

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ „УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”**

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

**ДО ПРАКТИКУМУ З КУРСУ
„ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА І ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ”
ДЛЯ СТУДЕНТІВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ
(РОЗДІЛ „ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ”)**

**Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол №10 від 06.06.2008р.**

ДВНЗ УДХТУ 2009

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ПРАКТИКУМУ З КУРСУ „ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА І ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ДЛЯ СТУДЕНТІВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ (РОЗДІЛ „ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ) / Укл.: І.О.Мельниченко, О.В.Мурашевич, Г.В.Баліоз – Дніпропетровськ: УДХТУ, 200. – 35с.

Укладачі: І.О.Мельниченко, канд.хім.наук
О.В.Мурашевич, канд.хім.наук
Г.В.Баліоз, канд.хім.наук

Відповідальний за випуск Ф.Й.Данилов, д-р хім.наук

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ПРАКТИКУМУ
З КУРСУ „ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА І ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ
ДЛЯ СТУДЕНТІВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ
(РОЗДІЛ „ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ)

Укладачі: МЕЛЬНИЧЕНКО Інна Олександрівна
МУРАШЕВИЧ Олена Володимирівна
БАЛІОЗ Ганна Володимирівна

Редактор Л.М.Тонкошкур
Коректор Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку Формат 69×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умовн.-друк. арк. Облік.-вид. арк. Тираж 100 прим. Зам. №
Свідоцтво ДК №303 від 27.12.2000 р.

УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ–5, просп.Гагаріна, 8
Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

Властивості розчинів колоїдних ПАР

Усі ПАР можна розділити на два класи з досить помітним, хоча й безперервним переходом між ними:

1.Неповноцінні, істинно розчинні у воді ПАР. Полярні групи цих речовин недосить гідрофільні, а вуглеводневі радикали невеликі. Їхнє практичне застосування обмежене.

2.Повноцінні колоїдні ПАР, які характеризуються незначною істинною розчинністю у воді, а при більш високих концентраціях утворюють міцелярні розчини.

Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) визначається як концентрація, за якої у розчині ПАР виникає велика кількість міцел, що веде до зміни його властивостей.

Міцели – агрегати з довголанцюгових дифільних молекул або іонів ПАР, що утворюються довільно після досягнення концентрацій, які відповідають граничній мономолекулярній адсорбції ПАР на межі розчин – повітря .

Практичне застосування ПАР здійснюється, як правило, за концентрацій, що перевищують ККМ.

Лабораторна робота № 1

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ КОЛОЇДНИХ ПАР.

Мета роботи: Визначити ККМ поверхнево-активної речовини методом вимірювання поверхневого натягу.

Визначення ККМ засноване на тому, що за цієї концентрації відбувається різка зміна властивостей розчинів ПАР. Так, на кривій $\sigma = f(\ln c)$ по досягненні ККМ спостерігається вихід на горизонтальну ділянку (рис.1).

У відповідності з рівнянням Гібса

$$d\sigma = \Gamma_{\infty} RT d \ln c \quad (1.1)$$

адсорбція після зростання на ділянці **ab** досягає граничного значення; похідна $\frac{d\sigma}{d \ln c}$ набуває нульового значення на ділянці **bc**. Це обумовлене тим, що при зростанні

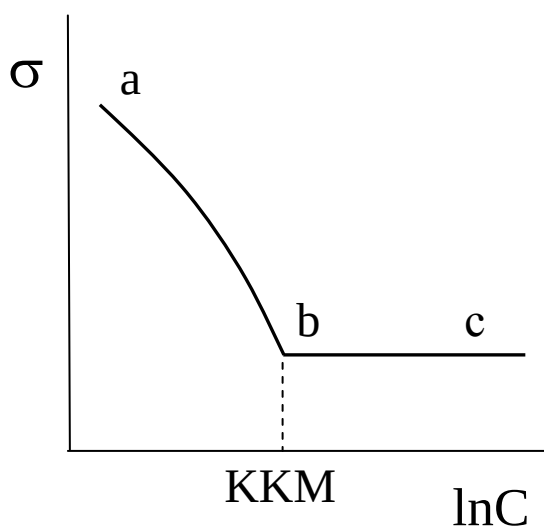


рис.1

концентрації вище ККМ уся кількість доданої ПАР переходить у міцели, концентрація ж молекулярно розчиненої ПАР залишається постійною і вона дорівнює ККМ. Отже, за концентрацій, вищих від ККМ склад поверхневого шару перестане змінюватись, тобто $\sigma = \text{const.}$

Хід роботи

Поверхневий натяг водних розчинів ПАР визначається за допомогою приладу

Ребіндера. Для визначення ККМ необхідно приготувати по 50см³ розчинів лаурилсульфата натрія $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ таких концентрацій, моль/дм³: №1 - 10^{-3} ; №2 – $2 \cdot 10^{-3}$; №3 - $4 \cdot 10^{-3}$; №4- $8 \cdot 10^{-3}$; №5- $1,6 \cdot 10^{-2}$ у 1н розчині H_2SO_4 . (Або розчинів інших ПАР – за вказівкою викладача). Вимірювання починають з дистильованої води, переходячи до розчинів зі зростаючими концентраціями.

Кожне вимірювання Δh повторюють не менш, як 3-5 разів. За рівнянням (1.2)

$$\sigma_{\text{ПАР}} = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}} \Delta h_{\text{ПАР}} \quad (1.2)$$

обчислюють $\sigma = f(\ln c)$. За зломом отриманої кривої знаходять ККМ.

Лабораторна робота № 2

ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ РОЗЧИНІВ КОЛОЇДНИХ ПАР ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ.

Мета роботи: визначити ККМ іоногенних ПАР кондуктометричним методом.

Питома електропровідність іоногенних ПАР χ за концентрацій, нижчих від ККМ, лінійно зростає з ростом концентрації у результаті підвищення кількості дисоційованих молекул ПАР у розчині.

За концентрацій, вищих від ККМ, градієнт χ значно зменшується через те, що додана ПАР переходить у міцели, які малорухливі через великі розміри (рис.2.1). Крім того, ступінь дисоціації молекул ПАР знижується при агрегації в міцели. Електричну

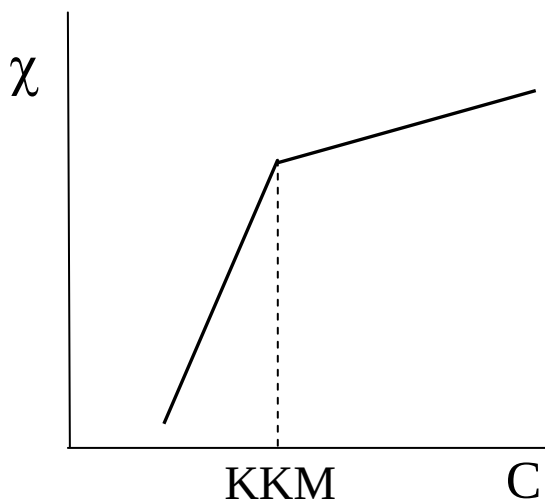


рис.2.1

провідність розчинів ПАР вимірюють за допомогою електролітичної комірки та реохордного моста Р-38 зі ступінчасто регульованим плечем порівняння і плавно регульованим відношенням плечей. Живлення моста здійснюється від мережі змінного струму з частотою 50Гц і напругою 220 або 127 В. Мост Р-38 призначений для вимірювання опору R в межах 0,3...30000 Ом.

Хід роботи

1. Скласти схему для вимірювання електропровідності розчину (рис.2.2)
2. Визначити константу комірки. Для цього в неї наливають 20мл 0,02н розчину KCl і вимірюють опір. Знаючи χ_{KCl} (КСФХВ), обчислюють $K_{суд.}$ за рівнянням (2.1.)

$$K_{суд.} = \chi_{KCl} R_{KCl} \quad (2.1)$$

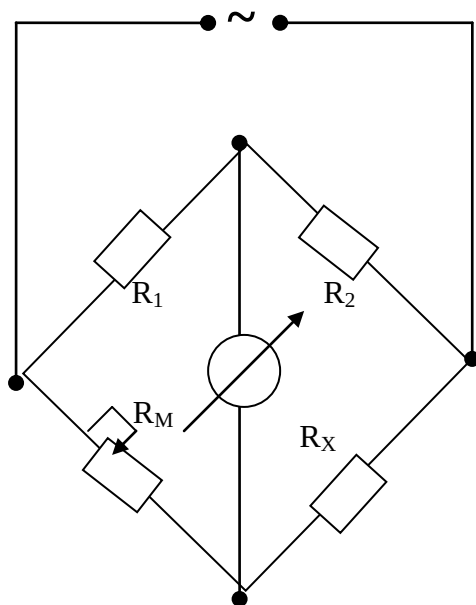


рис.2.2

Схема моста змінного струму для вимірювання електропровідності

R_1, R_2 – сталі опори;

R_M – змінний опір;

R_X – опір розчину у комірці.

3. Приготувати по 25мл водних розчинів каприлату натрію з концентраціями вказаними викладачем з вихідного розчину, що містить 0,01моль/дм³ $C_8H_{15}O_2Na$ (або розчинів інших ПАР– за вказівкою викладача).

4. Виміряти опір кожного розчину.
5. Обчислити питому електропровідність розчинів, побудувати графік у координатах χ -с. Проекція точки перетину двох прямих на вісь концентрацій відповідає ККМ.

Лабораторна робота № 3

СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ СУСПЕНЗІЙ

Мета роботи: за експериментальними даними побудувати диференціальну криву розподілу частинок дисперсної системи за радіусами.

Рівномірне осідання частинок суспензії у гравітаційному полі відбувається, коли сила тяжіння дорівнює силі тертя. З цієї рівності радіус частинки

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U}{2(\rho - \rho_0)}} = k\sqrt{U}$$

де $k = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$,

U – експериментально визначена швидкість осідання частинок.

У монодисперсній системі усі частинки дисперсної фази мають однаковий розмір і рівномірно осідають з однією і тією ж швидкістю. У полідисперсній системі частинки різних радіусів осідають одночасно, але з різними швидкостями.

Знаючи масу часток окремих фракцій P_i , а також загальну масу осаду P_{max} , можна визначити процентний вміст окремих фракцій.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Експеримент можна проводити:

а) за допомогою седиментометра Ребіндера (методом визначення гідростатичного тиску), що працює за принципом сполучених посудин (рис.3.1).

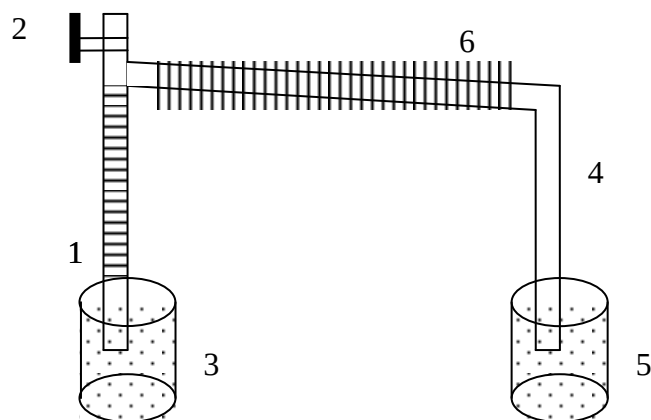


Рис.3.1

Хід роботи

У широку трубку 1 затягують при відкритому крані 2 суспензію, що знаходиться в склянці 3 (суспензію попередньо ретельно перемішують). При цьому по трубці 4 піднімається дистильована вода зі склянки 5. Коли рівень води у вузькій трубці

досягає початку відлікової лінійки 6, закривають кран 2, вмикають секундомір і через кожні 30с роблять відлік рівня по лінійці (Δh). Рівень води у вузькій трубці знижується внаслідок зменшення щільності суспензії, що знаходиться в трубці 1. Коли Δh дорівнює 2...3мм, переходять на інтервали в 60 с і так майже до повної зупинки меніска (Δh за 60с - 1...2мм). Результати заносять у таблицю.

Час, с	Δh , см	r , см	Δr	P_i	$\frac{\Delta P}{\Delta r}$
0					
30					
60					
И т. д.					

За даними таблиці будують седиментаційну криву (значення Δh пропорційні кількості осаду суспензії m або гідростатичному тиску P), обробляють її зазначеним нижче методом і будують диференціальну криву розподілу частинок по фракціях.

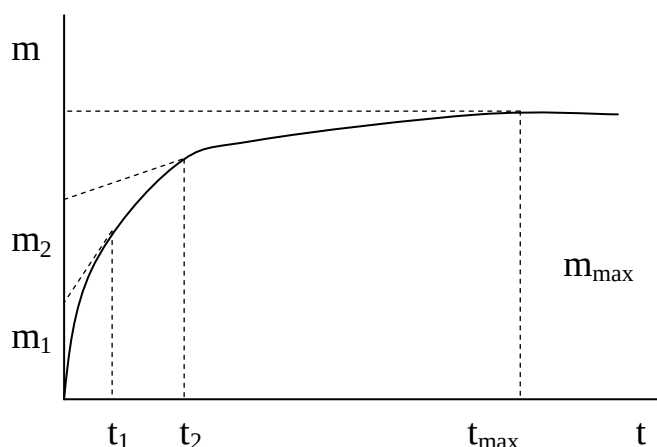


Рис.3.2

б) фотоколориметричним методом. При цьому безперервно визначають оптичну густину (D) суспензії $Fe(OH)_3$ у часі за допомогою електричного фотоколориметра.

Хід роботи

1) Підготувати до роботи прилад у відповідності з інструкцією (див. на робочому місці), $\lambda - 590\text{нм}$.

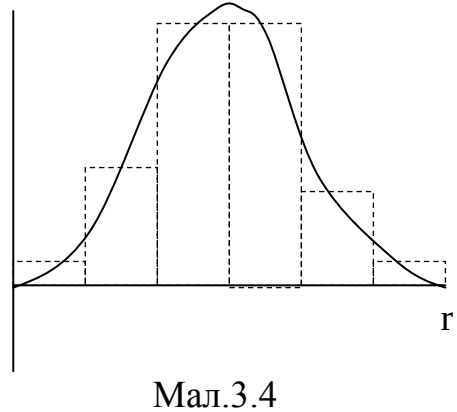
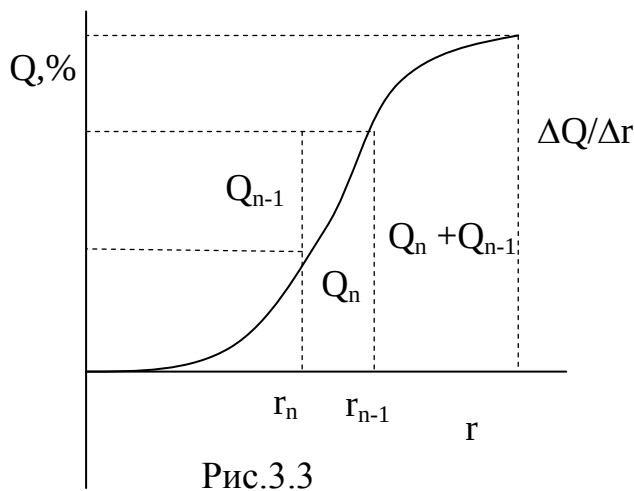
2) Суспензію $Fe(OH)_3$ (0,005 – 0,007моль/л) перемішати, перелити у кювету (розчином порівняння є дистильована вода), ввімкнути секундомір.

3) Через кожні 20 с фіксувати значення оптичної густини на протязі 10–20 хвилин.

Обробка експериментальних даних

Для проведення седиментаційного аналізу полідисперсної системи (встановлення її фракційного складу) необхідно побудувати седиментаційну криву – залежність маси седиментаційного осаду (m) від часу висадження (t) – рис.3.2.

Експериментальну седиментаційну криву обробляють шляхом побудови дотичних до точок кривої, що відповідають різним значенням t , та отримують ряд значень маси осаду $m_1, m_2, \dots, m_n$. За цими даними будують інтегральну (рис.3.3) та диференціальну (рис.3.4) криві розподілення.



На рис.3.3 та 3.4 Q – вміст окремих фракцій, r – еквівалентний радіус частин даної фракції.

Для визначення радіуса частинок застосовують рівняння:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{(\rho - \rho_0)2g} \cdot \frac{H}{t}}$$

Де η - в'язкість, Па*с;

$$g = \text{const} = 9,8 \text{ м/с}^2$$

ρ, ρ_0 – густини дисперсійного середовища та дисперсної фази, кг/м^3

H - висота осідання, м

t – час осідання, с

Для даної системи та умов експерименту значення K (константи седиментації):

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{(\rho - \rho_0)2g}} = \text{const}$$

Тому для визначення радіуса частинок використовуємо рівняння в вигляді:

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}}$$

Вміст окремої фракції (%) визначають за рівнянням:

$$Q_i = \frac{m_i}{m_{\max}} \cdot 100\%$$

Де m_i – маса частинок даної фракції.

При побудові інтегральної кривої (рис.3.3) на осі абсцис відміряють значення еквівалентних радіусів, а на осі ординат – сумарний вміст, що збільшується, усіх частинок від найменшого до даного радіуса включно.

Для побудови диференціальної кривої розподілення інтегральну криву оброблюють, розбиваючи її на рівні інтервали Δr (не менше 8-10 значень). Потім будують ординати до перетинання з інтегральною кривою та знаходять значення ΔQ – різницю між двома сусідніми ординатами.

Відміряючи на осі ординат значення $\Delta Q / \Delta r$, будують прямокутники з основою Δr_i та висотою $\Delta Q_i / \Delta r_i$, після чого з'єднують середини верхніх основ прямокутників плавною лінією.

Площа кожного прямокутника являє собою вміст фракцій осаду в межах заданого інтервалу радіусів. Таким чином, можна визначити вміст частинок різних радіусів

Лабораторна робота № 4

ВИВЧЕННЯ БУДОВИ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ. (ПЕШ)

Мета роботи: I) визначити потенціал площини максимального наближення ψ ;

II) визначити знак і значення електрокінетичного потенціалу за швидкістю електрофореза;

I) У залежності від співвідношення хімічних потенціалів іонів у контактуючих фазах можливі такі шляхи утворення ПЕШ: 1) вибіркова адсорбція іонів на поверхні частинок дисперсної фази; 2) поверхнева дисоціація дисперсної фази або адсорбованих молекул, які мають іоногенні групи; 3) орієнтація диполів дисперсійного середовища.

У відповідності з правилом Фаянса–Панета, на іонних кристалах у першу чергу адсорбуються іони, що входять до складу ґратки, ізоморфні з ними і здатні її добудовувати або утворювати з іонами ґратки важко розчинні сполуки.

Заряд поверхні твердої фази визначають іони, розташовані на її поверхні і міцно з нею пов'язані. Їх називають потенціалвизначаючими.

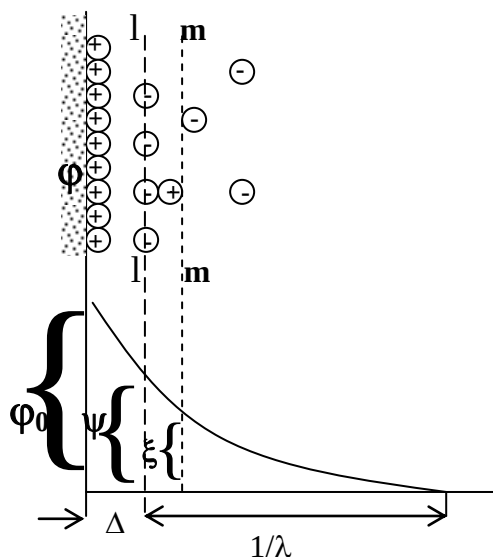


рис.4.1

Іони зовнішньої обкладки ПЕШ з боку рідини називаються протиіонами. За сучасною теорією будови ПЕШ, на протиіони діють сили: електростатичного притягування, дифузії і специфічної адсорбції, у результаті чого частина проти іонів входить до щільного (адсорбційного) шару, а решта, що знаходяться у тепловому русі біля поверхні, складають дифузну частину ПЕШ.

Схема будови ПЕШ для негативно зарядженої поверхні наведена на рис.4.1.

Товщину щільного шару визначають як відстань від поверхні до площини $l-l$, що проходить через центри найближчих до поверхні протиіонів. Цю площину називають площиною максимального наближення, її потенціал ψ . Товщина дифузної частини $1/\chi$ залежить від властивостей і складу системи. Тут χ - параметр Дебая.

Згідно з теорією розчинів сильних електролітів

$$\chi = \sqrt{\frac{2nz_i^2e^2}{\epsilon\epsilon_0kT}}, \quad (4.1)$$

де n – концентрація електроліта, молекул/м³,

z_i – валентність,

e – заряд електрона,

ϵ – діелектрична проникність,

ϵ_0 – електрична стала, дорівнює $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м,

k – стала Больцмана

Величину ψ -потенціалу можна досить точно обчислити за даними з адсорбції

іоногенних ПАР з їхніх водних розчинів на гідрофобному, практично не зарядженому у воді адсорбенті з відомою питомою поверхнею (наприклад, на активованому вугіллі).

Поверхневу щільність заряду можна обчислити за формулою

$$\rho_I = \Gamma z e N_A \Psi f \quad (4.2)$$

де Γ – питома адсорбція, моль/м²;

z – заряд іона ПАР;

f - коефіцієнт активності іонів.

Для ПАР, які повністю дисоціюють на іони при невеликих концентраціях, $f=1$. При потенціалах $\phi_0 < 25$ мВ поверхнева щільність заряду пов'язана з потенціалом поверхні співвідношенням

$$\rho_I = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 n k T} \frac{ze\phi_0}{kT} \quad (4.3)$$

Заряд на поверхні адсорбента створюється адсорбованими іонами ПАР і можна вважати ϕ_0 рівним ψ . Тоді

$$\Psi = \frac{kT\rho_I}{\sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 n k T z^2 e^2}} \quad (4.4)$$

Використовуючи залежність для χ з (3.4), отримаємо рівняння для обчислення ψ :

$$\Psi = \frac{\rho_I}{\varepsilon\varepsilon_0\chi} \quad (4.5)$$

Хід роботи

Виконанню цієї роботи має передувати визначення питомої поверхні адсорбенту (див. лабораторну роботу №2 з циклу "Поверхневі явища").

1. Готують по 100мл розчинів ПАР п'яти різних концентрацій за вказівкою викладача (каприлату або лаурилсульфату натрію).

2. Наливають у 5 сухих колб по 50 мл розчину, вміщують в них по 1 г угля і витримують 1 год. до встановлення адсорбційної рівноваги, періодично перемішуючи.

3. За цей час за допомогою приладу Ребіндера визначають поверхневий натяг для вихідних розчинів і будують калібрувальну криву у координатах σ - $c_{\text{ПАР}}$ (Не забудьте визначити сталу приладу, див.лаб.роб.№1 з циклу „Поверхневі явища”).

4. Після адсорбції зливають верхній шар рідини і визначають поверхневий натяг розчинів ПАР.

5. За допомогою калібрувальної кривої знаходять рівноважні концентрації і обчислюють адсорбцію за рівнянням

$$\Gamma = \frac{c_B - c_{\text{рівн}}}{S} V, \quad (4.6)$$

де c_B і $c_{\text{рівн}}$ – відповідно початкова і рівноважна концентрації ПАР, моль/м³; S – питома поверхня адсорбента, м²/кг; V – об’єм розчину, з якого проходила адсорбція, м³.

За (4.1), (4.2), (4.5) обчислюють поверхневу щільність заряду (ρ_I), сталу Дебая (χ) і ψ - потенціал. Дані заносять до таблиці

Номер колби	Вихідна концентрація C_B , моль/м ³	σ вихідних розчинів, Дж/м ²	σ після адсорбції, Дж/м ²	Рівноважна концентрація $C_{\text{рівн}}$, моль/м ³	Γ , моль/м ²	ρ_I , Кл/м ²	χ^{-1} , м ⁻¹	Ψ , В
-------------	--	---	---	---	--------------------------------	------------------------------	-------------------------------	------------

За результатами обчислень будують залежність ψ - $C_{\text{ПАР}}$.

II) електрофорез

При відносному переміщенні фаз у дисперсній системі незалежно від причин, що його викликають, має місце роз’єднання ПЕШ по поверхні ковзання, яка, найчастіше, не співпадає з площиною максимального наближення і розміщується на більшій відстані від поверхні. Потенціал на площині ковзання називається електрокінетичним ξ - потенціалом. Звичайно $\xi < \psi$ - потенціала. Вони змінюються паралельно під впливом однакових факторів і є важливими характеристиками ПЕШ.

Значення електрокінетичного потенціала можна визначити за швидкістю електрофореза. Частинка дисперсної фази разом зі щільною частиною ПЕШ у постійному електричному полі переміщується до протилежно зарядженого електроду. Вимірявши лінійну швидкість руху межі розділу колоїдний розчин – дисперсійне середовище, можна обчислити електрокінетичний потенціал за рівнянням, :

$$\xi = \frac{u\eta}{\epsilon\epsilon_0 H}, \quad (4.7)$$

де u – швидкість руху частинок, м/с; η - коефіцієнт в’язкості середовища, $\eta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,001$ Н·с/м²; ϵ - діелектрична проникність середовища, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$; ϵ_0 - електрична стала, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $H = V/l$ – напруженість електричного поля, В/м; V – зовнішня

напруга, l , м – відстань між електродами; вимірюється за середньою лінією U-подібної трубки.

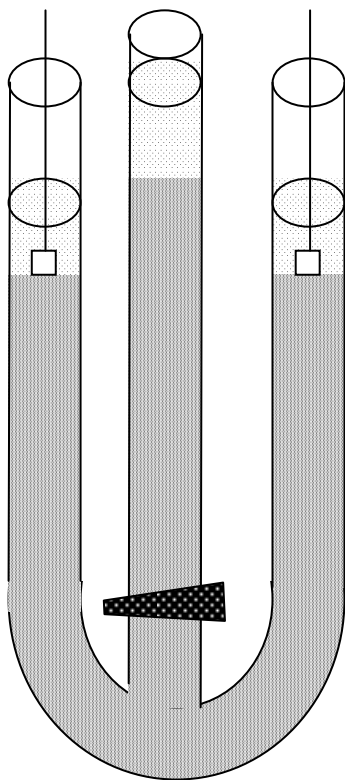


рис.4.2

Швидкість електрофорезу вимірюють за допомогою приладу, зображеного на рис.4.2. Нижню частину U-подібної трубки заповнюють досліджуваным зольом, верхню – допоміжною електропровідною рідиною (так званою „боковою рідиною”). Бокова рідина повинна мати однакову з зольом температуру і електропровідність, щоб падіння потенціалу було однаковим по всій довжині рідкого провідника.

Для отримання експериментальних даних необхідно при закритому крані залити в U-подібну трубку водопровідну воду (бокову рідину) приблизно на 5 – 6 см; обережно відкриваючи кран, довести рівень води до рівня крану, після чого ж відразу ж його закрити, запов-

нити воронку зольом. Якщо у трубці залишаються бульбашки повітря, їх можна видалити за допомогою тонкого дроту; опустити в трубку електроди, приєднані до джерела постійного струму; обережно відкрити кран щоб золь міг дуже повільно поступати до нижньої частини судини. Коли рівень рідини підніметься настільки, що електроди опиняться у боковій рідині, кран закрити. Межа між зольом і водою має бути чіткою. За шкалою відмітити положення межі розділу в обох колінах U-подібної трубки, ввімкнути струм (у присутності викладача) і записати час початку досліду. Переміщення рівнів фіксувати через кожні 10 хв на протязі години. Виміряти напругу і відстань між електродами.

За напрямком переміщення межі розділу „золь – бокова рідина” визначити знак заряду колоїдних частинок. За результатами вимірювання обчислити величину електрокінетичного потенціалу, використовуючи рівняння (4.7). Експериментальні дані і результати обчислень занести до таблиці.

№ п/п	Час від початку досліду	Положення межі розділу		v , м/с	ξ , В
		⊖ електрод	⊕ електрод		

Лабораторна робота № 5

ОТРИМАННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ.

Мета роботи: отримати колоїдні розчини різними методами.

Ліофільні системи утворюються спонтанно, термодинамічно вони стабільні. Ліофобні системи, навпаки, термодинамічно нестійкі, і для їхнього утворення необхідно виконати роботу.

Існує два методи отримання ліофобних систем: конденсаційний і диспергаційний. Є конденсація фізична і є хімічна. Загальним для них є виділення нової фази у результаті пересичення середовища по відношенню до виникаючої у ній нової фази, наявність стабілізатора.

Різниця між цими методами полягає у тому, що при фізичній конденсації хімічний склад системи не змінюється, а при хімічній – змінюється, тому що основою цього методу є хімічна реакція, з утворенням малорозчинної речовини.

Отримання золів методом хімічної конденсації

а) Золь діоксиду марганцю. Сіль марганцю відновлюють $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, для чого 5см^3 1,5%-го розчину KMnO_4 розводять водою до об'єму 50см^3 . У цей розчин додають краплями 1 – 2см^3 1%-го розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Утворюється червоно – вишневий золь діоксиду марганцю.

б) Золь берлінської лазурі. $0,25\text{см}^3$ 20%-го розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ розводять до 50см^3 водою. До отриманого розчину додають при вздовтуванні одну краплину насиченого розчину FeCl_3 . Утвориться золь берлінської лазурі синього кольору.

в) Золь залізистосинеродистої міді. $0,25\text{см}^3$ 20%-го розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ розводять до 50см^3 водою. У цей розчин додають 1 – 2 краплини 10%-го розчину CuSO_4 при перемішуванні. Утворюється золь червоно – бурого кольору.

г) Золь йодистого срібла. 5 крапель 1,7%-го розчину AgNO_3 розводять водою до 50см^3 . До отриманого розчину додають краплями при перемішуванні $0,5\text{см}^3$ 1,7%-го розчину KI . Утвориться світло – блакитний золь AgI .

д) Золь йодистого срібла. 5см^3 1,7%-го розчину KI розводять до 50см^3 водою; до цього розчину додають при перемішуванні 5 крапель 1,7%-го розчину AgNO_3 . Утворюється жовтувато – блакитний золь AgI .

е) Золь гідроксида феруму. До 100 см^3 киплячої води додають 3 – 4 краплини насиченого розчину FeCl_3 . При цьому інтенсивно починається гідроліз FeCl_3 , і молекули $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що утворюються, конденсуються у колоїдні частинки. Золь має вишнево – червоний колір.

Отримання золів методом фізичної конденсації (заміна розчинника).

а) Золь каніфолі. До 50 см^3 води додають з крапельниці 10 – 15 крапель 1%-го розчину каніфолі у етиловому спирті. Утворюється золь каніфолі у воді з негативно зарядженими колоїдними частинками.

б) Золь сірки. До 50 см^3 води додають з крапельниці, перемішуючи, 1 см^3 насиченого (без нагрівання) розчину сірки у ацетоні. Утворюється біло – блакитний золь сірки у воді з негативно зарядженими частинками.

в) Золь сірки. До 50 см^3 води додають з крапельниці, перемішуючи, $4 – 5\text{ см}^3$ насиченого (без нагрівання) розчину. Утвориться блідо – блакитний золь сірки з негативно зарядженими колоїдними частинками.

Отримання золів методом пептизації.

а) Золь гідроксиду алюмінію. До 50 см^3 1%-го розчину AlCl_3 додають концентрований розчин аміаку до осадження гідроксиду алюмінію. Осад промивають декілька разів декантацією і переносять на фільтр, продовжуючи промивати дистильованою водою. Коли осад стане дуже в'язким, його вміщують у колбу з водою на $200 – 300\text{ см}^3$, кип'ятять і час від часу додають по 2 – 3 краплини 0,1н розчину HCl . Через 1 – 2 години майже весь осад пептизується і переходить у розчин.

б) Золь берлінської лазурі. До $10-15\text{ см}^3$ 20%-го розчину жовтої кров'яної солі додають 2-3 краплі насиченого розчину FeCl_3 . На дно випадає темно-синій осад берлінської лазурі, який швидко переходить у стан геля. Рідину, що знаходиться над гелем, обережно зливають, невелику кількість геля скляним шпателем переносять до стакану з дистильованою водою і перемішують. Гель пептизується з утворенням темно-синього золю берлінської лазурі.

в) Золь гідроксиду заліза (III). 1 см^3 насиченого розчину FeCl_3 розводять водою до 20 см^3 , і до цього розчину додають концентрований розчин амміаку до повного осадження $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Рідину над осадом обережно зливають, осад промивають водою

кілька разів декантацією. 20см³ 0,1н розчину HCl розводять до 50см³ водою і вміщують у колбу з осадом гідроксиду заліза. При перемішуванні утворюється золь вишнево-червоного кольору.

Отримання емульсії

а) Насамперед готують розчин такого складу:

3см³ рицинової олії; 25см³ 95%-го етилового спирту; 0,1г олеата натрія; 0,1г камфори; 5 – 6 крапель цього розчину виливають на поверхню води. Отримується молочно-біла емульсія масла у воді (м/в).

б) Наливають 50см³ води, додають 5 – 10см³ соняшникової олії і 0,3см³ 10%-го розчину олеата натрія. Суміш ретельно перемішують. Отримується стійка емульсія. Для визначення типу емульсії на поверхню однієї частини відібраної емульсії вводять барвник судан III, а на поверхню другої – метиленовий синій.

Якщо емульсія забарвлюється суданом III, то це емульсія типу в/м (вода у маслі), у випадку забарвлення метиленовим синім – типу м/в (масло у воді).

Лабораторна робота № 6

ДОСЛІДЖЕННЯ КОАГУЛЯЦІЇ ЗОЛІВ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ.

Мета роботи: перевірити правило Шульца – Гарді, вивчити захист від коагуляції золя Fe(OH)₃ розчином желатину.

Розрізняють два типа стійкості дисперсних систем: агрегативну – здатність зберігати у часі стабільність ступеню дисперсності і кінетичну (або седиментаційну) – здатність зберігати незмінним розподіл за об'ємом частинок дисперсної фази.

Для надання стійкості колоїдним системам їх стабілізують. Можлива іонна стабілізація через утворення на поверхні частинок ПЕШ (у іоногенних середовищах) або адсорбційно-сольватна – за рахунок адсорбції ПАР і сольватації. У ряді випадків можливе утворення пружних та механічно міцних плівок (структурно-механічний фактор стабілізації). Порушення через різні причини агрегативної стійкості викликає довільне (спонтанне) розділення колоїдної системи на дисперсну фазу і дисперсійне середовище – коагуляцію. Коагуляція може бути викликана зміною складу і концентрації розчину електроліта, температури; перемішуванням, ультразвуком і т.п.

У іонностабілізованих ліофобних золів коагуляцію можна викликати додаванням електроліту. Найменша кількість електроліту, що викликає за певний проміжок часу явну коагуляцію певного об'єму золя, називається **порогом коагуляції** γ_e (ммоль/дм³ або г/100 см³). Явна коагуляція на відміну від захованої супроводжується зміною кольору, появою каламуті або випаданням осаду.

$$\gamma_e = \frac{C_e V_e}{V},$$

де C_e - концентрація електроліту, моль/дм³; V_e - об'єм електроліту, що викликав коагуляцію дм³; V - загальний об'єм;

Величина, оборотна порогу коагуляції, характеризує коагулюючу здатність електроліту. Згідно з правилом Шульце-Гарді викликають коагуляцію іони, протилежні за знаком заряду колоїдній частинці, і коагулююча здатність зростає у деякому високому ступіні їхнього заряду z .

За теорією ДЛФО $\gamma = \frac{const}{z^6}$. Іони H_3O^+ , OH^- і іони органічних сполук мають коагулюючу здатність значно більшу, ніж відповідна їхньому заряду. За однакової величини заряду коагулююча здатність зростає зі зростанням розміру іона.

Додавання до золю розчину ВМР підвищує його агрегативну стійкість. Захисна дія полімерів специфічний характер і залежить від хімічної природи золя і ВМР, від розмірів і знаку заряду колоїдних частинок, рН середовища.

Коагуляція золя електролітами.

У три чисті та сухі колби ємністю 100см³ налити піпеткою по 20мл золя (за вказівкою викладача), потім у кожен обережно по краплям додавати з бюретки один з розчинів електроліту до появи перших ознак коагуляції (розчин електролітів обрати у залежності від знака заряду колоїдної частинки золя). Результати спостережень занести до таблиці.

Розчин електроліта	Концентрація розчину	Об'єм електроліта, що викликає коагуляцію, дм ³	Об'єм, перерахований на концентрацію 0,01н, дм ³
--------------------	----------------------	--	---

На основі отриманих даних будують графік залежності $\frac{1}{z}$ від об'єму 0,01н розчину електроліта, що пішов на коагуляцію. (z – заряд іона - коагулятора).

Захисна дія желатину при коагуляції золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Наливають у 10 пробірок по 5см^3 золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, потім додають у кожну зростаючу кількість розчину желатину і воду у відповідності з таблицею.

Загальний об'єм суміші у кожній пробірці має бути 9см^3 . Далі у 9 пробірок додають по 1см^3 10%-го розчину NaCl , десяту залишають для контролю.

Позначають у таблиці номери пробірок, в яких почалась коагуляція. На основі отриманих даних обчислюють мінімальну кількість сухого желатину (мг), необхідну для захисту 1дм^3 золя від коагуляції 10%-м розчином NaCl („залізне число”). Результати заносять до таблиці.

Склад суміші,мл	Номер пробірки									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
0,05%-й розчин желатину	-	0,5	1,0	2,0	3,0	-	-	-	-	-
0,1%-й розчин желатину	-	-	-	-	-	2,0	3,0	3,5	4,0	-
H_2O дист.	4	3,5	3	2	1	2	1	0,5	-	5
10%-й розчин NaCl	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Будь-який полімер, як і низькомолекулярна речовина, у залежності від ступеня його спорідненості до розчинника можна одержати у вигляді дійсного розчину і у вигляді ліофобного золя. Так, натуральний каучук доволно розчиняється в аліфатичних вуглеводнях, утворюючи дійсний розчин. Натуральний молочний сік каучуконосних рослин, названий натуральним латексом, уявляє собою водяну дисперсію, емульсію крапельок каучука у воді, стабілізовану природними білковими речовинами, молекули яких адсорбовані на границі розподілу крапля латексу - середовище.

Перш ніж розчинитися, ВМР набрякає. Процес набрякання - це поглинання (сорбція) низькомолекулярної речовини полімером, що супроводжується збільшенням його маси, об'єму і зміною структури. Набрякання - процес однобічний, у якому роль розчинника грає полімер, а речовина, у якій він набрякає, - розчиненої речовини.

Варто розрізняти два види набрякання- необмежене, що доволно переходить у розчинення, і обмежене, що складається тільки зі стадії поглинання низькомолекулярної рідини полімером.

Основними стадіями процесу набрякання є: а) адсорбційне зв'язування молекул низькомолекулярної речовини молекулами ВМС (сольватація), що супроводжується, як правило, виділенням теплоти ($\Delta H < 0$); б) дифузійне проникнення низькомолекулярної речовини у внутрішню структуру тіла, що набрякає; це супроводжується зміною ентропії ΔS . Набрякання - процес спонтанний, тобто $\Delta G < 0$ при його протіканні.

Однією з кількісних характеристик процесу набрякання є ступінь набрякання (α), що виражається кількістю поглиненої ВМС рідини, віднесеною до одиниці маси (чи об'єму) полімеру:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{v - v_0}{v_0}, \quad (6.1)$$

де m_0, m - маса полімеру до і після набрякання;

v_0, v - об'єм ВМС до і після набрякання.

Ступінь набрякання може бути визначена тільки в обмежено набрякаючих ВМС.

Для оцінки здатності ВМС до набрякання варто користатися максимальним ступенем набрякання. Швидкість набрякання може бути розрахована за рівнянням

$$\omega = \frac{d\alpha}{dt} = K(\alpha_{\max} - \alpha) \quad (6.2)$$

де $\alpha_{\max}$ - максимальний ступінь набрякання;

α - ступінь набрякання в момент τ ;

K - константа швидкості набрякання.

Наведене вище рівняння подібне до виразу для швидкості реакції, що протікає за першим порядком. Це пов'язане з тим, що швидкість набрякання визначається, в основному, швидкістю дифузії низькомолекулярного розчинника в сухий полімер.

Проінтегрувавши рівняння (6.1), одержимо

$$\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}} = K\tau \quad (6.3)$$

Ступінь набрякання залежить від природи ВМС і низькомолекулярної речовини, від температури (так як $\Delta H_{\text{наб}}$ звичайно менше нуля, то при збільшенні температури $\alpha_{\max}$ зменшується). Швидкість набрякання при збільшенні T збільшується.

Лабораторна робота № 7

ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ НАБРЯКАННЯ ВМС

Мета роботи: досліджувати кінетику і ступінь набрякання білкових молекул (желатину) у залежності від рН розчину.

Набрякання зразків желатину проводиться в приладі ЛГУ (рис.6.1), що являє собою два сферичні резервуари, з'єднані між собою трубкою з поділками.

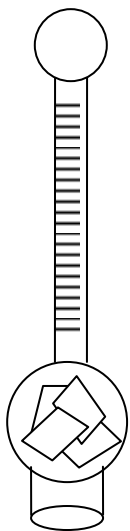


рис.6.1

Хід роботи

У чотири посудини ЛГУ залити розчини з різними значеннями рН (2...12) таким чином, щоб був заповнений нижній резервуар, і калібрована трубка до верхньої позначки. Рівень рідини відмітити.

На технічних терезах з точністю до 0,01 г зважити чотири однакові наважки листового желатину (до 0,5 г кожна) і помістити їх у посудини. Привести зразки в контакт з рідиною, для чого прилад, попередньо щільно закритий пробкою, перевернути.

Через 10 хв повернути систему в первісне положення і відзначити зміну рівня рідини в трубці Δh_r . Операцію повторювати через визначені (10 або 15 хв) проміжки часу доти, доки набрякання не припиниться, тобто доки не перестане знижуватися рівень рідини в трубці з поділками.

Отримані результати використовувати для побудови кривих, що характеризують кінетику набрякання (α - і τ -криві). Для визначення констант швидкостей процесу варто використовувати рівняння (6.3).

Побудувати графік залежності максимального ступеня набрякання від рН розчину і визначити ізоелектричну точку желатину.

Результати дослідів і розрахунків занести в таблицю:

№ п/п	Час від початку дослідів	рН розчину	Рівень рідини в трубці	Ступінь набрякання α	$\alpha_{\max}$	K	рН ізоелектричної точки
-------	--------------------------	------------	------------------------	-----------------------------	-----------------	-----	-------------------------

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{(m_0 + \nu \rho) - m_0}{m_0},$$

де ν - об'єм поглиненої рідини;

ρ - її щільність $\approx 1 \text{ г/см}^3$.

Лабораторна робота № 8

ВИЗНАЧЕННЯ ІЗОЕЛЕКТРИЧНОЇ ТОЧКИ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ І СЕРЕДНЬОЇ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ВМС МЕТОДОМ ВІСКОЗИМЕТРІЇ

Мета роботи: дослідження впливу середовища на в'язкість амфотерного поліелектроліту, визначення ізоелектричної точки (ІЕТ) желатину, визначення молекулярної маси ВМС.

I. Визначення в'язкості розчинів полімерів засновано на вимірюванні часу, необхідного для витікання досліджуваного розчину з капіляра віскозиметра Оствальда (мал.8.1). Він являє собою дві сполучені трубки, одна з них має кулясті розширення, що з'єднані з капіляром. Досліджуваний розчин піпеткою (20 або 25 мл) заливають у широку трубку і зтягують за допомогою у ємність вище мітки А. Час витікання рідини τ від мітки А до мітки В відраховують секундоміром.

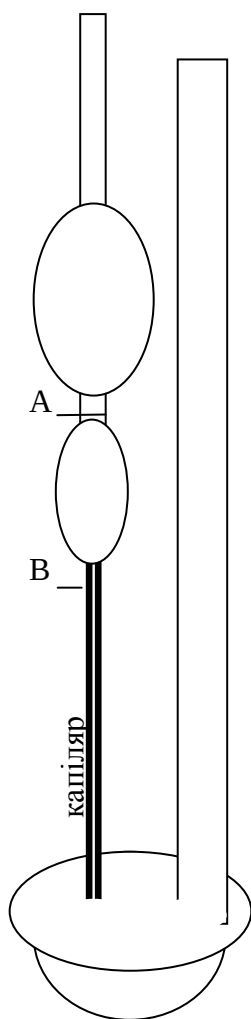


Рис.8.1

Вимірюючи час витікання різних розчинів з одного і того ж віскозиметра, можна знайти співвідношення їхніх в'язкостей, використавши рівняння

$$\eta_{\text{від}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \tau}{\rho_0 \tau_0}, \quad (8.1)$$

де η_0 , ρ_0 , τ_0 - відповідно коефіцієнт в'язкості, щільність і час витікання розчинника. Для розведення розчинів можна допустити, що $\rho \approx \rho_0$ і $\eta_{\text{від}} = \tau/\tau_0$. Дослідження властивостей розведених розчинів ВМС варто проводити за допомогою віскозиметрів, для яких час витікання рідини складає 100...200с.

Хід роботи

Приготувати 150 см³ 1%-го розчину желатину. Для цього наважку сухої речовини залити холодною дистильованою водою і залишити на 10...15 хв при кімнатній температурі. Потім нагріти суміш на водяній бані (щоб не відбувся термоліз, $t < 100^\circ\text{C}$). Розчин час від часу струшувати.

Відібрати в п'ять сухих колб по 25 см³ охолодженого розчину желатину і ввести в них за допомогою мірної піпетки наступні речовини 0,1н розчину HCl або NaOH.

Номер колби	1	2	3	4	5
Об'єм HCl, см ³	2.35	1.10	-	-	-
Об'єм NaOH, см ³	-	-	-	0.15	0.40
~рН	3.0	4.0	5.0	7.0	9.0

Виміряти в'язкість отриманих розчинів за допомогою віскозиметра Оствальда. Для цього ретельно вимитий віскозиметр помістити в термостат так, щоб капіляр і верхня кулька були повністю занурені в термостатируючу рідину. Через 10...15 хв, коли досліджуваній розчин прийме температуру термостата, заміряти його в'язкість, як це було зазначено раніше. Досвіди починати з дистильованої води (η_0 , τ_0).

Розрахувати значення η і $\eta_{\text{відн}}$, побудувати графік залежності $\eta_{\text{відн}}$ від рН і визначити ізоелектричну точку дослідженого поліелектроліту.

Результати досвідів і розрахунків занести в таблицю.

№ n/n	рН розчину	Час витікання рідини із капіляра	$\eta = \eta_0 \tau / \tau_0$	$\eta_{\text{відн}} = \eta / \eta_0$	ІЕТ досліджуваної речовини
---------	------------	----------------------------------	-------------------------------	--------------------------------------	----------------------------

II. Дослідження в'язкості розчинів полімеру різної концентрації дозволяє визначити його молекулярну масу, використовуючи рівняння Штаудінгера у вигляді

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} \right) = KM^\alpha \quad (8.2)$$

Для визначення залежності приведеної в'язкості $\eta_{\text{пит}}/C$ від концентрації з вихідного, що вміщує 5 г/дм³ досліджуваного полімеру, розчин приготувати розведенням по 30 см³ розчинів з концентраціями, зазначеними викладачем.

Виміряти час витікання дистильованої води і приготовлених розчинів (виміри починати з більш розведеного), попередньо витримавши віскозиметр Оствальда з досліджуваним розчином 10...15хв у термостаті. При цьому капіляр і кулька повинні бути цілком занурені в термостатуючу рідину.

На підставі отриманих даних визначити η , $\eta_{\text{пит}}$, $\eta_{\text{пит}}/C$, побудувати графік $\eta_{\text{пит}}/C=f(C)$ і визначити характеристичну в'язкість $[\eta]$ екстраполяцією дослідної кривої на ось ординат (до нульової концентрації).

Розрахувати молекулярну масу полімеру, використовуючи рівняння (8.2).

Константи K і α взяти з таблиці.

Полімер	Розчинник	$K \cdot 10^4$	α
Поліелен	Декалін	10,5	0,63
Поліпропілен	Декалін	1,5	0,60
Полівініловий спирт	Вода	5,95	0,63
Поліакриламід	Вода	0,63	0,80
Полістирол	Толуол	3,7	0,62

Результати дослідів і розрахунків занести в таблицю.

Концентрація розчину C	Час витікання τ , с	В'язкість η	Питома в'язкість $\eta_{\text{пит}}$	$\eta_{\text{пит}}/C$	Характеристична в'язкість $[\eta]$
1					
2					
3					
4					
5					

ЛІТЕРАТУРА

1. Методичні вказівки до практичних занять і самостійної роботи з колоїдної хімії для студентів 3 курсу технологічних спеціальностей / Упоряд. Ф.Й.Данилов та ін. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 1993. –52 с.
2. Методические указания к практикуму по курсу “Коллоидная химия” для студентов 3 курса технологических специальностей / Сост. Г.Е.Больш, М.Г.Ефремова, А.А.Крюкова, В.П.Куприн.– Днепропетровск: ДХТИ, 1986.- 40 с.