

Владимирский государственный университет

М.В.ОЛЬШЕВСКИЙ, И.Б.ДОРОФЕЕВА

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

*Рейтинговая система организации и оценки
самостоятельной работы студентов*

Учебное пособие

Владимир 2003

Министерство образования Российской Федерации
Владимирский государственный университет

М.В.ОЛЬШЕВСКИЙ, И.Б.ДОРОФЕЕВА

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

*Рейтинговая система организации и оценки
самостоятельной работы студентов*

Учебное пособие

Владимир 2003

УДК 541.18 (075.8)
О 56

Рецензенты:
Доктор химических наук, профессор
Владимирского государственного педагогического университета
С. И. Семенова

Кандидат химических наук, доцент
Владимирского государственного университета
Н.А. Козлов

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Ольшевский М.В., Дорофеева И.Б.

О56 Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы.
Рейтинговая система организации и оценки самостоятельной работы
студентов/ Учеб. пособие. Владим. гос. ун-т, Владимир, 2003, 76 с.
ISBN 5-89368-450-8

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов химических, химико-технологических и экологических специальностей вузов. Содержит принципиальные положения рейтинговой системы организации и оценки самостоятельной работы студентов, основные положения программы дисциплины, примеры заданий, контролируемые программы, описание лабораторных работ. Приведен список рекомендуемой литературы.

Табл. 6. Ил. 16. Библиогр.: 18 назв.

ISBN 5-89368-450-8

© Владимирский государственный
университет, 2003

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ВЕЛИЧИН

- A - молекулярная площадь, площадь сечения;
H - напряженность электромагнитного поля;
K - константы Лэнгмюра, равновесия;
 φ - напряжение; потенциал; объемная доля дисперсной фазы;
Q - теплота; расход (объемная скорость);
R - электросопротивление; радиус кривизны;
W - работа;
a - полное количество адсорбированного вещества, активность;
g - ускорение силы тяжести, поверхностная активность;
n - число молей;
 S_0 - удельная поверхность;
v - адсорбционный объем; объем адсорбированного газа; скорость;
 Δn - средний сдвиг при броуновском движении;
 Γ - поверхностный избыток (адсорбция), моль/см²;
 δ - толщина поверхностного и диффузного слоев;
 ϵ - диэлектрическая проницаемость, деформация;
 ξ - электрокинетический дзета-потенциал;
 η - коэффициент вязкости; поверхностная плотность заряда;
 χ - удельная электропроводность;
 μ - химический потенциал; дипольный момент;
v - частичная концентрация; число частиц в единице объема;
 ρ - объемная плотность заряда;
 σ - поверхностное натяжение; свободная поверхностная энергия;
 τ - время;
 ψ - потенциал по отношению к глубине объемной фазы;
h - константа Больцмана;
r - радиус частицы;
d - толщина плотной части диффузного слоя;
x - расстояние между частицами;
 θ - доля покрытия поверхности; угол смачивания;
 α - константа уравнения, поверхностная концентрация.

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидная химия – составная часть науки " ХИМИЯ ". Она завершает фундаментальное общехимическое теоретическое образование в последовательном ряду дисциплин: общая, неорганическая, аналитическая, органическая, физическая, коллоидная химии. Но у нее есть своя специфика, своя область изучения вещества и процессов. Коллоидная химия – ***наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах, наука, изучающая вещество в дисперсном состоянии.***

Объекты коллоидной химии это гетерогенные реальные системы: аэрозоли (туманы, облака, дымы, пыли, порошки, смог), эмульсии и суспензии, гели и пасты, грунты и почвы, пены и пористые материалы, пластмассы, минералы, сорбенты, катализаторы, стали и сплавы, краски и грунтовки, строительные материалы (бетоны, пенобетоны, пенопласты и композиционные материалы), интегральные платы, ситаллы, продукты питания, бактерии и вирусы, биохимические системы, нефть, латексы, рубиновое стекло (высококонтрированный золь золота), горные породы, керамика, поверхностно-активные вещества и другие.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что понятие "дисперсность" характеризует наиболее распространенное состояние вещества в природе и быту. Диапазон дисперсностей весьма широк: от ангстремов до микрометров и более крупных образований.

Термин "поверхностные явления" характеризует физико-химические взаимодействия на границах между частицами различных веществ: смачивание, зарождение новой фазы (кристаллизация, конденсация), абсорбция и адсорбция, адгезия поверхностей, образование двойного ионного слоя и другие.

Фундаментальное понятие коллоидной химии - дисперсные системы. Если одно или несколько веществ равномерно распределены в другом в виде молекулярного раствора, то такие системы называют гомогенными (однофазными). Это истинные молекулярные дисперсии.

Если одно или несколько веществ распределены в другом в виде мельчайших частиц: твердых, жидких капелек, газовых пузырьков, то такая система называется гетерогенной или многофазной.

Таким образом, дисперсная система состоит из двух частей: дисперсной фазы (это вещество в сильно измельченном состоянии) и дисперсионной среды - вещества, в котором распределены частицы. Агрегатное состояние каждой части может быть твердым, жидким или газообразным, поэтому дисперсные системы так разнообразны.

Наличие сильно развитой поверхности и ее особого энергетического состояния придает гетерогенным дисперсным системам специфические свойства, которые характеризуют коллоидную химию как науку о реальных веществах и системах.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОТИВАЦИОННОЙ РЕЙТИНГ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КУРСА "КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ"

Организация. Семестровый курс коллоидной химии включает лекции, лабораторные работы, коллоквиумы, индивидуальные задания, подлежащие контролю, зачет и экзамен.

Согласно учебному плану семестра студент выполняет следующие Контролируемые и оцениваемые преподавателем учебные задания: 5 лабораторных работ; 2 коллоквиума; 3 индивидуальных задания (СРС).

Шкала оценок. Каждое контролируемое учебное задание оценивается по обычной 5-балльной шкале. Итоговая оценка формируется по сумме текущих оценок. Каждый вид учебного задания имеет свой вес в результирующей оценке. За 5 выполненных и защищенных лабораторных работ можно получить от $3 \times 5 = 25$ до $3 \times 3 = 15$ баллов; за выполнение трех индивидуальных заданий - от $5 \times 3 = 15$ до $3 \times 3 = 9$ баллов. Каждый из двух письменных коллоквиумов состоит из 5 вопросов, следовательно, за 10 вопросов студент может получить от 30 до 50 баллов.

Фактор времени и учебная дисциплина. Каждое контролируемое задание должно быть представлено преподавателю к определенному сроку, указанному в графике учебного процесса на семестр. При задержке выполнения задания без уважительных причин оценка снижается на один балл за каждую неделю опоздания. Например, студент выполнил и защи-

тил 4 лабораторные работы на отлично, но представлял их к проверке каждый раз с опозданием на одну неделю. Его сумма баллов в этом случае будет не $4 \times 5 = 20$, а $20 - 4 = 16$ баллов.

Итоговая оценка. Все баллы, набранные студентом по данной дисциплине за семестр, суммируются - это индивидуальный рейтинг студента. Итоговая оценка по дисциплине выставляется без экзамена соответственно индивидуальному рейтингу по следующей шкале:

90 ... 81 балл - отлично;

80 ... 64 балла - хорошо;

63 ... 54 балла - удовлетворительно.

Студент, не набравший минимальной суммы баллов (54), не аттестуется. Ему необходимо будет повторить полное обучение по данной дисциплине в дополнительное время либо он представляется к отчислению.

Экзамены, зачет. Студенты, желающие повысить итоговую оценку, сдают традиционный экзамен или зачет, оценка за который суммируется с общей суммой баллов. Итоговая оценка выставляется согласно индивидуальному рейтингу. Студентам, не сдавшим учебные задания в календарные сроки по уважительным причинам, по направлению из деканата и согласованию с преподавателем устанавливается индивидуальный график учебы.

Рейтинг-система организации самостоятельной работы стимулирует регулярную систематическую работу студентов в семестре и гарантирует им объективную итоговую оценку, поскольку студент сам участвует в ее формировании. В то же время система предохраняет студента от возможных эмоциональных срывов, имеющих место на экзаменах.

Окончательное число промежуточных этапов контроля и их оценка в баллах на каждый конкретный семестр устанавливаются кафедрой и доводятся до сведения студентов на первой лекции в начале семестра.

Неявка на промежуточный контроль или непредставление отчетной документации без уважительной причины оцениваются нулевым баллом, за каждую неделю опоздания в представлении отчета о выполнении задания по самостоятельной работе оценка уменьшается на один балл. Уважительная причина отсрочки должна быть подтверждена документально и заверена деканом факультета.

Опыт прошлых лет показывает, что "камнем преткновения" часто становятся невыполненные вовремя лабораторные работы. Выполнить их потом часто физически невозможно из-за отсутствия реактивов, оборудования, площадей, сотрудников, времени. Поэтому настоятельно рекомендуется тщательно готовиться к выполнению и защите работ в сроки, указанные в учебном графике на семестр.

Обо всех обстоятельствах, мешающих студенту в срок выполнить индивидуальный учебный план, необходимо информировать преподавателя и декана факультета.

В связи со спецификой работы химических лабораторий, в которых имеются легковоспламеняющиеся, взрывоопасные и горючие вещества, требуется тщательное соблюдение правил техники безопасности и охраны труда, категорически запрещается курение. Нарушение правил влечет самые строгие дисциплинарные наказания.

ПРОГРАММА КУРСА

1. Понятие о коллоидном состоянии вещества.

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.

Понятие о дисперсных системах. Гетерогенность, дисперсность и удельная поверхность. Мера дисперсности. Коллоидное состояние вещества как всеобщее особое состояние материи. Понятие о термодинамически неравновесных системах. Специфические свойства дисперсных систем. Определение коллоидной химии по Ребиндеру.

Классификация дисперсных систем по дисперсности, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по межфазному взаимодействию. Суспензоиды и молекулярные коллоиды.

Методы получения и очистки дисперсных систем: диспергирование, физическая и химическая конденсация, диализ и электродиализ.

Значение коллоидной химии для естествознания, для химической технологии переработки и создания материалов с заданными свойствами, понимания и решения экологических проблем.

Понятие о коллигативных свойствах систем. Броуновское движение и его тепловая природа. Уравнение Эйнштейна для среднего сдвига. Диффузия. Закон Фика. Связь между коэффициентами диффузии. Осмос. По-

нятие концентрации дисперсной системы. Седиментация. Седиментационно-диффузионное равновесие. Уравнение Лапласа - Перрена. Седиментационный анализ. Построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам. Седиментация в центробежном поле.

Контролирующая программа 1.1

Вопрос 1.1.1. Изучите определения, характеризующие сущность коллоидной химии. Какое из них наиболее полное?

Ответы:

- Коллоидная химия - это наука о поверхностных явлениях и свойствах высокодисперсных гетерогенных систем.
- Это наука об особых свойствах гетерогенных дисперсных систем и о протекающих в них процессах.
- Учение о коллоидах - это наука о коллоидном состоянии как о всеобщем особом состоянии материи, характеризуемом дисперсностью.
- Это физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений, использующая специфические методы исследования.
- Коллоидная химия изучает высокодисперсные, термодинамически неустойчивые гетерогенные и гомогенные системы.

Вопрос 1.1.2. Изучите положения, характеризующие дисперсные системы, укажите противоречивое?

Ответы:

- Дисперсной называется система, в которой одно или несколько веществ - дисперсная фаза - равномерно распределены в другом - среде.
- Обозначение границ коллоидной области определяется зависимостью удельной поверхности и поверхностной энергии от дисперсности.
- Коллоидные системы делятся на однофазные - молекулярно-дисперсные и многофазные - гетерогенные. В обоих случаях фаза и среда отделены друг от друга поверхностями раздела.
- Основная и важнейшая особенность коллоидного состояния заключается в том, что значительная доля массы и свободной энергии дисперсной системы сосредоточены в межфазных поверхностных слоях.

- Неограниченное диспергирование вещества-фазы переводит гетерогенную систему в гомогенный молекулярный раствор.

Вопрос 1.1.3. Проанализируйте рассуждения о классификации дисперсных систем. Какое из них Вы находите неточным?

Ответы:

- Многообразие свойств дисперсных систем не позволяет выбрать один способ классификации, основанный на единичном признаке.
- В общем случае высокодисперсные системы называют золями.
- По агрегатному состоянию фазы и среды дисперсные системы классифицируют на гидрозоль, органозоль и аэрозоль.
- По взаимодействию между веществами фазы и среды на границе раздела дисперсные системы делят на лиофильные, для которых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, и лиофобные.
- Особое место занимают растворы высокомолекулярных соединений, которые являются по существу истинными молекулярными растворами, но в то же время обладают признаками коллоидного состояния.

Вопрос 1.1.4. В каком из ответов, характеризующих классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды, приведены неверные примеры?

СИСТЕМЫ:

- Жидкость /газ
- Твердое тело /газ
- Жидкость /жидкость
- Твердое тело /жидкость
- Газ /твердое тело
- Жидкость /твердое тело

ПРИМЕРЫ:

- аэрозоли: туманы, облака, тучи;
- промышленные дымы, пыли, смог;
- эмульсии: нефть, молоко, смазки;
- золи, суспензии, взвеси в воде;
- пористые тела, твердые пены;
- почвы, грунты, пены, гели, минералы.

Вопрос 1.1.5. Изучите положения, касающиеся методов получения коллоидных систем. В каком из них содержится весьма спорная информация?

Ответы:

- Основные условия получения коллоидных систем - нерастворимость или очень малая растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде и наличие в системе стабилизаторов.

- Диспергационные методы - это механические способы, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе раздробления вещества-фазы происходит за счет внешней механической работы над системой.

- Диспергирование металлов проводится электрическими методами, сущность которых заключается в распылении металла электрода в дуге с последующей конденсацией образующихся паров.

- Сущность конденсационных методов получения коллоидных систем заключается в образовании новой фазы путем объединения ионов, атомов или молекул в гомогенной среде.

- Образование тумана - классический пример физической конденсации. При понижении температуры среды давление пара становится выше равновесного давления насыщенного пара над жидкостью; пары конденсируются - в гомогенной системе возникает новая фаза.

- Химическая конденсация заключается в выделении новой фазы из пересыщенного раствора в результате резкого изменения внешних условий протекания химической реакции, например температуры.

- Метод пептизации заключается в переходе в коллоидный раствор осадков - частиц дисперсной фазы, образовавшихся при коагуляции.

- Метод замены растворителя основан на изменении состава дисперсионной среды, при котором химический потенциал компонента в среде становится выше равновесного и образуется новая фаза.

Контролирующая программа 1.2

Вопрос 1.2.1. Изучите положения, характеризующие методы получения дисперсных систем. Какое из них недостаточно обоснованно?

Ответы:

- Коллоидные системы, занимающие промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными, могут быть получены либо

объ- единением молекул или ионов в агрегаты, либо в результате диспергирования больших частиц до требуемых размеров.

- Диспергирование - это измельчение твердых или жидких тел в инертной, не взаимодействующей с измельчаемым веществом, среде.

- В противоположность растворению диспергирование проходит, как правило, не самопроизвольно, а с затратой внешней работы.

- В отдельных случаях твердое тело или жидкость могут самопроизвольно диспергироваться в жидкой среде с образованием коллоидной или микрогетерогенной лиофильной системы.

- Пример физической конденсации - образование тумана: при понижении температуры воздуха давление водяного пара становится выше равновесного и в газовой фазе возникает новая жидкая фаза.

- Метод химической конденсации заключается в образовании новой фазы в гомогенной среде в результате изменения состава среды.

Вопрос 1.2.2.

Найти отношение скоростей оседания капелек водяного тумана, если их радиусы равны соответственно:
 $r_1 = 10^{-4}$ м и $r_2 = 10^{-6}$ м

Ответы:

- 10^{-6} ;
- 10^{-4} ;
- 10^{-2} ;
- 10^2 ;
- 10^4 .

Вопрос 1.2.3.

В каком из приведенных примеров вещество дисперсной фазы - твердое тело, а вещество дисперсионной среды – жидкость?

Ответы:

- Дым, пыли, смог.
- Мыльные пены, эмульсии.
- Гидрозоли, органозоли.
- Уголь, силикагель.
- Сплавы, ситаллы.
- Нефть, молоко.

Вопрос 1.2.4.

Какое из уравнений не следует использовать для определения молекулярно-кинетических свойств коллоидно-дисперсных систем?

Ответы:

- $p = c R T$, где
c - молярная концентрация;
p - осмотическое давление;

- $dm = - D A \frac{dc}{dx} d\tau$, где

D – коэффициент диффузии.

- $\Delta x^2 = \frac{RT\tau}{3\pi\eta r N_A}$;

- $\Delta x^2 = 2 D \tau$;

- $D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$

Вопрос 1.2.5.

Найти отношение осмотических давлений для двух гидрозолей сернистого мышьяка одинаковой концентрации, но различной дисперсности с радиусами сферических моночастиц соответственно $r_1 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ и $r_2 = 6 \cdot 10^{-9} \text{ м}$

Ответы:

- $3.8 \cdot 10^{-6}$;

- $8 \cdot 10^{-3}$;

- 0.7;

- 5.0;

- 11.0.

2. Поверхностные явления

Элементы термодинамики поверхностного слоя. Понятие поверхностного слоя. Межмолекулярное взаимодействие на поверхности раздела фаз. Внутреннее давление. Работа образования единицы поверхности. Уравнение Гиббса - Гельмгольца для поверхностной энергии. Зависимость удельной поверхностной энергии от температуры.

Адсорбция. Адсорбционные силы. Количественные и качественные характеристики адсорбции. Теплота и скорость адсорбции. Адсорбция на границе жидкость - газ. Поверхностное натяжение растворов. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса. Поверхностная активность и поверхностно-активные вещества. Уравнение Шишковского. Методы экспериментально-

го определения поверхностного натяжения жидкостей. Поверхностные пленки.

Адсорбция на границе твердое тело - газ.

Смачивание. Краевой угол. Работа адгезии и когезии. Флотация.

Молекулярная адсорбция из растворов. Влияние природы адсорбента, растворителя и растворенного вещества. Типы изотерм адсорбции.

Основы хроматографии. Теория равновесной хроматографии. Выходные кривые фронтальной и элютивной хроматографии.

Контролирующая программа 2.1

Вопрос 2.1.1. Ознакомьтесь с положениями, характеризующими поверхностные явления. Какое из них неудовлетворительно?

Ответы:

- Поверхностным называется тонкий трехмерный слой, образующийся на поверхности контактирующих фаз и имеющий конечные размеры.

- На границе раздела жидкость-газ равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия направлена нормально к поверхности в сторону жидкой фазы.

- Работа, совершаемая в изотермических условиях в процессе перевода молекулы из объемной фазы в поверхностный слой, равна увеличению свободной поверхностной энергии.

- Поверхностная энергия - это работа разрыва связей при дроблении твердых тел, связанная с увеличением поверхности раздела.

- Внутреннее давление - это сила, с которой поверхностный слой воздействует на объем фазы.

Вопрос 2.1.2. Изучите определения, характеризующие природу поверхностного натяжения. Какое из них требует уточнения?

Ответы:

- Работа образования единицы поверхности, совершаемая против сил внутреннего давления, называется поверхностным натяжением.

- Величина σ - поверхностное натяжение - является коэффициентом

том пропорциональности между работой, затраченной на изменение площади поверхности и этим изменением площади.

- Согласно экспериментальным данным поверхностное натяжение линейно уменьшается с ростом температуры вплоть до критической.

- Величина σ характеризует межмолекулярное сцепление, полярность жидкости и связана с дипольным моментом, поляризуемостью вещества и диэлектрической проницаемостью.

- Все утверждения справедливы.

Вопрос 2.1.3. В каком случае переход к следующему фрагменту вывода уравнения Гиббса недостаточно обоснован?

Ответы:

- Изменение свободной энергии поверхностного слоя:

$$dF = \sigma dA + A d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (1)$$

- По аналогии с уравнением Гиббса-Дюгема:

$$A d\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2)$$

- Ограничиваясь только изотермическими процессами и разделив обе части уравнения (2) на A, получим $d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$.

- Для бинарной системы (индекс 1- растворитель, 2- растворенное вещество)

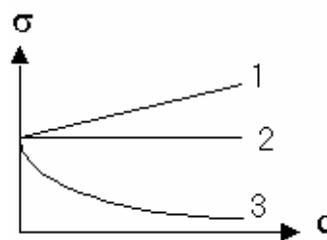
$$d\sigma = - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

- Так как $d\mu = RT d \ln a$, допуская замену активности на концентрацию для разбавленных растворов, получим

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} * \frac{d\sigma}{dc}$$

Вопрос 2.1.4.

В соответствии с графиком зависимости $\sigma = f(c)$ указать ответ, в котором кривые расположены в порядке: положительное ПАВ, инактивное вещество, отрицательное ПАВ.



Ответы:

- 1,2,3;

- 2,3,1;

- 3,2,1;

- 2,1,3;

- 3,1,2.

Вопрос 2.1.5.

Для каких из приведенных веществ в случае водных растворов величина $\frac{d\sigma}{dc}$ больше нуля

Ответы:

- Неорганические электролиты.
- Органические кислоты.
- Спирты.
- Белки.
- Сложные эфиры.

Контролирующая программа 2.2

Вопрос 2.2.1.

Проанализируйте уравнения, характеризующие поверхностное натяжение и поверхностную энергию. Какое из них требуется дополнительно уточнить?

Ответы:

$$\Delta w = \sigma \Delta A$$

$$\sigma = \left(\frac{dG}{dA_{T,P,n_i}} \right)$$

$$u = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_V$$

$$\frac{d\sigma}{dT} = \text{const}$$

$$\sigma = \left(\frac{dF}{dA} \right)_{V,T,n}$$

Вопрос 2.2.2. Изучите положения, характеризующие природу адсорбционных сил. Какое из них не соответствует современным представлениям?

Ответы:

- Адсорбционными называются силы межмолекулярного взаимодействия между молекулами и атомами, находящимися в разных фазах.
- Как силы особого рода адсорбционные силы обладают ориентационным, индукционным и дисперсионным взаимодействием.

- Для понимания природы адсорбционных сил необходимо учитывать, что в акте адсорбции молекула адсорбата взаимодействует не с одним, а со всеми ближайшими атомами адсорбента, т.е. с объемом.

- Толщина адсорбционных слоев может достигать тысяч ангстрем, этот факт указывает на дальное действие адсорбционных сил.

- Теория межмолекулярных сил показывает, что все три компоненты энергии притяжения: ориентационная, индукционная и дисперсионная составляющие обратно пропорциональны шестой степени расстояния.

Вопрос 2.2.3.

Ответы:

Какая из приведенных зависимостей называется изотермой адсорбции?

$$\alpha = f(T);$$

$$\alpha = f(P);$$

$$P = f(T);$$

$$P = f(\alpha);$$

$$T = f(P).$$

Вопрос 2.2.4. Изучите кривые, представляющие зависимость количества адсорбируемого вещества (ордината) от давления в газовой фазе (абсцисса) для межфазной поверхности раздела твердое тело - газ. Какая из кривых характерна для теории адсорбции БЭТ?



Вопрос 2.2.5. Проанализируйте уравнения, описывающие адсорбцию на твердой и жидкой поверхности раздела фаз. Какое из них является эмпирическим?

Ответы:

$$\alpha (1 + k P) = \alpha_{\max} k P, \quad \text{где } k - \text{ константа};$$

$$\lg \alpha = \lg b + \frac{1}{n} \lg P, \quad \text{где } b, n - \text{ константы};$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kc}{1 + kc}, \quad \text{где } c - \text{ концентрация};$$

$$\alpha = \frac{\alpha_{\max} k \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 + (k - 1) \frac{P}{P_s}\right]}, \quad \text{где } P_s - \text{ давление насыщенного пара};$$

$$\alpha = k_{\Gamma} P, \quad \text{где } k_{\Gamma} - \text{ константа Генри.}$$

Контролирующая программа 2.3

Вопрос 2.3.1. Изучите положения, характеризующие адсорбцию на межфазной поверхности твердое тело - газ. Какое из них не согласуется с исходными положениями теории адсорбции Лэнгмюра?

Ответы:

- Адсорбция молекул адсорбтива происходит на активных центрах, находящихся на поверхности твердого адсорбента.

- Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного времени, которое не зависит от температуры.

- Поверхностная концентрация адсорбтива пропорциональна давлению газа и концентрации свободных активных центров.

- Вследствие малого радиуса действия адсорбционных сил и их способности к насыщению поверхность адсорбента может быть заполнена только одним мономолекулярным слоем адсорбтива.

- Адсорбированные на соседних активных центрах молекулы адсорбтива не взаимодействуют между собой.

- Адсорбция представляется как квазихимическая реакция между молекулой газа и активным центром, в результате которой образуется адсорбционный комплекс.

Вопрос 2.3.2.

Какую из приведенных величин определяет частная производная от термодинамического потенциала по

площади? ($\frac{\partial G}{\partial A_{T,P,C}}$)

Ответы:

- Химический потенциал.
- Внутренняя энергия.
- Поверхностное натяжение.
- Поверхностная активность.
- Свободная энергия.

Вопрос 2.3.3.

Проанализируйте следующие исходные положения теории полимолекулярной адсорбции Поляни. Какое из них не соответствует современным теоретическим и экспериментальным данным?

Ответы:

- Адсорбция обуславливается только физическими вандерваальсовыми силами. На поверхности адсорбента нет активных центров.
- Адсорбционные силы действуют на расстояния, превышающие размеры отдельных молекул адсорбтива. Образуется адсорбционный объем.
- Каждая точка внутри адсорбционного объема характеризуется определенным значением адсорбционного потенциала.
- Адсорбционный потенциал представляет собой изотермическую работу сжатия газа (пара) при переводе его из объемной фазы в область поверхностного слоя с давлением, отличным от равновесного.
- Действие адсорбционных сил по мере удаления от межфазной поверхности уменьшается и на некотором расстоянии равно нулю.
- Зависимость адсорбционного потенциала от адсорбционного объема носит название характеристической кривой.

Вопрос 2.3.4.

Какой из перечисленных экспериментальных методов не позволяет определить поверхностное натяжение?

Ответы:

- Метод максимального давления пузырька (метод Ребиндера).
- Метод перемещения шарика в дисперсионной среде.
- Сталагмометрический метод отрыва капли жидкости.
- Тензометрический метод отрыва кольца.
- Метод капиллярного поднятия жидкости.

Вопрос 2.3.5. Изучите положения, характеризующие адсорбцию на межфазной поверхности твердое тело - газ (пар). Какое из них существенно отличается от основных положений теории полимолекулярной адсорбции паров Брунауэра - Эмметта - Теллера?

Ответы:

- На поверхности твердого адсорбента имеются неравноценные в энергетическом отношении активные центры.
- Адсорбция многослойна. Каждая молекула первого слоя служит центром для адсорбции второго и последующих слоев.
- Первый слой адсорбтива образуется в результате действия ван-дер-ваальсовых сил, последующие - в результате конденсации.
- Адсорбированная фаза представляется как совокупность адсорбционных комплексов - молекулярных цепочек, которые энергетически не взаимодействуют друг с другом.
- Теплоты адсорбции единичного и двойного комплексов приблизительно одинаковы и равны теплоте объемной конденсации.
- Адсорбцию молекул пара можно рассматривать как серию квазихимических реакций образования адсорбционных комплексов.
- При значениях давления в газовой фазе, далеких от давления насыщенного пара, образуется мономолекулярный слой.
- При увеличении давления в газовой фазе число свободных активных центров сокращается, а число кратных комплексов растет.
- Объемная конденсация пара происходит при достижении давлений, равных давлению насыщенного пара при данной температуре.
- Предполагается, что площадь, приходящаяся на одну молекулу адсорбтива в поверхностном слое, - постоянная величина. Это дает возможность вычислить величину удельной поверхности адсорбента.

3.Электрические явления на поверхности.

Поверхностное натяжение и электрический потенциал.

Адсорбция электролитов. Механизм образования двойного электрического слоя. Специфическая адсорбция ионов. Поверхностная диссоциация. Ориентирование полярных молекул на межфазной поверхности. Образование и строение коллоидной частицы - мицеллы. Связь электрического потенциала с поверхностным натяжением. Соотношение Липпмана. Электрический потенциал и гиббсовская адсорбция ионов. Уравнение электрокапиллярной кривой. Потенциал точки нулевого заряда.

Строение двойного электрического слоя. Теории Гельмгольца - Перрена, Гуи - Чепмена, Штерна. Распределение заряда в плотной и диффузионной частях двойного слоя. Уравнение Пуассона - Больцмана и его решение для слабо заряженных поверхностей. Толщина и емкость двойного слоя. Соотношение между поверхностным и объемным зарядами. Учет специфической адсорбции ионов. Перезарядка поверхности.

Электрокинетические явления. История открытия, классификация и природа электрокинетических явлений. Электрокинетические явления первого и второго рода. Электрокинетический потенциал и влияние на него различных факторов. Уравнение Гельмгольца - Смолуховского для электроосмоса и электрофореза. Поверхностная проводимость. Релаксационный эффект и электрофоретическое торможение. Методы экспериментального определения электрокинетического потенциала. Практическое использование электрокинетических явлений.

Контролирующая программа 3.1

Вопрос 3.1.1. Проанализируйте нижеприведенные положения, характеризующие механизм образования двойного электрического слоя. Найдите положение, являющееся либо неверным, либо спорным.

Ответы:

- Электрические явления на межфазных поверхностях - следствие избыточной поверхностной энергии - результат взаимодействия соприкасающихся фаз между собой.

- Специфическая адсорбция ионов - переход из жидкой фазы в поверхностный слой частиц дисперсной фазы - сопровождается перераспределением зарядов в области поверхностного слоя.

- Если межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образоваться в результате ориентирования полярных молекул.

- Переход ионов или электронов из одной фазы в другую на границе раздела называется поверхностной диссоциацией.

- Адсорбция ионогенного поверхностно-активного вещества может происходить на границе двух несмешивающихся жидкостей, например воды и бензола. Полярная группа молекулы поверхностно-активного вещества, обращенная к воде, будет диссоциировать; в результате диссоциации межфазная поверхность приобретает заряд.

- Если в систему металл - вода добавить хлористый натрий, то за счет избирательной адсорбции анионов хлора на металле появится избыточный отрицательный заряд, в близлежащем слое раствора будет избыточный положительный заряд из ионов натрия.

- При контакте металла с газовой фазой происходит переход электронов от металла к газу. Межфазная поверхность заряжается.

Вопрос 3.1.2.

Изучите положения, характеризующие механизм образования двойного слоя ионов на примере образования золь сульфата бария. Какое из них требует уточнения?

Ответы:

- При сливании водных растворов хлорида бария и сульфата натрия образуется золь сульфата бария.

- В зависимости от условий (концентрации компонентов, температуры и других) образуются микрокристаллики BaSO_4 большей или меньшей дисперсности.

- Если исходные компоненты взяты не в строго стехиометрических соотношениях, то ионы бария или сульфат-ионы могут оказаться в значительном избытке.

- При избытке, например, ионов бария, они начнут переходить из раствора в твердую фазу и занимать вакантные места, достраивая кристаллическую решетку.

- Твердая фаза приобретает положительный заряд, жидкая - отрицательный. Избыточные сульфат-ионы вследствие кулоновского взаимодействия подтянутся из раствора к адсорбированным на поверхности ионам бария. Образуется двойной слой ионов.

- Ионы бария, вызывающие в данном случае возникновение межфазного потенциала, называются потенциалопределяющими.

- Сульфат-ионы, концентрирующиеся в растворе около заряженной поверхности кристалликов сульфата бария, называются противоионами.

Вопрос 3.1.3. Изучите положения, обосновывающие вывод термодинамического соотношения между электрическим потенциалом и поверхностным натяжением (уравнения Липпмана).

Укажите неточное.

Ответы:

- Изменение энергии Гиббса поверхностного слоя

$$dG = - S dT + V dP + \sigma dA + \varphi dq, \quad (1)$$

где φ - электрический потенциал, а q - заряд поверхности.

- Изменение поверхностной энергии при $T=\text{Const}$ и $P=\text{Const}$

$$dG = \sigma dA + \varphi dq. \quad (2)$$

- Полный дифференциал

$$dG = \sigma dA + A d\sigma + \varphi dq + q d\varphi. \quad (3)$$

- Вычитая третье уравнение из второго, получаем $\frac{d\sigma}{d\varphi} = -\frac{q}{A} = -q_A$,

где q_A - заряд единицы поверхности.

- Согласно уравнению Липпмана при любом механизме образования двойного слоя увеличение потенциала всегда приводит к увеличению поверхностного натяжения.

- Из сопоставления уравнений Липпмана и Гиббса следует

$$q_A = F Z \Gamma,$$

где Γ - избыточная концентрация ионов в поверхностном слое.

Вопрос 3.1.4. Изучите схемы строения мицелл. В каком случае формирование коллоидных частиц происходит путем поверхностной диссоциации?

Ответы:

- $\{[m (\text{ZnS}) n \text{Zn}^{2+}] (n-x) \text{SO}_4^{2-}\} x \text{SO}_4^{2-}$;
- $\{[m (\text{SiO}_2) n \text{SiO}_3^{2-}] 2(n-x)\text{H}^+\} 2x \text{H}^+$;
- $\{[m (\text{BaSO}_4) n \text{SO}_4^{2-}] 2 (n-x) \text{Na}^+\} 2x \text{Na}^+$;
- $\{[m (\text{AgI}) n \text{Ag}^+] (n-x)\text{NO}_3^-\} x \text{NO}_3^-$;
- $\{[m (\text{H}_2\text{SnO}_3) n \text{SnO}_2^{2+}] 2(n-x) \text{Cl}^-\} 2x \text{Cl}^-$.

Вопрос 3.1.5. Какое из определений, характеризующих электрокинетические явления, можно считать противоречивым?

Ответы:

- Явление переноса жидкости под действием внешнего электрического поля, наблюдаемое в капиллярно-пористых телах, а также в одиночных капиллярах, называется электроосмосом.

- Перемещение частиц дисперсной фазы под действием электрического поля в дисперсионной среде называется электрофорезом.

- Возникновение разности потенциалов между двумя сторонами пористой диафрагмы при пропускания через нее воды, либо между концами одиночного капилляра при протекании через него воды называется потенциалом течения.

- Появление разности потенциалов между двумя электродами, расположенными на разной высоте сосуда, в котором оседает (перемещается) суспензия мелкодисперсного кварца, называется потенциалом оседания или потенциалом седиментации.

- Электрокинетические явления проявляются тем слабее, чем мельче частицы дисперсной фазы, и исчезают совсем при переводе дисперсной системы в молекулярный раствор.

- Причина электрокинетических явлений заключается в существовании противоположных зарядов твердой и жидкой фаз системы.

- Разноименность зарядов фаз приводит в случае неподвижного пористого тела в электрическом поле к перемещению подвижных противоионов вместе с жидкой фазой.

- Сущность электрокинетических явлений заключается в передвижении частиц дисперсной фазы или дисперсионной среды при приложении к системе разности потенциалов или, наоборот, в возникновении разности потенциалов при относительном перемещении фазы и среды.

Контролирующая программа 3.2

Вопрос 3.2.1. Проанализируйте рассуждения о природе электрокинетического потенциала и укажите ошибочное!

Ответы:

- Электрокинетический потенциал - это электрический потенциал, отсчитываемый от границы скольжения до уровня в жидкой фазе, достаточно удаленного от межфазной границы раздела.

- Граница скольжения устанавливается при относительном перемещении фаз, например, при течении жидкости вдоль твердой поверхности.

- Невозможно указать точное положение границы скольжения.

- С достаточной уверенностью можно предположить, что первый слой ионов и первый слой молекул воды, смачивающих твердую фазу, не перемещаются относительно твердой фазы при течении жидкости.

- Электрокинетический потенциал возникает при относительном перемещении фаз под действием приложенного электрического поля.

Вопрос 3.2.2. Рассмотрите положения, описывающие механизм образования двойного электрического слоя ионов. Какое из них противоречит экспериментальным данным?

Ответы:

На границе вода - твердый иодид серебра в воду будут переходить преимущественно ионы серебра, так как они более гидратированы.

- Поверхность иодида серебра будет иметь некоторый избыток ионов иода, который со стороны воды будет нейтрализован избытком ионов серебра в прилегающем слое.

- Этот процесс приведет, к возникновению межфазного скачка потенциалов, препятствующего дальнейшему переходу ионов.

- Двойной слой ионов образуется не самопроизвольно, а в результате уменьшения энергии поверхностного слоя.

- В результате процесса перехода ионов устанавливается равновесие, которому соответствует определенное значение скачка потенциалов.

Вопрос 3.2.3.

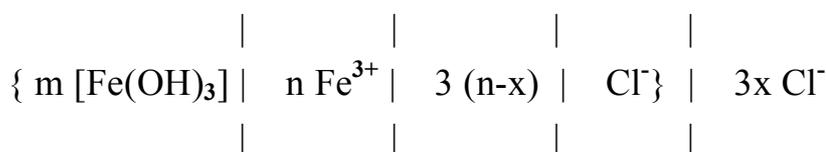
Какое из явлений наблюдается, если жидкость под влиянием разности потенциалов перемещается через пористую неподвижную мембрану к одному из электродов?

Ответы:

- Электролиз.
- Электрофорез.
- Электроосмос.
- Эффект Квинке.
- Эффект Дорна.
- Электродиализ.

Вопрос 3.2.4. Какая из указанных линий - более вероятная граница скольжения при перемещении мицеллы в электрическом поле?

Ответы:



Вопрос 3.2.5. Для какого случая формирование коллоидных частиц происходит путем поверхностной ионизации?

Ответы:

- { [m (Au) n AuO₂⁻] (n-x) K⁺ } x K⁺;
- { [m (HgS) n HS⁻] (n-x) H⁺ } x H⁺;
- { [m (SiO₂) n SiO₃²⁻] 2(n-x) H⁺ } 2x H⁺;
- { [m (ZnS) n Zn²⁺] (n-x) SO₄²⁻ } x SO₄²⁻;
- { [m (Fe(OH)₃) n FeO⁺] (n-x) Cl⁻ } x Cl⁻;
- { [m (AgJ) n Ag⁺] (n-x) NO₃⁻ } x NO₃⁻ .

4. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Физическая теория устойчивости. Основы теории устойчивости лиофобных систем. Расклинивающее давление, электростатическая и структурная составляющие. Распределение потенциала при перекрытии ионных атмосфер. Уравнение для энергии электростатического отталкивания для слабозаряженных поверхностей.

Потенциальные кривые взаимодействия частиц. Потенциальный барьер и его зависимость от толщины ДЭС. Коагуляция в первичном и вторичном минимумах. Критерии устойчивости. Влияние размеров частиц.

Коагуляция коллоидов. Агрегативная устойчивость лиофобных систем. Нейтрализованная и концентрационная коагуляция.

Кинетика коагуляции по Смолуховскому. Уравнения для скорости быстрой и медленной коагуляции. Зависимость числа частиц от времени коагуляции. Время половинной коагуляции. Кинетические факторы агрегативной устойчивости.

Коагуляция смесями электролитов. Антагонизм и синергизм. Сенсибилизация. Чередование зон устойчивости. Пептизация. Коагуляция и старение как следствие термодинамической неравновесности ДС. Влияние физических факторов и внешних силовых полей.

Стабилизация коллоидов. Стабилизация суспензий в водных и органических средах. Стабилизация эмульсий. Коагулянты и флокулянты.

Энтропийный механизм стабилизации. Адсорбционно-сольватные слои ПАВ и их стабилизирующее действие. Адсорбционные слои молекул высокомолекулярных соединений (полимеров). Механизм действия эмульгаторов.

Контролирующая программа 4.1

Вопрос 4.1.1. Среди утверждений, характеризующих устойчивость дисперсных систем, найдите неточное.

Ответы:

- Устойчивость дисперсных систем характеризуется неизменностью во времени размеров частиц дисперсной фазы и сохранением их равномерного распределения в дисперсионной среде.
- Все дисперсные системы термодинамически неустойчивы.
- Кинетической устойчивостью называется устойчивость дисперсной системы по отношению к гравитационному или центробежному полям.
- Коагуляция - процесс слипания частиц дисперсной фазы в более крупные агрегаты, приводящий к потере кинетической устойчивости, разделению фаз и, как следствие, к разрушению системы.
- Агрегативной устойчивостью называется способность системы противостоять укрупнению частиц дисперсной фазы.
- Коагуляты, образующиеся в результате агрегации частиц дисперсной фазы, представляют собой осадки различной структуры: рыхлые, плотные, хлопьевидные, волокнистые, кристаллоподобные.

Вопрос 4.1.2. Изучите положения, разъясняющие природу устойчивости коллоидных систем. Какое из них ошибочно?

Ответы:

- На близком расстоянии между коллоидными частицами действуют межмолекулярные ван-дер-ваальсовы силы.
- Наличие двойного электрического слоя на поверхности коллоидных частиц исключает взаимодействие между ними.

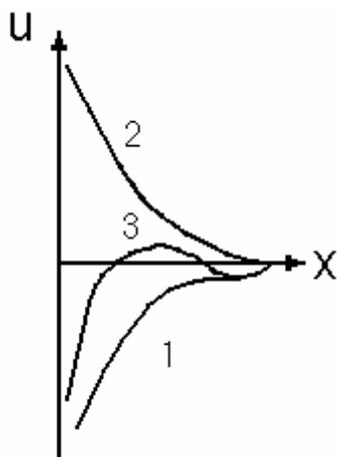
- Устойчивость дисперсных систем обусловлена соотношением межмолекулярных сил притяжения и электрических сил отталкивания.

- Возможность существования дисперсной системы обусловлена наличием некоторого энергетического (потенциального) барьера, который препятствует сближению коллоидных частиц и их слипанию.

- Кинетическая устойчивость определяется размерами частиц.

Вопрос 4.1.3. Проанализируйте обозначения, используемые для графического представления физической теории устойчивости. В каком из них содержится ошибочное утверждение?

Ответы:



- Кривая 1 представляет зависимость энергии межмолекулярного притяжения от расстояния между частицами.

- Кривая 2 характеризует энергию отталкивания частиц дисперсной фазы.

- Кривая 3 характеризует энергию двойного электрического слоя.

- Величина **U** представляет потенциальную энергию взаимодействия двух частиц.

- Величина **X** - расстояние между частицами дисперсной фазы.

Вопрос 4.1.4.

Какое из перечисленных воздействий не может вызвать коагуляцию гидрозоля?

Ответы:

- Изменение температуры.

- Механические воздействия.

- Добавление поверхностно-активных веществ.

- Введение электролитов.

- Электромагнитное излучение

Вопрос 4.1.5. Определить константу скорости коагуляции, если в одном кубическом метре золя исходное количество частиц равно $5 \cdot 10^{14}$, а время половинной коагуляции составляет 10 с?

Ответы:

- $5 \cdot 10^{15}$;
- $5 \cdot 10^{13}$;
- $5 \cdot 10^{-14}$;
- $5 \cdot 10^{-16}$.
- Данных недостаточно.

Контролирующая программа 4.2

Вопрос 4.2.1. Проанализируйте положения, характеризующие действие электролитов на золь. Какое из них не относится к правилам коагуляции электролитами?

Ответы:

- Коагулирующим действием обладают не все ионы электролита, а только те, которые имеют заряд противоположный по знаку заряду коллоидной частицы.
- Для начала коагуляции необходимо превысить некоторую минимальную концентрацию электролита в золе.
- Порог коагуляции - это величина, характеризующая устойчивость золя к электролитам.
- Коагулирующая сила иона тем больше, чем больше его валентность, и возрастает с увеличением радиуса иона при одинаковой валентности.
- Коагуляция золя происходит в результате изменения концентрации дисперсной фазы и приводит к образованию осадков - коагулятов.

Вопрос 4.2.2. Изучите предпосылки, на основании которых развиваются представления о коагуляции коллоидов. Какая из них не учитывалась Смолуховским для построения теории быстрой коагуляции?

Ответы:

- Между частицами дисперсной фазы действуют силы притяжения и силы электростатического отталкивания.

- При сближении частиц дисперсной фазы в процессе броуновского движения на достаточно близкие расстояния частицы сливаются, образуя агрегат.

- Скорость коагуляции определяется частичной концентрацией золя и температурой.

- При столкновениях первичных частиц образуются сначала вторичные, а затем третичные и более сложные,

- Скорость агрегатирования существенно зависит от природы сил, действующих между частицами дисперсной фазы.

Вопрос 4.2.3.

Проанализируйте уравнения, описывающие коагуляцию золь согласно теории Смолуховского. Какое из них требует уточнения? (r - радиус сферы притяжения) .

Ответы:

- $-\frac{dv}{v} = kd\tau$;
- $v(1+kv_0\tau) = v_0$;
- $\tau_{1/2} = \frac{1}{4\pi Drv_0}$;
- $v(\tau_{1/2} + \tau) = \tau_{1/2} v_0$;
- $\tau_{1/2} k v_0 = 1$.

Вопрос 4.2.4.

Какой из перечисленных факторов не приводит к существенному увеличению коагулирующего действия электролита на коллоидный раствор?

Ответы:

- Увеличение валентности иона.
- Увеличение радиуса иона.
- Увеличение концентрации электролита.
- Увеличение температуры.
- Увеличение значения электрокинетического потенциала.

Вопрос 4.2.5.

Для коагуляции $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ золя AgI требуется $4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ концентрации $0,05 \text{ кмоль/м}^3$. Найти порог коагуляции золя.

Ответы:

- $0,01 \text{ кмоль/м}^3$;
- $0,02 \text{ кмоль/м}^3$;
- $0,03 \text{ кмоль/м}^3$;
- $0,04 \text{ кмоль/м}^3$;
- $0,05 \text{ кмоль/м}^3$.

5. Структурообразование и структурно-механические свойства дисперсных систем

Структурообразование как частный случай коагуляции. Образование объемных структур в дисперсных системах. Тиксотропия и коагуляционно-тиксотропные структуры. Керамические, вяжущие и полимерные вещества, пасты. Периодические коллоидные структуры. Структурообразование разбавленных дисперсных систем (гели, студни). Явление синерезиса. Конденсационно-кристаллизационные структуры. Структурообразование при твердении минеральных вяжущих материалов (цемент, гипс, известь). Спекание дисперсных систем (керамика, порошковая металлургия). Выделение и срастание частиц новой фазы (сплавы, ситаллы).

Потенциальные кривые взаимодействия частиц при структурообразовании. Структурообразование под действием электромагнитных полей. Магнитные жидкости и их использование.

Понятие о реологическом методе исследования механических свойств структур в дисперсных системах. Основные реологические свойства: упругость, пластичность, вязкость и прочность. Напряжение и деформация. Реологическая классификация жидкообразных тел. Ньютоновские и неньютоновские жидкости. Динамическая вязкость и методы ее определения. Уравнение Эйнштейна для вязкости дисперсных систем. Реологические кривые. Реологическая классификация твердообразных тел. Структурная вязкость. Уравнение Шведова - Бингама. Проявление структуры на реологических кривых.

Методы управления структурой материалов. Влияние дисперсности и формы частиц на структуру и свойства материалов.

Контролирующая программа 5.1

Вопрос 5.2.1.

Какое из указанных свойств не связано непосредственно со структурой дисперсной системы?

Ответы:

- Эластичность.
- Текучесть.
- Вязкость.
- Смачиваемость.
- Пластичность.

Вопрос 5.1.2. Какое из положений, характеризующих структуры дисперсных систем, является неверным?

Ответы:

- Структура - это пространственный каркас - сетка, образованный связями атомов, ионов, молекул, мицелл, кристаллических сростков и частиц коллоидных размеров.

- В коллоидных и микрогетерогенных системах различают тиксотропно-обратимые, или коагуляционные структуры, и необратимо разрушающиеся, или конденсационно-кристаллизационные структуры.

- Коагуляционная структура образуется сцеплением первичных частиц дисперсной фазы ван-дер-ваальсовыми силами.

- Конденсационная структура возникает в результате образования прочных химических связей между частицами дисперсной фазы.

- Кристаллизационные структуры формируются в процессе выкристаллизовывания новой фазы вследствие сращивания кристалликов.

- Прочность коагуляционных структур значительно превышает прочность конденсационных и кристаллизационных.

- Гелеобразование - это возникновение пространственной сетки из частиц дисперсной фазы, в петлях которой находится среда.

- Специфическое свойство коагуляционных структур - способность самопроизвольно восстанавливать связи между частицами, разрушенные при механическом воздействии на систему

- Синерезис - явление самопроизвольного уменьшения размеров геля при сохранении его структуры с одновременным выделением из него дисперсионной среды, содержащейся в петлях.

Вопрос 5.1.3. Проанализируйте приведенные уравнения и обозначения и укажите неточное.

Ответы:

- $F = A * \eta * \frac{du}{dx}$, где

- F - сила внутреннего трения (сила вязкостного сопротивления);

- A - площадь слоя (сдвига), к которому приложена сила;

- η - коэффициент пропорциональности - вязкость системы;

- u - объемная скорость течения; $\frac{du}{dx}$ - деформация;

- x - координата нормальная к потоку - расстояние между слоями.

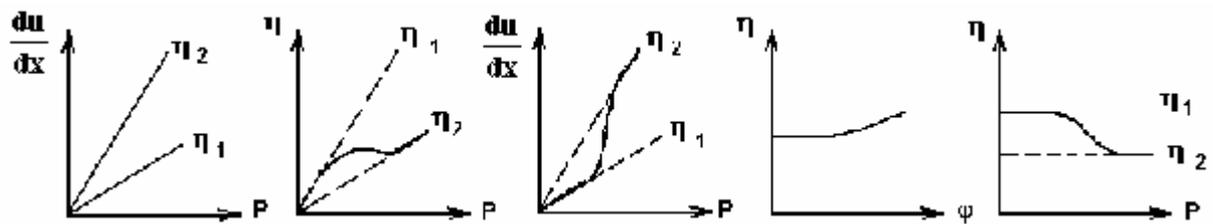
- $P = \frac{F}{A}$ - напряжение сдвига.

- $\frac{du}{dx} = \frac{1}{\eta} P$, где $\frac{1}{\eta}$ - текучесть, характеризующая подвижность

жидкости под влиянием внешних воздействий.

Вопрос 5.1.4. Изучите приведенные реологические зависимости и найдите график, где дана неверная информация ($\eta_1 > \eta_2$)? (ϕ - объемная доля дисперсной фазы в общем объеме системы).

Ответы:



Вопрос 5.1.5.

Какое из уравнений было предложено Бингамом для дисперсных систем с эластическим течением? (k - константа; P_d - предельное напряжение сдвига; Q - расход жидкости в единицу времени).

Ответы:

$$- \eta = \eta_0(1 + 2.5\phi);$$

$$- \frac{du}{dx} = \frac{1}{\eta} P;$$

$$- \eta - \eta_0 = \eta_0^* k \phi;$$

$$- P = \eta \frac{du}{dx} + P_d;$$

$$- Q = \frac{k}{\eta} P.$$

Контролирующая программа 5.2

Вопрос 5.2.1. Среди положений, характеризующих структуры и свойства коллоидных систем, найдите ошибочное?

Ответы:

- Образование структур в коллоидных системах - результат сцепления, срастания частиц дисперсной фазы под влиянием действующих между ними физических или химических сил.

- Процесс образования структуры и свойства структурированных систем зависят от свойств поверхности частиц дисперсной фазы, ее неоднородности, химического строения, формы и других.

- Основные типы структур: коагуляционные, конденсационные и кристаллизационные; различие определяется природой сил сцепления, действующих между частицами дисперсной фазы.

- Структура, образующаяся в результате срастания коллоидных частиц в сплошной пространственный каркас-сетку под действием вандер-ваальсовых сил, называется конденсационной.

- Коагуляционные структуры возникают в результате понижения агрегативной устойчивости дисперсной системы путем сцепления первичных частиц дисперсной фазы в пространственные каркасы.

- Если объемный каркас-сетка формируется за счет химических связей атомов, молекул или кристаллических сростков, а дисперсионная среда заключена в ячейках каркаса, то структура системы называется конденсационно-кристаллизационной.

- Специфическое свойство коагуляционных структур - тиксотропия - способность самопроизвольно восстанавливаться после прекращения механического воздействия.

- Характерное свойство тиксотропных структур - пластичность. Пластичные тела необратимо изменяют размеры и форму под действием внешних сил, после прекращения воздействия изменения остаются.

Вопрос 5.2.2. Проанализируйте определения, характеризующие свойства структур, и найдите ошибочное!

Ответы:

- Образование структуры, охватывающей весь объем дисперсной системы, возможно только при определенной концентрации частиц дисперсной фазы, достаточной для построения цельного каркаса.

- Связь между вязкостью коллоидной системы и содержанием дисперсной фазы, описывается уравнением $\eta = \eta_0(1 + k*\phi)$, где η и η_0 - вязкость системы и среды; k - константа, определяемая формой частиц; ϕ - объемная доля дисперсной фазы в объеме системы.

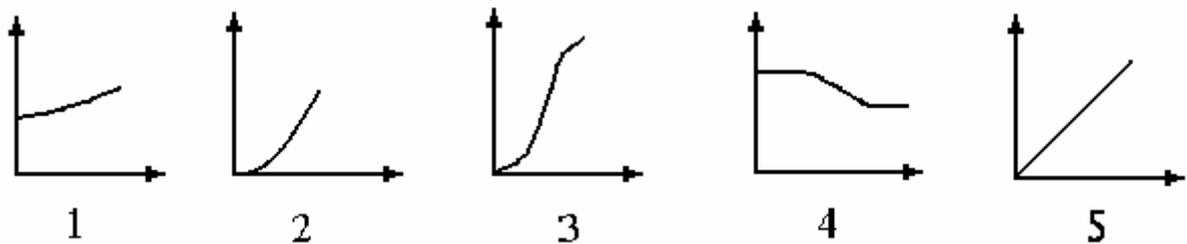
- Течение вязких тел описывается законом $P = \eta * \frac{du}{dx}$, где P - напряжение сдвига; u - линейная скорость течения; x - координата, нормальная к потоку; η - вязкость среды.

- Вязкость дисперсных систем - не постоянная величина. Ее значение зависит от условий определения, от скорости течения.

- Вязкие тела отличаются от пластичных тем, что текут при любых напряжениях. Наличие структуры изменяет характер течения.

Вопрос 5.2.3. На каком из графиков представлена характерная зависимость вязкости от напряжений сдвига для связно-дисперсной структурированной системы?

Ответы:



Вопрос 5.2.4. Проанализируйте положения, характеризующие экспериментальные методы определения вязкости. Какое из них является некорректным?

Ответы:

- Метод Стокса заключается в определении ускорения падения шарика определенных объемов и массы в исследуемой жидкости.

- Скорость свободного падения шарика в вязкой среде обратно пропорциональна вязкости жидкой среды.

- Метод капиллярного вискозиметра основан на измерении времени, за которое вытекает определенный объем жидкости через капилляр, длина и диаметр которого известны.

- Вязкость жидкости обратно пропорциональна объему жидкости, вытекающей за определенное время из капилляра.

- Метод ротационного вискозиметра основан на измерении числа оборотов в единицу времени вращающегося цилиндра.

- Для точного измерения вязкости необходимо устанавливать стационарный режим течения жидкости и постоянную температуру.

Вопрос 5.2.5.

Какой из параметров не влияет на вязкость структурированной системы?

Ответы:

- Концентрация дисперсной фазы.
- Напряжение сдвига.
- Режим течения.
- Форма частиц дисперсной фазы.
- Температура.
- Тиксотропия.

ПЛАНИРОВАНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Работа с лекциями, подготовка к коллоквиуму и экзаменам

В настоящее время лекция - один из эффективных способов организации мышления студентов в терминах и понятиях данной дисциплины. Наличие учебников помогает, но не заменяет лекционной формы передачи информации. В зависимости от семестра, специальности и объема учебных часов именно преподаватель определяет объем и глубину учебного материала, выносимого на коллоквиум и экзамены, в соответствии с программой курса.

На лекциях по коллоидной химии рассматриваются только фундаментальные понятия, приводятся живые примеры, выдаются темы для индивидуальной самостоятельной работы студентов, определяются объемы учебного материала, выносимые на письменные коллоквиумы и экзамен. Помните, что *для восполнения одной пропущенной лекции вам потребуется четырех- или шестикратное увеличение часов самостоятельной рабо-*

ты. Два письменных коллоквиума по коллоидной химии в течение семестра дают наибольшую сумму баллов: от 30 до 50 и формируют итоговую оценку за семестр. При подготовке к коллоквиуму необходимо изучить как лекции, так и те главы и разделы в учебниках [1-3], которые рекомендованы преподавателем.

2. Выполнение и оценка индивидуальных заданий по самостоятельной работе студентов

В течение семестра каждый студент самостоятельно выполняет три задания по разным темам дисциплины и представляет их преподавателю в виде письменного отчета по образцу:

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВЛАДИМИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТА

ТЕМА:

Работу выполнил
студент
Работу проверил
преподаватель

В каждой работе студент предоставляет не менее пяти оригинальных примеров веществ или реакций. Конкретные примеры студенты находят в специальной литературе. Повторение одних и тех же примеров в группе не допускается. Преимущественное право имеют те студенты, которые сдают задания раньше других. При представлении цифровых данных ссылка на литературу обязательна. Оценка работы от 3 до 5 баллов. Примеры выполнения заданий по каждой теме представлены ниже.

СРС № 1. Тема «Дисперсные системы: классификация, свойства, применение»

Пример	Вещество дисперсной фазы, его агрегатное состояние, размеры частиц (м)	Вещество дисперсионной среды, его агрегатное состояние	Обозначение и тип дисперсной системы	Дисперсность (m^{-1})	Характеристики взаимодействия: лиофильное или лиофобное	Характеристика структуры: Свободно или связно дисперсная	Метод получения	Применение
Природный туман	Капельки воды размером $10^{-6}-10^{-7}$ м	Воздух (смесь газов)	Ж/г, Аэрозоль	10^6-10^7	Лиофобное	Свободно дисперсная	Физическая конденсация воды из пара	Природное явление
Эбонит	Сажа (углерод) в виде твердых частиц $10^{-7}-10^{-8}$ м	Вулканизированный каучук	Т/т твердая гетерогенная система	10^7-10^8	Лиофобное образование	Связно дисперсная	Диспергирование сажи и ее смешение с каучуком	В электротехнике
Молоко коровье	Капельки животного жира размером $10^{-4}-10^{-5}$ м	Водный раствор молочного сахара, солей	Ж/ж эмульсия	10^4-10^5	Лиофобное	Свободно дисперсная	Диспергирование животного жира в растворе	Продукт питания
Уголь активированный	Поры, заполненные воздухом	Углеродная объемная матрица	Г/т Пористое тело	10^5-10^7	Лиофобное	Связно дисперсная	Термическая активация угля	Как адсорбент и как наполнитель

СРС № 2. Тема: Адсорбенты, свойства и характеристики

Пример адсорбента	Тип, структура, пористость	Удельная поверхность	Средние радиусы пор	Проницаемость	Применение в качестве адсорбента
Силикагель	Пористая структура. Гель кремниевой Кислоты, 0.25...1,0	400-500 м ² /г	До 8 мкм	(10-100) * 10 ⁻¹⁰ м ²	Полярный адсорбент. Осушка веществ от паров воды
Стекло тонкопористое	Переходно-пористая структура, 0.11... 0.16	200... 350 м ² /г	До 3.5 мкм	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁹ м ²	Для улавливания веществ в агрессивных средах. Тонкослойная хроматография
Асбест хризотический	Капиллярно-пористая структура, 0,4... 0,9	10...50 м ² /г	4... 10 мкм	10 ⁻⁸ ... 10 ⁻¹⁰ м ²	Очистка от паров органических веществ
Сажа сферон, тип 6	Мезопористая, 0.102... 0,119	110 м ² /г	До 12 мкм	3.5*10 ⁻¹⁰ м ²	Разделение изомеров органических веществ
Углеграфит	0.3... 0.8	(3...10) 10 ⁵ м ² /м ³	До 10 мкм	0.4 - 280 м ²	“ “

СРС № 3. Тема: Образование коллоидных частиц
в водных растворах электролитов.

Пример 1.

1. Уравнение химической реакции:

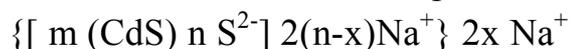


2. Растворимость исходных веществ в воде (в г на 100 г воды)

$$S_{\text{CdSO}_4} = 75.6; \quad S_{\text{Na}_2\text{S}} = 12.4$$

3. Произведение растворимости CdS – $1.4 \cdot 10^{-28}$

4. Схема коллоидной частицы при избытке Na_2S



5. Условие электронейтральности:

$$n^{2-} = 2n^+ - 2x + 2x = 2n^+$$

Пример 2.

1. Уравнение химической реакции:



2. Растворимость исходных веществ в воде (в г на 100 г воды)

$$S_{\text{CuSO}_4} = 14.3; \quad S_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 7.0$$

3. Произведение растворимости $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – $1.7 \cdot 10^{-34}$

4. Схема коллоидной частицы при избытке Na_2CO_3

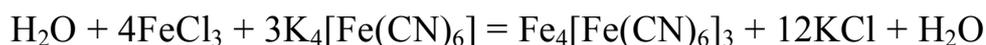


5. Условие электронейтральности:

$$n^{2-} = 2n^- - 2x + 2x = 2n^+$$

Пример 3.

1. Уравнение химической реакции:

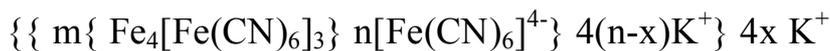


2. Растворимость исходных веществ в воде (в г на 100 г воды)

$$S_{\text{FeCl}_3} = 74.4; \quad S_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 14.4$$

3. Произведение растворимости $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – $3 \cdot 10^{-41}$

4. Схема коллоидной частицы при избытке $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



5. Условие электронейтральности:

$$n^{4-} = 4n^+ - 4x + 4x = 4n^+$$

Пример 4.

1. Уравнение химической реакции:

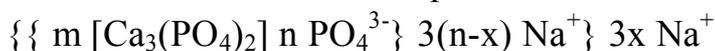


2. Растворимость исходных веществ в воде (в г на 100 г воды)

$$S_{\text{CaCl}_2} = 59.5; \quad S_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 5.4$$

3. Произведение растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - 2 \cdot 10^{-29}$

4. Схема коллоидной частицы при избытке Na_3PO_4



5. Условие электронейтральности:

$$n^{3-} = 3n^+ - 3x + 3x = 3n^+$$

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В течение семестра студент индивидуально или в составе бригады из 2-3 человек выполняет пять лабораторных работ согласно календарному плану и расписанию. Перед каждой лабораторной работой необходимо выделить время на подготовку для знакомства с работой, аппаратурой и методикой измерения и расчетов. Для выполнения лабораторной работы студент получает у преподавателя допуск и индивидуальное задание; после выполнения работы представляет полученные результаты преподавателю или лаборанту, готовит и защищает отчет по лабораторной работе.

Максимальная оценка каждой лабораторной работы 5 баллов. Для успешного выполнения и защиты лабораторных работ требуется тщательная и своевременная подготовка, качественные измерения и знание соответствующих разделов курса. Выполнение лабораторных работ в другое время (вне расписания) практически не представляется возможным, что создает непреодолимые препятствия для ликвидации академической задолженности студентов.

Отчет по лабораторной работе включает титульный лист, краткую теорию, индивидуальное задание, схему установки, экспериментальные и расчетные данные, таблицы, графики, расчеты погрешностей, выводы.

Принципиальное положение, на основе которого оценивается экспериментальная работа студента, - понимание и умение оценить и обосновать достоверность полученных результатов, их соответствие теории и справочным данным.

По учебному плану выполнение студентами лабораторного практикума может опережать лекционный курс. Поэтому при подготовке к выполнению и защите лабораторных работ студентам необходимо самостоятельно изучить соответствующие теоретические разделы курса коллоидной химии, которые указаны в программе. Для этой цели в руководстве приведен перечень литературы. Отличительной особенностью лабораторного практикума является возможность развития у студентов навыков самостоятельного научно-экспериментального поиска и обоснования полученных данных, обобщения и систематизации результатов.

При выполнении лабораторных работ необходимо соблюдать требования техники безопасности и охраны труда. За это каждый студент лично расписывается в журнале лаборатории.

Лабораторная работа № 1.

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Цель работы:

Получить коллоидные растворы - золи; рассмотреть в проходящем свете; измерить рН растворов. Обосновать наблюдаемые явления; составить уравнения реакций получения зольей, объяснить строение и стабилизацию мицелл.

Задание:

Получение зольей йодида серебра методом химической конденсации с помощью реакции обмена.

В коническую колбу наливают 10 мл 0,005 н. раствора КJ и по каплям методом титрования при интенсивном перемешивании приливают из бюретки 0.005н раствор AgNO_3 (концентрацию необходимо уточнить). При достижении эквивалентных количеств реагирующих веществ в колбе образуется сначала желтый хлопьевидный, а затем светло-серый мелкий порошок осадка AgJ и почти прозрачная среда. Записывают количество миллилитров AgNO_3 , отвечающее точке эквивалентности.

Осадок AgJ выпадает только тогда, когда будет обеспечено равенство концентраций ионов серебра и йода

$$[Ag^+] = [J^-]$$

Расчет (концентрации) количества ионов J⁻ в растворе:

При использовании 10 мл KJ концентрации 0,005 н получаем:

0,005 г-моль в 1000 мл раствора

X г-моль в 10 мл раствора

 $X = 0,005 \cdot 10 / 1000 = 5 \cdot 10^{-5}$ г-ион, так как KJ полностью диссоциирует в водной среде, а ионы K⁺ и J⁻ одновалентны.

Определение реальной концентрации ионов серебра в водном растворе: приготовленный ранее раствор AgNO₃ как светочувствительное вещество, поглощая кванты света, постепенно разлагается. Его концентрация на день опыта уточняется на основании экспериментально определяемого объема, пошедшего на титрование KJ до образования мелкого порошка осадка AgJ и условия $[Ag^+] = [J^-] = 5 \cdot 10^{-5}$ г-ион. Таким образом, реальная концентрация будет:

1000 мл - n моль (г-экв)

V мл - X = $5 \cdot 10^{-5}$ моль (г-ион)

 $C_{AgNO_3} = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 1000 / V$

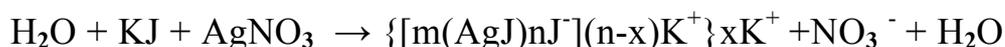
При правильно проведенном опыте поток света через кювету с эквивалентным раствором проходит так же, как через дистиллированную воду - без следа. Наблюдение проводится с помощью фотоэлектроколориметра в чистых кюветах с использованием желтого, зеленого, синего и красного цветов.

Задание. Экспериментально обеспечивается условие, когда концентрация ионов йода будет больше концентрации ионов серебра, т.е.

$$[J^-] > [Ag^+]$$

Для этого к 10 мл водного раствора KJ концентрации 0.005 н приливают исходного раствора азотнокислого серебра в объеме на 2 - 4 мл меньше, чем эквивалентный объем V_{AgNO_3} . Рассчитывают количество грамм-ионов серебра во взятом количестве раствора. Полученный мутноватый

золь наливают в чистую кювету фотоэлектроколориметра. Если на всех четырех светофильтрах фиксируется видимое глазом прохождение света через золь, делается вывод о гетерогенности системы. Образование коллоидных частиц в этом случае происходит по схеме:



где m - число молекул в ядре;

n - число ионов, адсорбированных на поверхности ядра.

Количество грамм-ионов образовавшегося AgJ соответствует количеству грамм-ионов серебра в данном объеме раствора. Оставшиеся в избытке ионы йода создают потенциалообразующий слой вокруг ядра - твердой частицы из 30 - 50 молекул AgJ . Твердая частица приобретает заряд, который уравнивается облаком из противоположно заряженных ионов K^+ , называемым диффузионным слоем. Этот слой образуется согласно правилу электронейтральности: количество противоположно заряженных ионов должно быть пропорционально количеству ионов противоположного знака с учетом их валентности. Измерить pH раствора.

Пример. Условие $[\text{Ag}^+] > [\text{J}^-]$

К 10 мл 0.005 н. раствора KJ добавляют исходный раствор азотно-кислого серебра в объеме, превышающем на 2 - 4 мл эквивалентный объем V_{AgNO_3} . Рассчитывают введенное количество грамм-ионов серебра и образовавшееся количество грамм-молей AgJ . Оставшиеся свободными ионы серебра, адсорбируясь на поверхности микрокристаллов AgJ , создают защитный потенциалообразующий слой, препятствующий дальнейшей агрегации частиц дисперсной среды.

Образование коллоидных частиц в растворе происходит по схеме:



Критерием образования золя - гетерогенной дисперсной системы - в данном случае являются визуальные наблюдения прохождения света через кювету с золем при 4 положениях светофильтра: желтый, красный, синий, зеленый (эффект Тиндаля). Метод получения золя в данном случае - хи-

мическая конденсация: образование нерастворимого в воде AgJ из ионов. Произведение растворимости AgJ в воде - $PP_{AJ} = 10^{-14}$.

Измерить рН полученного раствора.

Опыт 1. Получение золя диоксида марганца восстановлением марганцовокислого калия.

В коническую колбу с помощью пипетки вносят 5 мл 1.5%-ного раствора марганцовокислого калия и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Затем по каплям при непрерывном перемешивании вводят в колбу 1.5 - 2 мл 1%-ного раствора $Na_2S_2O_3$. Дают золю отстояться 15 - 20 мин, помещают разбавленный раствор в кювету фотоэлектроколориметра и наблюдают эффект прохождения света. Если эффект Тиндаля не наблюдается, опыт следует повторить. Измеряют рН раствора. Рассчитывают количество введенных грамм-ионов. Составляется стехиометрическое уравнение реакции, и по нему рассчитывают количества образовавшихся веществ. Приводится схема процесса мицеллообразования и комментарии к ней (рН, ПР, эффект Тиндаля, условия, метод получения золя).

Опыт 2. Получение золя гидроксида железа методом гидролиза.

В конической колбе нагревают до кипения 100 мл дистиллированной воды и приливают по каплям 10 - 15 мл 2%-го раствора хлорного железа. После перемешивания кипятят раствор в течение 5 мин. Затем дать раствору выстояться 15 - 30 мин до комнатной температуры, измерить рН. поместить разбавленный в четыре раза раствор в кювету фотоэлектроколориметра и установить наличие или отсутствие эффекта Тиндаля.

Опыт 3. Получение гидрозоль железа методом пептизации.

В коническую колбу емкостью 250 мл наливают 100 мл дистиллированной воды и добавляют 5 мл насыщенного раствора хлорного железа. Образовавшийся гидроксид железа осаждают введением небольшого количества аммиака до образования рыхлого видимого глазом осадка. Затем интенсивным перемешиванием отмывают осадок от избытка осадителя (до полного исчезновения запаха аммиака), доводят объем раствора в колбе приблизительно до 200 мл и добавляют пептизатор - 2 мл насыщенного

раствора хлорного железа. Затем раствор нагревают на плитке при его перемешивании до исчезновения осадка.

Опыт 4. Получение золя берлинской лазури методом пептизации.

В небольшой стакан с помощью пипетки вносят 1,5 мл 20%-го раствора желтой кровяной соли и прибавляют 0,5 мл насыщенного FeCl_3 . Выпавший осадок берлинской лазури переносят на складчатый фильтр, промывают водой и заливают на фильтре 0,1 н раствором щавелевой кислоты.

Опыт 5. Получение золь серы:

а) методом замены растворителя; в коническую колбу, содержащую 20 мл дистиллированной воды, приливают по каплям 5 мл насыщенного раствора серы в этиловом спирте;

б) методом окисления; к 15 мл 0,02 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прибавляют при перемешивании 5 мл ортофосфорной кислоты разведенной в соотношении 1:50.

Опыт 6. Получение золя канифоли заменой растворителя.

В коническую колбу, содержащую 50 мл дистиллированной воды, приливают 3 мл 2%-го спиртового раствора канифоли и встряхивают.

Лабораторная работа № 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНЫМ НАТЯЖЕНИЕМ И АДСОРБЦИЕЙ

Цель работы:

1. Исследование зависимости поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного вещества в растворе.

2. Определение адсорбции, вычисление основных характеристик поверхностного слоя на границе раствор - воздух.

3. Изучение адсорбции на границе раствор - твердый адсорбент, определение величины удельной поверхности адсорбции и толщины адсорбированного слоя.

Задание:

В мерных колбах на 100 мл приготовить несколько растворов спирта или кислоты по указанию преподавателя.

В три конические колбы налить по 50 мл соответствующего раствора, пометить колбы, затем в каждую из них насыпать по 2 г мелко растертого активированного угля.

Методика существенно не пострадает, а только упростится, если вместо коллоидной системы исследовать ее модель на примере адсорбции бутилового или изоамилового спиртов на активированном угле. Выбор в качестве адсорбента активированного угля обусловлен значительной величиной поверхности, достигающей 10^3 м^2 на 1 г.

Зависимость между изменением свободной поверхностной энергии на поверхности раствора и концентрацией вещества в поверхностном слое, т.е. адсорбцией на границе раздела фаз, выражена уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{\alpha}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \alpha} \right)_T, \quad (1)$$

где Γ - избыток вещества, моль/ м^2 поверхностного слоя;

α - активность растворенного вещества в растворе;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 (Дж/(моль·К));

T - абсолютная температура;

σ - поверхностное натяжение раствора (Дж/ м^2).

Для разбавленных растворов можно принять, что активность равна концентрации, тогда уравнение (1) примет вид

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T, \quad (2)$$

Для веществ, понижающих свободную поверхностную энергию растворителя (ПАВ - поверхностно-активных веществ), $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) < 0$, адсорбция положительна, $\Gamma > 0$.

Поверхностное натяжение измеряется экспериментально методом наибольшего давления пузырьков в приборе Ребиндера, устройство которого представлено на рис. 1.

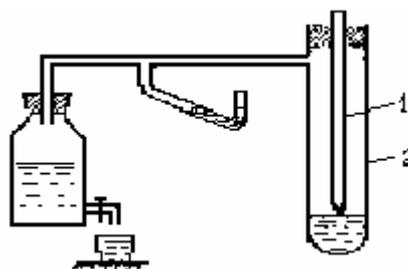


Рис.1. Схема установки для измерения поверхностного натяжения жидкостей по методу Ребиндера

Капилляр 1, с помощью которого достигается образование пузырьков, вставляется в сосуд с жидкостью 2. Жидкости в сосуде должно быть столько, чтобы кончик капилляра слегка касался ее поверхности.

Поверхностное натяжение раствора определяется по соотношению:

$$\sigma_x = \sigma_{\text{эт}} \frac{n_x - n_0}{n_{\text{эт}} - n_0}$$

где $\sigma_{\text{эт}}$ - поверхностное натяжение эталона;

n - число делений наклонного манометра в момент проскальзывания пузырька воздуха.

Так как равновесная адсорбция спирта на угле достигается через 0,5 - 1 ч, необходимо вначале поставить опыты по адсорбции на угле. С этой целью активированный уголь измельчают в ступке, берут навески (по 1-2г) вносят в колбы с растворами по 50 мл, закрывают пробками и помещают на встряхиватель.

Затем приступают к выполнению первой части работы - определению поверхностного натяжения растворов спирта (без угля), начиная измерения с чистой дистиллированной воды. Измеряют n_0 - показания наклонного манометра при открытом капилляре; $n_{\text{эт}}$ - показания манометра при эталонном веществе; n_x - показания манометра для исследуемых растворов в порядке увеличения концентрации.

Каждое измерение повторяется 3-5 раз до устойчивых значений $n_0, n_{\text{эт}}, n_x$. В качестве эталонного вещества берут дистиллированную воду.

По полученным данным строят график зависимости поверхностного натяжения от концентрации $\sigma_x = f(c)$ (рис.2), затем по уравнению Гиббса (2) рассчитывают значения адсорбции Γ методом графического дифференцирования: проводят касательные и по тангенсу угла наклона определяют градиент поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dc}$ для концентраций, соответствующих точкам касания.

Подсчитанные значения величины Γ для ряда концентраций наносятся на график $\Gamma = f(c)$ и определяется величина предельной адсорбции Γ_{\max} .

Исходя из представлений о мономолекулярном адсорбционном слое и полагая, что при предельной адсорбции Γ_{\max} упаковка молекул плотная, вычисляют площадь Θ , приходящуюся на одну молекулу, т.е. поперечное сечение молекулы растворенного вещества в поверхностном слое (см)

$$\Theta = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A}, \quad (3)$$

где N_A - число Авогадро, равное $6,06 \cdot 10^{23}$.

Располагая данными о величине предельной адсорбции, можно вычислить толщину поверхностного слоя δ , т.е.

$$\delta = \frac{\Gamma_{\max} M}{\rho},$$

где M - масса вещества, адсорбированного на 1 см^2 границы раствор – воздух; ρ - плотность.

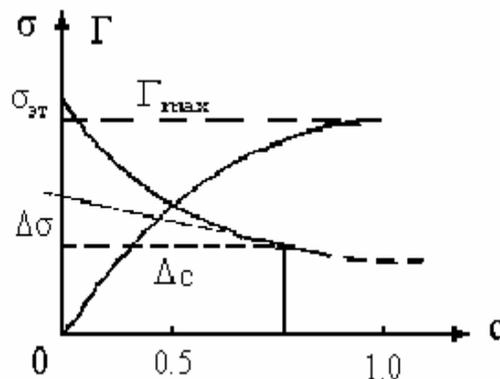


Рис.2. Зависимость величины поверхностного натяжения и адсорбции от концентрации ПАВ

Во второй части работы растворы в колбочках с углем фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. Определяют величины поверхностного натяжения σ_x после адсорбции углем для всех фильтратов. Для этого промывают дистиллированной водой капилляр и измеряют показания манометра $n_0, n_{эТ}, n_x$ для воды и исследуемых растворов в порядке увеличения концентрации.

По ранее полученной кривой зависимости $\sigma_x = f(c)$ определяют равновесные концентрации после адсорбции на угле и рассчитывают адсорбцию ПАВ на угле по уравнению

$$\Gamma' = \frac{(c'_0 - c'_x)V}{m}, \quad (4)$$

где c'_0 и c'_x - начальные и равновесные концентрации раствора ПАВ;

V - объем взятого для адсорбции углем раствора в мл, ($V = 50$ мл);

m - навеска адсорбента в граммах;

Γ' - количество ПАВ адсорбированного на поверхности адсорбента в молях на 1 г.

Затем строят изотерму адсорбции ПАВ на поверхности угля, и по изотерме адсорбции находят величину предельной адсорбции на поверхности угля в молях на 1 г адсорбента.

Зная Γ_{\max} и площадь Θ , занимаемую одной молекулой ПАВ на поверхности адсорбента, вычисляют удельную поверхность угля $S_{уд}$:

$$S_{уд} = \Gamma_{\max} N_A \Theta \quad (5)$$

На основе экспериментальных данных можно убедиться в справедливости уравнения Лэнгмюра, выведенного им в предположении, что на поверхности адсорбента адсорбируется один монослой молекул ПАВ.

$$\Gamma_i = \Gamma_{\max} \frac{kc}{1 + kc}, \quad (6)$$

где Γ_i и Γ_{\max} - полное и предельное количество поверхностно-активного компонента на 1 см поверхностного слоя соответственно;

k - адсорбционная константа (константа равновесия процесса адсорбции, представляющая собой отношение констант скоростей процессов адсорбции и десорбции); термодинамически она характеризует работу адсорбции; зависит от природы растворенного вещества и характеризует его природную активность.

Уравнение Гиббса при малых значениях концентрации ПАВ характеризует прямую пропорциональность между адсорбцией Γ и концентрацией c ; при больших значениях концентрации ПАВ уравнение приводит к предельному значению адсорбции Γ_{\max} . Численные значения Γ_{\max} и k рассчитывают методом решения системы двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\Gamma_1 = \Gamma_{\max} \frac{kc_1}{1 + kc_1}; \quad \Gamma_2 = \Gamma_{\max} \frac{kc_2}{1 + kc_2} \quad (7)$$

Таблица 1

Экспериментальные данные

c_0 , моль/л							
σ_0 , Дж/(моль*м ²)							
σ , Дж/(моль*м ²)							
c , моль/л							
Γ , моль/см ²							
Γ' , моль/г							

Лабораторная работа № 3.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ПОТЕНЦИАЛА ЗОЛЯ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ И ИЗУЧЕНИЕ
ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЕГО ВЕЛИЧИНУ

Цель работы:

- изучение электрофореза в гидрозольях;
- определение значения электрокинетического потенциала частиц золя берлинской лазури;
- определение изменения значений дзета-потенциала при добавлении электролитов к золю.

Задание:

- Приготовить 100-200 мл раствора золя берлинской лазури.
Ознакомиться со схемой установки для электрофореза золя.
Определить значение электрокинетического потенциала.
Схема установки для электрофоретических исследований представлена на рис. 3.

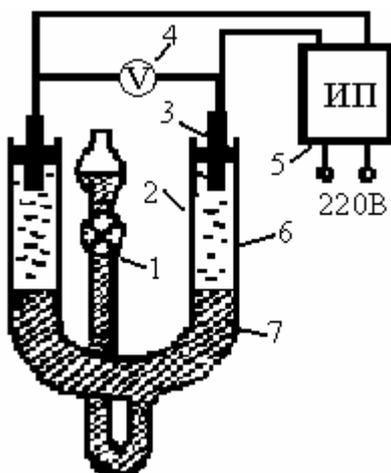


Рис 3. Схема установки для электрофоретических исследований:

- 1 - кран для заполнения сосуда золем;
- 2 – U-образная трубка;
- 3 - угольные электроды;
- 4 - вольтметр постоянного тока;
- 5 - источник питания постоянного тока;
- 6 - контактный электролит;
- 7 - исследуемый золь.

Методика выполнения работы:

Для определения значения электрокинетического дзета - потенциала используют электрофоретический метод перемещения видимой границы "золя берлинской лазури - контактный электролит KCl ($C = 0,001н$)" в электрическом поле постоянного тока, создаваемого в U -образной трубке 2 (рис.3) под действием приложенной к электродам 3 разности потенциалов. Напряжение постоянного тока на угольных электродах поддерживается постоянным в течение всего опыта с помощью выпрямителя 5. Величина напряжения задается преподавателем.

Для приготовления раствора золя берлинской лазури используют водные растворы желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ ($C = 20\%$) и насыщенного раствора хлорного железа $FeCl_3$ ($C = 47\%$). Для работы требуется 150 - 200 мл золя.

Способ 1. В стакане или бюксе готовят пасту из 1 мл 20%-ного раствора желтой кровяной соли и нескольких капель насыщенного водного

раствора хлорного железа. Небольшое количество этой пасты, разведенное в 150 - 200 мл дистиллированной воды, в конической колбе дает стойкий полупрозрачный сине-зеленый (лазурный) цвет.

Способ 2. К 150 -200 мл дистиллированной воды в конической колбе добавляют около 15 капель 20%-ного раствора желтой кровяной соли и после тщательного перемешивания вводят 1-2 капли концентрированного раствора хлорного железа до появления сине-зеленого полупрозрачного цвета золя.

Заполнение сосуда:

В U -образный сосуд при открытом кране 1 через любое колено наливают разбавленный водный раствор KCl концентрации 0.001 (контактный электролит) до уровня 5 - 10 мм ниже крана. Затем кран закрывают, и в воронку над краном наливают 30 - 50 мл золя берлинской лазури. После удаления воздушных пробок с помощью медной проволоки осторожно приоткрывают кран 1 таким образом, чтобы цветной коллоидный раствор через вспомогательное колено постепенно вытеснял контактный электролит, не перемешиваясь с ним. Заполнение U-образного сосуда продолжать до смачивания угольных электродов контактным электролитом примерно

на 1 см. Кран 1 закрывают, измеряют и записывают положение границы золь - электролит в левом и правом коленах U -образного сосуда.

Электроды соединяют с источником питания, подключают вольтметр, измеряют расстояние между электродами с помощью медной проволоки и линейки. Затем подают на электроды напряжение через источник питания ($U = 100 - 110 \text{ В}$) и измеряют уровни золя в левом и правом коленах через равные промежутки времени (1-2 мин) в течение 10 - 15 мин.

Сдвиги границы должны быть равными в обоих коленах, однако практически это бывает не всегда, поэтому берут среднюю величину, (если в одном из колен граница несколько размывается, показания не принимают в расчет). С помощью шнура измеряют расстояние между электродами (длину трубки), начиная от уровня погружения графитовых электродов по контуру трубки. Полученные результаты заносят в табл.2.

Таблица 2

Время, τ , с \pm 3с	Расстояние, пройденное золем, s см	Расстояние между элек- тродами l см	Градиент потенци- ала U/l , В/см	Электро- форетич. скорость, H/s , см/(В*с)	Электро- кинетич. потенциал, ξ , В	Напряжение U , В
0						$U= 100$
120						
240						
360						

Во время опыта строго следят за тем, чтобы напряжение оставалось постоянным ($U = \text{const}$).

По экспериментальным данным строят график зависимости перемещения границы золь - контактный электролит от времени (рис.4).

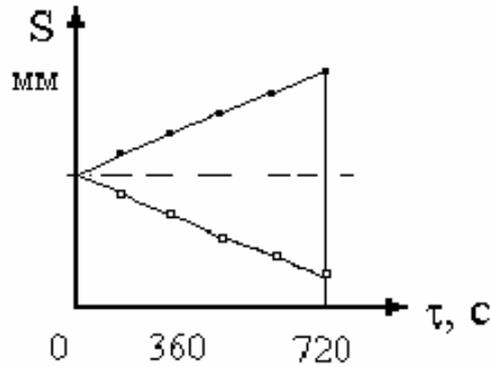


Рис. 4.

График зависимости перемещения границы
золя - контактный электролит от времени

Через точки, фиксирующие перемещение окрашенной границы в левом и правом коленах, проводят прямые. По графику определяют среднее перемещение границы золя за все время экспозиции отдельно в правом и левом коленах. Полученные данные подставляют в формулу

$$\xi = \frac{4\pi\eta sl * 90000}{U\epsilon\tau} \quad (8)$$

где ξ - электрокинетический потенциал, В ;

η - вязкость среды (пуаз: $\eta_{H_2O} = 0,01П$);

s - перемещение границы золя, см;

l - расстояние между электродами - длина электрического поля, см ;

U - напряжение между электродами, В ;

ϵ - диэлектрическая проницаемость среды; для воды $\epsilon = 81$;

τ - время экспозиции, с

Исследование влияния ионов разной валентности на электрокинетический потенциал.

В три колбы налить во 50 мл исходного раствора золя берлинской лазури и добавить в каждую соответственно по 1 мл 1 н. раствора: NaCl, CaCl₂ и AlCl₃.

Провести электрофорез этих растворов при тех же условиях, что и для исходного золя. Результаты представить в таблицах и на графике. Рассчитать значения дзета-потенциалов. По полученным данным сделать вывод о влиянии ионов на ξ -потенциал согласно табл. 3.

Таблица 3

Ион	Na ⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Исходный золь
ξ , мВ				

Рассчитать погрешность определения ξ .

Лабораторная работа № 4. СУСПЕНЗИИ. ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ СЕДИМЕНТАЦИИ

При исследовании порошков обычно интересуются степенью их дисперсности и распределением частиц по размерам. Зная это распределение, можно ответить на основные вопросы дисперсионного анализа; какова полидисперсность системы, т.е. каковы размеры самой большой и самой малой частиц; какой размер частиц преобладает в системе; каково процентное содержание порошка в заданных интервалах радиусов частиц или, говоря другими словами, каков его фракционный и гранулометрический состав.

Цель дисперсионного анализа - получение кривой распределения, анализ которой позволяет решить поставленные выше вопросы. Распространен седиментационный анализ, который заключается в изучении скорости оседания частиц, взвешенных в той или иной среде, на седиментометре, схематично изображенном на рис.5.

Для низкодисперсных суспензий (0.1 - 100 мкм) седиментационный анализ ведут в гравитационном поле, для высокодисперсных - в центробежном.

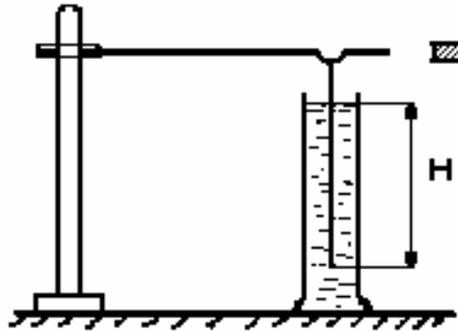


Рис.5.Седиментометр Фигуровского.

Оседание частиц шарообразной формы в жидкости происходит под действием силы тяжести - веса частиц, величина которого с учетом гидростатической поправки равна:

$$P = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_B - \rho_C) g, \quad (9)$$

где r - радиус частицы;

ρ_B - плотность вещества частицы;

ρ_C - плотность среды (жидкости);

g - ускорение силы тяжести.

Оседанию частиц противодействуют силы вязкого сопротивления среды (жидкости), определяемые законом Стокса

$$F_C = 6\pi\eta rV, \quad (10)$$

где r – радиус сферической частицы;

η - вязкость жидкости (среды);

V – скорость движения частицы.

Вначале под действием постоянной силы P частица движется равноускоренно, так как сила P больше силы F_C . По мере увеличения скорости растет сила вязкого сопротивления среды F_C . К некоторому времени эти силы становятся равными, вес частицы уравнивается противоположно направленной силой F_C ; и с этого момента частица будет двигаться с постоянной скоростью V . При равенстве сил $P = F_C$.

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_B - \rho_C)g = 6\pi\eta rV. \quad (11)$$

Отсюда можно установить связь между скоростью оседания частицы и ее радиусом r :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2(\rho_B - \rho_C)g\tau}}, \quad (12)$$

Для данной суспензии величина $\sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho_B - \rho_C)g}} = k$ постоянна.

Уравнение (12) принимает вид $r = k\sqrt{\frac{H}{\tau}}, \quad (13)$

где H - высота оседания;

τ - время.

Уравнение применяется при определении размеров частиц диаметром от 0.1 до 100 мкм; для частиц таких размеров применим закон Стокса, и время нарастания скорости до постоянного значения составляет малые доли секунды, что не влияет на расчеты.

Частицы размером менее 0,1 мкм оседают крайне медленно и могут образовывать седиментационно-устойчивые системы, в которых оседанию частиц противодействует диффузия.

Система, в которой размеры частиц одинаковы, носит название монодисперсной.

Оседание частиц монодисперсной суспензии происходит с одной и той же скоростью V , и на чашечке седиментометра будет накапливаться осадок пропорционально времени оседания τ . В этом случае график накопления осадка $p = f(\tau)$ будет представлять собой прямую линию (рис.6) с одной точкой перегиба B , соответствующей времени полного оседания всех частиц суспензии τ_{\max} , т.е. времени прохождения частиц всей высоты H столба жидкости от ее поверхности до дна чашечки.

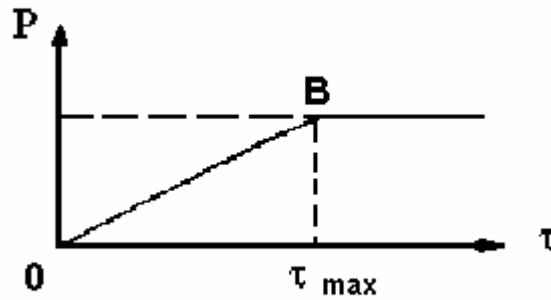


Рис. 6. Зависимость накопления осадка от времени для монодисперсной системы

Радиус определяется по формуле

$$r = k \sqrt{\frac{H}{\tau_{\max}}}, \quad (14)$$

Очевидно, что оседание бидисперсной суспензии (две фракции частиц) можно представить как одновременное оседание двух монодисперсных суспензий (рис.7). Если кинетика оседания более крупных частиц выражается прямой **OB**, а более мелких - прямой **OC**, то график кинетики оседания бидисперсной суспензии получается суммированием ординат этих прямых и представляет собой ломаную линию **OB'C'** с двумя точками перегиба **B'** и **C'**: абсциссы этих точек τ_1 и τ_2 соответствуют времени полного оседания крупных и мелких частиц, по которым и находятся их радиусы r_1 и r_2 .

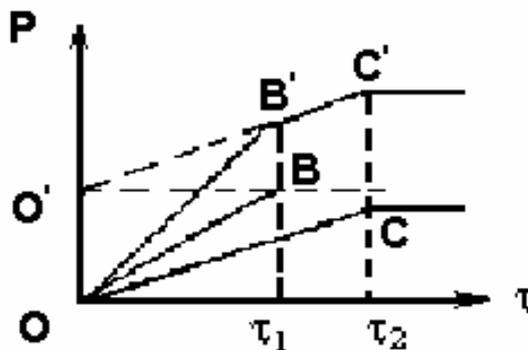


Рис. 7. Зависимость накопления осадка от времени для бидисперсной системы

Уже упоминалось, что по графику кинетики оседания (накопления осадка) можно определить относительное содержание (в процентах) крупных (r_1) и мелких (r_2) частиц в данной бидисперсной суспензии.

Аналогичные рассуждения можно привести и для тридисперсной системы. График скорости оседания для такой системы будет иметь три точки перегиба, соответствующие временам τ_1 , τ_2 и τ_3 – окончания оседания частиц с радиусами r_1 , r_2 и r_3 соответственно.

В случае с полидисперсной системой, в которой имеются частицы различных размеров, график оседания будет иметь очень большое число изломов и выразится кривой седиментации, представляющей собой предел ломаной линии с бесконечно малыми отрезками (рис.8).

Такую кривую получают опытным путем. В начале кривой имеется прямолинейный участок **OA**, так как в начальный период времени на чашечку седиментометра оседают равномерно (но с различными скоростями) частицы всех размеров до тех пор, пока не осядут все самые крупные частицы (точка **A**). С этого момента скорость накопления осадка уменьшается и прямая переходит в кривую. По времени τ_{\min} (минимальному) рассчитывается радиус самых крупных частиц r_{\max} , так как за это время такие частицы, имея наибольшую скорость оседания, полностью осядут, в том

числе и находящиеся в самом верхнем слое суспензии, пройдя путь **H**, т.е. полную высоту столба суспензии над чашечкой.

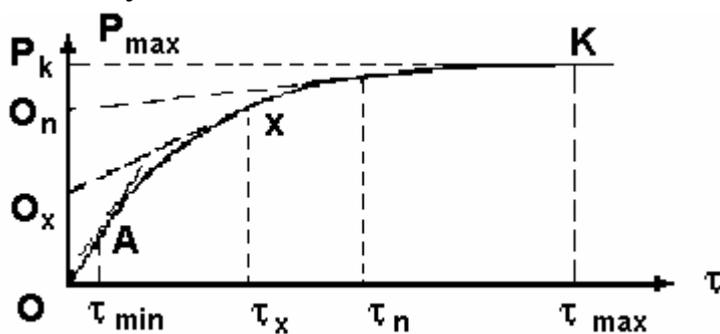


Рис.8. Изменение накопления веса во времени для полидисперсной системы

Время τ_{\min} определяется по графику проведением касательной к седиментационной кривой, проходящей через начало координат. Очевидно, что касательная должна совпадать с прямолинейным участком. Из точки отрыва касательной от седиментационной кривой (**т.А**) опускается пер-

пендикуляр на ось абсцисс и находится время τ_{\min} . По окончании оседания частиц седиментационная кривая также переходит в прямую, и этому моменту отвечает точка перехода **К**.

Проводя касательную к седиментационной кривой, параллельную оси абсцисс из т.**К** - отрыва ее от кривой, - опускают перпендикуляр на ось абсцисс, находя тем самым время τ_{\max} по которому рассчитывают r_{\min} радиус самых мелких частиц. Ордината **P_к** (**ОП**) этой касательной соответствует массе всех частиц, осевших на чашечку (100%). Вычисленные значения r_{\max} и r_{\min} заносятся в таблицу.

Для определения размера частиц, лежащих в пределах от r_{\min} до r_{\max} поступают следующим образом.

Проводя касательную к кривой накопления через интересующую нас точку (например, в точке **Х**) до пересечения с ординатой, находят τ_x , по которому вычисляется радиус частицы. Отношение OO_x / P_k дает относительное

содержание в суспензии частиц, размеры которых ограничены радиусами r_{\max} и r_x , так как $r_{\max} > r_x$.

Аналогично этому отношение OO_x / P_k показывает относительное содержание в суспензии частиц с радиусами от r_x до r_{\max} . Отношение OO_n / P_k - содержание частиц с радиусом от r_n до r_{\min} и т.д.

Результаты седиментационного анализа представляют в виде функции, отражающей распределение частиц по размерам, строя интегральную и дифференциальную кривые распределения.

Интегральная (суммарная) кривая распределения (рис.9) показывает зависимость от радиуса суммарного количества частиц с размерами, превышающими радиус r_{\min} .

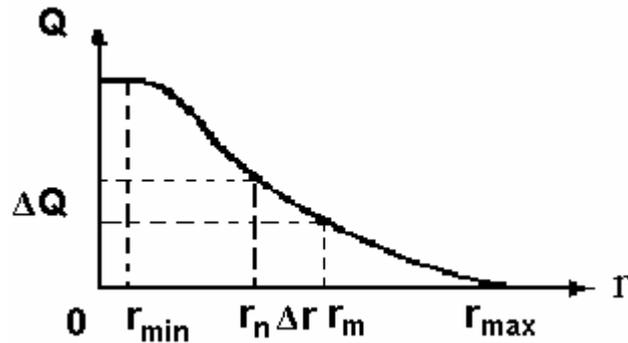


Рис. 9. Интегральная кривая распределения частиц

Для построения интегральной кривой распределения на оси абсцисс откладывают значения радиусов в интервале $r_{\min} - r_{\max}$, а по оси ординат - относительное содержание (по массе частиц с радиусом от r_{\max} до данного r_i).

Данные для построения интегральной кривой распределения сводят в таблицу.

Важным с практической точки зрения свойством интегральной кривой распределения является возможность быстрого определения содержания в данной суспензии любой фракции частиц. Для нахождения, например, количества частиц, имеющих размеры в пределах от r_n до r_m , на интегральной кривой отмечают 2 точки с абсциссами r_n и r_m , разность ординат дает процентное содержание этой фракции.

Интегральная кривая обычно имеет S-образную форму с характерной точкой перегиба, соответствующей наиболее вероятному размеру частиц, содержащихся в данной дисперсной системе.

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

Например, если содержание частиц в интервале радиусов от r_n до r_m составляет ΔQ (см. рис.9), то дифференциальная функция распределения для определенного радиуса $r_{\text{cp}} = \frac{r_1 + r_2}{2}$ составляет

$$F = \frac{\Delta Q}{\Delta r}. \quad (15)$$

Для построения дифференциальной кривой распределения пользуются построенной ранее интегральной кривой, по которой находят значения $\Delta Q/\Delta r$ для различных интервалов радиусов. Полученные данные заносят в таблицу.

На графике откладывают значения $F = \Delta Q/\Delta r$ в зависимости от радиуса. Кривая распределения должна быть ограничена значениями r_{\min} - r_{\max} (рис. 10).

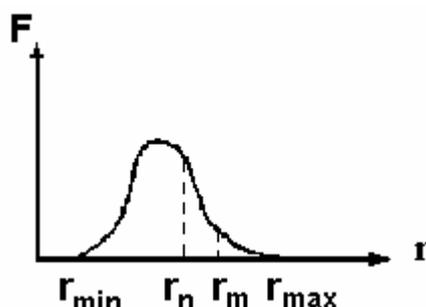


Рис. 10. Дифференциальная кривая распределения частиц

Дифференциальная кривая распределения обычно имеет один максимум, соответствующий наибольшей по массе фракции и наиболее вероятному размеру частиц в данной суспензии.

Площадь, ограниченная дифференциальной кривой и осью абсцисс, позволяет определить общее весовое количество частиц всех размеров (100%), а площадь, ограниченная двумя значениями радиусов r_n - r_m процентное содержание в суспензии частиц в интервале радиусов от r_n до r_m .

Задание. По экспериментальным данным построить кривую оседания, рассчитать размеры частиц порошка, построить интегральную и дифференциальную кривые, определить фракционный состав порошка.

Прежде чем приступить к седиментационному анализу, следует проверить, подчиняется ли деформация стеклянного коромысла (шпица) микровесов Фигуровского закону Гука. С этой целью к концу коромысла на стеклянную нить подвешивают легкую металлическую чашечку (см. рис.

5). Чашечку пинцетом нагружают миллиграммовым разновесом от 10 до 150 мг (с интервалом в 10 мг) и с помощью отсчетного микроскопа измеряют деформацию (стрелу прогиба шпнца).

По полученным данным строят график $n = f(P)$, откладывая при этом по оси ординат величину деформации шпнца в делениях микрошкалы n , а по оси абсцисс - нагрузку P в миллиграммах.

При условии соответствия деформации закону Гука зависимость n от P должна быть линейной. В случае заметных отклонений от прямолинейной зависимости шпниц должен быть заменен. Затем устанавливают прибор, для чего в стеклянный цилиндр с нанесенной на боковую стенку миллиметровой шкалой наливают дистиллированную воду до отметки на цилиндре. Затем опускают чашечку, подвешенную на стеклянную нить, в цилиндр, подвешивая при этом нить на коромысле. Обычно чашечку погружают на возможно большую глубину, но так, чтобы она находилась в 2 - 3 см от дна цилиндра.

Осторожным перенесением цилиндра в плоскости стола добиваются концентричного расположения чашечки по отношению к стенкам цилиндра.

Установленное положение цилиндра можно зафиксировать на столе. Затем устанавливают микроскоп, для чего, передвигая лапку, закрепляющую его, и перемещая трубку микроскопа в вертикальном направлении, добиваются такого положения, чтобы конец шпнца, попав в поле зрения шкалы, находился в нижней ее части. Выдвигая и задвигая объектив, добиваются четкого изображения конца стрелы шпнца.

Необходимое положение шкалы устанавливается вращением трубы микроскопа. Четкость изображения делений микрошкалы устанавливается вращением объектива. Снимают показания по нижней или верхней направляющей кончика шпнца.

В течение всего опыта следует тщательно следить за тем, чтобы не нарушить центровку, так как в противном случае чашечка может коснуться стенок цилиндра, может измениться глубина ее погружения, сместиться микроскоп и т.д., что вызовет необходимость повторения опыта.

Затем берут навеску измельченного кварца, углекислого кальция, сульфата бария и т.д. (по указанию преподавателя) для приготовления 1.5%-ной суспензии. Объем воды определяют с помощью мерной посуды.

Осторожно сняв со шпика чашечку, в рабочий цилиндр с водой (не двигая его с места!) засыпают взятую навеску вещества и тщательно перемешивают в течение 3-5 мин с помощью дисковой мешалки, добиваясь равномерного распределения частиц суспензии по всему объему.

Вынув мешалку, быстро погружает в суспензию чашечку, подвешивая ее к концу коромысла, и одновременно с погружением пускают в ход секундомер. Через каждые 10 с после погружения чашечки измеряют и записывают показания микроскопа. Первый отсчет необходимо сделать не позднее 15 с после опускания чашечки в цилиндр. При задержке измерений операцию повторить, иначе экспериментальные данные будут ошибочными.

Поскольку скорость процесса седиментации полидисперсной суспензии наибольшая в начале опыта, отсчеты проводят через каждые 10 с. Затем промежутки между отсчетами увеличивают до 30 с и 1 мин, но так, чтобы момент отсчета соответствовал хорошему совпадению деления шкалы с концом шпика. В конце опыта отсчет делают через 2-3 мин.

Опыт ведут до тех пор, пока не закончится процесс оседания, о чем свидетельствует постоянство отсчетов в течение 5-20 мин. Записывают высоту столба ступеньки H , которая равна расстоянию от верхнего уровня жидкости в цилиндре до уровня осадка на чашечке. Фиксируют время от начала опыта и соответствующие показания шкалы. Вычисляют разности Δn между отсчетами по шкале n и начальным отсчетом n_0 . Эти разности пропорциональны массе осадка P на чашечке седиментометра.

На миллиметровой бумаге вычерчивают кривую оседания частиц суспензии, откладывая по оси абсцисс время от начала опыта, а по оси ординат - разность отсчетов $n - n_0$. По данным кривой скорости оседания рассчитывают радиусы, строят интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц, определяют фракционный состав порошка.

Плотности кварца, углекислого кальция, сульфата бария составляют 2.7, 2.4, 2.7 г/см³ соответственно.

Полученные данные заносят в табл. 4.

Таблица 4

Данные	Результаты расчетов
Номер расчетной точки на кривой седиментации Время оседания данной фракции по графику Размеры частиц порошка, мкм Значения Q , определенные по кривой $n = f(\tau)$ Значения величины F , подученные методом графического дифференцирования кривой $Q = f(r)$ Процентное содержание по фракциям порошка	10- 15 точек

Лабораторная работа № 5

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПАВ

Работа состоит из трех частей:

1. Определение вязкости и скорости течения нормальной (ньютоновской жидкости) методом капиллярного вискозиметра.
2. Измерение вязкости и скорости течения структурированной дисперсной системы (раствора ПАВ). Построение реологических кривых.
3. Измерение вязкости в заданном температурном интервале и построение кривой зависимости вязкости от температуры.

Исследование вязкости методом капиллярного вискозиметра

Для расчета объема жидкости Q , вытекающей при постоянной температуре из капилляра, используют уравнение Пуазейля

$$Q = \frac{\pi r^4 P \tau}{V l \eta}, \quad (16)$$

где r и l - радиус и длина капилляра;

P - давление, вызывающее течение жидкости;

τ - время истечения;

V - объемная скорость течения, $V = Q/\tau$.

При постоянных условиях опыта объем капилляра, радиус и длина - постоянные величины, следовательно

$$\frac{\pi r^4}{VlQ} = K = \text{const}, \quad (17)$$

где K - постоянная для ламинарного режима течения.

Если жидкость протекает через капилляр под действием собственного веса, то

$$P = \rho g h \quad (18)$$

где ρ - плотность раствора;

g - ускорение силы тяжести;

h - средняя высота столба жидкости, создающей гидростатическое давление P .

При использовании одного и того же вискозиметра и при работе с одним и тем же объемом жидкости

$$\eta = k \rho \tau \quad \text{или} \quad \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 \tau_1}{\rho_2 \tau_2}, \quad (19)$$

где η , ρ , τ – вязкость, плотность и время истечения разных жидкостей.

Принимая одно из веществ за эталон, определяем вязкость исследуемой жидкости

$$\eta_x = \eta_{\text{эт}} \frac{\rho_x \tau_x}{\rho_{\text{эт}} \tau_{\text{эт}}} \quad (20)$$

Для ньютоновских жидкостей при ламинарном режиме течения вязкость не зависит от приложенного давления.

Очевидно, что в данных условиях

$$\eta = k \rho \tau = \text{const} \quad (21)$$

Непостоянство этого соотношения может быть связано только с изменениями режима течения при давлении P (рис.11а,б).

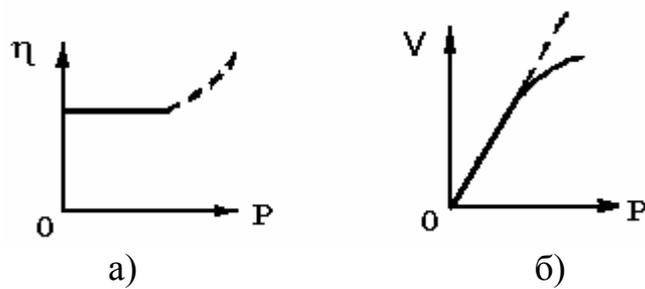


Рис.11. Реологические кривые ньютоновских жидкостей

Определение

Реология - наука о деформациях и течении материальных систем. Ее задача - найти законы, описывающие поведение различных материалов под нагрузкой, установить связь состава и структуры материала с его деформацией. Реологические характеристики - вязкость, упругость, прочность и другие.

Согласно уравнению Ньютона сила трения между параллельно движущимися слоями жидкости пропорциональна градиенту скорости

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}, \quad (22)$$

где v - скорость относительного перемещения слоев жидкости ;

x - расстояние между слоями;

S - площадь поверхности слоя.

Коэффициент пропорциональности η - вязкость системы, величина, характеризующая реологические свойства жидкости.

Ее обозначение в единицах СИ $\text{кг/м}^2\text{с}$ или $\text{Па}\cdot\text{с}$ (в старой системе единиц - $\text{г/см}^2\text{с} = \text{П} = 0.1 \text{ Па}\cdot\text{с}$).

Сила, приходящаяся на единицу площади слоя в направлении его движения, называется касательным (тангенциальным) напряжением или напряжением сдвига, τ , т.е.

$$\tau = F/S \quad (\text{обозначение} - \text{Н/м}), \quad (23)$$

Величина $\frac{dv}{dx}$ называется скоростью деформации и обозначается γ

Уравнение Ньютона приобретает вид

$$\tau = \eta \gamma \quad (24)$$

В зависимости от поведения материалов при действии нагрузки, вызывающей деформацию (сдвиг или течение тела), различают:

1) нормальные или ньютоновские системы (жидкости), подчиняющиеся уравнению (22); вязкость таких тел не зависит от нагрузки ($\eta = \text{const}$ при $T = \text{const}$).

2) аномально-вязкие или структурированные системы, для которых вязкость зависит от нагрузки. Структурная вязкость - переменная величина. Ее изменение связано с процессами структурообразования, ориентацией и деформацией частиц дисперсной фазы при течении. Вязкость дисперсной системы может быть рассчитана по уравнения Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\varphi) \quad (25)$$

где η_0 - вязкость дисперсной среды;

α - коэффициент, учитывающий форму частиц дисперсной фазы (для сферических частиц $\alpha = 2,5$);

$\varphi = \frac{V_{\text{ДФ}}}{V_{\text{ДС}}}$ - объемная доля дисперсной фазы.

Уравнение Эйнштейна не учитывает многих особенностей дисперсной системы - коллоидных растворов.

Системы, течение которых начинается лишь при некотором конечном давлении, называются вязкопластичными.

Течение вязкопластичных жидкостей описывается уравнением Шведова - Бингама

$$P = P_0 + \eta \frac{dv}{dx}, \quad (26)$$

где P - давление, вызывающее течение;

P_0 - предельное напряжение сдвига.

Аномалии при течении чаще всего наблюдаются у растворов высокомолекулярных соединений и концентрированных растворов поверхностно-активных веществ - ПАВ.

При течении структурированных жидкостей под действием малых давлений пространственная структура разрушается незначительно и успевает восстанавливаться за время течения. Такое течение происходит с постоянной вязкостью.

При повышении давления скорость разрушения структур начинает преобладать над скоростью их восстановления. В результате вязкость системы уменьшается. Реологические кривые течения структурированных жидкостей представлены на рис.12(а, б).

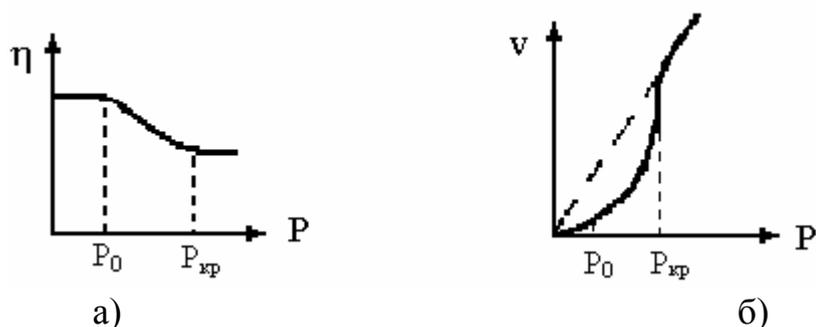


Рис. 12. Реологические кривые течения структурированных жидкостей

Методика выполнения работы.

1. В мерных колбах на 100 мл приготовить ряд растворов ПАВ, например олеата натрия $C_{17}H_{35}COONa$, согласно указаниям преподавателя.

2. Получить секундомер. Промыть дистиллированной водой капиллярный вискозиметр. Измерить время истечения через капилляр фиксированного объема дистиллированной воды (или другой ньютоновской жидкости) находящегося в шарике правого колена между метками «а» и «в» (рис.13).

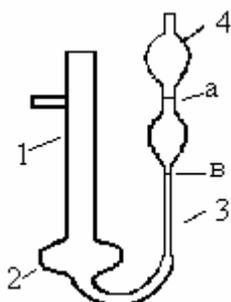


Рис.13 Капиллярный вискозиметр:

- 1 - левое колено с отводом для создания избыточного давления;
- 2 - емкость для заполнения вискозиметра исследуемой жидкостью;

- 3 - капилляр с фиксированным диаметром и длиной;
 4 - верхний и нижний шары для фиксации постоянного объема истечения между метками "а" и "в"

3. Измерить время истечения через капилляр фиксированных объемов растворов ПАВ. Измерения проводить последовательно в порядке увеличения концентрации растворов. Перед измерением для каждой новой концентрации раствора необходимо промыть капилляр именно исследуемым раствором. Для этого 3-4 раза повторяют операцию истечения через капилляр без измерения времени.

Результаты опытов заносят в табл.5.

Таблица 5

Концентрация растворов ПАВ	Эталонная жидкость	C1	C2	C3
Время Истечения	Опыт 1	Опыт 1	Опыт 1	Опыт 1
	Опыт 2	Опыт 2	Опыт 2	Опыт 2
	Опыт 3	Опыт 3	Опыт 3	Опыт 3
Среднее Значение				

4. Получают пикнометр на 25 мл и методом взвешивания на аналитических весах определяют плотность исследуемых растворов. Для этого

взвешивают чистый сухой пикнометр (масса m_0), затем пикнометр, заполненный до метки дистиллированной водой (масса m_B), затем взвешивают пикнометр, заполненный исследуемым раствором (масса m_1). Плотность дистиллированной воды при температуре опыта берут из справочных таблиц. Уточненный объем пикнометра рассчитывают по уравнению

$$\rho_x = \frac{m_1 - m_2}{V} ; \quad V_n = \frac{m_B - m_0}{\rho_B} . \quad (27)$$

Плотность исследуемого вещества рассчитывают по уравнению:

$$\rho_x = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad (28)$$

5. По результатам эксперимента построить графики зависимости времени истечения и плотности от концентрации (рис. 14 а, б).

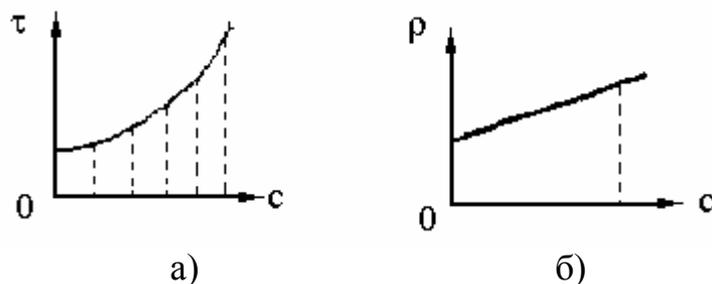


Рис. 14. Графики зависимости времени истечения и плотности от концентрации

6. Рассчитать вязкость исследуемых растворов по уравнению

$$\eta_x = \eta_{\text{эт}} \frac{\rho_x \tau_x}{\rho_{\text{эт}} \tau_{\text{эт}}} \quad (29)$$

Вязкость дистиллированной воды при температуре опыта взять из справочных таблиц.

Результаты расчетов занести в табл. 6 .

Таблица 6

Концентрация растворов	Эталонное вещество (вода)	C_1	C_2	C_3
Вязкость растворов				

7. Определить критическую концентрацию мицеллообразования в растворах ПАВ.

По полученным данным построить графики зависимости вязкости от концентрации растворов ПАВ (рис.15)

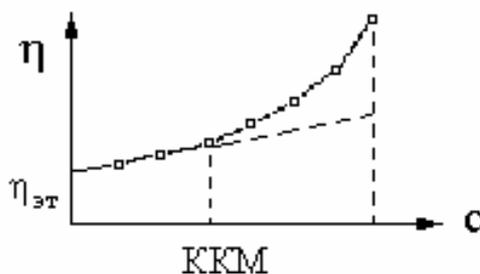


Рис. 15. График зависимости вязкости от концентрации растворов ПАВ

Графическая зависимость представляет собой первоначальный линейный участок, плавно переходящий в кривую; начиная с концентрации ККМ, эта точка - критическая концентрация мицеллообразования. Начиная с этой концентрации, происходит структурирование в растворах ПАВ. Сначала образуются сферические мицеллы, затем при увеличении концентрации они увеличиваются в размерах, занимая все больший объем (рис.16).

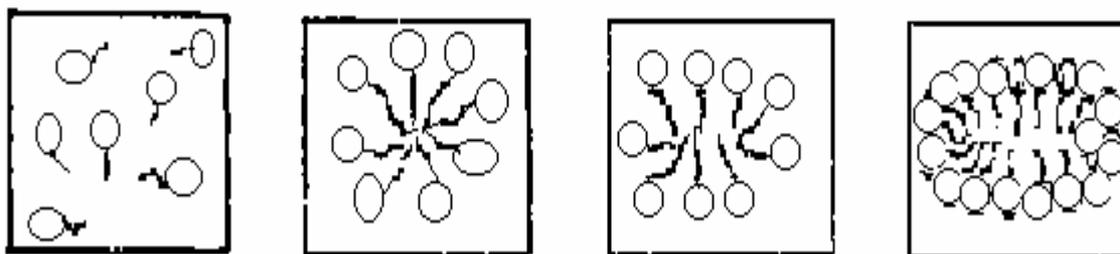


Рис. 16. Структурирование в растворах ПАВ

8. По уравнения Эйнштейна (25) рассчитать 4-5 значений коэффициента φ , характеризующего процесс структурирования. Построить графики зависимости коэффициента φ от концентрации раствора ПАВ. Сделать вывод о причинах увеличения вязкости при структурировании растворов ПАВ.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учеб. для вузов. -М.; Химия, 1988.- 464 с.
2. **Фридрихсберг Д.А.** Курс коллоидной химии; Учеб. для вузов. -Л.; Химия, 1984. - 368 с.
3. **Воюцкий С.С.** Курс коллоидной химии. -М.; Химия, 1975.- 512 с.
4. **Русанов А.И.** Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. -С-Пб.; Химия, 1992.- 280 с.
5. Расчеты и задачи по коллоидной химии: Учеб. пособие для химико-технологических специальностей вузов / Под ред. В.И.Барановой. -М.; Высш. шк., 1989.- 288 с.
6. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г.Фролова. -М.; Химия, 1986.- 216 с.
7. Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие / Под ред. И.С. Лаврова. -М.; Высш. шк., 1983.- 216 с.
8. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. Т.1.- М.; Изд-во иностр. лит.. 1955.- 418 с.
9. **Адамсон С.** Физическая химия поверхностей. -М.; Мир, 1979.- 588 с.
10. **Бибин Е.Е.** Реология дисперсных систем.- Л.; Химия, 1981.- 172 с.
11. Обучающе-контролирующие программы по коллоидной химии / М.В.Ольшевский; Владим. политехн. ин-т.- Владимир, 1982.- 36 с.
12. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость.- М.: Мир, 1984.- 306 с,
13. Капиллярная химия / Под ред. К. Тамару.- М.; Мир, 1983.- 272с.
14. **Ребиндер П.А.** Избранные труды. Т.1. -М.; Наука, 1978.- 368 с.
15. **Лукин В.Д.** Адсорбционные процессы в химической промышленности. -Л.; Химия, 1988.- 200 с.
16. **Лурье А.А.** Сорбенты и хроматографические носители; Справ.- М.; Химия, 1972.- 320 с.
17. Адсорбция и адсорбенты. -М.; Наука, 1987.- 273 с.
18. **Киселев А.В.** Адсорбция и адсорбенты. -Киев.; Наукова думка, 1974.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ВЕЛИЧИН	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОТИВАЦИОННОЙ РЕЙТИНГ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КУРСА "КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ"	5
ПРОГРАММА КУРСА	7
1. Понятие о коллоидном состоянии вещества. Молеку- лярно-кинетические свойства дисперсных систем.....	7
Контролирующая программа 1.1	8
Контролирующая программа 1.2	10
2. Поверхностные явления	12
Контролирующая программа 2.1	13
Контролирующая программа 2.2	15
Контролирующая программа 2.3	17
3. Электрические явления на поверхности. Поверхност- ное натяжение и электрический потенциал	20
Контролирующая программа 3.1	20
Контролирующая программа 3.2	24
4. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем.....	26
Контролирующая программа 4.1	27
Контролирующая программа 4.2	29
5. Структурообразование и структурно-механические свойства дисперсных систем.....	31
Контролирующая программа 5.1	32
Контролирующая программа 5.2	34
ПЛАНИРОВАНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	34
Работа с лекциями, подготовка к коллоквиуму и экзаменам.....	37
Выполнение и оценка индивидуальных заданий по самостоятельной работе студентов.....	37
Тема СРС 1. Дисперсные системы: классификация, свойства, применение.....	39
Тема СРС 2. Адсорбенты: свойства и характеристики..	40

Тема СРС 3. Образование коллоидных частиц в водных растворах электролитов.....	41
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ.....	42
Лабораторная работа № 1. Получение коллоидных систем и изучение их свойств.....	43
Лабораторная работа № 2. Исследование связей между поверхностным натяжением и адсорбцией.....	47
Лабораторная работа № 3. Определение значения электрохимического потенциала золя берлинской лазури и изучение влияния различных факторов на его величину.....	53
Лабораторная работа № 4. Суспензии. Дисперсионный анализ порошков методом седиментации.....	58
Лабораторная работа № 5. Изучение реологических свойств растворов ПАВ.....	67
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	75

Учебное издание
ОЛЬШЕВСКИЙ Михаил Вячеславович
ДОРОФЕЕВА Ирина Борисовна

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Рейтинговая система организации и оценки
самостоятельной работы студентов
Учебное пособие

Редактор Е.В. Невская
Компьютерная верстка Е.Г.Радченко, И.Б. Дорофеева

ЛР № 020275. Подписано в печать 1.12.03
Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.
Печать на ризографе. Усл. печ. л.4,18. Уч.-изд. л.4,25. Тираж 200 экз.
Заказ 428-2003 г.

Редакционно-издательский комплекс
Владимирского государственного университета
600000, Владимир, ул. Горького, 87.

