концентрация ПАВ в растворе, K – константа адсорбционного равновесия, численно равная отношению константы скорости адсорбции к константе скорости десорбции, Γ_{∞} – предельная адсорбция, соответствующая образованию на поверхности плотного мономолекулярного слоя вертикально ориентированных молекул ПАВ.

Порядок выполнения работы

Для выполнения работы используют спирты $C_3 - C_5$ (пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, пентанол и изопентанол). Приблизительно 2 мл спирта помещают в предварительно взвешенную мерную колбу объемом 100 мл. Точную массу спирта определяют по разности масс пустой колбы и колбы со спиртом. Наливают в колбу дистиллированную воду (до метки), раствор тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрацию c (моль/л) спирта в растворе по формуле:

$$c = \frac{g}{M} \cdot \frac{1000}{100}, \quad (4.3)$$

где g – масса спирта (г), M – молярная масса спирта (г/моль).

Отбирают пипеткой половину приготовленного раствора в мерную колбу объемом 50 мл и переливают в колбу с пробкой. К исходному раствору, оставшемуся в мерной колбе, приливают дистиллированную воду (до метки). Концентрация спирта в разбавленном растворе составит $c/2$ моль/л. Таким же образом, т.е. путем последовательного разбавления, готовят растворы с концентрациями $c/4$, $c/8$, $c/16$ и $c/32$ моль/л.

Измерение поверхностного натяжения проводят сталагмометрическим методом. Заполняют калиброванный объем сталагмометра дистиллированной водой, настраивают сталагмометр так, чтобы вода медленно капала через капилляр, подсчитывают число капель, заключающихся в объеме сталагмометра n_o . Необходимо, чтобы сталагмометр располагался строго вертикально, его нижний срез находился на расстоянии 1 – 2 см над поверхностью раствора, а капли отрывались от капилляра с интервалом не менее 5 – 6 с.

Измерения повторяются не менее четырех раз, допустимое расхождение результатов не более одной капли. Аналогичным образом измеряют число капель n_i для каждого раствора, начиная с наиболее разбавленного, предварительно ополаскивая сталагмометр исследуемым раствором. Для дальнейших расчетов берут среднее значение \bar{n}_o и \bar{n}_i .

Расчет поверхностного натяжения проводят по формуле:

$$\sigma_i = \sigma_o \cdot \frac{\bar{n}_o \cdot \rho_i}{\bar{n}_i \cdot \rho_o} \approx \sigma_o \cdot \frac{\bar{n}_o}{\bar{n}_i}, \quad (4.4)$$

поскольку для разбавленных растворов можно принять, что их плотности одинаковы и равны плотности воды, т.е. считать, что $\rho_i \approx \rho_o$.

Поверхностное натяжение воды σ_o (мДж/м²) вычисляют по формуле:

$$\sigma_o = 73,48 - 0,153 \cdot (t - 15), \quad (4.5)$$

где t – температура, при которой проводится эксперимент (°C).

Для каждого раствора рассчитывают величину $\Delta\sigma$, равную разности поверхностного натяжения воды и раствора. Экспериментальные данные и результаты расчетов записывают в таблицу 4.1. По данным таблицы строят изотерму поверхностного натяжения $\sigma(c)$ (рис. 4.1).

Таблица 4.1.

Экспериментальные данные и результаты расчетов поверхностного натяжения растворов

Исследуемое ПАВ: ...								
Температура эксперимента: ... °C (... K)								
c , моль/л	n				\bar{n}	σ , мДж/м ²	$\ln c$	$\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma$
0	$\bar{n}_o = \dots$	$\sigma_o = \dots$	–	–
...
$c_i = \dots$	$\sigma_i = \dots$
...
$c = \dots$

Уравнение Гиббса (4.1) можно представить в более удобном для дальнейших расчетов виде:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\Delta\sigma(c)}{d\ln(c)}. \quad (4.6)$$

Для расчета гиббсовской адсорбции по уравнению (4.6) изотерму адсорбции представляют как зависимость $\Delta\sigma$ от $\ln(c)$ (рис. 4.2).

Произвольно выбирают на графике не менее пяти значений $\ln(c)$, при которых строят касательные. Значения производной в точках касания определяют как

$$\frac{d\Delta\sigma(c)}{d\ln(c)} = \frac{B}{A}, \quad (4.7)$$

где A и B – отрезки, отсекаемые касательной на координатных осях (с учетом масштаба).

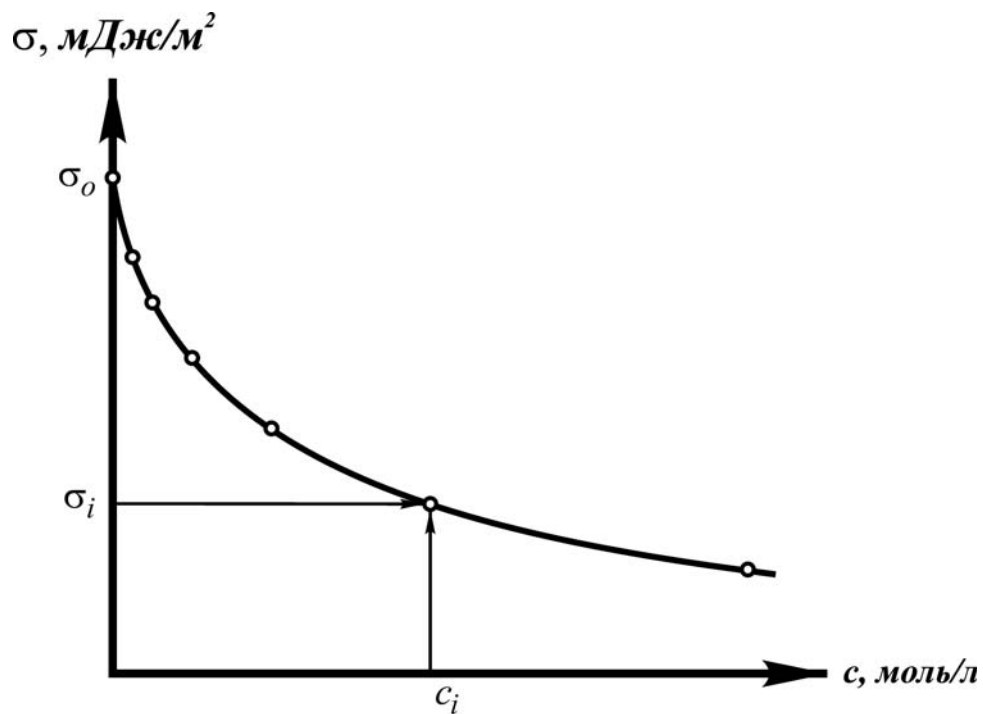


Рис. 4.1. Изотерма поверхностного натяжения – зависимость поверхностного натяжения растворов ПАВ от концентрации

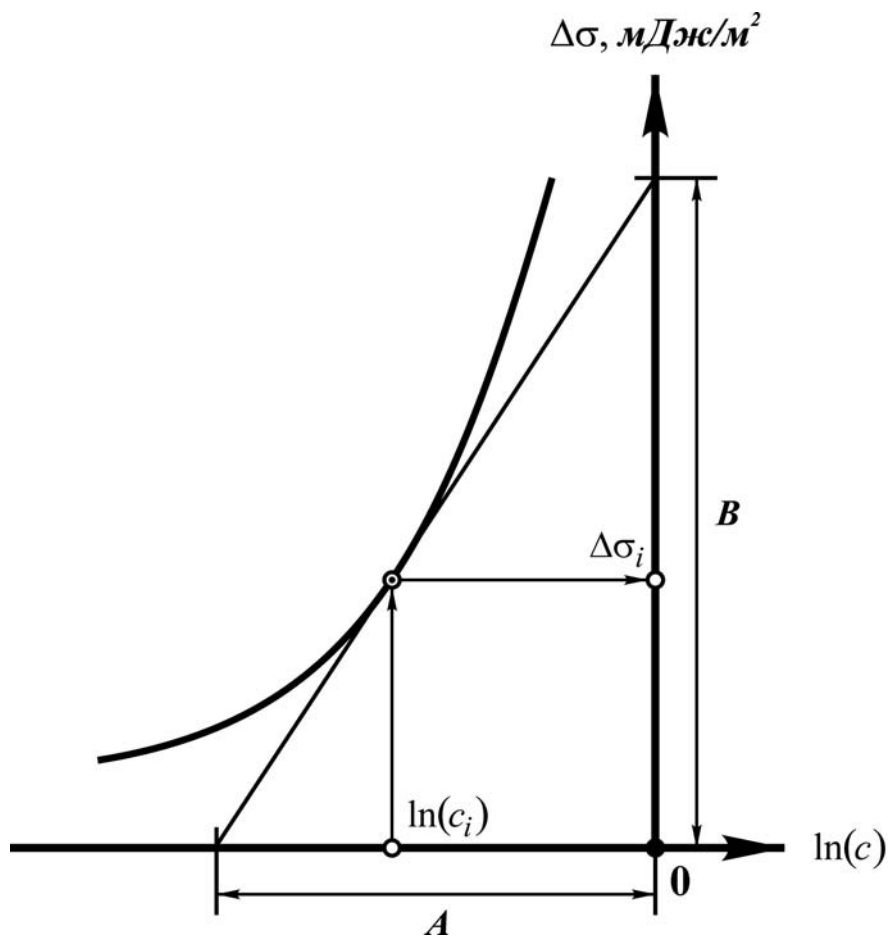


Рис. 4.2. Изотерма поверхностного натяжения в координатах $\Delta\sigma - \ln(c)$

Найденные значения производной подставляют в уравнение (4.6), в котором $T = t + 273,15$ – температура эксперимента (K), $R = 8,314 \cdot 10^3$ мДж/моль·K – газовая постоянная. Результаты расчетов записывают в таблицу 4.2.

Таблица 4.2

Результаты расчета гиббсовской адсорбции

$\ln(c)$ (в точках касания)	c , моль/л	A	B , мДж/м ²	$\frac{d\Delta\sigma(c)}{d\ln(c)} = \frac{B}{A}$	$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{B}{A}$, моль/м ²	$1/c$, л/моль	$1/\Gamma$, м ² /моль
...
$\ln(c_i)$	c_i	Γ_i	$1/c_i$	$1/\Gamma_i$
...

На основании представленных в таблице 4.2 данных строят изотерму адсорбции $\Gamma(c)$ (рис. 4.3). Для определения констант Γ_∞ и K уравнения Ленгмюра строят по данным таблицы 4.2 график зависимости величины $1/\Gamma$ от $1/c$ (рис. 4.4). Из уравнения (4.2) следует, что

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K} \cdot \frac{1}{c} = b + a \cdot \frac{1}{c}, \quad (4.8)$$

где коэффициенты линейной регрессии a и b определяют методом наименьших квадратов, причем $\Gamma_\infty = \frac{1}{b}$, а $K = \frac{b}{a}$.

Правильность расчета значений Γ_∞ и K проверяют, подставляя их в уравнение Шишковского:

$$\sigma = \sigma_o - \Gamma_\infty RT \ln(1 + Kc). \quad (4.9)$$

По уравнению (4.9) рассчитывают поверхностное натяжение растворов, для которых определялись экспериментальные значения σ (см. таблицу 4.1). Расхождение между экспериментальными и рассчитанными значениями поверхностного натяжения $\Delta = \frac{\sigma_{\text{эксп}} - \sigma_{\text{расч}}}{\sigma_{\text{эксп}}} \cdot 100$ не должно превышать 10 %.

Результаты расчетов записывают в таблицу 4.3.

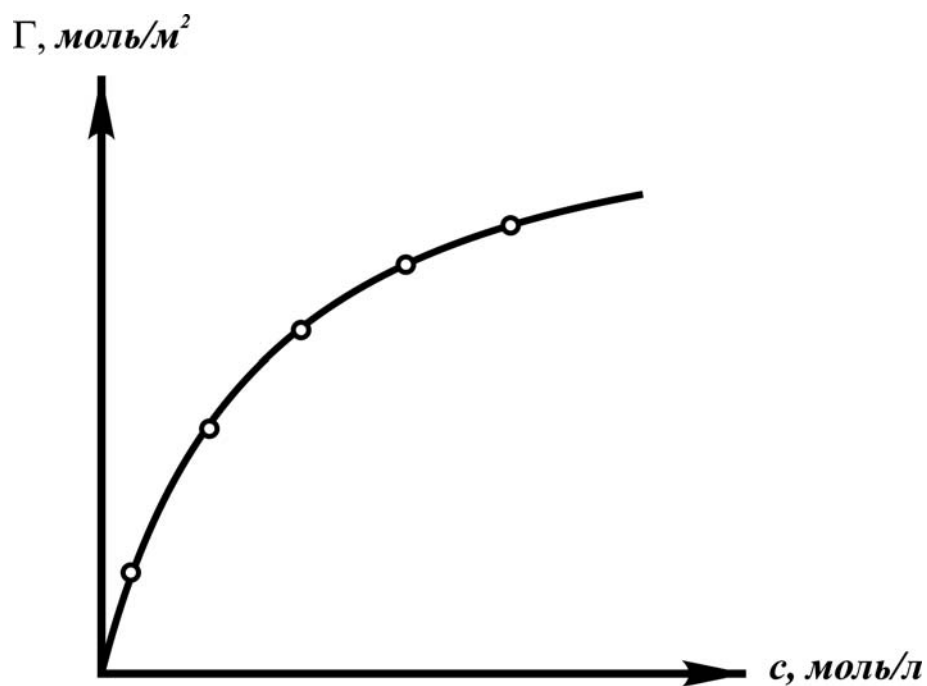


Рис. 4.3. Изотерма адсорбции ПАВ на поверхности межфазного раздела «раствор – воздух»

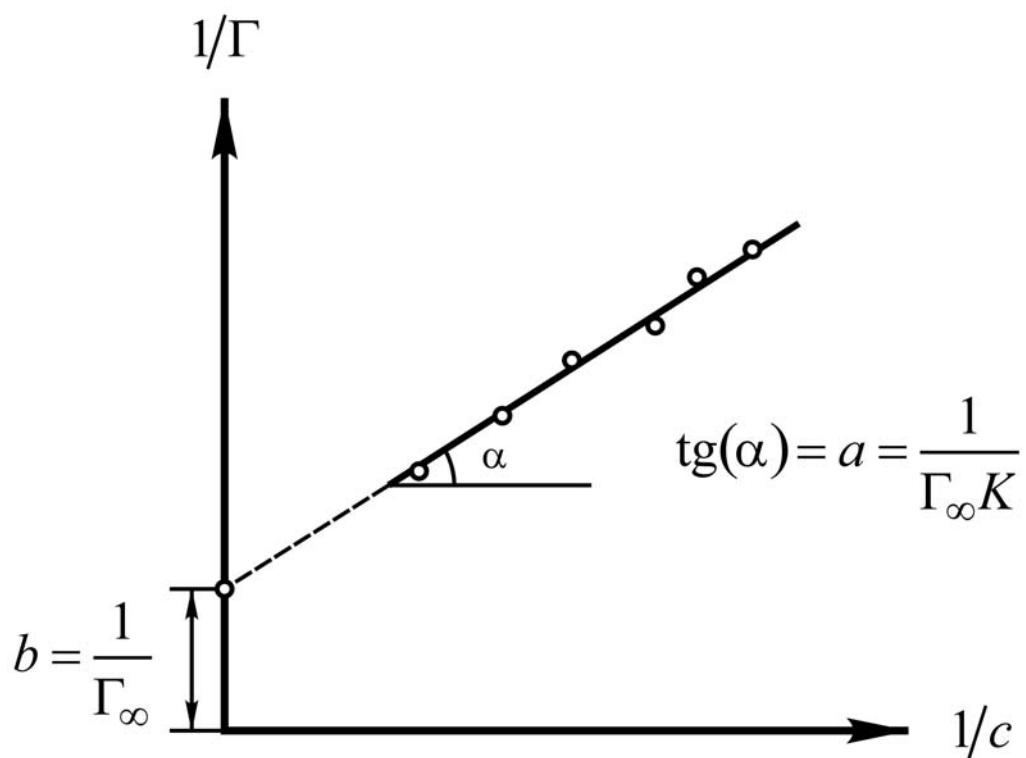


Рис. 4.4. Изотерма адсорбции ПАВ в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра (прямая проводится методом наименьших квадратов по данным таблицы 4.2)

Таблица 4.3

Проверка правильности расчета констант уравнения Ленгмюра и выполнимости уравнения Шишковского

Γ_{∞} , моль/м ²	K , л/моль	c , моль/л (см. табл. 1)	σ , мДж/м ²		Δ , %
			эксперимент	расчет по уравнению (4.9)	
...	...	$c_i = \dots$	$\sigma_i = \dots$
...
...	...	$c = \dots$

Зная величину предельной адсорбции Γ_{∞} , можно вычислить толщину плотного адсорбционного монослоя молекул спирта δ и площадку, приходящуюся на одну молекулу спирта в плотном монослое s_1 :

$$\delta = \Gamma_{\infty} \cdot V_M, \quad (4.10)$$

$$s_1 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}, \quad (4.11)$$

где V_M – молярный объем жидкого спирта (м³/моль) при температуре эксперимента (см. таблицу 4.4), $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ 1/моль – число Авогадро.

На основании экспериментальных данных для различных спиртов составляют итоговую таблицу, в которой приводят значения Γ_{∞} , K , δ и s_1 (см. таблицу 4.5).

Таблица 4.4

Молярные объемы жидких спиртов V_M (см³/моль *) при некоторых температурах

Вещество	Температура T , K			
	288	293	298	303
<i>n</i> -Пропанол	74,2	74,7	75,2	75,8
<i>n</i> -Бутанол	90,9	91,5	92,1	92,7
<i>n</i> -Пентанол	107,5	108,1	108,8	109,4
Изопропанол	75,9	76,4	77,0	77,6
Изобутанол	91,8	92,4	93,0	93,6
Изопентанол	108,2	108,8	109,5	110,1

*) Для перевода в м³/моль величины, приведенные в таблице, нужно умножить на 10⁻⁶.

Таблица 4.5

Толщина плотного адсорбционного монослоя δ и площадка, приходящаяся на одну молекулу в плотном монослое s_1 , для различных спиртов

Вещество	Γ_{∞} , моль/м ²	K , л/моль	δ		s_1	
			m	$\text{Å}^{**})$	m^2	Å^2
<i>n</i> -Пропанол
<i>n</i> -Бутанол
<i>n</i> -Пентанол
Изопропанол
Изобутанол
Изопентанол

В выводах по работе обсуждают закономерности изменения приведенных в таблице 4.5 величин в гомологических рядах спиртов, указывают, согласуются ли полученные данные для всех спиртов с предположением о мономолекулярном характере их адсорбции на поверхности межфазного раздела «раствор – воздух», сопоставляют значения s_1 с площадью поперечного сечения гидроксильной группы (20÷22 Å^2) и указывают, как ориентированы молекулы спирта в адсорбционном монослое.

**) 1 $\text{Å} = 10^{-10}$ м.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ζ -ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Цель работы: изучить явление электрофореза, определить скорость электрофоретического смещения частиц дисперсной фазы, вычислить величину электрокинетического ζ -потенциала.

Теоретическое введение

Электрофорез относится к т.н. электрокинетическим явлениям, протекающим в дисперсных системах, мембранах и капиллярах. Эти явления обусловлены возникновением двойного электрического слоя вблизи поверхности межфазного раздела. Электрофорезом называется движение твердых частиц или капель жидкости, взвешенных в электролите, под действием электрического поля. Электрическое поле действует на ионы диффузной части двойного электрического слоя, заставляя жидкость перемещаться относительно поверхности частицы. Поскольку частицы дисперсной фазы малы, то при отсутствии внешних сил будет двигаться не дисперсионная среда, а сами частицы. Скорость электрофоретического смещения частиц будет зависеть от напряженности электрического поля и характеристик двойного электрического слоя. В частности, электрофорез (и другие электрокинетические явления) чувствительны к присутствию электролитов в дисперсионной среде. Как правило, введение электролитов уменьшает скорость электрофореза. Если электролит способен вызвать «перезарядку» поверхности частицы, т.е. изменить знак потенциала поверхности, то направление смещения частиц меняется на противоположное.

Распределение потенциала в двойном электрическом слое и зависимость скорости относительного смещения твердой и жидкой фаз от расстояния до поверхности частицы схематически показаны на рисунке 5.1.

Если поверхность частицы плоская, то наблюдаемая скорость электрофоретического смещения v_o , вызванного электрическим полем с напряженностью E , направленным вдоль поверхности частицы, определяется по уравнению Гельмгольца – Смолуховского:

$$v_o = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_o \cdot \zeta}{\eta} \cdot E, \quad (5.1)$$

где ζ – электрокинетический потенциал, ε – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды, η – вязкость дисперсионной среды, $\varepsilon_o = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – электрическая постоянная.

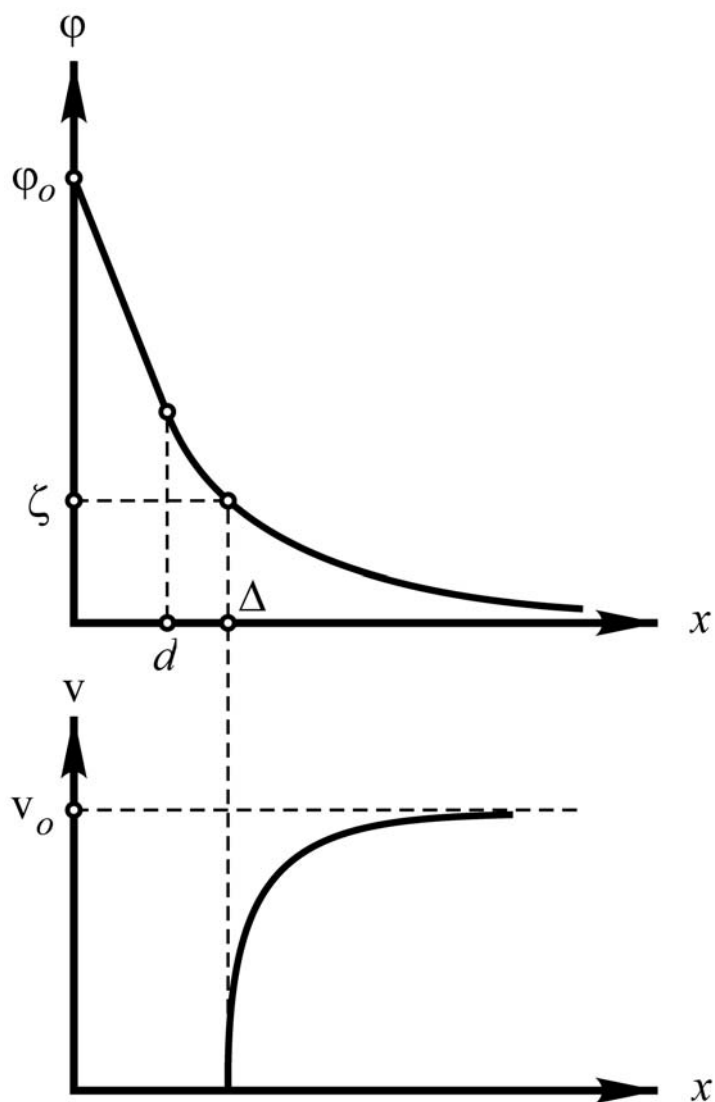


Рис. 5.1. Распределение потенциала φ и скорости сдвига v в зависимости от расстояния x до поверхности частицы (d – толщина плотной части двойного электрического слоя, φ_0 – потенциал поверхности твердой фазы относительно дисперсионной среды, $\zeta = \varphi|_{x=\Delta}$ – электрокинетический потенциал, т.е. потенциал плоскости скольжения, находящейся на расстоянии Δ от поверхности частицы и отделяющей неподвижную часть жидкой фазы от остальной ее части, в которой реализуется смещение с экспериментально наблюдаемой скоростью v_0).

Электрокинетический потенциал является важнейшей непосредственно определяемой характеристикой двойного электрического слоя (наряду с толщиной ионной атмосферы).

Тот факт, что скорость электрофореза v_o определяется не величиной термодинамического потенциала ϕ_o , а величиной электрокинетического ζ -потенциала, связан с изменением свойств дисперсионной среды вблизи поверхности частицы. Жидкость вблизи твердой поверхности структурируется вследствие действия сил адгезии, поэтому некоторая ее часть (на расстоянии от поверхности, меньшем Δ) не вовлекается в движение. Вследствие структурирования увеличивается вязкость дисперсионной среды, одновременно уменьшается ее диэлектрическая проницаемость, поэтому при $0 < x < \Delta$ отношение ε/η близко к нулю, а на границе скольжения скачкообразно возрастает до значения, характерного для объема дисперсионной среды.

Порядок выполнения работы

Работу проводят с использованием золя гидроксида железа (III), который готовят, прибавляя по каплям 10 мл 10%-ного водного раствора хлорида железа (III) к 100 мл кипящей дистиллированной воды. Полученный золь кипятят в течение пяти минут и охлаждают до комнатной температуры.

Скорость электрофореза определяют методом подвижной границы в U-образной трубке (рис. 5.2). Заполняют золем резервуар 2, предварительно переведя кран 3 в положение А, затем в положении В заполняют золем просвет крана. Золь, попавший в U-образную трубку, удаляют, переводя кран в положение В. При этом в кране не должно быть воздушных пузырьков. Переключают кран в положение А и заливают в U-образную трубку через одно из вертикальных колен боковую жидкость (5%-ный водный раствор хлорида натрия) так, чтобы она заполнила закругленную часть трубки; при необходимости ее излишки и воздушные пузырьки в нижней части трубки удаляют, переводя кран в положение В. В оба колена трубки вставляют электроды 4. Осторожно открывают кран, чтобы золь медленно перетекал из резервуара в U-образную трубку, вытесняя боковую жидкость и не смешиваясь с ней. Подачу золя в трубку прекращают, переводя кран в положение А, когда электроды погрузятся в боковую жидкость. Необходимо убедиться, что между боковой жидкостью и золем имеется четкая граница раздела, а расстояние между границей и электродами составляет не менее 2,5 см.

Расстояние между электродами по ходу тока (см. рис. 5.2) рассчитывают по формуле:

$$L = H_1 + H_2 + \pi R, \quad (5.2)$$

где H_1 и H_2 – расстояния от электродов до закругленной части U-образной трубки, R – радиус закругленной части трубки.

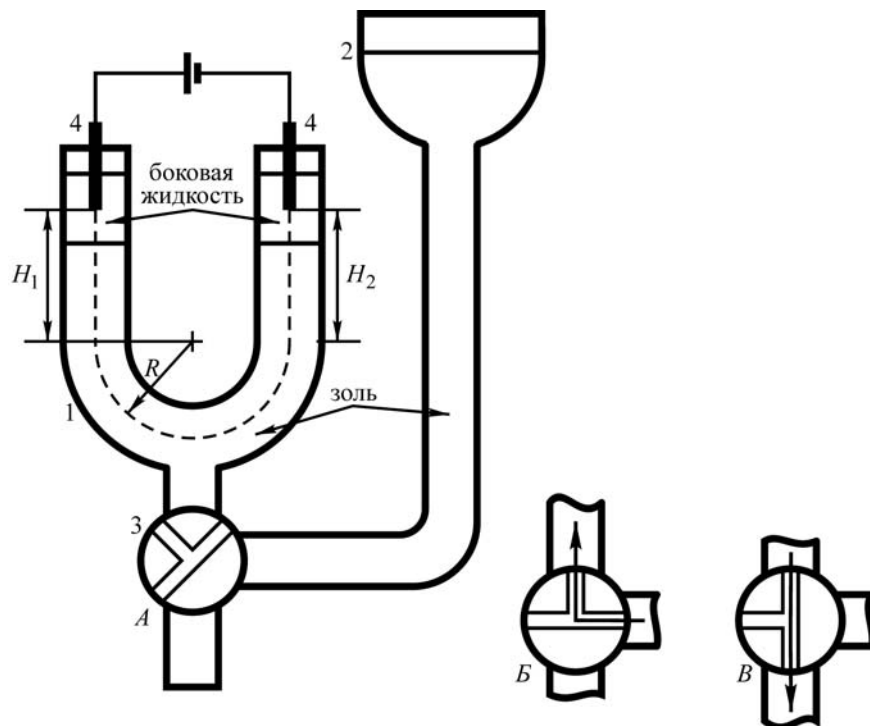


Рис. 5.2. Схема прибора для электрофореза: 1 – U-образная трубка, 2 – резервуар с золей, 3 – кран для заполнения трубки (A, B, B – положения крана), 4 – медные электроды, длина пунктирной линии соответствует расстоянию между электродами по ходу тока.

На электроды подают постоянный ток с напряжением $V=150 \div 250$ В. Наблюдают опускание окрашенной границы между золей и боковой жидкостью в одном из колен, следя за тем, чтобы заданное значение напряжения оставалось постоянным в течение всего эксперимента. В таблицу 5.1 записывают время τ от начала опыта и расстояние l , пройденное границей (не менее 6 измерений).

Таблица 5.1

Время от начала опыта и расстояние, пройденное окрашенной границей между золей и боковой жидкостью ($V = \dots$ В, $L = \dots$ м)

$\tau, с$	0
$l, м$	0

Для определения скорости электрофоретического смещения частиц золя на основании экспериментальных данных, представленных в таблице 5.1, строят график зависимости l от τ (рис. 5.3).

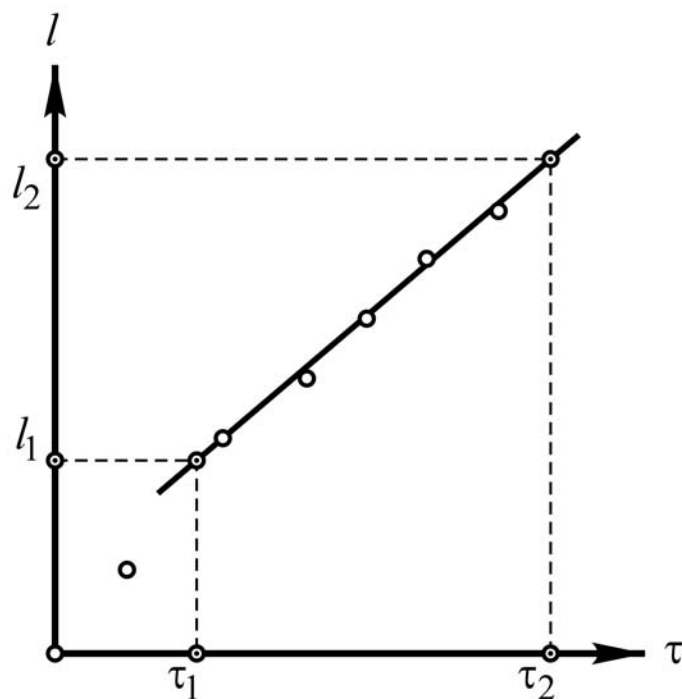


Рис. 5.3. Пример построения зависимости расстояния, пройденного границей между землей и боковой жидкостью, от времени для определения скорости электрофореза

Скорость электрофоретического смещения частиц золя определяют как тангенс угла наклона прямой, проведенной методом наименьших квадратов по экспериментальным точкам в области установившегося равномерного движения частиц. Расчет проводят по формуле:

$$v_o = \frac{l_2 - l_1}{\tau_2 - \tau_1} \text{ [м/с]}, \quad (5.3)$$

где τ_1 и τ_2 — абсциссы, l_1 и l_2 — ординаты двух точек, выбранных на прямой, описывающей зависимость l от τ .

Вычисляют напряженность электрического поля:

$$E = \frac{V}{L} \text{ [В/м]}. \quad (5.4)$$

Относительную диэлектрическую проницаемость и вязкость дисперсионной среды определяют при комнатной температуре, принимая их равными диэлектрической проницаемости и вязкости воды (см. таблицу 5.2).

Величину электрокинетического потенциала рассчитывают по формуле:

$$\zeta = \frac{v_o \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_o \cdot E} \text{ [В]}. \quad (5.5)$$

Таблица 5.2

Относительная диэлектрическая проницаемость и вязкость воды
при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	10	15	20	25	30	40
ϵ	83,86	–	80,08	78,25	76,47	73,02
$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$1,308 \cdot 10^{-3}$	$1,140 \cdot 10^{-3}$	$1,005 \cdot 10^{-3}$	$0,894 \cdot 10^{-3}$	$0,801 \cdot 10^{-3}$	$0,656 \cdot 10^{-3}$

В выводах по работе приводят численное значение скорости электрофоретического смещения частиц золя и рассчитанное значение электрокинетического ζ -потенциала, а также изображают строение мицеллы золя гидроксида железа (III). При положительном заряде коллоидной частицы строение мицеллы показано на рис. 5.4.

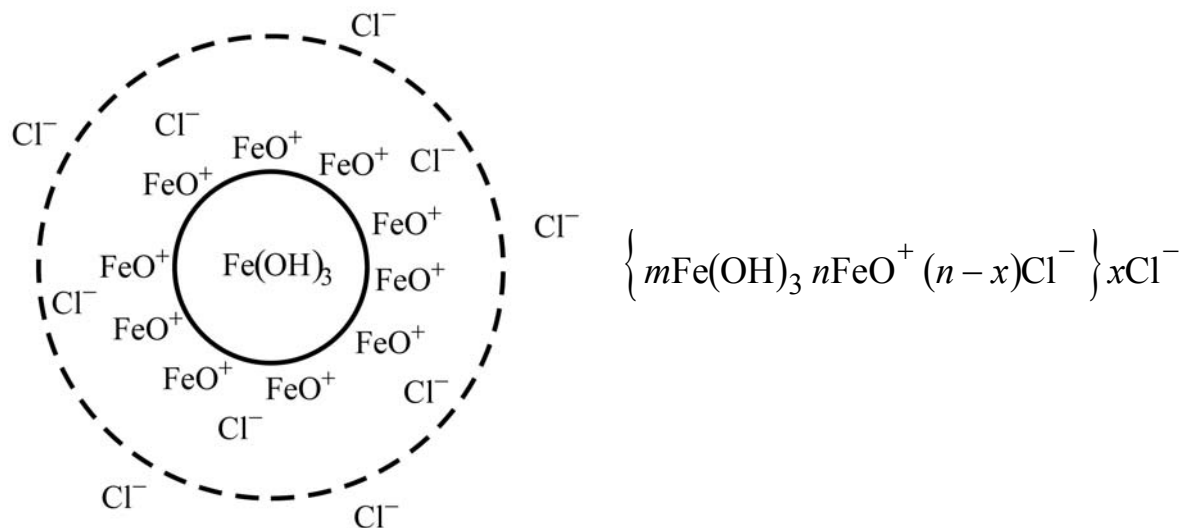


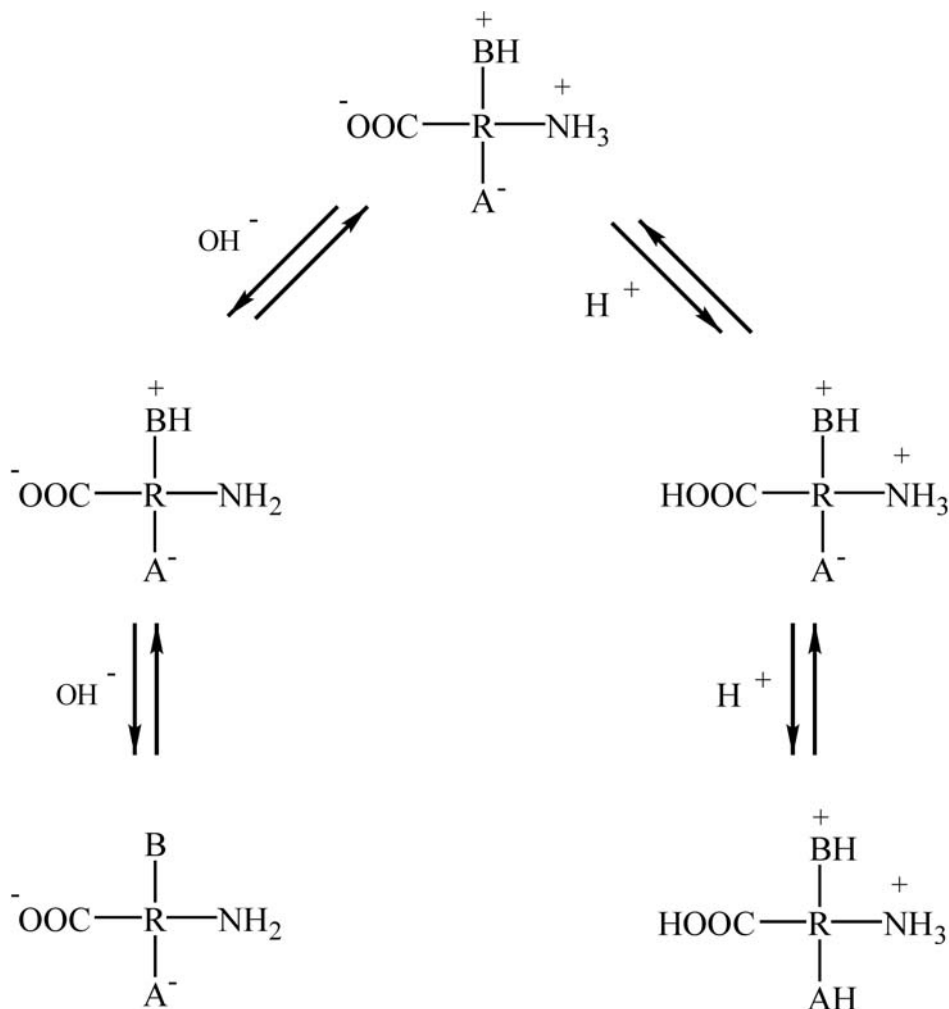
Рис. 5.4. Строение мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при положительном заряде коллоидной частицы

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ АМФОТЕРНОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА

Цель работы: изучить зависимость светорассеяния водных растворов желатины от величины pH , определить значение pH , соответствующее изоэлектрическому состоянию молекул белка.

Теоретическое введение

Молекула амфотерного электролита в растворе способна присоединять или отщеплять протоны, превращаясь либо в катион, либо в анион. В частности, молекула белка приобретает заряд за счет концевых ионогенных групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$) и боковых ионогенных групп в полипептидной цепи, что можно проиллюстрировать схемой:



В изоэлектрической точке молекула белка не перемещается под действием внешнего электрического поля, причем число ионизированных кислотных и основных групп в молекуле одинаково, т.е. изоэлектрическая

точка совпадает с изоионной точкой (это справедливо только при отсутствии в растворе ионов, способных к специфическому связыванию с макромолекулой). Значение pH в изоэлектрической точке (pH_I) определяется сложным характером ионизационных равновесий в растворе. Как правило, для белков pH_I лежит в диапазоне 4,5 – 6,0.

В изоэлектрической точке макромолекулы сворачиваются в глобулы и способны к агрегированию. По мере удаления от нее макромолекулы становятся более вытянутыми за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных функциональных групп, а их агрегаты распадаются. В связи с этим максимальное светорассеяние должно наблюдаться у растворов вблизи изоэлектрической точки, что позволяет на основании измерения светорассеяния растворов при различных pH определить величину pH_I .

Порядок выполнения работы

Работу проводят с 1%-ным водным раствором желатины, которую растворяют в горячей воде, фильтруют через бумажный фильтр для удаления взвешенных частиц и охлаждают до комнатной температуры. В восемь колб объемом 50 мл отбирают по 25 мл раствора желатины. С помощью микропипеток в колбы добавляют кислоту или щелочь для достижения различных значений pH . Объемы приливаемых растворов и ориентировочные значения их pH указаны в таблице 6.1. После добавления кислоты или щелочи растворы тщательно без взбалтывания перемешивают. При необходимости точные значения pH растворов устанавливают с помощью pH -метра.

Таблица 6.1

Объем приливаемых к растворам желатины кислоты или щелочи и устанавливающиеся при этом pH

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем 0,1М HCl, мл	2,0	1,3	0,9	0,65	0,25	–	–	–
Объем 0,1М NaOH, мл	–	–	–	–	–	–	0,24	0,38
pH	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	7,0	9,0

Измерения проводят с помощью нефелометра «НФМ», оптическая схема которого приведена в работе №3. Кювету нефелометра заполняют исследуемым раствором и устанавливают в камеру прибора, камеру запол-

няют дистиллированной водой до белой отметки, нанесенной на ее внутреннюю стенку. Оба барабана устанавливаются на 100 % по шкале светопропускания прибора (черного цвета). Измерения проводят с красным светофильтром № 4 и рассеивателем № 4 (если оба барабана установлены в исходное положение, то при этом левая половина поля зрения должна быть светлее правой). Вращением правого барабана уравнивают яркость полей зрения и отсчитывают значение величины условного светорассеяния R по черной шкале правого барабана. При необходимости можно выбрать другой рассеиватель или установить левый барабан на произвольное целое значение по черной шкале таким образом, чтобы все измерения были выполнены при его неизменном положении. Перед новым измерением кювету тщательно промывают водой и ополаскивают следующим исследуемым раствором. Полученные результаты записывают в таблицу 6.2.

Таблица 6.2

Результаты измерения величины условного светорассеяния растворов желатины при различных значениях pH

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	7,0	9,0
R , %

На основании данных таблицы 2 строят график зависимости величины условного светорассеяния R от pH растворов. Величина pH_I в изоэлектрической точке желатины соответствует максимальной мутности системы и определяется по максимуму на графике.

В выводах по работе указывают численное значение pH_I желатины.

7. ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Цель работы: изучить зависимость вязкости растворов полимера от концентрации, проверить выполнимость закона Эйнштейна.

Теоретическое введение

Вязкостью называется свойство газов и жидкостей оказывать сопротивление необратимому перемещению одной их части относительно другой при сдвиге, растяжении и прочих видах деформации. Вязкое поведение ньютоновской жидкости характеризуется линейной зависимостью между напряжением сдвига τ и скоростью деформации $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$ и описывается законом Ньютона:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}. \quad (7.1)$$

При ламинарном сдвиговом течении (рис. 7.1) между двумя плоскопараллельными пластинами площадью S под действием силы F , когда одна пластина движется, другая неподвижна, а расстояние между ними H , можно записать:

$$\begin{aligned} \tau &= F/S, \\ \dot{\gamma} &= v/H, \\ F/S &= \eta v/H, \end{aligned} \quad (7.2)$$

где v – максимальная скорость течения, $\eta = \frac{F \cdot H}{S \cdot v}$ – динамическая вязкость ($\text{Па} \cdot \text{с}$, $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 = 10 \text{ пуаз}$).

Природа вязкого течения связана с переносом массы вследствие обмена местами частиц вещества при их тепловом движении (т.н. самодиффузия вещества). Приложенное напряжение снижает потенциальный барьер такого перемещения частиц в одном направлении и увеличивает в другом. В итоге через некоторое время обнаруживается макроскопическая деформация. Поскольку вязкое течение обусловлено тепловым движением частиц, оно является термически активируемым процессом, при этом вязкость обнаруживает характерную экспоненциальную зависимость от температуры. В связи с этим при измерении вязкости нужно тщательно термостатировать исследуемое вещество.

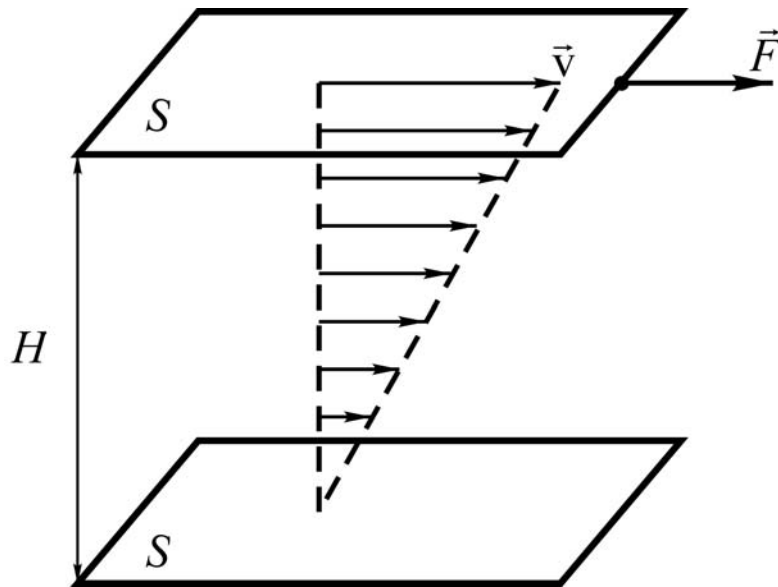


Рис. 7.1. Распределение скоростей при ламинарном сдвиговом течении ньютоновской жидкости

Вязкость свободнодисперсной системы η при малых концентрациях частиц больше вязкости чистой дисперсионной среды η_o . Вследствие диссипации энергии при вращательном движении частиц дисперсной фазы в поле сдвиговых напряжений вязкость системы пропорциональна объемной доле ϕ дисперсной фазы (закон Эйнштейна):

$$\frac{\eta - \eta_o}{\eta} = k\phi, \quad (7.3)$$

причем для сферических частиц $k=2,5$.

Таким образом, при отсутствии взаимодействия частиц дисперсная система со сферическими частицами ведет себя как ньютоновская жидкость. Если частицы несферические (эллипсоиды, стержни, пластины и т.п.) или способны деформироваться (капли, макромолекулярные клубки), то это приводит к зависимости вязкости от скорости течения, поскольку поток стремится деформировать и определенным образом ориентировать частицы (рис. 7.2 и 7.3).

Системы, для которых имеет место зависимость вязкости от напряжения сдвига, называются неньютоновскими, их реологическое поведение характеризуется эффективной вязкостью $\eta_{эф} = \tau/\dot{\gamma}$. При малых скоростях течения эффективная вязкость максимальна, затем она падает до некоторого постоянного значения, не изменяющегося при увеличении скорости течения, когда частицы в потоке полностью ориентированы. Возможно и об-

ратное явление – рост $\eta_{эф}$ с увеличением скорости потока, например, когда макромолекулы в растворе испытывают сильные деформации при его течении.

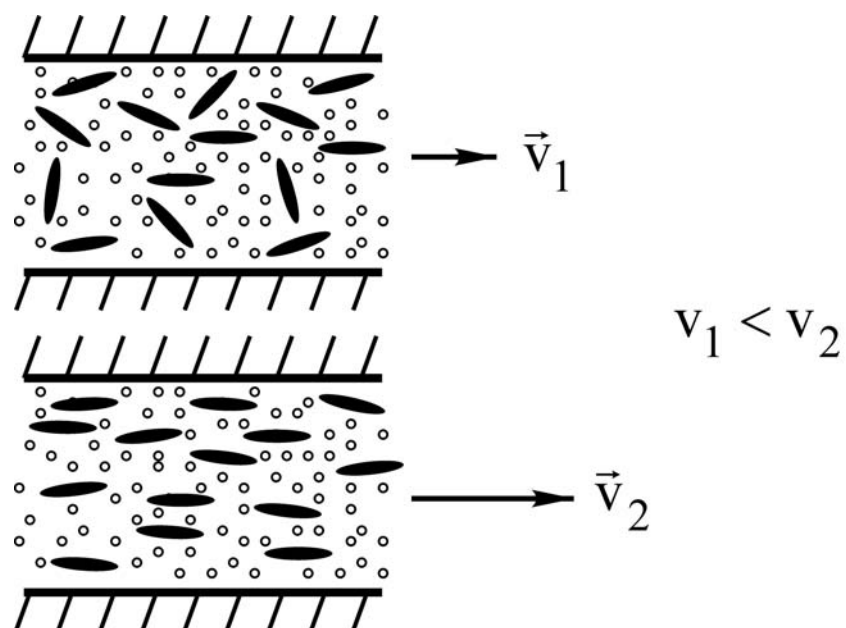


Рис. 7.2. Ориентация анизометричных частиц в потоке

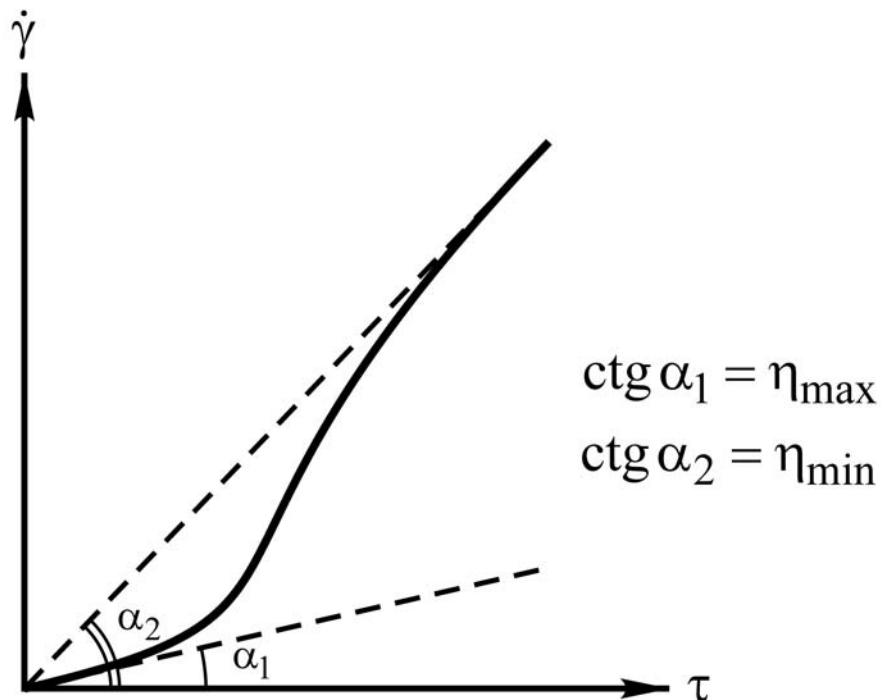


Рис. 7.3. Зависимость вязкости неньютоновской жидкости от напряжения сдвига (скорости течения)

Порядок выполнения работы

Для выполнения работы используют водорастворимые полимеры, например, поливиниловый спирт или полиэтиленгликоль. Навеску g полимера (приблизительно 0,1-0,2 г) растворяют в дистиллированной воде. Для ускорения процесса можно использовать нагревание на водяной бане (не выше 60 °С). Полученный раствор охлаждают и разбавляют в мерной колбе до объема $V=100$ мл. Объемную долю полимера в исходном растворе рассчитывают по формуле:

$$\varphi = \frac{g}{\rho_s V}, \quad (7.1)$$

где ρ_s – плотность твердого полимера (для поливинилового спирта ее можно принять равной 1,25 г/мл, для полиэтиленгликоля – 1,12 г/мл).

Из исходного раствора путем разбавления готовят растворы с объемной долей полимера $3\varphi/4$, $\varphi/2$, $\varphi/4$ и $\varphi/10$. Объем каждого раствора должен быть достаточным для измерения вязкости с помощью капиллярного вискозиметра.

Экспериментальное определение вязкости с помощью капиллярного вискозиметра основано на измерении времени истечения жидкости из резервуара, имеющего калиброванный объем, через капилляр под действием собственного веса. Устройство капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 изображено на рис. 7.4.

При заполнении вискозиметра жидкостью надевают на отводную трубку 3 резиновый шланг с грушей. Далее, зажав пальцем колено 2, переворачивают вискозиметр и опускают колено 1 в сосуд с жидкостью. Заполняют жидкостью колено 1 до отметки M_2 , следя, чтобы в ней не образовывалось воздушных пузырьков. Когда уровень жидкости достигнет отметки M_2 , вискозиметр вынимают из сосуда и переворачивают в нормальное положение. Избыток жидкости на внешней стороне колена 1 удаляют. Устанавливают вискозиметр в сосуд с водой для термостатирования так, чтобы расширение 5 было ниже уровня воды в сосуде. Выдерживают вискозиметр при заданной температуре не менее 15 минут. Зажимают колено 2 и вытесняют резиновой грушей исследуемую жидкость из резервуара 6 через капилляр 7 в расширения 4 и 5 колена 1 до 1/3 высоты расширения 5. Сообщают колена 1 и 2 с атмосферой и измеряют время t опускания мениска исследуемой жидкости от отметки M_1 до отметки M_2 .

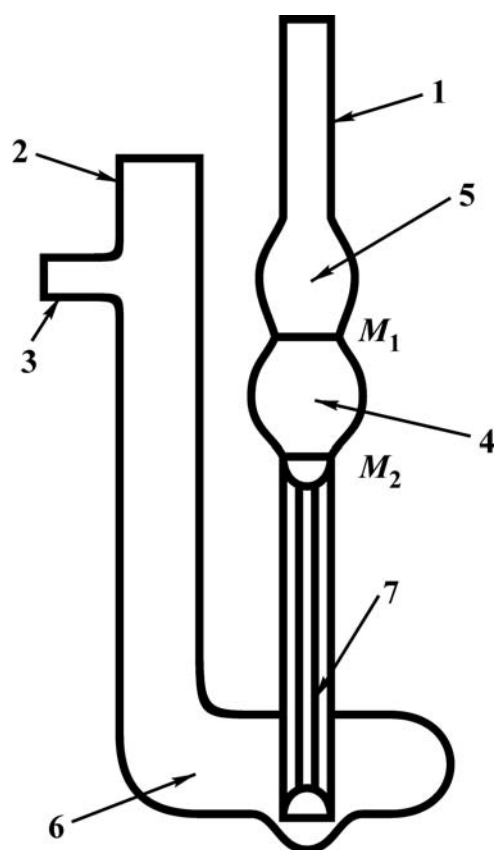


Рис. 7.4. Устройство капиллярного вискозиметра ВПЖ-2: 1, 2 – колена, 3 – отводная трубка, 4, 5 – расширение, 6 – резервуар, 7 – капилляр, M_1, M_2 – метки

По изложенной выше методике определяют время протекания через капилляр вискозиметра дистиллированной воды, а затем всех растворов, начиная с самого разбавленного. Измерения проводят не менее трех раз для каждой жидкости. Переходя к следующему раствору, ополаскивают им вискозиметр. Результаты измерений записывают в таблицу.

На основании измеренных значений времени протекания кинематическую вязкость $\nu = \eta/\rho$ (отношение динамической вязкости η к плотности жидкости ρ) рассчитывают по среднему из нескольких измерений значению времени истечения жидкости \bar{t} по формуле:

$$\nu = \bar{t} \cdot K, \quad (7.2)$$

где K – константа вискозиметра (указана в паспорте прибора).

Относительную вязкость η/η_o определяют по формуле:

$$\frac{\eta}{\eta_o} = \frac{\nu \cdot \rho}{\nu_o \cdot \rho_o} \approx \frac{\nu}{\nu_o} = \frac{\bar{t}}{t_o}, \quad (7.3)$$

Таблица 7.1

Определение вязкости растворов полимера

Объемная доля полимера	Время протекания жидкости, c				$\nu, \text{см}^2/c$	η/η_o
	t_1	t_2	t_3	$\bar{t} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n t_i$		
0	$\bar{t}_o = \dots$	$\nu_o = \dots$	1
$\varphi/10$
$\varphi/4$
$\varphi/2$
$3\varphi/4$
φ

где ν_o , ρ_o и \bar{t}_o – кинематическая вязкость, плотность и время протекания через вискозиметр чистой дисперсионной среды (дистиллированной воды), ν , ρ и \bar{t} – аналогичные величины для исследуемого раствора, причем при малой концентрации можно считать, что $\rho \approx \rho_o$.

При необходимости (например, при изучении более концентрированных растворов) плотность дисперсной системы можно рассчитать по формуле:

$$\rho = \rho_o + c \cdot \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho_s} \right), \quad (7.3)$$

где c – концентрация полимера в растворе ($г/мл$).

Рассчитанные значения кинематической и относительной вязкости растворов желатины записывают в таблицу 7.1. По данным таблицы строят график зависимости относительной вязкости растворов от объемной доли полимера в растворе. Примерный вид зависимости показан на рис. 7.5.

Начальную часть зависимости аппроксимируют прямой линией, что соответствует выполнимости закона Эйнштейна. Тангенс угла наклона линейной зависимости в области выполнения закона Эйнштейна рассчитывают по формуле:

$$k = \text{tg}\alpha = \frac{(\eta_1/\eta_o) - 1}{\varphi_1}, \quad (7.4)$$

где η_1/η_o и φ_1 – координаты некоторой произвольным образом выбранной точки, лежащей на прямой (см. рис. 7.5).

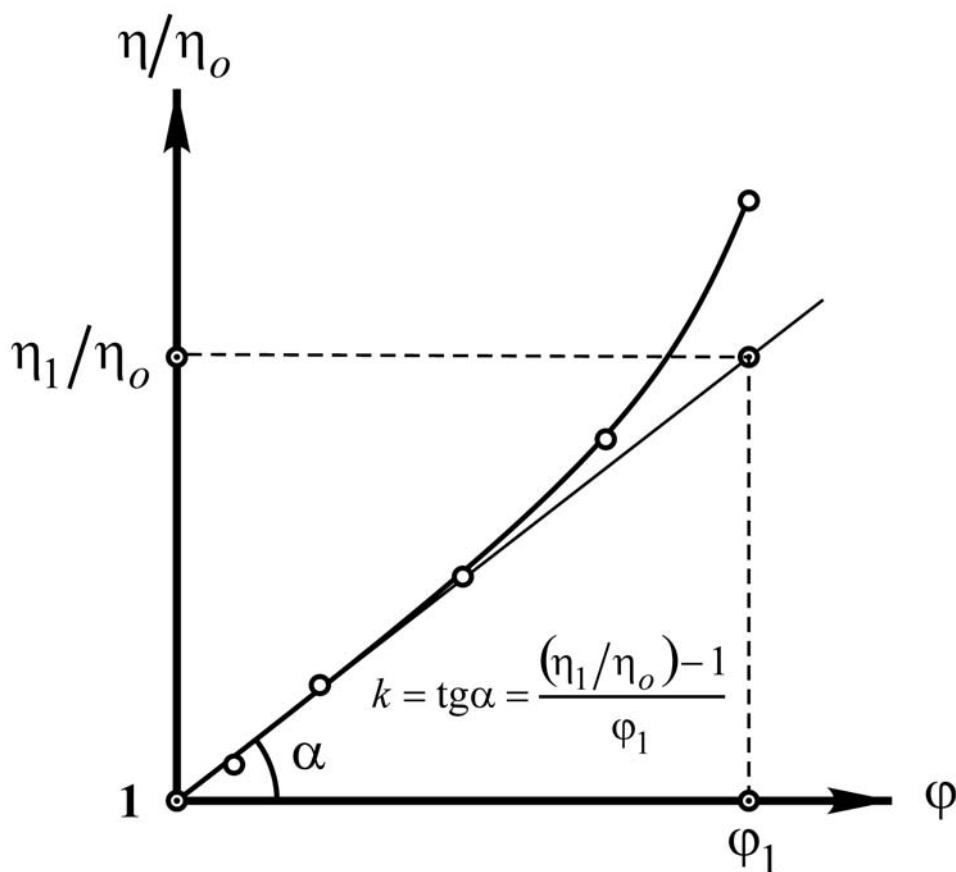


Рис. 7.5. Зависимость относительной вязкости растворов от объемной доли полимера (прямая проведена по начальным точкам в области выполнения закона Эйнштейна)

В отчете по работе указывают, выполняется ли для исследованных растворов закон Эйнштейна, и если выполняется, то в каком диапазоне концентраций; приводят численное значение константы k и обсуждают возможные причины отклонения полученного значения константы от теоретического.

Учебное издание

Станислав Юрьевич Кудряшов

Людмила Артемовна Онучак

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 24.05.06

Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Усл.-печ. л. 3,00. Уч.-изд. л. 2,53. Тираж 200 экз. Заказ № 491

Издательство «Универс-групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс-групп»