

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования**
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ И ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.
РЕОЛОГИЯ
(ЧАСТЬ 1)**

Направление подготовки
Профиль

19.03.01 – Биотехнология
Промышленная биотехнология

Ставрополь, 2026

В методических указаниях к лабораторным занятиям по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы. Реология» для студентов направления 19.03.01 Биотехнология приведены основные классы поверхностных явлений, применяемых в биотехнологической промышленности, закономерности формирования поверхностных слоев в дисперсных системах, процессов адсорбции, адгезии, смачивания и растекания жидкостей, флотации, электроповерхностных и электрокинетических явлений. Рассмотрены молекулярно-кинетические, оптические, структурно-механические свойства дисперсных систем, их агрегативная устойчивость и седиментация. Приведены методики исследования гранулометрического состава дисперсных систем, определения поверхностного натяжения и адсорбции, получения, стабилизации и разрушения различных классов дисперсных систем.

Методические указания соответствуют программе дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы. Реология».

Составители: заведующий кафедрой прикладной биотехнологии,

д-р техн. наук Лодыгин А. Д.

старший преподаватель кафедры прикладной
биотехнологии, канд. техн. наук Салманова Д.А.

Рецензент – доцент, канд. техн. наук Абакумова Е. А.

УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Общие правила техники безопасности в химической лаборатории

1. Работать в лаборатории необходимо в халате из хлопковой или хлопчатобумажной ткани (но не из синтетики!). Рабочий халат должен быть по длине ниже колен и застегиваться спереди. В кармане халата должно быть маленькое чистое сухое полотенце или платок для быстрого удаления попавших на кожу твердых или жидких реагентов. При работе с особо опасными веществами дополнительно надевают длинный фартук из поливинилхлорида и нарукавники. При необходимости для защиты лица и глаз используют защитные маски и защитные очки, для защиты рук – специальные защитные перчатки, а для защиты дыхательных путей – респираторы. Волосы должны быть тщательно убраны (используют шапочку или платок) или закреплены и не свисать по сторонам.

2. Рабочее место следует поддерживать в чистоте, не загромождать его посудой и побочными вещами.

3. Студентам запрещается работать в лаборатории без присутствия преподавателя или лаборанта, а также в неустановленное время без разрешения преподавателя.

4. До выполнения каждой лабораторной работы можно приступить только после получения инструктажа по технике безопасности и разрешения преподавателя.

5. Приступая к работе, необходимо: изучить методику работы, правила ее безопасного выполнения; проверить соответствие взятых веществ тем веществам, которые указаны в методике работы.

6. Опыт необходимо проводить в точном соответствии с его описанием в методических указаниях, особенно придерживаться очередности добавления реактивов.

7. Для выполнения опыта пользоваться только чистой, сухой лабораторной посудой; для отмеривания каждого реактива нужно иметь мерную

посуду (пипетки, бюретки, мензурку, мерный цилиндр или мерный стакан); не следует выливать избыток налитого в пробирку реактива обратно в емкость, чтобы не испортить реактив.

8. Если в ходе опыта требуется нагревание реакционной смеси, надо следовать предусмотренным методическим указаниям способа нагрева: на водяной бане, на электроплитке или на газовой горелке и др. Сильно летучие горючие вещества опасно нагревать на открытом огне.

9. Пролитые на пол и стол химические вещества обезвреживают и убирают под руководством лаборанта (преподавателя) в соответствии с правилами.

10. При работе в лаборатории следует соблюдать следующие требования: выполнять работу нужно аккуратно, добросовестно, внимательно, экономно, быть наблюдательным, рационально и правильно использовать время, отведенное для работы.

11. По окончании работы следует привести в порядок свое рабочее место: помыть посуду, протереть поверхность рабочего лабораторного стола, закрыть водопроводные краны, выключить электрические приборы.

Помните, не каждое нарушение инструкции влечет за собой несчастный случай, однако мелкие нарушения быстро входят в привычку и объективно способствуют росту травматизма. Умение работать без травм и аварий – один из основных критериев при определении профессиональной квалификации любого специалиста.

Правила техники безопасности в лаборатории при работе с кислотами и щелочами

1. Кислоты и щелочи в большинстве относятся к веществам повышенного класса опасности и способны вызвать химические ожоги и отравления. Поэтому необходимо внимательно следить за тем, чтобы реактивы не попадали на лицо, руки и одежду.

2. Не ходить по лаборатории с концентрированными кислотами и щелочами, а наливать их только в отведенном для этого месте.

3. Разливать концентрированную азотную, серную и соляную кислоты следует только при включенной вентиляции в вытяжном шкафу.
4. Запрещается набирать кислоты и щелочи в пипетку ртом. Для этого следует применять резиновую грушу и прочее оборудование для отбора проб.
5. Для приготовления растворов серной, азотной и других кислот необходимо их приливать к воде тонкой струей при непрерывном перемешивании, а не наоборот. Приливать воду в кислоту запрещается!
6. Растворять твердые щелочи следует путем медленного добавления их небольшими кусочками к воде при непрерывном перемешивании. Кусочки щелочи нужно брать только щипцами.
7. При смешивании веществ, которое сопровождается выделением тепла, необходимо пользоваться термостойким толстостенной стеклянной или фарфоровой посудой.
8. Разлитые кислоты или щелочи необходимо немедленно засыпать песком, нейтрализовать, и только после этого проводить уборку.
9. При попадании на кожу или одежду кислоты, надо смыть ее большим количеством воды, а затем 3 – 5% раствором пищевой соды или разбавленным раствором аммиака.
10. При попадании на кожу или одежду щелочи, после смывания ее большим количеством воды, нужно провести обработку 2 – 3 % раствором борной, лимонной или уксусной кислотами.
11. Вещества, фильтры, бумагу, использованные при работе, следует выбрасывать в специальное ведро, концентрированные растворы кислот и щелочей также сливать в специальную посуду.

Правила техники безопасности в лаборатории при работе с химической посудой

1. Основным травмирующим фактором, который связан с использованием стеклянной посуды, аппаратов и приборов, являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего, а также ожоги рук

при неосторожном обращении с нагретыми до высокой температуры частями стеклянной посуды.

2. Размешивать реакционную смесь в сосуде стеклянной палочкой или шпателем надо осторожно, не допуская разлома сосуда. Держать сосуд при этом необходимо за ее горловину.

3. Перенося сосуды с горячей жидкостью, надо держать их двумя руками: одной – за дно, другой – за горловину, используя при этом полотенце (чтобы избежать ожогов кистей и пальцев рук).

4. При закрывании толстостенной посуды пробкой следует держать ее за верхнюю часть горловины. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой пока он не охладится.

5. В опытах с нагревом необходимо пользоваться посудой, которая имеет соответствующую маркировку.

6. В случае пореза стеклом нужно сначала внимательно осмотреть рану и извлечь из нее осколки стекла, если они есть, а затем обмыть раненное место 2% раствором перманганата калия, смазать йодом и завязать бинтом или заклеить лейкопластырем.

Правила техники безопасности в лаборатории с электрооборудованием и электроприборами

1. Химические лаборатории согласно степени опасности поражения электрическим током относятся к помещениям с повышенной или особой опасностью, которая обусловлена возможностью воздействия на электрооборудование химически активных сред.

2. Все работы, связанные с применением электроприборов должны проходить под наблюдением преподавателя (лаборанта).

3. При работе с водяной баней нельзя пробовать степень нагрева воды рукой.

4. При неисправности в работе электроприбора необходимо обратиться к преподавателю. Чинить самостоятельно приборы запрещается.

5. При поражении электрическим током, если пострадавший остается в соприкосновении с токоведущими частями, необходимо немедленно выключить ток с помощью пускателя или вывернуть охранную пробку или перерубить токопроводящий провод изолированным инструментом. К пострадавшему, пока он находится под током, нельзя касаться незащищенными руками (без резиновых перчаток). Если пострадавший потерял сознание, после выключения тока нужно немедленно, не дожидаясь врача, делать искусственное дыхание.

Правила техники безопасности в лаборатории при работе с реактивами

1. Если к работе не дано указаний относительно дозировки реактивов, то брать их для проведения опытов необходимо в возможно меньшем количестве (экономия материалов и времени, которое затрачивается на опыт).

2. Избыток реактива нельзя высыпать и выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.

3. После расходования реактива банку или стакан необходимо сразу закрыть пробкой и поставить на место.

4. Сухие реактивы брать с помощью лопаток, пластмассовых или металлических шпателей. Шпатель должен быть всегда сухим и чистым. После расходования следует его тщательно обтереть.

5. Когда реактив отбирается пипеткой, ни в коем случае нельзя той же пипеткой, не вымыв ее, брать реактив с другой емкости.

6. При наливании реактивов нельзя наклоняться над сосудом, предотвращая попадания брызг на лицо или одежду.

7. Нельзя держать банку или стакан с реактивом, которую нужно открыть, держа в руках, ее надо поставить на лабораторный стол и только после этого открывать.

Меры первой помощи при отравлениях неорганическими веществами

Азотной кислотой. Свежий воздух, покой, тепло. Вдыхание кислорода. Сульфадимезин или иной сульфаниламидный препарат (2 г), аскорбиновая кислота (0,5 г), кодеин (0,015 г). Искусственное дыхание. Консультация врача.

Серной кислотой. Свежий воздух. Промыть верхние дыхательные пути 2 % раствором пищевой соды. В нос – 2 – 3 капли 2 % раствора эфедрина. Теплое молоко с содой, кодеин (0,015 г) или дионин (0,01 г). При попадании в органы пищеварения смазать слизистую рта 2 % раствором дикаина. Промывание желудка большим количеством воды. Внутрь принять: столовую ложку оксида магния на стакан воды каждые 5 минут, яичный белок, молоко, крахмальный клейстер, кусочки сливочного несоленого масла, кусочки льда. Нельзя вызывать рвоту и применять карбонаты. Консультация врача.

Щелочами. Вдыхание теплого водяного пара (в воду добавить немного лимонной кислоты). Внутрь – теплое молоко с медом, кодеин (0,015 г) или дионин (0,01 г). При попадании в органы пищеварения смазать слизистые оболочки рта и горла 1 % раствором новокаина. Внутрь – по столовой ложке 1 % раствора лимонной кислоты каждые 3 – 5 минут, крахмальный клейстер с добавлением лимонной или уксусной кислоты, 2 – 3 столовые ложки растительного масла, кусочки льда. Консультация врача.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 1

СПОСОБЫ КЛАССИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1. Классификация дисперсных систем по размеру частиц.

В зависимости от размера частиц все дисперсные системы классифицируются по степени дисперсности.

Грубодисперсные системы (суспензии, взвеси) – дисперсные системы с частицами, размер которых превышает 10^{-3} см.

Дисперсные (микроретерогенные) системы (эмульсии, аэрозоли, порошки) – это ДИСИ с частицами, размер которых находится в диапазоне $10^{-3} - 10^{-5}$ см.

Высокодисперсные (ультрамикроретерогенные) системы (золи) – ДИСИ с размерами частиц менее 10^{-5} см.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Наиболее известной является классификация, предложенная В. Оствальдом, основанная на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Сочетание трех агрегатных состояний (твердое, жидкое и газообразное) дает 8 типов дисперсных систем (системы «газ-газ» образуют только истинные растворы). Условно их обозначают дробью, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды.

Например, обозначение Г/Ж показывает, что система состоит из газообразной дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды (газообразное вещество в жидкости). Схематично данная классификация может быть представлена в виде таблицы.

Таблица 1 – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Среда	Фаза	Условное обозначение	Типы систем
Твердая	Твердая	Т / Т	Твердые гетерогенные системы (минералы, сплавы)
	Жидкая	Ж / Т	Капиллярные системы
	Газообразная	Г / Т	Пористые тела
Жидкая	Твердая	Т / Ж	Суспензии, золи
	Жидкая	Ж / Ж	Эмульсии
	Газообразная	Г / Ж	Пены, газовые эмульсии
Газообразная	Твердая	Т / Г	Твердые аэрозоли, порошки
	Жидкая	Ж / Г	Жидкие аэрозоли
	Газообразная	-	Система не образуется

Классификация по межфазному взаимодействию ДФ и ДС

1. Леофобные – это системы, характеризующиеся отсутствием или слабым взаимодействием между ДФ и ДС, термодинамической неустойчивостью и неспособностью к самопроизвольному диспергированию. К леофильным относится до 90 % получаемых ДИСИ. При их получении необходимо водить стабилизаторы – вещества, способных снижать термодинамическую неустойчивость на межфазных границах.

2. Леофильные – это системы, характеризующиеся интенсивным взаимодействием ДФ и ДС, термодинамической устойчивостью и способностью к самопроизвольному диспергированию (растворы ПАВ и ВМС).

Классификация по взаимодействию между частицами ДФ

1. Свободнодисперсные – это системы, в которых частицы ДФ свободно перемещаются по всему объему системы (например, аэрозоли, золи, разбавленные эмульсии).

2. Связнодисперсные – это системы, в которых контактирующие частицы ДФ образуют каркас, сообщающий этим системам прочность и другие структурно-механические свойства (например, гели, студни, твердые золи и пены, концентрированные эмульсии и т.д.).

Классификация поверхностных явлений.

Наиболее распространенная классификация поверхностных явлений основана на объединенном уравнении I и II законов термодинамики, которое для любой гетерогенной системы имеет вид:

$$\underset{(1)}{dG} = \underset{(2)}{-SdT} + \underset{(3)}{VdP} + \underset{(4)}{\sigma ds} + \underset{(5)}{\sum \mu_i dn_i} + \underset{(6)}{\phi dq} \quad (1)$$

На основании анализа данного уравнения можно выделить пять направлений превращения поверхностной энергии (4), соответствующих определенным поверхностным явлениям:

- в энергию Гиббса (4) ~~← (1) (образование или разрушение межфазной поверхности)~~;
- в теплоту (4) ~~← (2) (поверхностные явления, протекающие с выделением или поглощением теплоты)~~;
- в механическую энергию (4) $\longleftrightarrow$ (3) (адгезия, смачивание, растекание, флотация, физическая адсорбция);
- в химическую энергию (4) $\longleftrightarrow$ (5) (химическая адсорбция, адгезия);
- в электрическую энергию (4) ~~(6) (ионнообменная адсорбция, образование ДЭС, электроповерхностные явления).~~

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ИЗУЧЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

ГРУБОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Цель работы: овладеть методами изучения гранулометрического состава грубодисперсных систем; определить основные количественные характеристики дисперсности и гетерогенности исследуемых систем.

Теоретическое обоснование

Дисперсность – важнейший признак коллоидных систем, придающий новые свойства не только отдельным элементам, но и всей системе в целом. С ростом дисперсности повышается роль поверхностных явлений в системе, так как повышается доля молекул вещества дисперсной фазы в поверхностном слое.

Дисперсность во многом определяется размерами и геометрией тела. Теоретически частицы дисперсной фазы могут иметь различную форму: сферическую, цилиндрическую, кубическую; однако реальные частицы, как правило, имеют неправильную форму.

Для удобства процессы диспергирования рассматривают на примере частиц кубической формы. При уменьшении размеров куба по одной из координатных осей образуются пленки или поверхностные слои; дробление куба по двум направлениям приводит к образованию тонких нитей или капилляров; уменьшение размеров куба по трем направлениям приводит к образованию мелких частиц дисперсной фазы. При этом степень раздробленности определяется размером тела по той оси, уменьшением которой она достигнута, т.е. наименьшим размером тела a . Раздробленность характеризуется величиной, обратной размеру a , получившей название дисперсности D . Широко применяется характеристика удельной поверхности $S_{уд}$, определяемая отношением суммарной площади межфазной поверхности к объему дисперсной системы. Все три характеристики связаны между собой: с уменьшением размера a увеличиваются дисперсность D и удельная поверхность $S_{уд}$.

Знание характеристик дисперсности систем имеет важное научное и практическое значение, в частности, в биотехнологии. Многие виды сырья, используемого в биотехнологической промышленности, представляют собой грубо- и тонкодисперсные системы (чаще всего, порошки), от степени их дисперсности зависят такие важные технологические свойства, как слеживаемость, способность к транспортированию и перемешиванию, возможность и степень усвоения клетками микроорганизмов и препаратами ферментов.

Аппаратура, оборудование и материалы: набор сит, каждое из которых имеет калиброванный диаметр отверстий, весы лабораторные электронные, образцы материалов для анализа (молочный сахар, сахар-песок, мука, крахмал и др.).

Методика и порядок выполнения работы

Подгруппа студентов разбивается на бригады по 2 – 4 человека в каждой. Каждая бригада исследует гранулометрический состав одного из объектов в трехкратной повторности.

Последовательность выполнения операций:

- определение массы каждого из сит с точностью до 0,01 г;
- взвешивание продукта массой 15 – 20 г с точностью до 0,01 г и определение объема дисперсной системы (с помощью градуированного цилиндра);
- разделение образца на фракции;
- определение массы сит с продуктом после фракционирования.

Результаты исследований заносятся по форме, приведенной в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Результаты исследований гранулометрического анализа

Номер образца	Номер повторности	Характеристика сит		Масса сит с фракцией образца, г
		Диаметр отверстия, мм	Масса, г	

Обработка экспериментальных данных проводится в следующем порядке.

Определяется масса каждой фракции исследуемого образца:

$$M_{фк} = (\Sigma M_{сфк} / n) - M_{ск}, \text{ г} \quad (1.2)$$

где $M_{фк}$ – масса к-той фракции образца, г; $\Sigma M_{сфк}$ – сумма масс сит с к-той фракции образца, г; n – количество повторностей; $M_{ск}$ – масса сита к-той фракции образца, г.

Рассчитывается массовая доля каждой фракции:

$$X_k = M_{фк} / \Sigma M_{фк}, \% \quad (1.3)$$

где $\Sigma M_{фк}$ – сумма масс всех фракций, г.

Определяется диаметр каждой из фракций:

$$D_{сф} = (D_n + D_{n-1}) / 2, \text{ мм} \quad (1.4)$$

где D_n – диаметр сита с фракцией, мм; D_{n-1} – диаметр сита над фракцией, мм.

По результатам расчетов строится диаграмма гранулометрического состава образца в координатах $X_k = f(D_{сф})$. По диаграмме определяется диаметр частиц фракции, массовая доля которой наибольшая – $D_{со}$.

Рассчитываются количественные показатели дисперсности исследуемой системы. Дисперсность определяется по формуле:

$$D = 1 / D_{со}, \text{ м}^{-1} \quad (1.5)$$

Определяется удельная поверхность:

$$S_{уд} = S_{общ} / V, \text{ м}^{-1} \quad (1.6)$$

где $S_{общ}$ – суммарная поверхность частиц дисперсной фазы, м^2 ; V – объем дисперсной системы, м^3 .

Суммарную поверхность частиц дисперсной фазы можно рассчитать по формуле:

$$S_{общ} = \pi \times (D_{со})^2 \times N, \text{ м}^2 \quad (1.7)$$

где N – число частиц дисперсной фазы.

$$N = V / V_c, \quad (1.8)$$

где V_q – объем частицы дисперсной фазы, м^3 .

При условии, что частицы имеют шарообразную форму:

$$V_q = \pi \times (D_{co})^3 / 6, \text{ м}^3 \quad (1.9)$$

Содержание отчета, форма и правила оформления отчета о выполненной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется в тетради и содержит: титульный лист; цель и алгоритм проведения работы; теоретическое обоснование; описание методик проведения экспериментов; результаты исследований; выводы.

Контрольные вопросы

1. Определение и предмет коллоидной химии;
2. Объекты коллоидной химии на примере биотехнологических систем;
3. Признаки объектов коллоидной химии и их количественные характеристики;
4. Способы классификации дисперсных систем;
5. Классификация поверхностных явлений;
6. Роль науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах в биотехнологии;
7. Методика гранулометрического анализа дисперсных систем;
8. Порядок расчета количественных показателей дисперсных систем.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 2.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ

Основным условием существования межфазной поверхности и дисперсных систем является наличие твердой или жидкой фазы, при этом их объемная структура существенно влияет на свойства поверхностного слоя. В дисперсных системах более инертная фаза определяет форму и строение поверхностного слоя. Для систем Ж / Г и Г / Ж структурообразующей является жидкая фаза, для других типов систем – твердая фаза.

Высокая подвижность молекул жидкости в поверхностном слое и объеме неразрывной фазы обусловлена высокой интенсивностью диффузионных процессов, явлениями испарения и конденсации. Несмотря на то, что интенсивность данных процессов зависит от температуры, межмолекулярные силы обеспечивают поддержание поверхностного слоя жидкости постоянной толщины. Вследствие высокой подвижности молекул жидкости образуют гладкие сплошные поверхности, характеризующиеся свойством *экипотенциальности*, т.е. энергетической эквивалентности всех частиц поверхностного слоя.

Поверхности твердых тел значительно более инертны по сравнению с межфазными слоями жидкостей, в то же время следует учитывать пластические свойства твердых тел. Поверхностные слои твердых тел не являются экипотенциальными: микротрещины, поры, шероховатости обуславливают наличие на межфазной поверхности твердых тел центров избыточной энергии.

Поверхностная энергия выражается уравнением:

$$G^s = \sigma \times s, \quad (1)$$

В свою очередь:

$$S_{уд.} = S / V, \quad (2)$$

Удельная поверхность является функцией дисперсности частиц фазы:

$$S_{уд.} = K \times D, \quad (3)$$

где K – коэффициент, учитывающий форму частиц фазы (для пленки $K=2$, для капилляра цилиндрической формы $K=4$, для частиц сферической формы $K=3$, для частиц кубической формы $K=6$).

Для частиц неправильной формы дисперсность наиболее точно определяется через величину кривизны поверхности H :

$$H = \frac{1}{2} \times dS / dV, \quad (4)$$

Поверхностное натяжение как фактор интенсивности поверхностной энергии.

Поверхностное натяжение – фактор интенсивности поверхностной энергии, обусловленный нескомпенсированным полем межмолекулярных сил на межфазной поверхности.

С точки зрения термодинамики поверхностное натяжение представляет собой частную производную от любого из термодинамических потенциалов системы:

$$\sigma = (\delta U / \delta S)_{s, v, n} = (\delta H / \delta S)_{s, p, n} = (\delta F / \delta S)_{T, v, n} = (\delta G / \delta S)_{T, p, n}, \quad (5)$$

Для практических исследований наиболее применимо определение поверхностного натяжения как частной производной энергии Гиббса по площади межфазной поверхности, так как задаваемые в данном случае граничные условия (постоянные давление и термодинамическая температура) наиболее осуществимы в экспериментальных условиях.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения аналогично определению химического потенциала, но поверхностное натяжение характеризует состояние вещества на межфазной поверхности, а химический потенциал – состояние вещества в объеме гомогенной фазы.

Способы математического выражения поверхностного натяжения:

1) поверхностное натяжение – это сила направленная тангенциально к межфазной поверхности и приведенная к единицы длины ее периметра ($H / \text{м}$);

2) поверхностное натяжение – это работа, затрачиваемая на образование межфазной поверхности и приведенная к единице площади поверхности (Дж / м²).

Поверхностное натяжение как термодинамический параметр гетерогенных систем является функцией температуры:

$$\sigma = \sigma_0 - a \times \Delta T, \quad (6)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение жидкости при температуре 298 К;

ΔT – разность между температурой, при которой определяется поверхностное натяжение и стандартной температурой (298 К);

a – температурный коэффициент поверхностного натяжения, численно равен энтропии поверхностного слоя, взятой со знаком «минус», так как с увеличением температуры поверхностное натяжение и теплота образования поверхностного слоя понижается.

Температурный коэффициент выражается уравнением:

$$a = \delta\sigma / \delta T, \quad (7)$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Цель работы: изучить методы определения поверхностного натяжения; определить поверхностное натяжение растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) сталагмометрическим методом и методом взвешивания капель; оценить влияние концентрации на поверхностное натяжение растворов ПАВ; рассчитать поверхностную активность и адсорбцию ПАВ на границе раздела «воздух-раствор».

Теоретическое обоснование

Поверхностное натяжение связано с работой, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей. Отсюда следует, что оно меньше у неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей. На этом теоретическом положении основано правило Дюкло-Траубе, согласно которому поверхностная активность в гомологических рядах спиртов и жирных кислот возрастает в 3,2 раза с увеличением длины углеводородной цепи на одну группу CH_2 . Физический смысл величины поверхностной активности может быть раскрыт на примере адсорбционного уравнения Гиббса:

$$\Gamma = C \times G / R \times T, \text{ моль} / \text{м}^2, \quad (2.11)$$

где C – концентрация вещества в растворе, %; $R = 8,314 \text{ Дж} / \text{моль} \times \text{К}$ – термодинамическая константа; G – поверхностная активность, $\text{Дж} / \text{м}^2 \times \%$;

$$G = - (\partial \sigma / \partial C)_{C \rightarrow 0} \quad (2.12)$$

Таким образом, с уменьшением поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации растворенного вещества поверхностная активность повышается, а с увеличением поверхностного натяжения – понижается.

Аппаратура, оборудование и материалы: бюретки с дозатором на 25 см^3 ; пикнометры вместимостью 50 см^3 ; колбы с притертыми крышками вместимостью $50 - 100 \text{ см}^3$; мерные цилиндры на 10 см^3 и 100 см^3 ; стаканы

химические вместимостью 50 – 100 см³; спирты этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый.

Методика и порядок выполнения работы

Наиболее доступными для определения поверхностного натяжения являются системы «жидкость-газ» и «жидкость-жидкость». Существующие методы дают возможность измерять поверхностное натяжение при неподвижной межфазной поверхности (статические и полустатические) и при движущейся поверхности раздела (динамические). Недостатком динамических методов является сложность их аппаратного оформления. Кроме того, для надежного измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ, необходимо их выдерживать определенное время для установления равновесия в поверхностном слое.

В лабораторной практике широкое применение нашли статические или полустатические методы, позволяющие измерять равновесные значения поверхностного натяжения жидкостей. К статическим относят методы капиллярного поднятия жидкостей, висячей (лежащей) капли, метод уравнивания пластинки (метод Вильгельми). Полустатическими являются методы максимального давления в капле (пузырьке), отрыва кольца или пластины, сталагмометрический метод, метод взвешивания капель. Рассмотрим подробнее некоторые из них.

Метод капиллярного поднятия. В основе метода лежит зависимость высоты поднятия жидкости h в узком капилляре от ее поверхностного натяжения. В соответствии с уравнением Лапласа избыточное давление связано с высотой h жидкости в капилляре соотношениями:

$$\Delta P = 2 \times \sigma / r_m, \text{ Па}, \quad (2.13)$$

$$\Delta P = \Delta \rho \times g \times h, \text{ Па}, \quad (2.14)$$

где r_m – радиус кривизны мениска жидкости в капилляре, м; $\Delta \rho$ – разность плотностей жидкости и газовой фазы, кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с².

Радиус кривизны можно найти, зная радиус капилляра r и угол смачивания θ :

$$r_M = r / \cos \theta, \text{ м} \quad (2.15)$$

Таким образом, для определения поверхностного натяжения следует экспериментально определить высоту поднятия жидкости в капилляре, его радиус и угол смачивания. Метод капиллярного поднятия является одним из наиболее точных.

Метод максимального давления в пузырьке основан на измерении давления, при котором происходит отрыв пузырька газа (воздуха), выдуваемого в жидкость через капилляр. Преимущество этого метода в том, что он может быть использован для измерения поверхностного натяжения на границах раздела «жидкость-жидкость» и «жидкость-газ».

Метод отрыва кольца. Определение поверхностного натяжения данным методом сводится к измерению силы F , необходимой для отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости. Основным условием проведения измерений является полное смачивание кольца исследуемой жидкостью. В этом случае при отрыве кольца вместе с ним поднимается столбик жидкости, сила тяжести которого равна приложенной силе. Отрыву жидкости препятствуют силы поверхностного натяжения. В момент равновесия, когда внешнее усилие достигает значений сил поверхностного натяжения, столбик жидкости разрушается, и кольцо отрывается от поверхности жидкости. При этом поверхностное натяжение равно:

$$\sigma = F / 4 \times \pi \times R, \text{ Н/м}, \quad (2.16)$$

где R – средний радиус кольца, м.

Максимальное усилие F обычно измеряют с помощью торсионных весов, что обеспечивает высокую точность взвешивания (до 1 мг).

Сталагмометрический метод. Определение поверхностного натяжения данным методом заключается в измерении объема или веса капли жидкости, медленно отрывающейся от кончика капилляра в нижнем конце сталагмометрической трубки. В основе метода лежит положение о том, что в

момент отрыва сила тяжести капли q уравнивается силами поверхностного натяжения F , действующими по периметру капли и препятствующими ее отрыву.

В момент отрыва можно считать, что

$$q = F = 2 \times \pi \times r \times \beta \times \sigma, \text{ Н}, \quad (2.17)$$

где r – радиус капилляра, м; β – коэффициент, учитывающий форму капли.

Вес капли определяют по формуле:

$$q = V \times \rho \times n / g, \text{ Н}, \quad (2.18)$$

где V – объем жидкости, взятый для анализа, м^3 ; ρ – плотность исследуемой жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; n – число капель, вытекающих из данного объема.

В связи со сложностью определения радиуса капилляра и коэффициента формы капли поверхностное натяжение определяют путем сравнения данных по истечению из сталагмометрической трубки исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением, как правило, дистиллированной воды, поверхностное натяжение которой при 20°C принимают равным $72,5 - 73 \text{ мН}/\text{м}$. Значение поверхностного натяжения исследуемой жидкости рассчитывают по формуле:

$$\sigma = (\sigma_{\text{ст}} \times \rho \times n_{\text{ст}}) / (\rho_{\text{ст}} \times n), \text{ Н}/\text{м}, \quad (2.19)$$

где $\sigma_{\text{ст}}$, $\rho_{\text{ст}}$, $n_{\text{ст}}$ – значения σ , ρ и n для стандартной жидкости.

Метод взвешивания капель. Принцип метода аналогичен сталагмометрическому методу. Для определения поверхностного натяжения взвешивают фиксированное количество капель стандартной жидкости с известным поверхностным натяжением и исследуемого раствора. Для получения капель одинакового размера необходимо использовать тонкий градуированный капилляр, шприц или пипетку. Поверхностное натяжение исследуемого раствора определяют по формуле:

$$\sigma = \sigma_{\text{ст}} \times m / m_{\text{ст}} \quad (2.20)$$

Для проведения исследований готовят растворы поверхностно активных веществ (спирты или жирные кислоты) 4 – 5 концентраций по заданию преподавателя. Поверхностное натяжение определяют сталагмометрическим

методом или методом взвешивания капель. Исследования проводят по следующей схеме:

- определяют число капель стандартной жидкости, вытекших из сталагмометра за определенный промежуток времени (3 – 5 минут), измерения проводят в 2 – 3 повторностях, в условиях медленного формирования капель (несколько капель в минуту) и поддержания постоянной скорости истечения жидкости; также следует учитывать, что перед каждым измерением объем жидкости в сталагмометре нужно доводить до стандартного;

- определяют плотности чистых веществ с помощью набора ареометров и рассчитывают плотности приготовленных растворов по формуле:

$$\rho_p = (100 \times \rho_{ст} \times \rho) / (\rho_{ст} \times C + \rho \times (100 - C)), \text{ кг/м}^3, \quad (2.21)$$

где C – концентрация раствора, %; $\rho_{ст}$ – плотность стандартной жидкости, кг/м^3 ; ρ – плотность исследуемого вещества, кг/м^3 ;

- исследование истечения приготовленных растворов ПАВ проводят аналогично стандартной жидкости;

- рассчитывают поверхностное натяжение по формуле (2.19), результаты заносят в таблицу 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты определения поверхностного натяжения сталагмометрическим методом

Исследуемое вещество	Концентрация, %	Плотность, кг/м^3	Число капель				Поверхностное натяжение, мН/м
			n_1	n_2	n_3	$n_{ср}$	

При использовании метода взвешивания капель исследования проводят по следующей схеме:

- взвешивают чистую высушенную коническую колбу, закрытую пробкой;
- в колбу отсчитывают 50 капель дистиллированной воды и взвешивают, рассчитывают массу 50 капель воды, отсчет капель и взвешивание проводят в трех повторностях;

- аналогично определяют массу 50 капель исследуемых растворов ПАВ;
- рассчитывают поверхностное натяжение растворов ПАВ по формуле (2.20), результаты заносят в таблицу 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты определения поверхностного натяжения методом взвешивания капель

Исследуемое вещество	Концентрация, %	Масса 50 капель				Поверхностное натяжение, мН/м
		m_1	m_2	m_3	m_{cp}	

По полученным данным строят графики зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора ПАВ для всех исследованных веществ. Рассчитывают поверхностную активность и адсорбцию ПАВ на границе раздела «раствор-воздух» для каждой из исследованных концентраций, используя формулы (2.11) и (2.12). Результаты расчетов заносят в таблицу 2.3. По данным расчета для всех исследованных веществ строят графики зависимости поверхностной активности и адсорбции от концентрации вещества. Делают вывод о том, соблюдается ли для данного гомологического ряда правило Дюкло-Траубе.

Таблица 2.3 – Результаты расчетов адсорбции растворов ПАВ

Концентрация раствора, %	Поверхностное натяжение, мН/м	$\Delta\sigma/\Delta C$	Адсорбция ПАВ, моль / м ²

Содержание отчета, форма и правила оформления отчета о выполненной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется в тетради и содержит: титульный лист; цель и алгоритм проведения работы; теоретическое обоснование; описание методик проведения экспериментов; результаты исследований; выводы.

Контрольные вопросы

1. Особенности строения и термодинамические характеристики поверхностного слоя жидкостей и твердых тел;
2. Физический смысл и математическое выражение поверхностного натяжения;
3. Взаимосвязь когезионных и поверхностных сил, математическое выражение работы когезии;

4. Зависимость поверхностного натяжения от температуры, температурный коэффициент поверхностного натяжения;
5. Механизм формирования поверхностного слоя;
6. Классификация методов определения поверхностного натяжения, их сущность;
7. Схема определения поверхностного натяжения сталагмометрическим методом и методом взвешивания капель;
8. Поверхностная активность, физический смысл и математическое выражение;
9. Методика расчета адсорбции ПАВ на границе раздела «раствор-воздух»; правило Дюкло-Траубе, его анализ.

Задачи

1. Вычислите поверхностное натяжение раствора масляной кислоты по методу Ребиндера, если давление пузырька при проскакивании его в воду равно $12,3 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, а в раствор кислоты составляет $10,1 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Поверхностное натяжение воды равно $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

2. С помощью сталагмометра получены следующие данные: среднее число капель воды 54,7, среднее число капель исследуемой жидкости 88,2. При температуре опыта $17,5^\circ\text{C}$ поверхностное натяжение воды составляет $72,38 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Плотности воды и исследуемой жидкости соответственно равны: 0,999 г/мл и 1,131 г/мл. Вычислите поверхностное натяжение исследуемой жидкости.

3. До какой высоты поднимется вода в капилляре диаметром равным 0,1 мм, если при 15°C поверхностное натяжение воды составляет $73,26 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

4. Вычислите поверхностное натяжение водного раствора паратолуидина, если пузырек в раствор проскакивает при давлении $6,34 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, а в воду при давлении $9,55 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Поверхностное натяжение воды при 20°C равно $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

5. Вычислите поверхностное натяжение анилина при 15°C , если с помощью сталагмометра получены следующие данные: число капель анилина 32, число капель воды 18. Плотность анилина составляет 1,035 г/мл, плотность воды равна 0,999 г/мл. Поверхностное натяжение воды при 15°C равно $73,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

6. Определите диаметр трубки капилляра, если хлороформ поднимается в ней на 19,3 мм. Поверхностное натяжение хлороформа равно $27,24 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, плотность хлороформа составляет $1,48 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

7. Вычислите поверхностное натяжение ацетона при 283 К, если методом наибольшего давления пузырька газа получены следующие данные: давление пузырька при проскакивании его в воду равно $14,1 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, а в ацетон составляет $4,75 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Поверхностное натяжение воды при 10°C равно $74,22 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3.

ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Для количественного описания адсорбционных процессов применяют две величины.

1) *Абсолютная адсорбция* – количество (моль) или масса (кг) адсорбата на единицу площади поверхности или массы адсорбента. Обозначение – A ; размерность: моль/м², моль/кг, кг/м², кг/кг.

2) *Гиббсовская (избыточная) адсорбция* – избыток вещества адсорбата в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в объеме гомогенной фазы, отнесенный к единице площади поверхности или массы адсорбента. Обозначение – Γ ; размерность: моль/м², моль/кг.

Связь между абсолютной и избыточной адсорбции можно проиллюстрировать с помощью уравнения:

$$\Gamma = A - c \times h, \quad (1)$$

где c – равновесная концентрация вещества в объеме фазы, моль/м³; h – толщина поверхностного слоя, условно принимаемая равной 10⁻⁹ м.

В многокомпонентных гетерогенных системах при перераспределении того или иного компонента между объемом гомогенной фазы и поверхностным слоем справедливо уравнение для избыточной внутренней энергии поверхности:

$$U = T \times S + \sigma \times s + \sum \mu_i \times n_i, \quad (2)$$

Приведя все члены уравнения к единице площади межфазной поверхности, получим:

$$U_s = T \times S_s + \sigma + \sum \mu_i \times \Gamma_i, \quad (3)$$

где $\Gamma_i = n_i / s$ – избыток i -го компонента в поверхностном слое, то есть гиббсовская адсорбция.

Для однокомпонентной системы уравнение (3) примет вид:

$$G_s = \sigma + \mu \times \Gamma, \quad (4)$$

где $G_s = U_s - T \times S_s$ – энергия Гиббса поверхности или работа создания единицы площади поверхности; $\mu \times \Gamma$ – уплотнение вещества адсорбируемого вещества в поверхностном слое.

Исходя из уравнения (3.4) можно сделать вывод о том, что при адсорбции работа по созданию межфазной поверхности складывается из работы образования поверхности (разрыва когезионных связей в объеме фазы адсорбата) и уплотнения вещества в поверхностном слое.

В состоянии динамического равновесия между адсорбентом и адсорбатом изменение энергии Гиббса гетерогенной системы $\Delta G = 0$, термодинамика процесса адсорбции описывается уравнением, получившим название *фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса*:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i \times d\mu_i, \quad (5)$$

Данное уравнение является универсальным, так как справедливо для всех типов адсорбционных процессов

Частные случаи адсорбционного уравнения Гиббса.

1) Адсорбция из растворов.

Для химического потенциала i -го компонента системы при протекании адсорбции на границах раздела «жидкость – твердый адсорбент» и «жидкость – газ» справедливы уравнения:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \times T \times \ln a_i, \quad (6)$$

$$d\mu_i = R \times T \times d \ln a_i, \quad (7)$$

где μ_i^0 – химический потенциал i -го компонента системы при стандартных условиях; a_i – активность i -го компонента системы при стандартных условиях.

Исходя из этого, адсорбционное уравнение Гиббса примет вид:

$$\Gamma_i = -a_i / R \times T \times (d\sigma / da_i), \quad (8)$$

Для растворов неэлектролитов принимаем $a_i = c_i$, тогда:

$$\Gamma_i = -c_i / R \times T \times (d\sigma / dc_i), \quad (9)$$

Для растворов электролитов:

$$\Gamma_i = -c_{\pm}^{\nu} / R \times T \times (d\sigma / dc_{\pm}^{\nu}), \quad (10)$$

где $c_{\pm}$ – средняя ионная концентрация раствора; V – стехиометрический коэффициент.

2) Адсорбция веществ из газовой фазы.

В соответствии с уравнением Менделеева-Клайперона:

$$P = c \times R \times T, \quad (11)$$

В связи с этим, уравнение Гиббса для адсорбции газов на твердых адсорбентах записывают в следующей форме:

$$\Gamma_i = - P / R \times T \times (d\sigma / dP), \quad (12)$$

На практике адсорбционное уравнение Гиббса позволяет по данным измерения поверхностного натяжения при различных значениях концентрации жидкости или равновесного давления газа рассчитать величину адсорбции веществ в межфазном слое, для которого определено поверхностное натяжение.

Закономерности адсорбции на гладких поверхностях.

Математическое описание закономерностей адсорбционных процессов сводится как правило к установлению функциональной зависимости величины абсолютной адсорбции A от равновесной концентрации адсорбата в объеме жидкой фазы или его равновесного давления в газовой фазе. Графическая модель адсорбции, основанная на указанной функциональной зависимости, получила название *изотермы адсорбции*.

Первые попытки описать ход изотермы адсорбции были предприняты Генри. Согласно закону Генри, величина адсорбции пропорциональна давлению газа или концентрации растворенного вещества:

$$A = K_H \times c = K_H \times P, \quad (13)$$

где K_H – константа Генри, равная отношению активностей распределяемого компонента в адсорбционном слое и объеме адсорбата.

При адсорбции на твердых адсорбентах область действия данного закона ограничивается малыми значениями равновесного давления (концентрации) адсорбата. Даже при невысоких значениях давления или концентрации наблюдаются положительные и отрицательные отклонения от закона Генри.

Данные отклонения обусловлены различной интенсивностью взаимодействий молекул адсорбируемых веществ между собой и с поверхностью адсорбента.

В случаях, когда преобладают когезионные взаимодействия, наблюдается снижение значений абсолютной адсорбции по сравнению с величинами, рассчитанными по уравнению Генри (отрицательные отклонения). Если взаимодействия адсорбент-адсорбат интенсивнее когезионных связей, то имеют место положительные отклонения от закона Генри. Данные процессы могут быть учтены с помощью коэффициентов распределения адсорбата в объеме гомогенной фазы (γ) и в адсорбционном слое (γ'):

$$A = K_{\Gamma} \times c \times (\gamma / \gamma'), \quad (14)$$

Отклонения от закона Генри не позволяют описать ход изотермы адсорбции при увеличении концентрации или давления адсорбата. Также в данной теории не было учтено энергетическое насыщение поверхностного слоя адсорбента при взаимодействии с молекулами адсорбата.

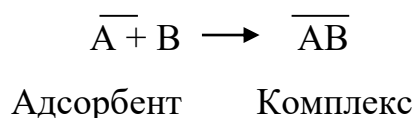
Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, основанная на представлениях об адсорбции как о квазихимическом процессе, позволяет учесть большую часть отклонений значения коэффициента активности адсорбата в поверхностном слое от единицы.

Основные положения теории Ленгмюра:

- адсорбция осуществляется за счет сил остаточной химической валентности и водородных связей, радиус действия которых ограничен размером молекул адсорбируемых веществ;
- ограниченность межфазной поверхности приводит к адсорбционному насыщению адсорбента по мере увеличения концентрации (давления) распределяемого вещества;
- адсорбция локализована на отдельных энергетически эквивалентных центрах, каждый из которых может взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата, в результате чего образуется мономолекулярный адсорбционный слой;

- адсорбированные молекулы в поверхностном слое не взаимодействуют друг с другом и находятся в кинетическом равновесии с молекулами адсорбата в объеме газовой фазы.

Вывод уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра основан на представлениях о квазихимическом характере данного процесса:



Константа равновесия данного процесса определяется уравнением:

$$K = C_{AB} / C_A \times C_B, \quad (15)$$

где C_{AB} – концентрация комплексов «адсорбент – адсорбат», равная величине абсолютной адсорбции ($C_{AB} = A$); C_A – концентрация незаполненных адсорбционных центров; C_B – равновесная концентрация адсорбата.

Концентрация незаполненных адсорбционных при данной равновесной концентрации адсорбата ($C_B = c$) может быть выражена уравнением:

$$C_A = A_\infty - A, \quad (16)$$

где A_∞ – величина предельной адсорбции или емкость монослоя адсорбента.

Исходя из сделанных допущений уравнение для константы равновесия адсорбции примет вид:

$$K = A / (A_\infty - A) \times c, \quad (17)$$

Выразив из уравнения (3.17) величину абсолютной адсорбции, получим *уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра*:

$$A = A_\infty \times K \times c / (Kc + 1), \quad (18)$$

Величина предельной адсорбции широко используется на практике для определения удельной поверхности адсорбентов:

$$S_{уд} = A_\infty \times N_A \times \omega_0, \quad (19)$$

где ω_0 – площадь поверхности одной молекулы адсорбата.

Уравнение Ленгмюра применимо только при образовании мономолекулярных адсорбционных слоев. Данное условие выполняется при хемосорбции, физической адсорбции газов и паров на гладких поверхностях при

малых давлениях и при отсутствии конденсации, физической адсорбции веществ из растворов при их малой концентрации.

При обработке экспериментальных данных по адсорбции широко используют уравнение Фрейндлиха, которое справедливо в области средних значений заполнения адсорбционного монослоя:

$$A = K \times c^{1/n} = K \times p^{1/n}, \quad (20)$$

где n – коэффициент, зависящий от химического сродства адсорбата к адсорбенту.

При протекании многих адсорбционных процессов мономолекулярный слой адсорбата полностью не компенсирует избыточную энергию поверхностного слоя адсорбента. В данном случае возможно образование полимолекулярных адсорбционных слоев молекул адсорбата. Теория полимолекулярной адсорбции была разработана Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ). В данной теории в дополнение к теории Ленгмюра сделано допущение об образовании последовательных комплексов адсорбционных центров адсорбента с несколькими молекулами адсорбата за счет когезионных взаимодействий.

Математическим выражением теории БЭТ является уравнение полимолекулярной адсорбции:

$$A = (A_{\infty} \times C \times p / p_s) / [(1 - p / p_s) \times (1 + (C - 1) \times p / p_s)], \quad (21)$$

где C – константа, равная отношению констант равновесия полимолекулярной адсорбции и конденсации пара адсорбата, она характеризует разность энергий Гиббса данных процессов:

$$-\Delta G = R \times T \times \ln C = R \times T \times (\ln K_p - \ln K_L), \quad (22)$$

где p_s – давление насыщения, при котором происходит объемная конденсация пара (газа).

Закономерности полимолекулярной адсорбции не всегда согласуются с теоретическими положениями теории БЭТ. Наибольшее соответствие достигается в тех случаях, когда константа равновесия адсорбции намного больше константы равновесия конденсации, то есть при больших величинах

чистой теплоты адсорбции S . Основным недостатком теории полимолекулярной адсорбции является тот факт, что в ней не учтены боковые когезионные взаимодействия молекул адсорбата в полимолекулярных слоях.

Адсорбция на гладких поверхностях во многом зависит от химического сродства адсорбата к адсорбенту. Чем оно сильнее, тем выше величина константы равновесия адсорбции при одинаковых значениях равновесной концентрации или равновесного давления. Сродство адсорбата к адсорбенту выше в тех случаях, когда они образуют в поверхностных слоях связи одной природы: водородные, диполь-дипольные, дисперсионные (гидрофобные) взаимодействия. Степень химического сродства должна учитываться при подборе адсорбентов для выделения тех или иных целевых продуктов.

Наряду с химическим сродством адсорбата к адсорбенту, на величину адсорбции оказывает влияние величина когезионного взаимодействия молекул адсорбата в поверхностных слоях. В случае мономолекулярной адсорбции увеличение работы когезии приводит к снижению величины молекулярной адсорбции при постоянных значениях равновесной концентрации или равновесного давления. При полимолекулярной адсорбции с усилением когезионного взаимодействия величина A возрастает, а объемная конденсация адсорбируемого вещества наступает при меньших значениях равновесного давления адсорбции.

Хемосорбция (химическая адсорбция) относится к процессам мономолекулярной адсорбции и обусловлена силами химической природы, возникающими между молекулами адсорбата и активными центрами адсорбента. Хемосорбция приводит к образованию в поверхностном слое адсорбента нового соединения и в ряде случаев носит необратимый характер. Для описания закономерностей хемосорбции наиболее приемлемо уравнения Фрейндлиха, в котором учтено влияние на величину A химического сродства вещества адсорбата к адсорбенту.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТАХ

Цель работы: исследовать основные закономерности адсорбции ПАВ на границе раздела «водный раствор – твердый адсорбент»; овладеть методикой построения изотермы адсорбции; рассчитать коэффициенты уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха и сделать вывод об их применимости для описания адсорбции ПАВ из растворов на твердых адсорбентах в исследованных интервалах концентраций.

Теоретическое обоснование

Величина адсорбции зависит от природы поверхности адсорбента, природы адсорбата и его концентрации (давления), температуры и других факторов. Графическая зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.

Уравнение Ленгмюра широко используется для определения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов при гетерогенном (в частности, ферментативном) катализе, других дисперсных систем. Удельная поверхность связана с величиной A_{∞} .

При средних и высоких концентрациях растворенного вещества для описания процесса адсорбции в ряде случаев используют степенное уравнение Фрейндлиха.

Уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха широко используются при исследовании адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на твердых адсорбентах. При этом важно установить, какое из уравнений более применимо, т. е. дает наибольшую сходимость расчетных величин адсорбции с результатами экспериментальных исследований.

Для более точного определения констант уравнения Ленгмюра его преобразуют в линейную форму:

$$1 / A = 1 / A_{\infty} + [1 / (A_{\infty} \times K)] \times (1 / c) \quad (3.1)$$

Уравнение Фрейндлиха приводят к линейному виду, логарифмируя все его члены:

$$\ln A = \ln K + (1/n) \times \ln c \quad (3.2)$$

Аппаратура, оборудование и материалы: бюретки с дозатором на 25 см³; пикнометры вместимостью 50 см³; колбы с притертыми крышками вместимостью 100–250 см³; мерные цилиндры на 10 см³ и 100 см³; стаканы химические вместимостью 50–100 см³; органические кислоты: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная.

Методика и порядок выполнения работы

- используя стандартные растворы ПАВ (жирных кислот или спиртов по заданию преподавателя), готовят методом последовательных разведений рабочие растворы 4 – 5 концентраций;
- точную концентрацию приготовленных растворов устанавливают титрованием аликвоты 10 см³ 0,1 н раствором щелочи (гидроксида натрия или калия);
- вносят в колбы с растворами ПАВ по 1 г активированного угля, плотно закрывают колбы пробками и выдерживают в течение 30 минут, периодически взбалтывая;
- фильтруют жидкость для отделения адсорбента, аликвоту 10 см³ фильтрата титруют 0,1 н раствором щелочи для определения равновесной концентрации растворенного вещества.

Обработка экспериментальных данных проводится в следующем порядке.

Величину адсорбции определяют по формуле:

$$A = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \times V / m, \text{ моль / кг}, \quad (3.3)$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ – соответственно исходная и равновесная концентрации адсорбата; V – объем аликвоты, взятой для титрования, л; M – масса адсорбента, кг.

По результатам расчетов строят изотерму адсорбции и делают вывод о том, достигается ли в исследованном диапазоне концентрации ПАВ насыщение монослоя адсорбента адсорбатом.

Далее строят графики зависимостей $1/A = f(1/c)$ и $\ln A = f(\ln c)$ и, используя уравнения (3.5) и (3.6) графическим методом (рисунок 3.1) определяют константы уравнений Ленгмюра (A_∞ и K) и Фрейндлиха (K и $1/n$).

Используя модифицированные формы уравнений Ленгмюра (3.1) и Фрейндлиха (3.2), рассчитывают значения адсорбции ПАВ на активированном угле в исследованном диапазоне концентраций. Результаты исследований и расчетов заносят в таблицу 3.1. На основании данных таблицы делают вывод о применимости уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для описания адсорбции ПАВ из растворов на твердом адсорбенте в исследованных диапазонах концентраций.

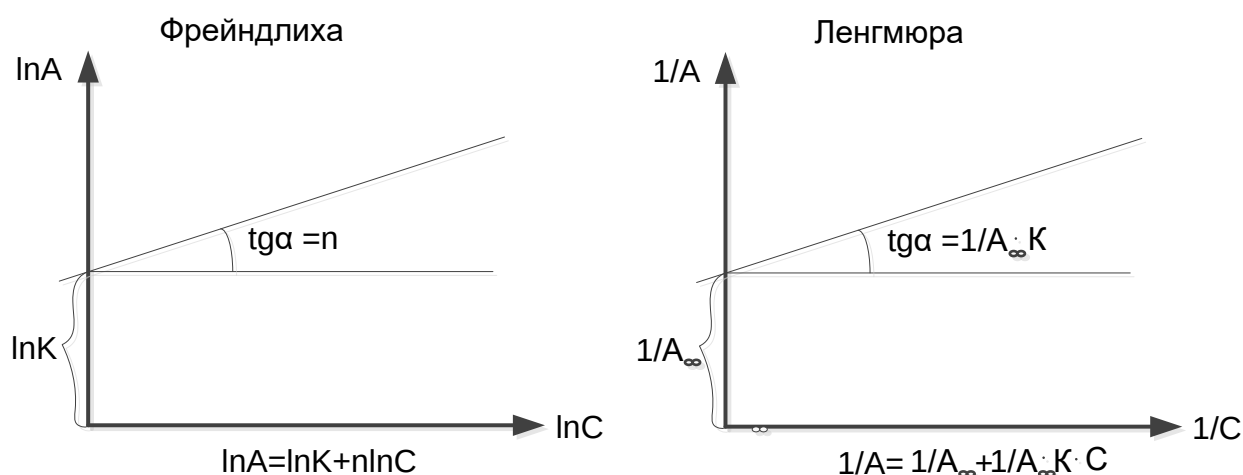


Рисунок 3.1 – Определение констант уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра графическим методом

Таблица 3.1 – Результаты исследований и расчета коэффициентов уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха

Концентрация раствора, моль/л		Величина адсорбции, моль/кг			$\Delta_L, \%$	$\Delta_F, \%$
До адсорбции	После адсорбции	По экспериментальным данным, $A_{\text{эксп}}$	По уравнению Ленгмюра, A_L	По уравнению Фрейндлиха, A_F		

Примечание: $\Delta_L = (|A_{\text{эксп}} - A_L| / A_{\text{эксп}}) \times 100$, $\Delta_F = (|A_{\text{эксп}} - A_F| / A_{\text{эксп}}) \times 100$.

Сопоставляя данные по адсорбции различных гомологов ряда спиртов или жирных кислот, анализируют влияние химической природы адсорбата и его сродства с адсорбентом на величину адсорбции.

Содержание отчета, форма и правила оформления отчета о выполненной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется в тетради и содержит: титульный лист; цель и алгоритм проведения работы; теоретическое обоснование; описание методик проведения экспериментов; результаты исследований; выводы.

Контрольные вопросы

1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.
2. Смачивание. Краевой угол смачивания.
3. Кривизна поверхности и ее влияние на давление насыщенного пара.
4. Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества.
5. Мономолекулярная адсорбция Ленгмюра.
6. Адсорбционное уравнение Гиббса, его формы.
7. Правило Дюкло-Траубе и условия его выполнения.
8. Как определить экспериментально константы уравнения Ленгмюра?
9. Будут ли равны площади, занимаемые молекулой ПАВ в насыщенном и ненасыщенном адсорбционных слоях?
10. Закономерности адсорбции из растворов на твердых адсорбентах. Правило Ребиндера.
11. Почему измерение поверхностного натяжения серии растворов нужно начинать всегда с наиболее разбавленного?
12. Для каких целей в работе используется калибровочный график $\sigma = f(c)$?
13. Как изменяется поверхностное натяжение и концентрация растворов ПАВ после контакта с углем?
14. Как рассчитываются величины адсорбции и предельной адсорбции?
15. Каков физический смысл предельной адсорбции?

16. Как найти удельную поверхность адсорбента?

Задачи

1. Какова площадь в квадратных метрах, приходящаяся на одну молекулу изомасляной кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух, если предельная адсорбция $\Gamma_{\infty} = 5,42 \times 10^{-9}$ кмоль/м²?

2. Найдите площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое анилина на поверхности водного раствора, если $\Gamma_{\infty} = 6 \times 10^{-9}$ кмоль/м²

3. Используя уравнение Ленгмюра, вычислите величину адсорбции азота на цеолите при равновесном давлении 359 н/м², если $\Gamma_{\infty} = 36,9 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м², а константа $b = 0,156$.

4. Вычислите поверхностное натяжение анилина на границе с воздухом при 292 К, если методом наибольшего давления пузырьков получены следующие данные: давление пузырька при проскакивании его в воду равно $11,82 \times 10^2$ н/м², а в анилин – 711,5 Н/м². Поверхностное натяжение воды $\sigma_0 = 72,55 \times 10^{-3}$ н/м.

5. При адсорбционном насыщении при 20 °С площадь, занимаемая одной молекулой изобутилового спирта $S_0 = 2,97 \times 10^{-19}$ м². Вычислить максимальную величину адсорбции Γ_{∞} изобутилового спирта на поверхности раздела водный раствор – воздух.

6. Вычислите длину молекулы церотиновой кислоты, адсорбированной из ее бензольного раствора на поверхности воды. Поперечное сечение молекулы (по данным Ленгмюра) равно $2,5 \times 10^{-19}$ м², молекулярная масса – 410,43 г/кмоль, а плотность – 836 кг/м³.

7. Вычислите длину молекулы масляной кислоты, адсорбированной на поверхности раздела водный раствор – воздух, если площадь поперечного сечения ее молекулы равна $3,2 \times 10^{-19}$ м². Плотность масляной кислоты 978 кг/м³. Молекулярная масса равна 88 кг/кмоль.

8. Твердое тело поместили в газовую фазу. Химический потенциал вещества в объемной фазе газовой среды меньше химического потенциала на

поверхности твердого тела. Какой процесс будет протекать – адсорбция или десорбция?

9. Рассчитайте удельную поверхность адсорбента сульфата кальция, если известно, что при адсорбции на нем стеариновой кислоты из толуольного раствора величина $\Gamma_{\infty} = 25 \times 10^{-3}$ кг/кг, а посадочная площадка молекулы $S_0 = 20,5 \text{ \AA}^2$.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 4

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ

Электромембранные процессы основаны на использовании электрохимически активных ионитовых мембран, которые избирательно пропускают катионы или анионы. Разработаны четыре типа ионитовых мембран, отличающиеся по способам производства: гомогенные, гетерогенные, интерполимерные и активированные.

Гомогенные мембраны представляют собой пленки, отлитые из ионообменных смол требуемой формы. Они отличаются высокими электрохимическими свойствами, но уступают другим типам мембран по механической прочности. Гетерогенные мембраны получают введением тонкодисперсного порошка ионообменных смол в инертную полимерную основу (полиэтилен, полистирол, каучук), обеспечивающую механическую прочность и выполняющую функцию фильтрующего полупроницаемого материала.

Интерполимерные мембраны – это пленки, получаемые при отливке раствора двух полимеров, один из которых электронейтрален и обеспечивает механическую прочность мембраны, а другой является полиэлектролитом и придает системе определенные электрохимические свойства. Активированные мембраны получают путем обработки инертных полимерных материалов химическими реагентами (реакции окисления, сульфонирования, амидирования), в результате чего полимеры приобретают ионообменные свойства.

Электродиализ – процесс направленного переноса ионов через ионоселективную мембрану под действием электрического поля. В системе «электролит – мембрана – обрабатываемый раствор» при наложении электрического поля одновременно протекают следующие диффузионные и электроповерхностные процессы: диализ, осмос, электроосмос, электролиз.

Электрохимическая активация – процесс, в основе которого лежат окислительно-восстановительные реакции, протекающие при электролизе водно-солевых растворов. Особенностью процесса электрохимической активации является разделение раствора, подвергаемого электролитической обработке, ионоселективной мембраной на катодную и анодную фракции. Использование ионоселективных мембран позволяет концентрировать в анодной и катодной фракциях обрабатываемого раствора ионы определенного знака и тем самым регулировать их pH, окислительно-восстановительный потенциал, химическую активность.

Электрокоагуляция – электрохимический процесс, заключающийся в коагуляции частиц дисперсной фазы (как правило, суспензий) в установках для электролиза водных растворов. При проведении электрокоагуляции используют растворимые или нерастворимые электроды. Коагуляция может происходить в результате электрофоретических явлений и разряда заряженных частиц на электродах, образования в растворе веществ (хлор, кислород), разрушающих сольватные соли на поверхности частиц.

Электрофлотация – процесс выделения частиц дисперсной фазы золь или эмульсий при участии пузырьков кислорода и водорода, образующихся при электролизе воды. На аноде возникают пузырьки кислорода, а на катоде – водорода. Поднимаясь в сточной воде, эти пузырьки флотируют взвешенные частицы. При использовании растворимых электродов происходит образование хлопьев коагулянтов и пузырьков газа, что способствует более эффективной флотации.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4
ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ ОБРАБОТКИ
ЖИДКИХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
НА ПРИМЕРЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

Цель работы: изучить теоретические основы и принципы электрохимической активации жидких полидисперсных систем; ознакомиться с устройством и принципом действия лабораторного модуля электрохимической активации растворов; исследовать закономерности изменения физико-химических (рН, титруемая кислотность) и электрофизических (электропроводность) свойств молочной сыворотки в процессе электрохимической активации.

Теоретическое обоснование

Термин «электрохимическая активация» появился в результате исследований, которыми было установлено, что жидкости. Подвергнутые электрохимической обработке переходят в термодинамически неравновесное состояние и в течение определенного времени проявляют аномально высокую химическую активность. Электроактивированными водные растворы называют только в период их пребывания в термодинамически неравновесном состоянии. Растворы, достигшие термодинамического равновесия, являются дезактивированными.

При электролизе водно-солевых растворов протекают следующие электродные процессы. На аноде происходит разложение молекул воды с образованием молекулярного кислорода и ионов водорода, вследствие чего анодная фракция (анолит) имеет кислую реакцию среды. При наличии в растворе ионов хлора они восстанавливаются до атомарного хлора, который частично выделяется в газообразном виде или растворяется в воде с образованием гипохлоритов – соединений, содержащих активный хлор.

На катоде молекулы воды диссоциируют с образованием водорода и избытка гидроксид-ионов, в результате чего катодная фракция раствора (католит) приобретает щелочную реакцию среды. Наличие в растворе растворенного углекислого газа приводит к его взаимодействию с гидроксид-ионами и образованию анионов угольной кислоты.

Состав анодной и катодной фракции зависят от следующих факторов:

- исходного состава воды или обрабатываемого сырья;
- плотности тока, напряженности электрического поля и других параметров электролиза;
- электродных материалов, конструкции и режима работы установки;
- температуры и продолжительности процесса;
- типа и материала полупроницаемой ионоселективной мембраны.

Физико-химические показатели фракций электроактивированной воды (таблица 4.1) свидетельствуют о присущих им аномальных свойствах.

Таблица 4.1 – Свойства фракций электрохимически активированной воды

Показатели	Вода водопроводная	Католит	Анолит
pH	7,6	10,8	2,1
Электропроводность, См	0,84	0,57	4,15
Температура кристаллизации, °C	-0,014	-0,009	-0,026
Поверхностное натяжение, мН/м	74	77	71

При электромембранной обработке молочного сырья происходят аналогичные электродные процессы. Для обработки пищевого сырья рекомендованы электролизеры и электроды, выполненные из чистого графита, так как нержавеющая сталь с течением времени под анодной нагрузкой корродирует, в результате чего в обрабатываемый раствор переходят ионы железа и никеля.

В последние годы в пищевой и биотехнологической промышленности получили применение процессы электрохимической активации водных растворов, жидкого пищевого сырья с целью регулирования pH, химической активности и, как следствие, получения целевых продуктов заданного состава и качества.

Во многих отраслях пищевой и биотехнологической промышленности используются различные по составу, свойствам и технологическому назначению электроактивированные водные растворы, выполняющие функции реагентов, регуляторов pH, буферной емкости и окислительно-восстановительного потенциала среды. К наиболее перспективным следует отнести следующие направления использования процесса электрохимической активации водных растворов.

1) Мойка и дезинфекция технологического оборудования, инвентаря и тары. Анолит губительно действует на вегетативные формы многих микроорганизмов при высокой концентрации гипохлоритов. В связи с этим рассматривается возможности использования анодной фракции как компонента моющих и дезинфицирующих средств.

2) Регулирование pH реакционных растворов в процессах ферментативного катализа безреагентным методом. В ряде случаев возникает проблема несоответствия нативных значений pH перерабатываемого сырья и реакционных растворов оптимуму pH действия используемых ферментных препаратов. Электрохимическая активация позволяет регулировать pH системы без внесения растворов кислот или щелочей.

3) Активация ферментных препаратов. Во многих отраслях пищевой промышленности находят применение процессы электроактивации водных растворов ферментов с целью повышения их активности, увеличения скорости биохимических реакций и выхода их целевых продуктов, сокращения расхода ферментных препаратов. В перспективе возможно использование ЭХА-обработки для активации препаратов молокосвертывающих ферментов и лактазы.

4) Получение концентратов сывороточных белков. При ЭХА-обработке молочной сыворотки наблюдается ее интенсивное вспенивание, связанное с явлением электрофлотации. Белки молочной сывороткой обладают повышенной адгезией по отношению к тонокдисперсным пузырькам кислорода и водорода, образующимся при электролизе воды. Вследствие этого ЭХА-обработка

сыворотки позволяет проводить ее осветление безреагентным методом и получать концентраты сывороточных белков во вспененном состоянии.

Аппаратура и материалы: лабораторная электроактивационная установка, рефрактометр, кондуктометр, титровальная установка, весы лабораторные, баня водяная, мерники металлические емкостью 1 дм³; раствор гидроксида натрия 0,1 н, 1 % спиртовой раствор фенолфталеина, цилиндры на 100 – 500 см³, пипетки на 10 см³.

Методика и порядок выполнения работы

Изучить устройство лабораторной электроактивационной установки (рисунок 4.1), вычертить схему; привести описание работы.

Устройство электроактиватора.

Конструкции электролизеров (электроактиваторов) совершенно различны, но суть процесса одинакова. Простейший электролизер состоит из: емкости, двух электродов, полупроницаемой ионообменной мембраны (анионитовой или катионитовой), изготовленной в форме перегородки или мешка, в который погружается один из электродов. Процесс получения анодной (кислой) и катодной (щелочной) воды состоит в следующем: при включении в сеть переменного тока выпрямителя последний подает на анод положительный заряд постоянного тока, а на катод – отрицательный.

В приготовленном растворе под действием постоянного тока происходит электролитический процесс, в результате которого около анода образуется кислая среда (анолит с pH 2,0 – 2,5), а около катода щелочная (католит с pH 10,0 – 12,0).

Для проведения исследований готовят модельные растворы сухой молочной сыворотки с массовой долей сухих веществ 5, 10, 15, 20 % объемом 1 дм³ путем растворения расчетных навесок сухой молочной сыворотки в питьевой или дистиллированной воде при температуре 40 – 45 °С. Определяют титруемую кислотность.

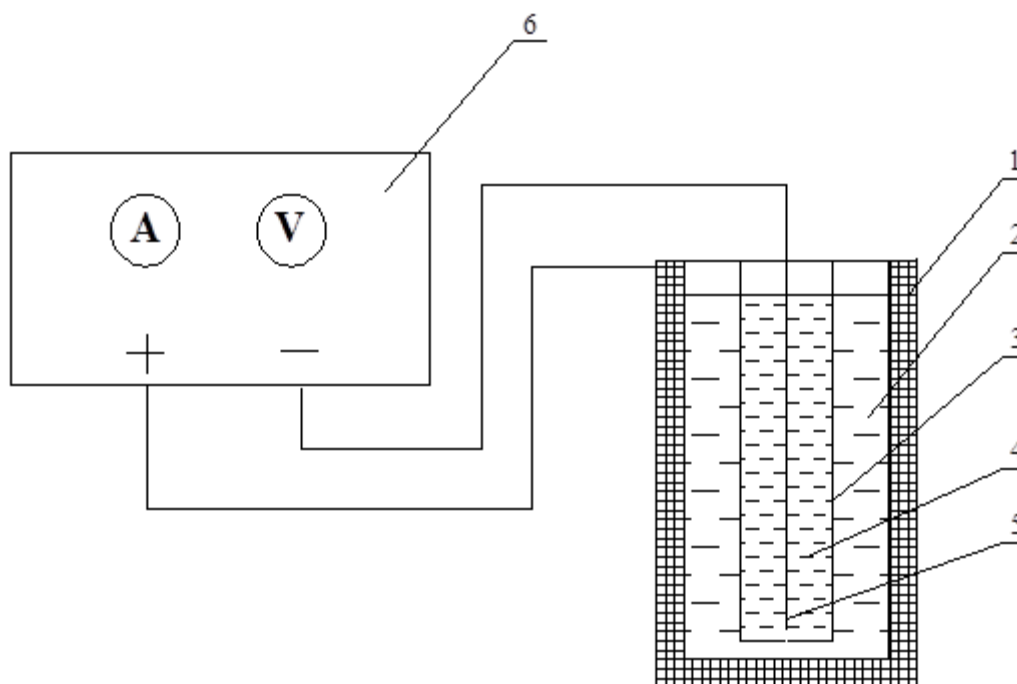


Рисунок 4.1 – Схема лабораторной электроактивационной установки: 1 – анод; 2 – анолит; 3 – мембрана; 4 – католит; 5 – катод; 6 – блок питания

Для этого в коническую колбу вместимостью 150 – 200 см³ отмеривают с помощью пипетки 10 см³ молочной сыворотки и три капли фенолфталеина, смесь тщательно перемешивают и титруют 0,1 н раствором гидроксида натрия (калия) до появления слабо-розового окрашивания, соответствующего контрольному эталону окраски, не исчезающего в течение 1 минуты.

Далее определяют рН, массовую долю сухих веществ (рефрактометрическим методом) и удельную электропроводность приготовленных образцов сыворотки.

Образцы молочной сыворотки помещают в катодную камеру электроактиватора, а в анодную камеру – раствор хлорида натрия 18 – 20 % концентрации. Молочную сыворотку обрабатывают на электроактивационной установке в течение 15 – 20 минут. В процессе работы с интервалом в 3 – 5 минут отбирают образцы сыворотки объемом 15 – 20 см³ для определения массовой доли сухих веществ, титруемой кислотности, рН и удельной электропроводности.

По завершении процесса электроактивации проводят ополаскивание и мойку установки.

Результаты исследований и расчетов заносят в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты исследований процесса электрохимической активации молочной сыворотки

№ образца	Продолжительность обработки, мин.	Удельная электропроводность	Титруемая кислотность, °Т	pH	Массовая доля сухих веществ, %

Для образцов сыворотки с фиксированными значениями массовой долей сухих веществ строят графики зависимости титруемой кислотности, pH, массовой доли сухих веществ, удельной электропроводности, от времени обработки. По результатам исследований всех бригад строят графики зависимости изменения титруемой кислотности и массовой доли сухих веществ молочной сыворотки (по сравнению с исходными значениями) от массовой доли сухих веществ исходных образцов.

Содержание отчета, форма и правила оформления отчета о выполненной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется в тетради и содержит: титульный лист; цель и алгоритм проведения работы; теоретическое обоснование; описание методик проведения экспериментов; результаты исследований; выводы.

Контрольные вопросы

1. Механизмы образования двойного электрического слоя (ДЭС).
2. Теории строения ДЭС.
3. Примеры образования ДЭС, суспензионный эффект.
4. Электрокинетический потенциал.
5. Электроосмос и электрофорез: основные закономерности, практическое применение.
6. Механизмы возникновения потенциалов течения и седиментации.
7. Классификация и характеристика полупроницаемых мембран для электромембранных процессов.

8. Технологические процессы, основанные на электрокинетических явлениях: электродиализ, электрофлотация, электрокоагуляция.

9. Сущность и теоретические основы процесса электрохимической активации водных растворов и биологических жидкостей.

10. Устройство и принцип действия лабораторной электроактивационной установки.

11. Показатели эффективности процесса электрохимической активации молочной сыворотки.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 5.

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Характерным общим свойством суспензий, порошков, эмульсий и аэрозолей является склонность к оседанию или всплыванию частиц дисперсной фазы (седиментация или обратная седиментация).

Скорость процесса седиментации описывается уравнением Стокса:

$$U = (2 * g * (\rho - \rho_0) * r^2) / (9 * \eta) \quad (1)$$

где ρ , ρ_0 – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

При седиментации в поле центробежных сил (процессы центрифугирования и сепарирования) ускорение силы тяжести g в формуле Стокса заменяется на ускорение центробежной силы:

$$a = \omega^2 * R \quad (2)$$

где R – от оси вращения до осаждаемой частицы.

При описании скорости обратной седиментации разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды в формуле Стокса записывается в виде: $\rho_0 - \rho$.

Способность дисперсных систем к седиментации выражается через константу седиментации:

$$S_{\text{сед}} = U / g \quad (3)$$

За единицу константы седиментации принят Сведберг ($1 \text{ Сб} = 10^{-13} \text{ с}$). Для аэрозолей, суспензий, аэрозолей значения константы седиментации очень велики ($10^6 - 10^9 \text{ Сб}$). Если размер частиц суспензий приближается к ультрамикрорегетерогенной дисперсности, скорость седиментации резко снижается. Седиментацию тонкодиспергированных суспензий, эмульсий, золь проводят в центробежном поле.

Осаждению частиц золь препятствуют тепловое движение частиц фазы, а также диффузионный эффект: при оседании частиц золь возникает разность концентраций частиц дисперсной фазы, обуславливающая диффузию частиц

золя в противоположном направлении. При рассмотрении седиментации в микрогетерогенных системах диффузионный эффект практически не учитывается, но для золь он принимает значительные масштабы. В связи с этим, введены понятия седиментационного и диффузионного потоков:

$$i_{\text{диф}} = - (K_B * T / V) * (dv / dx) \quad (4)$$

$$i_{\text{сед}} = (v * g * (\rho - \rho_0)) / V \quad (5)$$

где dv / dx – скорость диффузии;

v - объем частицы дисперсной фазы;

В золях через определенное время после их приготовления значения диффузионного и седиментационного потоков уравниваются, т.е. наступает *седиментационно-диффузионное равновесие*. Факторы, обуславливающие седиментационную устойчивость дисперсных систем, делят на две группы: кинетические и термодинамические.

Кинетическую седиментационную устойчивость количественно можно оценить по величине, обратной константе седиментации:

$$(1 / S_{\text{сед}}) = (9 * \eta) / (2 * r^2 * (\rho - \rho_0)) \quad (6)$$

Термодинамическая седиментационная устойчивость обусловлена законами диффузии и непосредственно связана с седиментационно-диффузионным равновесием. Количественной характеристикой термодинамической седиментационной устойчивости является гипсометрическая высота:

$$h = (K_B * T) / (v * g * (\rho - \rho_0)) \quad (7)$$

При проведении седиментационного анализа дисперсности в гравитационном поле используются следующие методы:

- методы, основанные на измерении массы (объема) осадка, выпавшего на дне сосуда или отобранного из градуированного цилиндра с заданной высоты слоя суспензии (пипеточный метод), через определенные промежутки времени; недостатки данных методов – трудоемкость (сложность отбора проб, длительное высушивание влажных образцов) и низкая точность;

- метод Вигнера, заключающийся в измерении гидростатического давления столба суспензии с помощью сообщающихся сосудов, в один из которых помещается исследуемая суспензия, а в другой – чистый растворитель;
- метод Одена, состоящий в измерении массы осадка, выпавшего за определенное время на чашке, связанной с весами, по показаниям которых определяют зависимость массы осевшего осадка от времени, для этих целей используют торсионные весы, позволяющие определить массу осадка с точностью до 1 мг.

Последний метод может быть реализован в условиях, при которых выполняется закон Стокса (частицы имеют сферическую форму, движутся ламинарно и независимо друг от друга с постоянной скоростью, трение является внутренним для дисперсионной среды). Поэтому описываемый метод используется для дисперсионного анализа суспензий, эмульсий, порошков с размерами частиц 10^{-5} - 10^{-2} см. При высокой скорости оседания частиц большого размера развивается турбулентный режим, движение становится равноускоренным.

При дисперсионном анализе высокодисперсных систем (лиозоли, аэрозоли) или систем с малой разностью плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды седиментацию проводят в центробежном поле с использованием центрифуг различной конструкции. Для определения гранулометрического состава высокодисперсных порошков применяется седиментометр типа СВ-3, принцип работы которого основан на осаждении частиц в центробежном поле с непрерывным взвешиванием и записью кинетического хода процесса. Седиментометр состоит из центрифуги, узла управления и вторичного потенциометра, смонтированных в одном корпусе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Цель работы: изучение основных методов получения и стабилизации лиофобных дисперсных систем. Определение заряда частиц и составление формул мицелл; наблюдение явления опалесценции в золях.

Теоретическое обоснование

Дисперсные системы являются гетерогенными, то есть состоят из двух или нескольких фаз и занимают промежуточное положение между системами, содержащими макрофазы, и истинными растворами.

Одна из фаз дисперсной системы находится в измельченном состоянии и называется *дисперсной фазой*. Другая часть дисперсной системы, в которой распределяются частицы диспергированного вещества, называется *дисперсионной средой*. При этом агрегатное состояние каждой фазы может быть любым (твердым, жидким, газообразным). Поэтому дисперсные системы весьма разнообразны, они широко распространены в природе, технике, а также в самых различных технологических процессах.

Для образования дисперсных систем нужно обеспечить определенную степень дисперсности или раздробленности вещества.

Дисперсность D является величиной, обратной линейному размеру частиц l , т. е. $D=1/l$. Размеры частиц в дисперсной системе могут превышать размеры молекул в несколько сотен и тысяч раз. Они находятся в пределах от 10^{-9} до 10^{-5} м. Мерой измельченности или дисперсности вещества является его *удельная поверхность* $S_{уд}$, представляющая собой поверхность 1 единицы объема или массы:

$$S_{уд} = \frac{S}{V}, \frac{M^2}{M^3} \quad \text{или} \quad S_{уд} = \frac{S}{m}, \frac{M^2}{кг} \quad (5.1)$$

где S – поверхность всех частиц, $V(m)$ – объем (масса) всех частиц.

В связи с тем, что частицы в дисперсных системах имеют поверхность, причем высокоразвитую, вся система приобретает особые свойства, отличные от

гомогенных систем. Эти свойства связаны с большим избытком свободной поверхностной энергии G_s зависящей от гетерогенности в системе (величины поверхностного натяжения) и от величины поверхности раздела S , то есть дисперсности:

$$G_s = \sigma \times S \quad (5.2)$$

Основным свойством большинства дисперсных систем является их принципиальная термодинамическая неустойчивость, как и любых систем, обладающих избытком энергии. В них самопроизвольно протекают процессы, направленные на снижение поверхностной энергии путем уменьшения поверхности раздела. Для своего существования дисперсные системы требуют стабилизации. Стабилизатором может быть вещество, специально вводимое в систему, или компонент системы, находящийся в ней в избытке. Такими термодинамически неустойчивыми к агрегации являются *лиофобные* дисперсные системы. В отличие от них существует небольшой класс термодинамически равновесных систем, не нуждающихся в дополнительной стабилизации. Таковыми являются *лиофильные* дисперсные системы. Они обладают малым значением межфазной поверхностной энергии из-за сильного взаимодействия дисперсионной фазы и среды.

Методы получения дисперсных систем

Промежуточное положение дисперсных систем между молекулярно-дисперсными гомогенными системами и макроскопическими гетерогенными приводит к двум принципиально различным и противоположным друг другу способам их получения: *диспергированием*, то есть измельчением макрофаз и *конденсацией*, то есть собиранием молекул в агрегаты из истинных растворов.

Все методы получения дисперсных систем можно представить в виде схемы (рисунок 5.1).

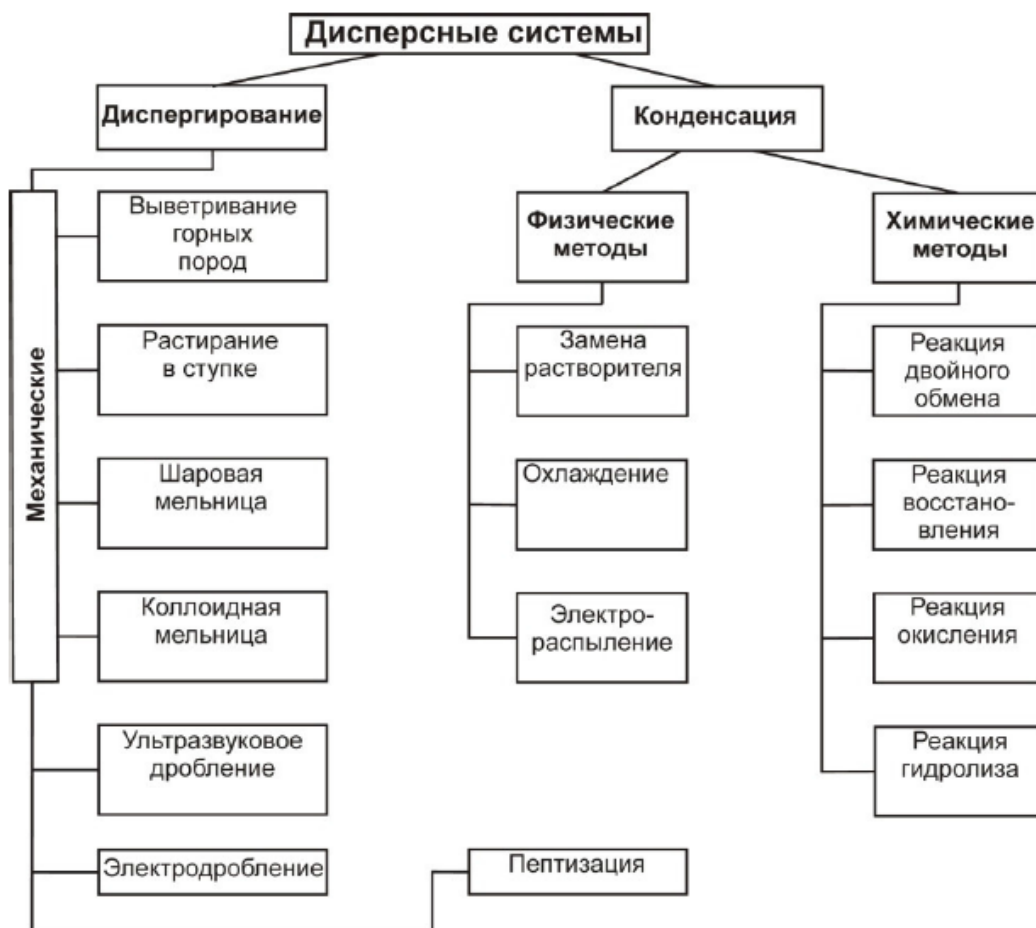


Рисунок 5.1 – Методы получения лиофобных дисперсных систем

Методы получения дисперсных систем, основанные на раздроблении различных веществ, делятся на механические, электрические, ультразвуковые, химические (пептизация). Самопроизвольное диспергирование различных веществ постоянно имеет место в природе. Часто оно происходит в результате обвалов, выветривания горных пород. При искусственном проведении процесса диспергирования затрачивается работа на преодоление молекулярных сил при измельчении вещества. Затрачиваемая работа пропорциональна величине образующейся поверхности S :

$$A = K \cdot G_s = K \cdot \sigma \cdot S \quad (5.3)$$

где G_s – свободная энергия образующейся поверхности; K – коэффициент, зависящий от природы вещества, среды, метода дробления; σ – поверхностное натяжение или удельная поверхностная энергия; S – поверхность.

При измельчении в систему часто вводят различные вещества, которые облегчают процесс диспергирования. Такими веществами чаще всего являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), снижающие поверхностное натяжение и, следовательно, общую работу диспергирования. Эффект адсорбционного понижения прочности материалов был открыт П.А. Ребиндером и называется его именем. *Эффект Ребиндера* широко используется в промышленности. Например, измельчение руды всегда проводят в водной среде в присутствии ПАВ. Качество обработки деталей на станках в присутствии эмульсии ПАВ резко повышается, увеличивается срок службы металлорежущего инструмента, и снижаются энергозатраты на проведение процесса.

Для измельчения в промышленности применяются различные типы шаровых мельниц, в которых сочетаются удары и истирание. Размол производится шарами, которые при вращении падают, перекатываются и трутся друг об друга. Шаровые мельницы не обеспечивают получение высокодисперсной фазы. Большая степень дисперсности достигается при работе коллоидной мельницы.

Диспергирование двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей приводит к образованию *эмульсий*. Для получения эмульсий на практике чаще всего используют метод диспергирования, хотя возможно применение и конденсационного метода. Самопроизвольное слияние капель эмульсий носит название *коалесценции*, а стабилизаторы системы называются в данном случае *эмульгаторами*. Принято условно называть полярную фазу эмульсии – «*водой*», а неполярную – «*маслом*».

В связи с этим различают два типа эмульсий: «*прямые*» – масло в воде (М/В) и «*обратные*» – вода в масле (В/М). Прямые эмульсии хорошо смешиваются с водой, имеют большую электропроводность. Обратные эмульсии обладают противоположными свойствами.

Химическое диспергирование называется *пептизацией* и применяется для свежеприготовленного осадка. Старые осадки не поддаются химическому диспергированию.

В отличие от *метода диспергирования*, основанного на измельчении крупных частиц, *конденсационный метод* связан с агрегацией молекул в более крупные частицы. В основе этого метода лежат процессы возникновения и роста зародышей новых фаз.

Физические способы связаны с изменением среды или условий (температуры, давления) существования раствора таким образом, чтобы вещество из растворимого становилось нерастворимым. К физическим способам относятся собственно конденсация, электрораспыление в дуге постоянного или переменного тока, замена растворителя. Так, при резком охлаждении воздуха и конденсации водяных паров образуется туман в природе. Наиболее распространен метод замены растворителя. Раствор какого-либо вещества постоянно добавляют в жидкость, в которой это вещество нерастворимо. Получается пересыщенный раствор и идет конденсация молекул в частицы.

Химические способы – это любые химические реакции, приводящие к образованию труднорастворимых соединений. Уже небольшие концентрации таких веществ отвечают значительному пересыщению раствора.

Практически наиболее высокодисперсные системы образуются при смешении концентрированного раствора одного вещества с разбавленным раствором другого. Высокая концентрация одного обеспечивает большое пересыщение и большую скорость возникновения зародышей, а малая концентрация другого ограничивает скорость их роста. Кроме того, избыток одного из веществ выполняет роль стабилизатора.

Аппаратура, оборудование и материалы: конические колбы, дистиллированная вода, 2 % спиртового раствор канифоли, кювета с плоскопараллельными стенками, 1,5 % раствор KMnO_4 , 1 % раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1 % раствор $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0,05 н раствор хлорного железа, пробирки, твердый желатин, 2М KCl , 0,05М K_2SO_4 , 0,005М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Методика и порядок выполнения работы

1. Получить золь физическим способом по методу конденсации (замена растворителя).

2. Получить золь химическим способом по реакции восстановления.

Определить заряд частиц. Составить формулу мицеллы.

3. Получить золь методом химического диспергирования (пептизацией) и конденсацией. Определить заряд частиц.

Получение золя канифоли методом замены растворителя

Канифоль практически не растворима в воде. При замене растворителя (спирта) на воду, образуется «белый» золь, который в проходящем свете окрашен в оранжевый свет, а при боковом освещении дает голубую окраску. Стабилизатором этого золя являются продукты окисления канифоли и содержащихся в ней примесей. Строение мицелл в таком золе известно недостаточно.

В коническую колбу с 2,5 см³ дистиллированной воды приливают по каплям 0,5 см³ 10 % спиртового раствора канифоли (камфорный спирт) и встряхивают. Наблюдают окраску золя в проходящем свете и при боковом освещении. Устанавливают, дает ли золь конус Тиндаля. Для этого наливают его в кювету с плоскопараллельными стенками и наблюдают, появляется ли опалесценция при пропускании сквозь кювету светового луча. Для сравнения тот же опыт проделывают с дистиллированной водой или истинным раствором.

Получение золя диоксида марганца реакцией восстановления

При добавлении тиосульфата натрия к раствору перманганата калия последний восстанавливается до диоксида марганца. Реакция протекает по уравнению:

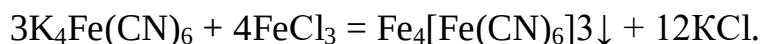


В присутствии избытка перманганата образуется золь диоксида марганца. Синтез выполняется следующим образом: 1 см³ 1,5 % раствора KMnO_4 помещают в колбу и разбавляют водой до 10 см³. В разбавленный раствор вводят по каплям 0,5 – 1,0 см³ 1 % раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца. Проверяют, дает ли золь конус Тиндаля. Определяют заряд частиц. Записывают формулу мицеллы, считая стабилизатором KMnO_4 .

Получение золя берлинской лазури двумя методами.

Метод конденсации

При смешении раствора хлорида железа и ферроцианида калия $K_4Fe(CN)_6$ получается темно-синий золь берлинской лазури:



Реакцию проводят следующим образом: к 5 см³ 0,1 % раствора $K_4Fe(CN)_6$ приливают по каплям 0,05 н раствор хлорного железа. Проверяют, даст ли золь конус Тиндаля. Определяют заряд частиц.

В отчете записывают формулу мицеллы, считая стабилизатором одно из исходных веществ.

Метод диспергирования (пептизация)

К 5 см³ 20 % раствора желтой кровяной соли $K_4Fe(CN)_6$ добавляют 3 – 5 капель 2 н раствора хлорного железа. Не перемешивать! Выпавший осадок берлинской лазури быстро переходит в состояние геля (осадка). Жидкость над гелем осторожно сливают и небольшое количество геля переносят шпателем в стакан с 40 – 50 см³ дистиллированной воды. Гель самопроизвольно пептизируется с образованием темно-синего золя берлинской лазури. Определяют заряд частиц. Записывают формулу мицеллы.

Получение золя желатина из твердого коллоида

Помещают в пробирку кусочек твердого желатина и добавляют 10 см³ воды. Оставляют на 10 – 15 минут для набухания твердого желатина, после чего нагревают пробирку на водяной бане для ускорения процесса образования коллоидного раствора.

Содержание отчета, форма и правила оформления отчета о выполненной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется в тетради и содержит: титульный лист; цель и алгоритм проведения работы; теоретическое обоснование; описание методик проведения экспериментов; результаты исследований; выводы.

В отчете кратко описывают методику получения зольей, отмечают, к какому способу получения относится данный синтез. Приводят химические реакции

(для химического способа) с указанием условий проведения и концентрации исходных веществ. Отмечают заряд частиц золей, найденный из опыта. Записывают формулы мицелл. Описывают характер опалесценции в золях.

Контрольные вопросы

1. Общие условия получения стабильных лиофобных систем.
2. Общая характеристика методов получения дисперсных систем.
3. Эффект Ребиндера.
4. Пептизация.
5. Метод конденсации, его виды и условия осуществления.
6. Физическая и химическая конденсация.
7. Строение мицеллы. Правило Фаянса.
8. Опалесценция. Уравнение Релея, его анализ.
9. Расскажите о двух методах получения золя берлинской лазури.

Задачи

1. Найдите удельную поверхность пылевидного топлива, если известно, что угольная пыль предварительно просеивается через сито с отверстиями в $7,5 \times 10^{-5}$ м, плотность угля равна $1,8 \times 10^3$ кг/м³.
2. Найдите удельную поверхность частиц золя сернистого мышьяка, средний диаметр частиц которого равен $1,2 \times 10^{-7}$ м, плотность сернистого мышьяка равна $3,46 \times 10^3$ кг/м³.
3. Дисперсность частиц коллоидного золота $D = 108$ м⁻¹. Принимая форму частиц золота в виде кубиков, определите, какую поверхность они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Золота взято 1×10^{-3} кг. Плотность золота равна $19,6 \times 10^3$ кг/м³.
4. Золь ртути состоит из сферических частиц диаметром 6×10^{-5} м. Чему равна суммарная поверхность частичек, образующихся из 1×10^{-7} м³ ртути?
5. Вычислите удельную поверхность 1 кг угольной пыли с диаметром частиц, равным 8×10^{-5} м. Плотность угля $1,8 \times 10^3$ кг/м³.
6. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина, плотность которого $2,5 \times 10^3$ кг/м³, если ее частицы принять шарообразными, а

средний диаметр частиц, равным $0,5 \times 10^{-6}$ м. Суспензию считать монодисперсной.

7. Золь ртути состоит из шариков диаметром $1 \cdot 10^{-8}$ м. Чему равна суммарная поверхность частичек, образующихся из 1×10^{-3} кг ртути ? Плотность ртути равна $13,56 \times 10^3$ кг/м³.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 6

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СВЕТОВОЙ, ЭЛЕКТРОННОЙ И УЛЬТРАМИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Световая микроскопия.

Из всех оптических методов световая и электронная микроскопия позволяют исследовать наиболее широкий круг дисперсных систем как по размерам частиц, так и по агрегатному состоянию фаз. Разрешающая способность световой микроскопии составляет:

$$d = (k \times \lambda) / (n \times \sin \alpha), \quad (1)$$

где k – постоянная, определяемая условиями освещения;

λ – длина волны падающего света;

n – показатель преломления среды;

α – угол апертуры.

Исходя из приведенной формулы, разрешающая способность существующих световых микроскопов составляет не менее 0,5 мкм. Для повышения разрешающей способности метода световой микроскопии используют следующие приемы:

- освещение объекта потоком УФ-лучей;
- наблюдение объекта под слоем иммерсионного масла (увеличение численной апертуры микроскопа).

Указанные приемы позволяют понизить минимальный размер наблюдаемых объектов до 100 нм. Метод световой микроскопии используют в коллоидной химии для проведения дисперсионного анализа порошков; определения линейных размеров кристаллов и других микроструктур; дефектоскопии твердых материалов.

Экспериментальные методики световой микроскопии классифицируют по способам освещения исследуемого объекта:

- 1) Освещение объекта в проходящем свете используют при рассмотрении окрашенных объектов или при использовании иммерсионных препаратов.

2) Освещение в отраженном свете применяют для непрозрачных объектов.

Определение линейных размеров объектов при дисперсионном анализе суспензий и зольей, порошков, эмульсий проводят прямым измерением (с использованием окуляр-микрометров); методом сравнения исследуемого объекта со стандартным объектом (с известными размерами), помещенными в одно поле зрения; методом счета. Метод счета удобно использовать при изучении частиц малых размеров. Линейный размер объекта – длину ребра куба l (для частиц кубической формы) или радиус r (для частиц сферической формы) можно рассчитать по формулам:

$$l = \sqrt[3]{m / (4 \times \pi \times \rho \times n)}, \quad (2)$$

$$r = \sqrt[3]{(3 \times m) / (4 \times \pi \times \rho \times n)}, \quad (3)$$

где m – масса навески исследуемого образца (микропрепарата);

ρ – плотность исследуемого вещества;

n – среднее количество частиц по результатам наблюдения определенного количества полей зрения.

Электронная микроскопия.

Для дисперсионного анализа зольей и других ультрамикрорегетерогенных систем широко используется электронная микроскопия. Увеличение разрешающей способности по сравнению со световой микроскопией достигается за счет уменьшения длины волны лучей, падающих на объект. При разности потенциалов 50 кВ, применяемой для эмиссии электронов в существующих электронных микроскопах, теоретическая разрешающая способность составляет 0,5 – 1,0 нм. На практике использование электронных микроскопов различных конструкций позволяет исследовать объекты размером до 5 – 10 нм. Поскольку длина пробега электронов в воздушной среде при используемой разности потенциалов составляет не более 0,2 мм, электронная микроскопия осуществляется в глубоком вакууме.

На практике наиболее широко используется просвечивающая электронная микроскопия, при которой поток электронов частично поглощается

просвечиваемым объектом, а полученной «изображение» проецируется на фотопластинку или флуоресцирующий экран.

Существенным недостатком метода является невозможность наблюдать объект в динамике, поскольку микропрепарат готовится в высушенном виде.

Ультрамикроскопия.

Отличается от обычной световой микроскопии способом подвода потока света к наблюдаемому объекту. Объект освещается мощным боковым потоком света на темном фоне. Главным условием возможности наблюдения микрочастиц является отсутствие распространения падающего светового потока в направлении рассеянных лучей. Наблюдатель в данном случае видит не сами частицы, а рассеянный ими световой поток, даже если размер объектов меньше разрешающей способности используемого микроскопа. Кажущийся диаметр частиц складывается из их истинного размера и разрешающей силы микроскопа.

Метод может быть использован для подсчета количества объектов микрогетерогенной и ультрамикрогетерогенной дисперсности, так как его разрешающая способность составляет до 2 – 3 нм, а также для определения линейных размеров объектов коллоидной химии. При использовании метода счета могут быть использованы формулы (6.2) и (6.3) или функциональные зависимости линейных размеров объектов от концентрации дисперсной фазы:

$$l = \sqrt[3]{c / (v \times \rho)}, \quad (4)$$

$$r = \sqrt[3]{(3 \times c / (4 \times \pi \times v \times \rho))}, \quad (5)$$

где c – молярная концентрация раствора;

v - частичная концентрация дисперсной фазы.

Метод счета в данном случае более применим при исследовании клеток микроорганизмов, белковых мицелл и других коллоидных микроструктур, образуемых высокомолекулярными соединениями. Функциональные зависимости (8.4) и (8.5) могут быть использованы в дисперсионном анализе зольей. Ультрамикроскопия может быть использована для исследования любых дисперсных систем независимо от агрегатного состояния фаз. В настоящее время

созданы приборы, позволяющие автоматизировать операцию по подсчету частиц с помощью фотоэлементов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ДИСПЕРСНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Цель работы: определить дисперсионный состав микрогетерогенной системы (эмульсии или суспензии) методом оптической микроскопии.

Теоретическое обоснование

Метод оптической микроскопии (ОМ).

Метод ОМ состоит в изучении дисперсионного состава микрогетерогенной системы с помощью оптического микроскопа. Метод заключается в визуальном определении размеров, числа и формы частиц в поле зрения микроскопа. В методе ОМ экспериментально находят линейный размер частиц и рассчитывают основные гранулометрические характеристики системы: средние размеры частиц и функции распределения частиц по размерам. Для усреднения параметров полидисперсной системы используют следующие виды показателей: среднечисленный радиус r_n (одинаковое число частиц); среднеповерхностный r_s (одинаковая суммарная поверхность); среднемассовый r_m (одинаковая общая масса или объем частиц).

Для нахождения любого среднего радиуса реальную полидисперсную систему условно заменяют идеальной монодисперсной системой с частицами правильной формы и одинакового размера. Тогда для r_n , r_s , и r_m , будем иметь следующие выражения:

$$r_n = \frac{\sum n_i \cdot r_i}{\sum n_i} \quad (6.6)$$

$$r_s = \frac{\sum n_i \cdot r_i^3}{\sum n_i \cdot r_i^2} \quad (6.7)$$

$$r_m = \frac{\sum n_i \cdot r_i^4}{\sum n_i \cdot r_i^3} \quad (6.8)$$

где n_i – число частиц данной фракции с радиусом r_i ; $\sum n_i$ – суммарное число частиц в системе.

Для монодисперсной системы эти три средних радиуса равны друг другу. Для полидисперсной $r_m > r_s > r_n$. Отношение

$$\frac{r_n}{r_m} = k_n \quad (6.9)$$

называется *коэффициентом полидисперсности*. Чем больше разброс частиц по размерам, тем меньше k_n . Для полидисперсных систем $k_n < 1$, для монодисперсных $k_n = 1$. Для нахождения функций распределения по размерам определяют процентное содержание числа частиц каждой фракции по отношению к общему количеству частиц:

$$Q_{ni} = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100 \%. \quad (6.10)$$

Процентное содержание поверхности частиц данной фракции по отношению к их общей поверхности:

$$Q_{s_i} = \frac{n_i \cdot r_i^2}{\sum n_i \cdot r_i^2} \cdot 100 \%. \quad (6.11)$$

Процентное содержание объема (массы) частиц данной фракции по отношению к их общему объему (массе):

$$Q_{v_i} (Q_{m_i}) = \frac{n_i \cdot r_i^3}{\sum n_i \cdot r_i^3} \cdot 100 \%. \quad (6.12)$$

Зависимости $Q_n = f(r)$, $Q_s = f(r)$ и $Q_m = f(r)$ являются интегральными кривыми численного, поверхностного и массового распределения частиц по размерам. Каждая точка интегральной кривой (рисунок 6.1 а) характеризует процентное содержание (поверхность, объем) частиц, обладающих размерами данного и больших радиусов (от $r_{\max}$ до r_i). Например, Q_1 – это количество (поверхность, объем) всех частиц с $r \geq r_1$, а Q_2 – это общее количество частиц с $r \geq r_2$. Для фракции, содержащей частицы с размерами от r_1 до r_2 , процентное содержание равно $\Delta Q = Q_1 - Q_2$.

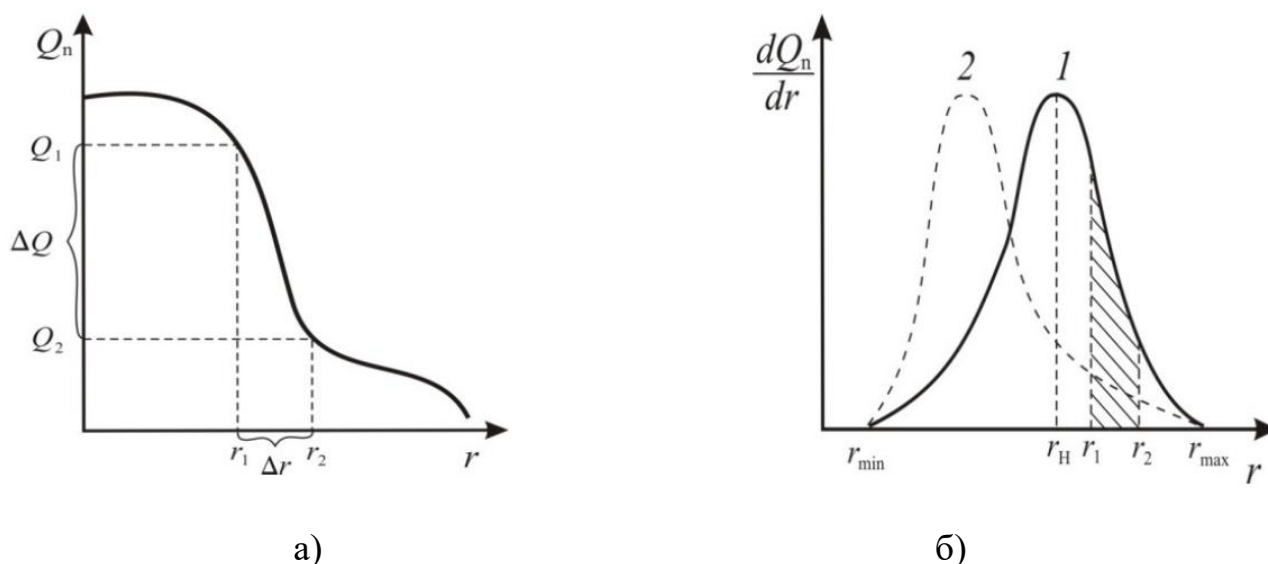


Рисунок 6.1 – Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые численного распределения частиц по размерам

Дифференциальные кривые численного, поверхностного и массового распределения, представляют собой зависимости плотности распределения частиц по размерам: $dQ_n/dr = f(r)$, $dQ_s/dr = f(r)$ и $dQ_m/dr = f(r)$. Для получения этих зависимостей графически дифференцируют интегральные кривые распределения. По форме дифференциальные кривые распределения часто являются статистическими кривыми распределения с одним максимумом, но могут быть и другими в зависимости от характера дисперсности исследуемой системы (рисунок 6.1 б).

Максимум на дифференциальной кривой 1 соответствует наиболее вероятному размеру частиц r_H . Каждая точка этой кривой определяет в процентах от всего количества долю частиц, приходящуюся на частицы данного радиуса. Процентное содержание фракции частиц от r_1 до r_2 характеризуется площадью участка под кривой и ординатами соответствующих радиусов, а площадь под всей кривой соответствует количеству всех частиц в системе, принимаемой за 100 %. На кривой, кроме наивероятнейшего радиуса r_H , можно выделить еще два характерных для системы размера частиц: наименьший радиус $r_{\min}$ и наибольший – $r_{\max}$, отвечающие крайним точкам дифференциальной кривой распределения (рисунок 6.1 б). Чем меньше отличаются $r_{\min}$ от $r_{\max}$, тем больше величина

максимума и тем ближе система к монодисперсной. Для системы, характеризующейся кривой 2, диапазон размеров всех частиц, т. е. верхний и нижний размер частиц, одинаков с системой, отвечающей кривой 1. Однако во второй системе преобладают более мелкие частицы.

К гранулометрическим характеристикам дисперсной системы относятся также удельная поверхность $S_{уд}$ и удельное число частиц $N_{уд}$, которые рассчитываются по уравнениям:

$$S_{уд} = 3/(\rho \times r_s) \quad (6.13)$$

$$N_{уд} = 3 \sum n_i / (4\pi \times \rho \times \sum r_i^3 \times n_i) \quad (6.14)$$

где ρ – плотность дисперсной фазы.

Зная значения средних радиусов r_s и r_m можно найти коэффициент характеризующий степень отклонения частиц от сферической формы или фактор формы частиц ψ :

$$\psi = \frac{r_m^2}{r_s^2}, \quad (6.15)$$

Аппаратура, оборудование и материалы: микроскоп, предметные стекла эмульсия.

Методика и порядок выполнения работы

Для выполнения работы пользуются оптическим микроскопом, в окуляр которого вставлена микрометрическая сетка. Шкала сетки разбивает поле зрения на квадраты. Цена деления сетки зависит от кратности увеличения окуляра и объектива. Каплю с образцом наносят на предметное стекло, помещают под объектив микроскопа и, перемещая тубус микроскопа по вертикали, добиваются наилучшей резкости изображения частиц. Для суспензий за линейный размер принимают наибольшую проекцию частицы на плоскость. Рассматривая образец с разными окулярами, выбирают такой, чтобы получить наилучшее для подсчета частиц увеличение. В поле зрения должно находиться от 20 до 40 частиц.

Пользуясь микрометрической сеткой, подсчитывают число капель (частиц) по фракциям в данном поле зрения (рисунок 6.2).

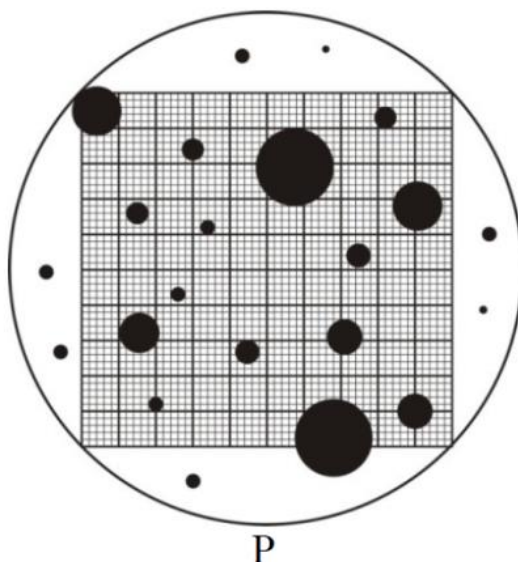


Рисунок 6.2 – Общий вид образца эмульсии в поле зрения микроскопа

Для получения достоверных результатов подсчет частиц следует проводить не менее 6 – 10 раз в разных местах оптического микроскопа.

Таблица 6.1 – Цена деления сетки

Увеличение окуляра	Цена деления сетки при увеличении объектива				
	x7	x4	x2	x1	x0,6
x8	0,014	0,025	0,05	0,10	0,17

Выбор нового поля зрения производят произвольным перемещением образца с помощью микрометрических винтов предметного столика.

Для каждой фракции рассчитывают средний радиус частиц:

$$r_i = \frac{x}{2} \cdot (m + 1/2) \quad (6.16)$$

где x – цена деления сетки (таблица 6.1); m – целое число делений для данной фракции.

Результаты подсчета частиц записывают в таблицу 6.2.

Таблица 6.2 – Результаты подсчета частиц

Размеры фракций	Подсчитанное число частиц						
	Поле 1	Поле 2	Поле 3	Поле 4	Поле 5	Поле 6	Всего n_i
$(0 < d < 1 \text{ дел})$							
$(1 < d < 2 \text{ дел})$							
$(2 < d < 3 \text{ дел})$							
$(3 < d < 4 \text{ дел})$							
$(4 < d < 5 \text{ дел})$							

Дальнейшую обработку данных проводят в соответствии с таблицей 6.2.

По данным таблицы 6.2 и уравнениям (6.6 – 6.9), (6.13 – 6.15) рассчитывают средние радиусы r_n , r_s , r_m , а также k_n , $S_{уд}$, $N_{уд}$, ψ . Затем рассчитывают интегральные $Q_n = f(r)$, $Q_s = f(r)$ и $Q_m = f(r)$ кривые распределения частиц по числу, поверхности и массе, а также дифференциальные $dQ_n / dr = f(r)$, $dQ_s / dr = f(r)$ и $dQ_m / dr = f(r)$. Исходные данные записывают в таблицы 6.3 – 6.6. По результатам расчета строят интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам.

Содержание отчета, форма и правила оформления отчета о выполненной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется в тетради и содержит: титульный лист; цель и алгоритм проведения работы; теоретическое обоснование; описание методик проведения экспериментов; результаты исследований; выводы.

Перечень таблиц и графиков к отчету

1. Таблицы экспериментальных и расчетных данных.
2. Графики $Q_n = f(r)$, $Q_s = f(r)$, $Q_m = f(r)$, $dQ_n / dr = f(r)$, $dQ_s / dr = f(r)$ и $dQ_m / dr = f(r)$.
3. Расчет величин r_n , r_s , r_m , k_n , $S_{уд}$, $N_{уд}$, ψ .

Таблица 6.3

Средний радиус фракции, r_i , м	Число частиц фракции, n_i	$n_i \times r_i$	$n_i \times r_i^2$	$n_i \times r_i^3$	$n_i \times r_i^4$
r_1					
r_2					
r_3					
r_4					
	Σn_i	$\Sigma n_i \times i$	$\Sigma n \times r^2$	$\Sigma n \times r^3$	$\Sigma n \times r^4$

Таблица 6.4

$r \times 10^4, i$	$\Delta Q_n = n_i / \Sigma n_i \times 100\%$	Содержание частиц, где $r \geq r_i$, Q_n , %	$\Delta Q_n / \Delta r$, % м
r_1	ΔQ_{n1}	$\Delta Q_{n1} + \Delta Q_{n2} + \dots + \Delta Q_{nk}$	$\Delta Q_{n1} / \Delta r$
r_2	ΔQ_{n2}	$\Delta Q_{n2} + \Delta Q_{n3} + \dots + \Delta Q_{nk}$	$\Delta Q_{n2} / \Delta r$
r_3	ΔQ_{n3}	$\Delta Q_{n3} + \Delta Q_{n4} + \dots + \Delta Q_n$	$\Delta Q_{n3} / \Delta r$
r_4	ΔQ_{n4}	$\Delta Q_{n4} + \dots + \Delta Q_{nk}$	$\Delta Q_{n4} / \Delta r$
....			
r_k	ΔQ_{nk}	ΔQ_{nk}	$\Delta Q_{nk} / \Delta r$

Таблица 6.5

$r \times 10^4, i$	$\Delta Q_s = (n_i \times r_k^2 / \Sigma n_i \times r_k^2) \times 100\%$	Содержание частиц, где $r \geq r_i$, Q_s , %	$\Delta Q_s / \Delta r$, % м
r_1	ΔQ_{s1}	$\Delta Q_{s1} + \Delta Q_{s2} + \dots + \Delta Q_{sk}$	$\Delta Q_{s1} / \Delta r$
r_2	ΔQ_{s2}	$\Delta Q_{s2} + \Delta Q_{s3} + \dots + \Delta Q_{sk}$	$\Delta Q_{s2} / \Delta r$
r_3	ΔQ_{s3}	$\Delta Q_{s3} + \Delta Q_{s4} + \dots + \Delta Q_{sk}$	$\Delta Q_{s3} / \Delta r$
r_4	ΔQ_{s4}	$\Delta Q_{s4} + \dots + \Delta Q_{sk}$	$\Delta Q_{s4} / \Delta r$
...	...	...	...
r_k	ΔQ_{sk}	ΔQ_{sk}	$\Delta Q_{sk} / \Delta r$

Таблица 6.6

$r \times 10^4, i$	$\Delta Q_m = (n_i \times r_k^3 / \Sigma n_i \times r_k^3) \times 100\%$	Содержание частиц, где $r \geq r_i$, Q_m , %	$\Delta Q_m / \Delta r$, % м
r_1		$\Delta Q_{m1} \Delta Q_{m1} + \Delta Q_{m2} + \dots + \Delta Q_{mk}$	$\Delta Q_{m1} / \Delta r$
r_2		$\Delta Q_{m2} \Delta Q_{m2} + \Delta Q_{m3} + \dots + \Delta Q_{mk}$	$\Delta Q_{m2} / \Delta r$
r_3		$\Delta Q_{m3} \Delta Q_{m3} + \Delta Q_{m4} + \dots + \Delta Q_{mk}$	$\Delta Q_{m3} / \Delta r$
r_4		$\Delta Q_{m4} \Delta Q_{m4} + \dots + \Delta Q_{mk}$	$\Delta Q_{m4} / \Delta r$
...	...	...	...
r_k	ΔQ_{mk}	ΔQ_{mk}	$\Delta Q_{mk} / \Delta r$

Контрольные вопросы

1. Какие существуют методы дисперсионного анализа и в чем их суть?
2. Для каких дисперсных систем применяется седиментационный анализ в гравитационном поле?

3. Напишите уравнение Стокса для скорости седиментационного анализа в гравитационном поле. Поясните физический смысл входящих в него величин. Какими параметрами системы можно изменять скорость осаждения частиц?

4. Каковы условия соблюдения закона Стокса при седиментации? Какие отклонения наблюдаются в случае несоблюдения этих условий?

5. Что такое константа седиментации? Что она характеризует? Напишите выражение константы для седиментации сферических частиц, если осаждение их подчиняется закону Стокса.

6. Каков порядок расчета радиусов частиц?

7. Какие системы называются монодисперсными, а какие полидисперсными? Что служит характеристикой полидисперсности системы?

8. Что характеризует интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам? Как будет меняться вид кривых распределения по мере приближения полидисперсной системы к монодисперсной?

9. Как по интегральной и дифференциальной кривым распределения определить процентный состав фракции частиц с радиусами от r_1 до r_2 ?

10. Для какой системы применяется седиментационный анализ в центробежном поле? Как изменяется скорость оседания частиц в центробежном поле в процессе седиментации?

11. Напишите выражение константы седиментации в центробежном поле.

12. Что включает в себя понятие гранулометрические характеристики системы?

13. Что называется коэффициентом полидисперсности? Как меняется его величина при переходе от монодисперсной системы к полидисперсной?

14. В каких пределах изменяется величина коэффициента полидисперсности?

15. Как изменяется величина S_{y0} и N_{y0} , если увеличить размеры частиц?

16. В чем состоит метод оптической микроскопии (ОМ)?

17. Какие способы усреднения используются в методе ОМ для нахождения средних размеров частиц?

18. Как рассчитывается коэффициент формы для частиц суспензии?

Задачи

1. Рассчитайте время, необходимое для оседания сферических частиц стекла в воде на расстоянии 10^{-2} м, если дисперсность частиц составляет:

1) 10^5 м^{-1} ; 2) 10^6 м^{-1} ; 3) 10^7 м^{-1} .

Плотность дисперсной фазы $2,4 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$; дисперсионной среды $1,0 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$.

2. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария ($\text{м}^2/\text{кг}$), если частицы его оседают в водной среде с высоты 0,226 м за 1350 с.

Предположите, что частицы имеют сферическую форму. Плотность BaSO_4 составляет $4,5 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$; воды 1000 кг/м^3 ; $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$.

3. За какое время сферические частицы Al_2O_3 , распределенные в среде с $\eta = 1,5 \times 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$, оседают с высоты 10^{-2} м? Удельная поверхность частиц составляет: 1) 10^4 м^{-1} ; 2) 10^5 м^{-1} ; 3) 10^6 м^{-1} .

Плотности дисперсной фазы и дисперсной среды равны соответственно 4×10^3 и $1 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$

4. Определите вязкость среды, в которой оседают шарообразные частицы радиусом $2,94 \times 10^{-6}$ м, если путь в 1×10^{-2} м они проходят за 16 часов. Плотность вещества равна $1 \times 10^4 \text{ кг/м}^3$; плотность среды $1 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$.

5. Вычислите время оседания металлических и минеральных частиц в воде. Радиус частиц 1×10^{-7} м; плотность металла $1 \times 10^4 \text{ кг/м}^3$; плотность минерала $2,7 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность воды принять равной $1 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость воды $1,5 \times 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$. Путь h , пройденный частицами, равен 0,1 м.

6. Определите с какой скоростью должны оседать частицы в водной среде в поле тяжести и в центробежном поле с ускорением $1 \times 10^3 \text{ м/с}^2$. Радиус частиц 1×10^{-5} м; плотность вещества $1 \times 10^4 \text{ кг/м}^3$; плотность воды $1 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость $1 \times 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$.

7. Вычислите время оседания частиц в воде, радиус которых 1×10^{-8} и 1×10^{-9} м если плотность вещества 1×10^4 кг/м³; плотность воды 1×10^3 кг/м³, а ее вязкость равна $1,5 \times 10^{-3}$ Н×с/м². Частицы осели на 1×10^{-2} м.

8. С какой скоростью будут оседать капли водяного тумана с радиусами частиц $r_1 = 10^{-4}$ м, $r_2 = 10^{-6}$ м, если вязкость воздуха $1,8 \times 10^{-5}$ Н×с/м²; плотность воды 1×10^3 кг/м³? Плотность воздуха принять равной 0.

9. Найдите скорость оседания частиц суспензии каолина в воде при 15 °С. Радиус частиц 2×10^{-6} м; плотность каолина равна $2,2 \times 10^3$ кг/м³; вязкость воды при 15 °С равна $1,14 \times 10^{-3}$ Н×с/м².

10. Определите скорость оседания частиц радиусом 10^{-6} м, образующихся после помола зерен кофе в воде ($\eta = 1 \times 10^{-3}$ Н×с/м².) и в воздухе ($\eta = 1,8 \times 10^{-7}$ Н×с/м²). Плотность кофе $\rho = 1,1 \times 10^3$ кг/м³; воды и воздуха 1×10^3 кг/м³ и 1,205 кг/м³ соответственно ($T = 298$ К).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ЗОЛЕЙ МЕТОДОМ ТУРБИДИМЕТРИИ

Цель работы: изучить оптические методы исследования дисперсных систем, определить размер частиц золей турбидиметрическим методом, оценить применимость для исследованных систем уравнения Релея.

Теоретическое обоснование

Из оптических методов исследований в коллоидной химии применяют те, которые позволяют проводить дисперсионный анализ, то есть определять размер и форму частиц, удельную поверхность и концентрацию дисперсной фазы. К таким методам относятся световая и электронная микроскопия; методы, основанные на рассеянии лучей света и двойном лучепреломлении.

Наиболее информативными и потому широко используемыми методами определения дисперсности являются световая и электронная микроскопия, позволяющие непосредственно наблюдать частицы и измерять их размеры. Нижний предел световой микроскопии составляет 100 нм, электронной – 2-5 нм. Электронная микроскопия применима только для исследования сухих образцов, что существенно ограничивает границы ее использования.

Важным свойством дисперсных систем, на котором основан ряд методов их исследований, является светорассеяние (опалесценция). Теория светорассеяния была разработана Релеем. В ее основе лежит уравнение для интенсивности света I_r , рассеянного единицей объема дисперсной системы со сферическими диэлектрическими частицами, значительно меньшими длины волны падающего света λ (формула (7.1)).

Уравнение Релея лежит в основе оптических методов определения размеров частиц и концентрации дисперсной фазы: ультрамикроскопии, нефелометрии и турбидиметрии.

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности проходящего через дисперсную систему света. Уравнение Релея, применимо при отсутствии светопоглощения, то есть только для неокрашенных золей. При наличии

светопоглощения, а также при увеличении размеров частиц дисперсной фазы интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны в степени, отличной от четвертой. В этом случае при проведении турбидиметрического анализа используют эмпирические уравнения, предложенные Геллером:

$$D = k \times \lambda^{-n} \text{ и } \tau = k' \times \lambda^{-n}, \quad (7.11)$$

где k и k' – эмпирические константы, не зависящие от длины волны.

Значение показателя степени в уравнении (7.11) зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризуемого параметром Z :

$$Z = 8 \times \pi \times r / \lambda, \quad (7.12)$$

С увеличением Z показатель степени n уменьшается. Данная зависимость представлена в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Зависимость параметра Z от показателя степени n

n	Z	N	Z
3,812	2,0	2,807	5,5
3,686	2,5	2,657	6,0
3,573	3,0	2,533	6,5
3,436	3,5	2,457	7,0
3,284	4,0	2,379	7,5
3,121	4,5	2,329	8,0
3,060	5,0	-	-

Аппаратура, оборудование и материалы: растворы золей, дистиллированная вода, спектрофотометр, пикнометры, колбы.

Методика и порядок выполнения работы

Из исследуемых коллоидных растворов (золей) готовят пробы для турбидиметрических исследований с кратностью разбавления не менее чем 1:100. Определяют значения оптической плотности исследуемых образцов в трехкратных повторностях на спектрофотометре при длинах волн ($\lambda_{\text{вак}}$) 400, 440, 490, 540, 590, 670 нм.

По данным турбидиметрических исследований рассчитывают значения $\lg D_{\text{ср}}$ и $\lg \lambda_{\text{вак}}$, строят график зависимости $\lg \lambda_{\text{вак}} = f(\lg D_{\text{ср}})$ и определяют

графическим методом константы уравнения Геллера (7.4), по данным таблицы 1 определяют значение параметра Z , результаты заносят в таблицу 7.2.

Таблица 7.2 – Результаты турбидиметрических исследований зольей

Длина волны, $\lambda_{\text{вак}}$, нм	$\lg \lambda_{\text{вак}}$	Оптическая плотность				$\lg D_{\text{ср}}$	n	Z
		D_1	D_2	D_3	$D_{\text{ср}}$			

Определяют среднее значение длин волн, при которых проводилось измерение оптической плотности, и рассчитывают по уравнению (5) радиус частиц дисперсной фазы исследуемых систем.

Содержание отчета, форма и правила оформления отчета о выполненной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется в тетради и содержит: титульный лист; цель и алгоритм проведения работы; теоретическое обоснование; описание методик проведения экспериментов; результаты исследований; выводы.

Контрольные вопросы

1. Оптические свойства дисперсных систем, оптическая анизотропия;
2. Явление светорассеяния, закон Релея;
3. Сущность микроскопических методов анализа дисперсности (световая и электронная микроскопия, ультрамикроскопия);
4. Сущность методов анализа дисперсности, основанных на светорассеянии (нефелометрия и турбидиметрия);
5. Описание электронно-микроскопического анализа дисперсных систем;
6. Методика проведения турбидиметрического анализа окрашенных зольей;
7. Определение констант уравнения Геллера по данным турбидиметрических исследований.

Задачи

1. Рассчитайте радиус частиц дивинилстирольного латекса по результатам измерения оптической плотности D в кювете длиной $l = 5,01$ см при длине волны света λ (таблица 7.3). Плотность и показатель преломления дисперсной фазы равны $\rho_2 = 0,945$ г/см³ и $n_2 = 1,653$, показатель преломления воды $n_1 = 1,333$. Свет

рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера-Ламберта-Бера.

Таблица 7.3 – Варианты заданий для расчета радиуса частиц

№ варианта	Концентрация латекса, г/л	λ , нм	D	№ варианта	Концентрация латекса, г/л	λ , нм	D
1	0,2	360	0,301	10	0,5	310	0,506
2	0,2	400	0,347	11	0,5	400	0,301
3	0,2	440	0,320	12	0,5	440	0,402
4	0,2	540	0,228	13	0,6	30	0,448
5	0,3	460	0,347	14	0,6	480	0,347
6	0,3	610	0,314	15	0,7	380	0,378
7	0,4	440	0,288	16	0,7	710	0,268
8	0,4	490	0,552	17	0,8	540	0,203
9	0,4	580	0,178	18	0,8	680	0,353

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 7

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ФАКТОРЫ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Под устойчивостью дисперсных систем понимают постоянство во времени их свойств: дисперсности, распределения частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды, межчастичного взаимодействия. Различают два вида устойчивости дисперсных систем:

- 1) седиментационная – устойчивость к осаждению (всплыванию) частиц дисперсной фазы;
- 2) агрегативная – устойчивость к укрупнению размеров (агрегации) частиц дисперсной фазы.

По предложению акад. П.А. Ребиндера все дисперсные системы по механизму их образования подразделяют на лиофильные, образующиеся самопроизвольно, и лиофобные, получаемые в результате принудительного диспергирования или конденсации одной из фаз. В лиофобных дисперсных системах протекают самопроизвольные процессы укрупнения размеров частиц вследствие стремления системы к уменьшению суммарной поверхностной энергии. Такие системы агрегативно неустойчивы. Укрупнение частиц дисперсной фазы в лиофобных системах может происходить по двум механизмам:

- 1) изотермическая перегонка (эффект Кельвина) – перенос вещества дисперсной фазы от мелких частиц к более крупным агрегатам под действием разности химических потенциалов;
- 2) коагуляция – слипание или слияние частиц дисперсной фазы, в общем смысле под коагуляцией понимают потерю системой агрегативной устойчивости.

Процесс изотермической перегонки протекает в три стадии:

- 1) растворение или испарение мелких частиц;

2) диффузионный перенос вещества дисперсной фазы от мелких частиц к крупным;

3) рост крупных частиц.

Первая и третья стадия относятся к химическим процессам и характеризуются высокими значениями энергии активации. Вторая стадия (диффузионная), как правило, лимитирует скорость процесса в целом. Скорость диффузионного массопереноса описывается уравнением закона Фика:

$$\Delta C = C(r_1) - C(r_2) = [(2 \times \sigma \times V_m \times C_\infty) / (R \times T)] \times [(1 / r_1) - (1 / r_2)] \quad (8.14)$$

где $C(r_1) - C(r_2)$ – концентрации частиц малых и больших размеров;

σ - поверхностное натяжение на границе раздела «твердая фаза – жидкость»;

V_m – молярный объем растворителя;

C_∞ - растворимость дисперсной фазы;

r_1, r_2 – радиусы малой и большой частиц.

Коагуляция в разбавленных системах приводит к потере седиментационной устойчивости и расслоению фаз. К процессу коагуляции относится адгезионное взаимодействие частиц дисперсной фазы с макроповерхностями – адгуляция. Термин «коагуляция» обычно используют применительно к слипанию частиц твердой дисперсной фазы, а процесс слияния частиц жидкой и газообразной фаз называют коалесценцией.

Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем.

Различают термодинамические и кинетические факторы устойчивости дисперсных систем. Термодинамическим факторам принадлежит значительно большая роль в обеспечении устойчивости дисперсных систем. Они связаны со снижением поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Кинетические факторы обусловлены гидродинамическими свойствами дисперсионной среды.

Термодинамические факторы.

1) Электростатический – заключается в уменьшении межфазного натяжения за счет возникновения на поверхности частиц двойного электрического слоя.

2) Адсорбционно-сольватный – состоит в уменьшении поверхностного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой благодаря адсорбции и сольватации.

3) Энтропийный – дополняет первые два фактора и действует в системах, в которых частицы или поверхностные слои участвуют в тепловом движении; сущность его заключается в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему среды.

Термодинамические факторы.

1) Структурно-механический – его действие обусловлено тем, что на поверхности частиц имеются пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует определенных затрат энергии.

2) Гидродинамический – связан со снижением скорости коагуляции при повышении вязкости дисперсионной среды и уменьшении разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

На практике агрегативная устойчивость дисперсных систем обеспечивается несколькими факторами одновременно. Наиболее высокая агрегативная устойчивость достигается при совместном действии термодинамических и кинетических факторов. Каждому фактору агрегативной устойчивости соответствуют специфические методы его нейтрализации.

Кинетика коагуляции дисперсных систем.

Коагуляция протекает в термодинамически неустойчивых (лиофобных) дисперсных системах. В зависимости от гидродинамических свойств среды, дисперсности и свойств фазы, скорость коагуляции может колебаться в очень широких пределах.

Количественная теория коагуляции была разработана Смолуховским для монодисперсных золь со сферическими частицами, которые сталкиваются друг с другом в результате броуновского движения. Критическое расстояние, на

котором осуществляется эффективное взаимодействие между частицами, принято равным сумме радиусов двух частиц. Смолуховским было принято, что одновременно друг с другом могут взаимодействовать не более двух частиц. Сделанные допущения позволили применить к процессу коагуляции кинетические закономерности бимолекулярных реакций:

$$-dv_{\Sigma} / dt = K \times v_{\Sigma}^2 \quad (1)$$

где $-dv_{\Sigma} / dt$ – скорость коагуляции;

K – константа скорости коагуляции;

v_{Σ} – частичная концентрация дисперсной фазы в момент времени τ от начала коагуляции.

Константа скорости коагуляции описывается уравнением:

$$K = 8 \times \pi \times D \times R \times P \times e^{-\Delta E / \kappa_6 \times T} \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии;

R – расстояние между частицами;

P – коэффициент, зависящий от формы и размера частиц;

ΔE – средняя энергия, необходимая для слипания частиц.

Поскольку константу скорости коагуляции трудно определить, Смолуховский ввел понятие периода половинной коагуляции θ - времени, в течении которого частичная концентрация дисперсной фазы уменьшилась вдвое:

$$v_{\Sigma} = v_0 / (1 + (\tau / \theta)) \quad (3)$$

где v_0 – частичная концентрация дисперсной фазы в начальный момент времени.

Согласно теории кинетики коагуляции различают быструю и медленную коагуляцию. При быстрой коагуляции все столкновения частиц эффективны, то есть $\Delta E = 0$, $P = 1$, $R = 2 \times r$. Подставив в уравнение (8.16) выражение для коэффициента диффузии (формулы (8.2) и (8.3)), получим уравнение для определения константы скорости быстрой коагуляции:

$$K_6 = (8 \times \kappa_6 \times T) / (3 \times \eta) \quad (4)$$

Таким образом, константа скорости быстрой коагуляции зависит только от температуры процесса и вязкости дисперсионной среды. Теория быстрой коагуляции была развита Мюллером. Основной вывод этой теории, подтвержденный экспериментально, заключается в том, что полидисперсные системы коагулируют быстрее, чем монодисперсные. В данном случае, как и при изотермической перегонке, крупные частицы выступают в качестве «зародышей» (центров коагуляции) для образования агрегатов вещества дисперсной фазы. На практике данный эффект используется для осаждения тонкодисперсных суспензий и золь с использованием флокулянтов – веществ, которые при введении их в дисперсную систему дают хлопьевидные осадки, захватывающие при седиментации более мелкие частицы.

Для медленной коагуляции $\Delta E = 0$, $P \neq 1$, следовательно, можно установить взаимосвязь констант быстрой и медленной коагуляции:

$$K_M = K_6 \times P \times e^{-\Delta E / k_6 \times T} \quad (5)$$

Связь эффективных соударений частиц с потенциальным барьером была показана Н.А. Фуксом. Если $\Delta E \gg k_6 \times T$, то скорость коагуляции стремится к нулю, т.е. система агрегативно устойчива. Фукс использовал представление о коэффициенте замедления (факторе стабильности). Который выражается соотношением:

$$W = K_M / K_6 = (1 / P) \times e^{-\Delta E / k_6 \times T} \quad (6)$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Цель работы: изучение коагуляции и стабилизации дисперсных систем; определение порогов коагуляции различными электролитами, определение защитного числа стабилизатора.

Теоретическое обоснование

Проблема устойчивости дисперсных систем является центральной в науке о дисперсных системах. Задачей технологов в самых различных отраслях промышленности является либо обеспечение устойчивости дисперсных систем (получение покрытий, связующих материалов, аэрозольных препаратов), либо ликвидация их устойчивости (получение осадков, образование структур в материалах).

Под устойчивостью понимается способность системы сохранять неизменной во времени степень дисперсности и распределение частиц по размерам.

Виды устойчивости дисперсных систем. Различают два вида устойчивости дисперсных систем: *седиментационную и агрегативную* (рисунок 8.2).



Рисунок 8.2 – Схема устойчивости дисперсных систем

Все дисперсные системы делятся на *лиофильные* и *лиофобные*. Лиофильные системы обладают агрегативной устойчивостью, а лиофобные системы не устойчивы к агрегации вне зависимости от дисперсности. Обладая огромной поверхностью раздела, они стремятся самопроизвольно уменьшить ее путем уменьшения общей поверхности раздела при слипании частиц.

Процесс слипания частиц носит название *коагуляции*. Это название чаще всего применяют к твердым частицам. Для систем с жидкой дисперсной фазой процесс агрегации частиц называют *коалесценцией*.

Основы теории коагуляции электролитами

Агрегативная устойчивость дисперсной системы определяется балансом сил, действующих между ее частицами. Такими силами являются силы межмолекулярного притяжения и силы отталкивания.

Согласно теории ДЛФО (Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека) общая энергия E взаимодействия частиц равна:

$$U = U_{np} + U_{om}, \quad (8.1)$$

Энергия притяжения обусловлена стремлением системы к уменьшению поверхностной энергии и природа этих сил связана с дисперсионным взаимодействием. Энергия притяжения считается отрицательной, так как препятствует стабилизации системы. Она убывает по степенному закону с увеличением расстояния r между частицами:

$$U_{np} = -\frac{A}{12 \cdot \pi \cdot h^2}, \quad (8.2)$$

где A – константа Гаммакера; h – расстояние между частицами.

Энергия отталкивания считается положительной, так как способствует устойчивости дисперсной системы. Она убывает с расстоянием по экспоненциальному закону:

$$U_{om} = B \cdot \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right), \quad (8.3)$$

где λ – эффективная толщина ДЭС.

Силами отталкивания в дисперсных системах в основном являются электростатические силы. Эти силы действуют не по закону Кулона. Это объясняется тем, что мицелла представляет собой электронейтральное образование и взаимодействия между ними не наблюдается. Оно может возникать только в том случае, когда диффузные части ДЭС перекрываются при сближении частиц. В результате перекрытия возникает отталкивание между противоионами, что приводит к перераспределению зарядов в системе и изменению энергии.

В соответствии с теорией ДЛФО введение в дисперсную систему электролита вызывает сжатие ДЭС на поверхности частиц, в следствии чего, они могут подойти на расстояния, на которых преобладают силы притяжения. Сжатие ДЭС объясняется как уменьшением поверхностного заряда частиц в результате специфической адсорбции ионов электролитов, так и ограничением диффузии противоионов в раствор в результате увеличения ионной силы раствора. По преобладанию первого или второго механизмов различают нейтрализационную и концентрационную коагуляцию.

Нейтрализационная коагуляция характерна для дисперсных систем с частицами, обладающими малым электрическим потенциалом. Наиболее эффективно коагуляция в таких системах протекает при специфической адсорбции ионов электролита, имеющих одинаковый по знаку заряд с противоионами ДЭС. Специфичность адсорбции повышается с увеличением заряда адсорбируемого иона. Для данного вида коагуляции характерна область агрегативной неустойчивости системы при определенной концентрации электролита, называемой порогом коагуляции. Превышение данной концентрации приводит к перезарядке коллоидных мицелл и восстановлению агрегативной устойчивости системы.

Концентрационная коагуляция осуществляется при добавлении индифферентных электролитов, не способных к специфической адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы. Данный вид коагуляции преобладает для систем с высокозаряженными частицами.

Эмпирические правила коагуляции

Порог коагуляции γ – минимальное количество электролита, необходимое для начала коагуляции, устанавливается для концентрационной коагуляции эмпирическим правилом Шульца-Гарди:

$$\gamma = \frac{\text{const}}{Z^6}, \quad (8.4)$$

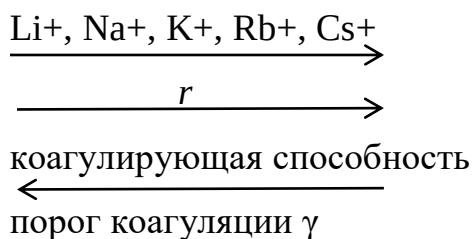
где Z – заряд коагулирующего иона.

В электролите не все ионы вызывают коагулирующее действие, а только те, которые несут заряд, противоположный заряду частицы.

При нейтрализационной коагуляции зависимость определяется эмпирическим правилом Эйлера-Корфа, в котором показатель степени при Z уменьшается до 2:

$$\gamma = \frac{\text{const}}{Z^2} \quad (8.5)$$

При экспериментальном изучении было показано также, что у ионов одинаковой валентности порог коагуляции снижается с увеличением радиуса ионов. Ионы, расположенные в порядке возрастания радиусов и их коагулирующей способности, образуют ряд, который называется *лиотропным*:



Этот вывод находится в соответствии с адсорбционной способностью и размерами радиусов гидратированных ионов.

Аппаратура, оборудование и материалы: дистиллированная вода, конические колбы, электроплитка, пипетки, 2 н раствор FeCl_3 , колбы на 100 см³, 2М KCl , 0,05М K_2SO_4 , 0,005М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 10 пробирок, 0,01 н MgSO_4 , 0,1 % раствора желатина, 1,5 % раствор KMnO_4 , 1 % раствор H_2O_2 , 5 % KNO_3 , 5 % $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 5 % $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Методика и порядок выполнения работы

Вариант 1 Работают с золем гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для получения золя гидроксида железа 150 см^3 дистиллированной воды нагревают в конической колбе до кипения. В кипящую воду приливают из пипетки по каплям $0,8 - 1,0 \text{ см}^3$ 2 н раствора FeCl_3 и кипятят раствор 5 – 6 минут. Получается темно-красный золь гидроксида железа в результате реакции гидролиза FeCl_3 .

Золь охлаждают под струей проточной воды и используют для определения порогов коагуляции различными электролитами.

Грубое определение порогов коагуляции золя при действии различных электролитов

В 3 пробирки на 20 см^3 наливают по 3 см^3 золя. Затем в каждую колбу приливают растворы различных электролитов. О наличии коагуляции судят по помутнению золя по сравнению с контрольной пробой. Для коагуляции используют электролиты KCl , K_2SO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Чтобы исключить влияние катиона, для всех электролитов берется одинаковый K^+ . Таким образом, можно сравнить коагулирующее действие анионов в зависимости от величины их заряда. Порог коагуляции (кмоль/м^3 золя) рассчитывают по формуле:

$$\gamma = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V}, \quad (8.6)$$

где $V_{\text{эл}}$ – объем электролита, пошедшего на коагуляции, см^3 , $C_{\text{эл}}$ – концентрация электролита, кмоль/м^3 (моль/л); V – общий объем системы, см^3 .

Сопоставляя экспериментальное соотношение порогов коагуляции, делают вывод о коагулирующих ионов в электролитах и заряде частиц золя.

Записывают формулу мицеллы.

Точное определение порога коагуляции золя визуальным способом

Коагуляцию золя гидроксида железа проводят электролитом MgSO_4 .

Для этого в 10 пробирок наливают по 10 см^3 золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, дистиллированную воду и возрастающие объемы электролита 0,01 н MgSO_4 и перемешивают (таблица 8.1). В одних пробирках наблюдается помутнение, другие остаются прозрачными. Отмечают помутнение знаком «<+>», а его

отсутствие знаком «<–>». Порог коагуляции – это минимальное количество электролита, необходимое для начала явной коагуляции (помутнения).

Таблица 8.1 – Схема проведения опыта по определению порогов коагуляции золь

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Вода дистиллированная, мл	4,9	4,8	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0
Объем электролита, мл ($V_{эл}$)	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Общий объем системы, мл (V)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Помутнение (+, –)										

Расчет γ ведут по формуле (8.6) для объема электролита, соответствующего пробирке с первым помутнением. Делают вывод о коагулирующем ионе электролита для данной системы.

Определение защитного числа желатина

Для приготовления 0,1 % (1 кг/м³) раствора желатина 0,1 г желатина предварительно заливается 100 см³ воды на 30 минут для набухания. Затем подогревают на плитке при помешивании до полного растворения (не кипятить!) и охлаждают до комнатной температуры. Готовить этот раствор надо заранее, до выполнения первой части работы.

При введении желатина в дисперсную систему достигается защитный эффект, так как вокруг частицы образуется оболочка из макромолекул желатина, препятствующая слипанию частиц. Поэтому при добавлении электролита в количестве, соответствующем порогу коагуляции, коагуляции при некотором количестве желатина не наблюдается. Это минимальное количество желатина, способное защитить систему от коагуляции, называется *защитным числом*.

Затем приливают охлажденный раствор желатина. Через 5 – 10 минут после перемешивания в каждую пробирку доливают 0,01 н раствор $MgSO_4$ в количестве, соответствующем порогу коагуляции (определенному в предыдущем пункте) и снова перемешивают. Для определения защитного числа в 10 пробирок наливают по 5 см³ золя и воды (таблица 8.2).

Таблица 8.2 – Схема проведения опыта по определению защитного числа желатина

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь, мл	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Вода дистиллированная, см ³	0,5	2,0	2,5	3,0	3,5	3,75	4,0	4,25	4,5	4,75
Раствор желатина, мл	4,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,25	1,0	0,75	0,5	1,25
Объем электролита, мл (Vэл)	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,0
Помутнение (+, -)										

Через 3 – 5 минут отмечают «+» и «-» помутнение в пробирках.

Защитное число желатина рассчитывают по формуле (8.7). Для расчета берут минимальное количество желатина в первой светлой пробирке (справа). По величине $V_{защ}$ рассчитывают защитное число желатина S (кг/м³):

$$S = \frac{C_{защ} \cdot V_{защ}}{V} \quad (8.7)$$

где $C_{защ}$ – концентрация защитного вещества, кг/м³; $V_{защ}$ – объем раствора стабилизатора, необходимого для защиты золь, см³; V – общий объем системы, см³.

Делают вывод о механизме защитного действия желатина при данном пороге коагуляции.

Вариант 2 Работают с золем диоксида марганца. Для получения золь диоксида марганца к 5 мл $KMnO_4$ при тщательном перемешивании стеклянной палочкой приливают по каплям 1 % раствор H_2O_2 до тех пор, пока капля образующегося золь, взятая стеклянной палочкой и нанесенная на фильтровальную бумагу, не перестает окрашивать ее в розовый цвет. Получается темно-коричневый отрицательно заряженный золь MnO_2 . Полученный золь разбавляют в четыре раза.

Грубое определение порогов коагуляции при действии различных электролитов

Для нахождения порогов коагуляции в колбочки на 100 мл наливают по 10 см³ золь. Затем в каждую колбочку приливают различные электролиты до появления первой мути. Для коагуляции используют электролиты KNO_3 , $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$. Чтобы исключить влияние аниона, для всех электролитов берется одинаковый анион NO_3^- . Таким образом, можно сравнить коагулирующее действие катионов в зависимости от их заряда.

Порог коагуляции рассчитывают по формуле (8.26).

Сопоставляют экспериментальное соотношение порогов коагуляции и делают вывод о коагулирующих ионах в электролитах. Определяют заряд частиц золя. Записывают формулу мицеллы.

Точное определение порога коагуляции и определение защитного числа во втором варианте проводится также, как и в первом.

Содержание отчета, форма и правила оформления отчета о выполненной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется в тетради и содержит: титульный лист; цель и алгоритм проведения работы; теоретическое обоснование; описание методик проведения экспериментов; результаты исследований; выводы. Рассчитывают грубо пороги коагуляции для золя разными электролитами, находят соотношение между ними. На основании величин порогов коагуляции определяют коагулирующие ионы в электролитах для данного золя и делают вывод о заряде частиц. Записывают формулу мицеллы. Рассчитывают порог быстрой коагуляции. Делают вывод о коагулирующем ионе электролита для данной системы. Рассчитывают защитное число желатина. Делают вывод о характере фактора стабилизации при введении желатина.

Контрольные вопросы

1. Два вида устойчивости дисперсных систем.
2. Лиофобные и лиофильные системы.
3. Факторы стабилизации дисперсных систем.
4. Коагуляция электролитами. Эмпирические правила коагуляции.
5. Теория ДЛФО.
6. Потенциальные кривые взаимодействия частиц.
7. Порог коагуляции в теории ДЛФО.
8. Нейтрализационная коагуляция.
9. Концентрационная коагуляция.
10. Каков знак заряда частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (MnO_2) ?

11. Какие ионы в электролите MgSO_4 являются коагулирующими для золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (MnO_2) ?

12. Каков механизм защитного действия желатина? Какой фактор стабилизации проявляется в данном случае?

Задачи

1. Как расположатся пороги коагуляции электролитов в ряду NaCl , AlCl_3 , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 положительно заряженного золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

2. Золь йодистого серебра получен путем смешивания равных объемов 0,01 н раствора иодида калия и 0,008 н раствора нитрата серебра. Какой из электролитов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или MgSO_4 будет иметь больший порог коагуляции для данного золя и почему?

3. Золь гидроксида кадмия получен путем сливания растворов хлорида кадмия и гидроксида натрия (один из растворов взят в избытке). Каков знак заряда коллоидных частиц, если пороги коагуляции 0,1 н растворами электролитов оказались равными:

Электролит	K_2SO_4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	K_3PO_4	KCl
$\gamma \times 10^3$ кмоль/м ³	0,1	5,0	0,01	5,5

4. Золь сульфата бария получен путем сливания равных объемов 0,01 н раствора нитрата бария и 0,008 н раствора сульфата натрия. Какой из двух электролитов: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ или FeCl_3 будет иметь больший порог коагуляции для данного золя?

5. При коагуляции золя золота разными электролитами получились следующие пороги коагуляции ($\gamma \times 10^3$ кмоль/м³): NaCl – 24; BaCl_2 – 0,35; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – 0,003. Сделайте заключение о заряде частиц золя.

6. Какое количество раствора электролита $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нужно добавить к 1×10^{-3} м³ золя Al_2O_3 , чтобы вызвать его коагуляцию? Концентрация электролита 0,015 кмоль/м³, $\gamma = 0,63 \times 10^{-3}$ кмоль/м³.

7. Для коагуляции 1×10^{-6} м³ золя иодида серебра требуется $0,45 \times 10^{-6}$ м³ водного раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Концентрация электролита 0,035 кмоль/м³. Найти порог коагуляции электролита.

8. Какой объем 0,005 н раствора нитрата серебра надо прибавить к $25 \times 10^3 \text{ м}^3$ 0,016 н раствора иодида калия, чтобы получить отрицательный золь иодида серебра. Изменится ли величина порога коагуляции этого золя, если ее проводить нитратом кальция или нитратом алюминия?

9. Каков заряд частиц гидрозоль сульфида ртути, если для электролитов были получены следующие пороги коагуляции ($\gamma \times 10^3 \text{ кмоль/м}^3$): NaCl – 1,3; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,005; CuSO_4 – 0,0047.

10. Каким электролитом экономичнее коагулировать золь, полученный при сливании следующих водных растворов:

- а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (избыток) и KJ – электролиты: NaNO_3 , ZnCl_2 , CH_3COOK ;
- б) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и AgNO_3 (избыток) – электролиты: KNO_3 , NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- в) CrCl_3 и NH_4OH (избыток) – электролиты: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, HCl, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.
- г) K_2SO_4 (избыток) и $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – электролиты: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, KBr, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 8

КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Поверхностно-активные вещества дифильного строения, обладающие рядом специфических свойств, нашли широкое применение в биотехнологии и пищевой промышленности. Наличие гидрофильной и олеофильной частей у молекул ПАВ является характерной отличительной особенностью их строения. По способности к диссоциации в водных растворах поверхностно-активные вещества делят на ионогенные и неионогенные. В свою очередь ионогенные ПАВ подразделяют на анионные, катионные и амфолитные (амфотерные).

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона. К ПАВ этого типа относятся:

- а) карбоновые кислоты и их соли с общей формулой $R-COOM$ (где M - щелочной металл);
- б) алкилсульфаты $ROSO_2OM$;
- в) алкиларилсульфонаты $RArSO_2OM$;
- г) вещества, содержащие другие типы поверхностно-активных анионов, например, фосфаты, тиосульфаты.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона. К катионным ПАВ относятся:

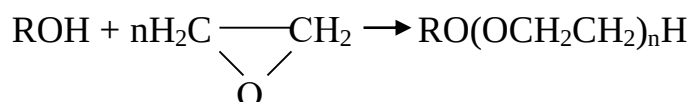
- а) соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов;
- б) соли алкилзамещенных аммониевых оснований.

С помощью катионных ПАВ стабилизируют дисперсные системы с получением положительно заряженных частиц. Катионные ПАВ - наиболее токсичные и наименее биологически разлагаемые из всех ПАВ; их используют часто в качестве бактерицидных, фунгицидных, дезинфицирующих веществ, ингибиторов коррозии.

Амфолитные ПАВ содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, другая - основной характер, например, карбоксильную и аминную

группы. В зависимости от pH среды амфолитные ПАВ обладают анионактивными или катионактивными свойствами.

Неионогенные ПАВ не диссоциируют в растворах на ионы. Неионогенные ПАВ получают путем присоединения этиленоксида к спиртам, карбоновым кислотам, аминам, алкилфенолам и другим соединениям. Например, оксиэтилированные алкилспирты марки синтезируют по реакции:



Углеводородный радикал может содержать от 6 до 18 углеродных атомов, а n может изменяться от нескольких единиц до ста. Перспективными неионогенными ПАВ являются оксиэтилированные жирные кислоты $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Как правило, неионогенные ПАВ являются смесью гомологов с различной длиной полиокспэтиленовой цепи. Наличием полиоксиэтиленовой цепи определяются гидрофильные свойства неионогенных ПАВ. Их коллоидно-химические свойства легко регулировать, изменяя длину полиоксиэтиленовой цепи.

Поведение ПАВ в растворах в значительной степени зависит от природы растворителя – среды. Однако обычно свойства ПАВ характеризуют по отношению к воде, и поэтому они зависят в основном от природы и строения ПАВ. Все дифильные поверхностно-активные вещества делят на истинно растворимые и коллоидные.

К первой группе относится большой класс растворимых в воде дифильных органических соединений с небольшим углеводородным радикалом, например низшие спирты, фенолы, кислоты и их соли, амины. Вещества этого типа находятся в растворе в молекулярно-дисперсном состоянии вплоть до концентраций, соответствующих их истинной растворимости и разделению системы на две сплошные фазы.

Главной отличительной особенностью коллоидных поверхностно-активных веществ является способность образовывать термодинамически устойчивые (лиофильные) гетерогенные дисперсные системы (ассоциативные,

или мицеллярные, коллоиды). Основными характерными свойствами коллоидных ПАВ, обуславливающими их ценные качества и широкое применение, являются:

- способность к самопроизвольному мицеллообразованию – образованию лиофильных коллоидных растворов при концентрации ПАВ выше некоторого определенного значения, называемого *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ);

- способность растворов ПАВ к солюбилизации – резкому увеличению растворимости веществ в растворах коллоидных ПАВ вследствие их «внедрения» внутрь мицеллы; высокая способность стабилизировать различные дисперсные системы.

- высокая поверхностная активность, которая зависит, главным образом, от длины углеводородного радикала (правило Дюкло - Траубе) и определяет адсорбционную способность ПАВ;

- гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) – важнейшая количественная характеристика коллоидных ПАВ, связанная с их различным практическим применением.

Соотношение между гидрофильными свойствами полярной группы и липофильными свойствами углеводородного радикала (его размером) характеризуется числами ГЛБ. Числа ГЛБ определяются путем сравнения способности различных ПАВ к мицеллообразованию, стабилизации эмульсий и др. Каждая структурная единица вносит свой вклад в числа ГЛБ. Числа ГЛБ составляют для гидрофильных групп: $-\text{COOK}$ - 21,1; $-\text{COONa}$ - 19,1; $-\text{COOH}$ - 2,4; $-\text{OH}$ - 1,9; $=\text{O}$ - 1,3; для гидрофобных групп: $=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $=\text{C}=$ - 0,475.

На основании этих данных числа ГЛБ можно рассчитать в соответствии с уравнением:

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \sum (\text{ГЛБ})_{\text{Г}} - \sum (\text{ГЛБ})_{\text{Л}} \quad (9.1)$$

где $\sum (\text{ГЛБ})_{\text{Г}}$ - сумма чисел ГЛБ гидрофильных групп;

$\sum (\text{ГЛБ})_{\text{Л}}$ - сумма чисел ГЛБ липофильных (гидрофобных) групп.

На практике по числам ГЛБ оценивают качество ПАВ. Так, для получения устойчивых прямых эмульсий (масло в воде) используют ПАВ с числами ГЛБ от 10 до 16, для получения обратных эмульсий (вода в масле) - от 3 до 5; при ГЛБ 7-8 наблюдается переход эмульсий от прямых к обратным; числа ГЛБ смачивателей 7-9, моющих средств 13-15, солюбилизаторов в водных растворах – 15-16.

Мицеллообразование и солюбилизация в растворах ПАВ.

Истинная растворимость ПАВ обусловлена, главным образом, увеличением энтропии при растворении и в меньшей мере энтальпийной составляющей (взаимодействием с молекулами воды). Для ионогенных ПАВ характерна диссоциация в водных растворах, благодаря чему энтропия растворения их значительна. Неионогенные ПАВ не диссоциируют и слабее взаимодействуют с водой, поэтому их растворимость существенно меньше при том же размере радикала. Растворение ПАВ, как правило, сопровождается поглощением тепла, и поэтому их растворимость увеличивается с повышением температуры. Малая растворимость ПАВ проявляется в положительной поверхностной активности, а с ростом концентрации – в ассоциации молекул ПАВ, переходящей в мицеллообразование.

Изотермы поверхностного натяжения коллоидных ПАВ отличаются от изотермы истинно растворимых ПАВ резким понижением σ с увеличением концентрации и наличием излома на изотерме в области чрезвычайно малых концентраций, отвечающих истинной растворимости (10^{-3} - 10^{-6} моль/л), выше которых поверхностное натяжение остается практически постоянным. Концентрация в точке излома соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ), выше которой в растворе самопроизвольно протекают процессы образования мицелл и истинный раствор переходит в ультрамикрорегетерогенную систему (золь).

Растворы коллоидных ПАВ являются классическим примером лиофильных гетерогенных систем – равновесных систем с минимумом энергии Гиббса, несмотря на огромную межфазную поверхность. Под мицеллой ПАВ

понимают агрегат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к соответствующему растворителю, а лиофобные соединяются друг с другом, образуя ядро мицеллы. Число молекул, составляющих мицеллу, называют числом агрегации, а общую сумму молекулярных масс молекул мицеллы, или произведение массы мицеллы на число Авогадро – мицеллярной массой. Обратимость лиофильных мицеллярных систем заключается в том, что при разбавлении растворов мицеллы распадаются на молекулы или ионы.

Явление растворения веществ в мицеллах ПЛВ называется *солюбилизацией*. В водных мицеллярных растворах солюбилизируются вещества, нерастворимые в воде, например бензол, красители, жиры. В органических растворах, в которых внутренняя часть мицелл состоит из полярных групп, солюбилизируются полярные молекулы воды. Возможен и третий способ включения солюбилизата в мицеллы, особенно характерный для неноногенных ПАВ. Молекулы солюбилизата, например фенола, не проникают внутрь мицелл, а закрепляются на их поверхности, располагаясь между беспорядочно изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями.

Процесс солюбилизации является самопроизвольным и обратимым; данной концентрации ПАВ и температуре соответствует вполне определенное насыщение раствора солюбилизатом. В результате солюбилизации получаются устойчивые дисперсные системы, подобные самопроизвольно образующимся ультрамикрорегетерогенным эмульсиям.

Явление солюбилизации находит широкое применение в различных процессах, связанных с применением ПАВ, например в эмульсионной полимеризации, при изготовлении эмульсионных смазочных жидкостей, получении фармацевтических препаратов, пищевых продуктов.

Солюбилизация – важнейший фактор моющего действия ПАВ. Это явление играет большую роль в жизнедеятельности живых организмов, являясь одним из звеньев процесса обмена веществ.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 9

РАСТВОРЫ ВМС КАК КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

К ВМС относятся соединения, молекулярная масса которых превышает 500-1000 Да, иногда достигая 10^6 Да, а линейные размеры превышают 100 нм. Такие гигантские молекулы называются макромолекулами. Для них характерна пространственная конформация и способность образовывать надмолекулярные структуры, а также сложное поведение в растворах.

ВМС бывают природными (биополимеры) - белки, полисахариды, натуральный каучук, смолы, а также искусственно полученными. Синтетические ВМС получают методами полимеризации и поликонденсации.

Классификация ВМС

1. По химическому составу макромолекул: карбоцепные $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ (полиэтилен), гетероцепные $(-\text{CONH}-\text{CHR}-)_n$ (белки), элементоорганические $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-)_n$ (полиорганосилоксаны).

2. По типу расположения звеньев в макромолекуле: линейные (натуральный каучук); разветвлённые (крахмал); трехмерно сшитые (молекулярные сита, ионообменные смолы).

3. По конформационной структуре макромолекул: линейные, глобулярные (глобулины, казеин), фибриллярные (эластин, коллаген).

4. По упорядоченности структуры: неупорядоченные (аморфные), упорядоченные (кристаллические), для которых степень кристалличности не превышает 10-50%. Таким образом, в реальных ВМС всегда имеются аморфные и кристаллические области.

Особенностью ВМС является возможность существования только в двух конденсированных агрегатных состояниях (жидком и твёрдом), т.к. температура разложения ВМС ниже температуры кипения ВМС. Для ВМС характерны три физических состояния: твердое (аморфно-кристаллическое), высокоэластичное (каучукоподобное) и жидкое (вязко-текущее).

Характеристика растворов ВМС как коллоидных систем.

Растворы ВМС являются термодинамически устойчивыми истинными растворами, но размеры макромолекул сближают их свойства со свойствами лиофобных дисперсных систем, т.е. они занимают промежуточное положение между истинными растворами и дисперсными системами, а также имеют особые специфические свойства.

Принципиальными отличиями растворов ВМС от лиофобных дисперсных систем являются гомогенность и термодинамическая устойчивость.

Общие свойства растворов ВМС с дисперсными системами: кинетическая устойчивость, способность к обратимому структурообразованию (золь-гель), светорассеянию, молекулярно-кинетическим явлениям (осмосу, броуновскому движению, диффузии), мембранным методам разделения (обратному осмосу, ультрафильтрации), к адсорбции и адгезии.

Особые свойства растворов ВМС связаны с большой молекулярной массой, гибкостью, степенью скрученности макромолекул.

1 Высокая вязкость растворов ВМС.

2. Осаждение ВМС и белков. Растворы ВМС, белков агрегативно и кинетически устойчивы и самопроизвольно не осаждаются. ВМС небелковой природы обратимо осаждаются при замене растворителя. ВМС белковой природы могут осаждаться по типу коагуляции, высаливания или коацервации.

Коагуляция белков необратима, подчиняется теории ДЛФО и происходит при уменьшении дзета-потенциала глобулярных белков в изоэлектрической точке. Например, при коагуляции казеина при получении творога.

Высаливание - это уменьшение растворимости белка (десольватация) в концентрированном растворе электролита и выпадение его в осадок. Высаливание является обратимым процессом и отличается от необратимой коагуляции. Высаливание - метод выделения белков, вызывающий наименьшую их денатурацию.

Коацервация - это высаливание белков при частичной замене растворителя (например, воды на этанол) в виде жидкой структурированной фазы, состоящей из капелек ВМС, которые затем медленно сливаются.

3. Денатурация - это явление, связанное с изменением пространственной конфигурации макромолекул белков под действием различных факторов (температуры, изменения pH, ионной силы, механического воздействия и т.д.).

Набухание и растворение ВМС.

Набухание – это увеличение массы и объёма ВМС за счёт поглощения молекул растворителя или его паров. Набухание является специфическим свойством ВМС. Набухание является физико-химическим процессом и характеризуется такими параметрами, как степень набухания, давление набухания, теплота и энтропия набухания.

Процесс набухания заключается в поглощении молекул растворителя веществом, объем и масса которого увеличиваются, иногда значительно (в 10-15 раз), что выражается степенью набухания (Q , %):

$$Q = ((m - m_0) / m_0) \times 100 \%, \quad (1)$$

где m_0 , m – масса ВМС до и после набухания.

Кинетические закономерности процесса набухания аналогичны характеристикам адсорбции и описываются изотермой набухания. Набухание является самопроизвольным процессом при $T = \text{const}$ и аналогично процессам самопроизвольного диспергирования лиофильных коллоидов, но протекает в две стадии.

I стадия - сольватация или гидратация, т.е. взаимодействие макромолекул с растворителем и образование прочных сольватных или гидратных слоев. Процесс идёт очень интенсивно и кратковременно с выделением тепла. Поэтому целесообразно гидратацию проводить в небольшом количестве холодной воды и при низкой температуре. Суммарный объем системы на этой стадии уменьшается, что называется контракцией.

Контракция объясняется тем, что растворитель, образующий гидратные слои, резко изменяет свои физико-химические постоянные. Гидратная вода называется «связанной», т.к. в дальнейшем она не удаляется высушиванием и вымораживанием.

II стадия - осмотическое всасывание растворителя и диффузия макромолекул ВМС в раствор. Данный процесс является самопроизвольным. Объем и энтропия вещества на данной стадии увеличиваются очень значительно за счет поступления воды, которую называют «свободной» в межмолекулярное пространство. Свободная вода называется - также иммобилизованной. Она достаточно легко удаляется при высушивании и вымораживании в отличие от «связанной». Легче набухают ВМС, находящиеся в высокоэластическом и вязкотекучем состоянии. Полярные ВМС набухают в полярном растворителе, неполярные ВМС - в неполярном.

Различают ограниченное и неограниченное набухание ВМС. При ограниченном набухании образуются коллоидные системы, называемые студнями. Их называют также эластичными гелями. Они содержат «свободную» и «связанную» воду и обладают специфическими свойствами. Студни могут получаться также при увеличении концентрации раствора ВМС, что приводит к образованию пространственной сетки в результате переплетения макромолекул, заполненной растворителем. Студни - это структурированные системы со свойствами эластичных твёрдых тел, представляют собой полимерный каркас, насыщенный «связанной» и «свободной» жидкостью.

Застудневание - это процесс фазового перехода из жидкого в твердое состояние за счёт контакта гидрофобных групп (как правило $\text{CH}_2=$, CH_3-) макромолекул, что приводит к образованию полимерного пространственного каркаса (сетки), заполненной растворителем. Застудневание происходит самопроизвольно при повышении концентрации, снижении температуры или добавлении ионов электролитов. «Свободная» вода со временем легко выделяется из сетки геля, что приводит к уменьшению его объёма. Это явление называется синерезис.

Неограниченным называется процесс набухания ВМС, переходящий в растворение. Неограниченное набухание характерно для линейных полимеров, тогда как трехмерно сшитые ВМС проявляют способность только к ограниченному набуханию.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ЭМУЛЬСИЙ

Цель работы: изучить способы классификации и общие методы получения эмульсий, получить эмульсии различными способами, установить механизм стабилизирующего действия поверхностно-активных веществ и полимеров, овладеть методами определения типа эмульсий.

Теоретическое обоснование

Эмульсии – дисперсные системы, образованные двумя взаимно не растворимыми жидкостями. Эмульсии преимущественно относятся к микрогетерогенным системам. Классификация эмульсий основана на двух признаках: концентрации дисперсной фазы и природе дисперсной фазы и дисперсионной среды.

По концентрации дисперсной фазы эмульсии подразделяют на разбавленные (менее 0,1 %), концентрированные (0,1 – 74 %) и высококонцентрированные (более 74 %).

По природе дисперсионной среды и дисперсной фазы различают прямые эмульсии (эмульсии первого рода, «масло в воде»), в которых дисперсионной средой является вода или другая полярная жидкость, а фазой – неполярная жидкость, и обратные эмульсии (эмульсии второго рода, «вода в масле»).

Эмульсии могут быть получены как диспергационными, так и конденсационными методами. Практическую значимость имеют методы, основанные на диспергировании частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды. Их осуществляют с помощью механических приспособлений (гомогенизаторов, кларификсаторов, эмульсоров, диспергаторов), ультразвуковых колебаний.

Эмульсии относятся к агрегативно неустойчивым системам и подвержены коалесценции и расслоению на две несмешивающиеся фазы. Для повышения устойчивости эмульсий используют различные стабилизаторы – поверхностно активные вещества, полимеры, порошки.

Методы определения типа эмульсий основаны на различных свойствах дисперсионной среды и дисперсной фазы: способности проводить электрический ток, окрашиваться различными красителями и других.

Аппаратура, оборудование и материалы: пробирки, дистиллированная вода, 1 % спиртовой раствор касторового масла, 2 % раствор олеата натрия или мыла, 2 % раствор яичного белка, растительное масло, гексан, 2 % раствора гидроксида натрия, кондуктометр, краситель метиленовый синий, краситель «Судан III», микроскоп, предметное стекло, фильтровальная бумага.

Методика и порядок выполнения работы

Для изучения стабилизирующего действия поверхностно-активных веществ и полимеров получают эмульсии по методикам, приведенным ниже.

Получение разбавленной эмульсии без стабилизатора.

В пробирку наливают 6 см³ дистиллированной воды, добавляют 2 см³ 1 % спиртового раствора касторового масла. Интенсивно перемешивают содержимое пробирки и наблюдают образование эмульсии.

Получение разбавленной эмульсии с использованием стабилизатора.

В три пробирки наливают соответственно: в первую 5 см³ 2 % раствора олеата натрия или мыла, во вторую – 5 см³ 2 % раствора яичного белка, в третью 5 см³ воды. В каждую из пробирок добавляют по 2 – 3 капли растительного масла и интенсивно взбалтывают пробирки. Сравнивают относительную скорость разрушения эмульсий, приготовленных с использованием и без использования стабилизаторов.

Получение концентрированной эмульсии гексана.

В две пробирки наливают по 0,5 см³ гексана и добавляют соответственно: в первую 0,5 см³ 2 % раствора мыла и 7,5 см³ дистиллированной воды, во вторую – 8 см³ дистиллированной воды, закрывают пробирки пробками и тщательно взбалтывают. Сравнивают скорость образования и разрушения эмульсий, оценивают стабилизирующее действие поверхностно-активного вещества.

Получение концентрированной эмульсии растительного масла.

В пробирку вносят 10 см^3 растительного масла и 10 см^3 воды, добавляют по каплям, встряхивая пробирку, $0,5 \text{ см}^3$ 2 % раствора гидроксида натрия. Наблюдают образование эмульсии.

Определяют тип полученных эмульсий методами, описанными ниже.

Определение типа эмульсии по электропроводности раствора.

Метод основан на способности воды проводить электрический ток. Для анализа используют гальванометр или кондуктометр. Прямые эмульсии проводят электрический ток, обратные – не проводят.

Определение типа эмульсий с помощью красителей.

Эмульсию разливают на две пробирки. В одну добавляют несколько капель водорастворимого красителя метиленового синего, в другую несколько крупинок красителя «Судан III», растворимого в неполярных жидкостях. Тип эмульсии определяют по окрашиванию дисперсной фазы или дисперсионной среды. Для более точного определения готовят препарат «раздавленная капля» и микроскопируют при 20-кратном увеличении объектива.

Определение типа эмульсии разбавлением.

На предметное стекло наносят каплю эмульсии и каплю контрольной жидкости воды. Наклоняют стекло таким образом чтобы капли пришли в соприкосновение. Если дисперсионной средой является вода, то капли сливаются. Другой способ заключается в следующем. Каплю эмульсии вносят в пробирку с водой, если капля равномерно распределяется в воде, то эмульсия первого рода, обратные эмульсии в водной среде не диспергируются.

Определение типа эмульсии методом смачивания.

На фильтровальную бумагу наносят каплю эмульсии. Если дисперсионной средой является вода, то капля диффундирует в бумагу, оставляя на ней жирное пятно. Обратные эмульсии не диффундируют в фильтровальную бумагу.

Содержание отчета, форма и правила оформления отчета о выполненной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется в тетради и содержит: титульный лист; цель и алгоритм проведения работы; теоретическое

обоснование; описание методик проведения экспериментов; результаты исследований; выводы.

Контрольные вопросы

1. Определение и способы классификации эмульсий.
2. Методы получения эмульсий.
3. Факторы агрегативной устойчивости эмульсий.
4. Закономерности стабилизации эмульсий поверхностно активными веществами, полимерами, порошками.
5. Методы разрушения эмульсий.
6. Методики получения и определения типа эмульсий.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова О.В. Дисперсные системы. Методы получения [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О.В. Волкова, Н.И. Никишова. – Электрон.текстовые данные. – СПб. : Университет ИТМО, 2015. – 40 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66440.html>
2. Евстифеев Е.Н. Процессы на поверхности раздела фаз [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.Н. Евстифеев, А.А. Кужаров, А.С. Кужаров. — Электрон.текстовые данные. — Саратов: Ай Пи Эр Медиа, 2018. — 287 с. — 978-5-4486-0208-5. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/71581.html>
3. Малышева, Ж. Н. Теоретическое и практическое руководство по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы» : учеб. пособие; 4-е изд. и доп. перераб. / Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков; ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 392с.
4. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: изд. 3-е, перераб. и доп. / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 2004. – 463с.
5. Расчеты и задачи по коллоидной химии: учебное пособие для хим.-технолог. спец. вузов / В. И. Баранова, Е. Е. Бибик, Н. М. Кодсевичева, В. А. Малов / под. ред.В. И. Барановой. – М: Высш.школа, 1989. – 288с.
6. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие для вузов / В. В. Назаров и [др.]. – М.; ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.
7. Адсорбция ионогенных полимеров из растворов [Электронный ресурс] : монография / В.П. Барабанов [и др.]. – Электрон.текстовые данные. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. – 252 с. – 978-5-7882-1638-6. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/61812.html>

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по организации самостоятельной работы обучающихся
по дисциплине **«Поверхностные явления и дисперсные системы. Реология»**
для студентов направления подготовки
19.03.01 Биотехнология
Направленность (профиль): «Промышленная биотехнология»

Ставрополь, 2025

ВВЕДЕНИЕ

Освоение программы дисциплины предполагает освоение теоретических знаний и формирование навыков их практического применения.

Самостоятельная работа студентов – важнейшая составная часть занятий, необходимая для полного усвоения программы курса.

Целью самостоятельной работы является закрепление и углубление знаний, полученных студентами на лекциях, подготовке к текущим лабораторным работам, промежуточным формам контроля знаний и к итоговому контролю.

Дидактические цели самостоятельных занятий:

- формирование профессиональных умений;
- формирование умений и навыков самостоятельного умственного труда;
- мотивирование регулярной целенаправленной работы по освоению дисциплины;
- развитие самостоятельности мышления;
- формирование убежденности, волевых черт характера, способности к самоорганизации.

Методическое обеспечение самостоятельной работы дисциплине состоит из:

- определения учебных вопросов, которые студенты должны изучить самостоятельно;
- подбора необходимой учебной литературы, обязательной для проработки и изучения;
- поиска дополнительной научной литературы, к которой студенты могут обращаться по желанию, если у них возникает интерес в данной теме;
- определения контрольных вопросов, позволяющих студентам самостоятельно проверить качество полученных знаний;
- организации консультаций преподавателя со студентами для разъяснения вопросов, вызвавших у студентов затруднения при самостоятельном освоении учебного материала.

Самостоятельная работа студента – это особым образом организованная деятельность, включающая в свою структуру такие компоненты, как: уяснение цели и поставленной учебной задачи; четкое и системное планирование самостоятельной работы; поиск необходимой учебной и научной информации; освоение собственной информации и ее логическая переработка; проведение самоанализа и самоконтроля.

Основные виды самостоятельных работ по учебной дисциплине:

работа с понятийным аппаратом; поисковая работа с различными источниками; составление аннотированного списка литературы по проблеме.

Контроль знаний студентов включает формы текущего и итогового контроля.

Текущий контроль осуществляется в процессе изучения курса и включает в себя оценку работы студентов на лабораторных работах.

1 Общая характеристика самостоятельной работы

Целью изучения дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы. Реология / Surface phenomena and disperse systems. Rheology» является формирование профессиональных компетенций будущего бакалавра в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки 19.03.01 - Биотехнология, направленность (профиль) – Промышленная биотехнология.

Задачи дисциплины состоят в изучении на базе фундаментальных законов физики и химии общих процессов, протекающих в различных пищевых производствах, изучении современных аппаратов, общих методов их расчёта, путей рационализации процессов, выбора оптимальных конструкций аппаратов в конкретных производствах, в освещении основных технических проблем, научных достижений и современных тенденций использования новых физических методов обработки пищевых продуктов в тесной взаимосвязи с вопросами технологии.

Цели и задачи самостоятельной работы. Самостоятельная работа направлена на решения ряда задач, к которым относятся:

- систематизация и закрепление полученных теоретических знаний и лабораторных умений студентов;

- углубление и расширение теоретических знаний;
- формирование умения использовать справочную литературу;
- развитие познавательных способностей и активности студентов:
- творческой инициативы, самостоятельности, ответственности и организованности;
- формирование самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации;
- развитие исследовательских умений.

Актуальность: Работа выпускника в современных условиях обуславливает необходимость изучения принципиальных подходов к изучению дисциплины. Знания, полученные в рамках изучения дисциплины необходимы на протяжении всей профессиональной деятельности.

Виды самостоятельной работы

Рабочей программой по дисциплине предусмотрено самостоятельное изучение материалов в т. ч. по темам лабораторных работ. Для успешного выполнения данного вида работ, необходимо самостоятельно детально изучить материалы представленных тем по рекомендуемым источникам информации:

№ п/п	Виды самостоятельной работы	Рекомендуемые источники информации (№ источника)			
		Основная	Дополнительная	Методическая	Интернет-ресурсы
1	Подготовка к лекции	1 2	1 2	1 2	1
2	Подготовка к лабораторному занятию	1 2	1 2	1 2	1
3	Подготовка к практическому занятию	1 2	1 2	1 2	1
4	Самостоятельное изучение литературы	1 2	1 2	1 2	1

При изучении материалов по каждой теме необходимо составить краткий конспект наиболее важной информации.

Работа с конспектом лекций.

Просмотрите конспект сразу после занятий. Отметьте материал конспекта лекций, который вызывает затруднения для понимания. Попытайтесь найти ответы на затруднительные вопросы, используя предлагаемую литературу. Если самостоятельно не удалось разобраться в материале, сформулируйте вопросы и обратитесь на текущей консультации или на ближайшей лекции за помощью к преподавателю.

Каждую неделю отводите время для повторения пройденного материала, проверяя свои знания, умения и навыки по контрольным вопросам и тестам.

Помимо самостоятельного изучения материалов по темам к самостоятельной работе студентов относится подготовка к лабораторным работам по результатам которой студент представляет отчет преподавателю и проходит собеседование.

При самостоятельной подготовке к лабораторной работе студент:

- организует свою деятельность в соответствии с методическим руководством по выполнению лабораторных работ;
- изучает информационные материалы;
- подготавливает и оформляет материалы лабораторных работ в соответствии с требованиями.

В результате выполнения указанных видов самостоятельной работы происходит **формирование компетенций** представленных ниже:

Код	Формулировка
ОПК-1	Способен изучать, анализировать, использовать биологические объекты и процессы, основываясь на законах и закономерностях математических, физических, химических и биологических наук и их взаимосвязях

2 План-график выполнения самостоятельной работы

Правильная организация самостоятельной работы и ее систематичность, позволяет развивать умения и навыки; проводить систематизацию полученных знаний, обеспечивать высокий уровень успеваемости в период обучения, получить навыки повышения профессионального уровня.

3. Методические рекомендации по изучению теоретического материала

При изучении дисциплины у студентов должен вырабатываться рационально-критический подход к изучаемым проблемам и явлениям. Это включает понимание того, что со временем ряд информационных и теоретических материалов устаревает, требуя критического отношения. С другой стороны, каждый текущий вопрос имеет свою историю, которую тоже полезно знать.

Чтобы понять содержание теоретического материала, нужно уметь его прочитывать. Начинать следует с предварительного просмотра, в ходе которого ознакомиться с названием работы, с аннотацией, оглавлением, предисловием. Часто замысел работы ясен уже при ознакомлении с ее названием. Но особенно интересен просмотр оглавления, в результате которого становится ясным развитие мысли автора. Неплохо было бы появившиеся при этом мысли зафиксировать на бумаге.

Просматривая текст оглавления, нужно остановиться на тех главах, которые представляют для вас особенный интерес, бегло ознакомиться с ними, составляя в общих чертах свое представление о них. Цель этого действия – найти места, относящиеся к искомой теме, определив при этом, что ценного в каждом из них.

Следующий этап – прочтение выделенных мест с фиксацией самых главных сведений. При этом надо четко и ясно осознавать цель чтения, постоянно держа ее перед собой: по какому вопросу нужна информация, для чего нужна, ее характер и т.д. необходимо менять режим чтения – от беглого вдумчивого – в зависимости от ценности информации, останавливаясь там, где это требуется для глубокого понимания текста.

Следует научиться определять структуру текста по соподчиненности его частей, учитывая взаимосвязь текста с рисунками, сносками, примечаниями и таблицами. Все это поможет пониманию текста при беглом ознакомлении с ним. Так вырабатывается способность при прочтении сразу понимать смысл и значение новой информации.

Многие книги и статьи имеют в своем аппарате списки литературы, которые дают возможность пополнить информационную осведомленность о дополнительной литературе по данному вопросу.

Отдельный этап прочтения – ведение записей прочитанного. Существует несколько видов записей: план, выписки, тезисы, аннотация, резюме, конспект.

Планом удобно пользоваться при подготовке к устному выступлению по выбранной теме. Каждый пункт плана должен раскрывать одну из сторон избранной темы, а весь план должен охватывать ее целиком.

Тезисы предполагают сжатое изложение основных положений текста в форме утверждения или отрицания. Они являются более совершенной формой записей и представляют основу для дискуссии. К тому же их легко запомнить.

Аннотация – краткое изложение содержания – дает общее представление о работе.

Резюме кратко характеризует выводы, главные итоги произведения.

Конспект является наиболее распространенной формой ведения записей. Основную ткань конспекта составляют тезисы, дополненные доказательствами и рассуждениями. Конспект может быть текстуальным, свободным или тематическим. Текстуальный представляет собой цитатник с сохранением логики работы и структуры текста. Свободный конспект основан на изложении материала в том порядке, который более удобен автору. В этом смысле конспект представляет собирание воедино мыслей, разбросанных по всей книге. Тематический конспект может быть составлен по нескольким источникам, где за основу берется тема, интерпретируемая по-разному.

Экономия времени дает использование при записях различного рода сокращений, аббревиатуры и т.д. многие используют для регистрации исследуемых тем систему карточек. Преимущество карточек в том, что тема там излагается очень сжато, и они очень удобны в использовании, т.к. их можно разложить на столе, перегруппировать и без труда найти искомую тему.

4. Методические указания по видам работ, предусмотренных рабочей программой

Работа на лекции является очень важным видом студенческой деятельности для изучения дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы. Реология / Surface phenomena and disperse systems. Rheology», т.к. на лекции происходит не только сообщение новых знаний, но и систематизация и обобщение накопленных знаний, формирование на их основе идейных взглядов, убеждений, мировоззрения, развитие познавательных и профессиональных интересов. Лектор ориентирует студентов в действующем законодательстве Российской Федерации и соответственно в учебном материале.

Краткие записи лекций (конспектирование) помогает усвоить материал. Написание конспекта лекций: кратко, схематично, последовательно фиксировать основные положения, выводы, формулировки, обобщения; пометить важные мысли, выделять ключевые слова, термины. Конспект лучше подразделять на пункты, параграфы, соблюдая красную строку. Принципиальные места, определения, формулы следует сопровождать замечаниями: «важно», «особо важно», «хорошо запомнить» и т.п. или подчеркивать красной ручкой. Целесообразно разработать собственную символику, сокращения слов, что позволит сконцентрировать внимание студента на важных сведениях. Прослушивание и запись лекции можно производить при помощи современных устройств (диктофон, ноутбук, нетбук и т.п.).

Работая над конспектом лекций, всегда следует использовать не только учебник, но и ту литературу, которую дополнительно рекомендовал лектор, в том числе нормативно-правовые акты соответствующей направленности. По результатам работы с конспектом лекции следует обозначить вопросы, термины, материал, который вызывают трудности, пометить и попытаться найти ответ в рекомендуемой литературе. Если самостоятельно не удастся разобраться в материале, необходимо сформулировать вопрос и задать преподавателю на консультации, на лабораторной работе.

Лекционный материал является базовым, с которого необходимо начать освоение соответствующего раздела или темы.

В процессе подготовки к лабораторной работе студент знакомится с рабочей программой дисциплины, темами и планами лабораторных работ, уделяя особое внимание целям и задачам, структуре и содержанию дисциплины, проводит анализ основной нормативно-правовой и учебной литературы, после чего работает с рекомендованной дополнительной литературой.

Формы организации лабораторных работ определяются в соответствии со специфическими особенностями учебной дисциплины и целями обучения. При устном выступлении по контрольным вопросам студент должен излагать (не читать) материал выступления свободно. Необходимо концентрировать свое внимание на том, что выступление

должно быть обращено к аудитории, а не к преподавателю, т.к. это значимый аспект профессиональных компетенций выпускника.

По окончании занятия студенту следует повторить выводы, проследив логику их построения, отметив положения, лежащие в их основе. Для этого студенту в течение лабораторной работы следует делать пометки. Более того, в случае неточностей и (или) непонимания какого-либо вопроса пройденного материала студенту следует обратиться к преподавателю для получения необходимой консультации и разъяснения возникшей ситуации.

Для подготовки к зачету необходимо выполнить цикл лабораторных работ, тщательно изучить и проанализировать теоретические сведения по каждому виду работ. При подготовке к ответу студенту предоставляется право пользования основной и дополнительной литературой, научными статьями, а также ресурсами сети интернет.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Поверхностные явления и дисперсные системы в биотехнологии: учебное пособие / А.Д. Лодыгин, Е.А. Абакумова, С.В. Лодыгина, М.И. Шрамко. – Ставрополь: «Бюро новостей», 2022. – 154 с.
2. Инженерная реология пищевых и биотехнологических систем: учебное пособие / С.В. Лодыгина, А.Д. Лодыгин, И.А. Евдокимов [и др.]. – Ставрополь: Изд-во СКФУ, 2023. – 133 с.
3. Поверхностные явления и свойства дисперсных систем : учебное пособие / В. Е. Проскурина, Ю. Г. Галяметдинов, А. А. Коноплева [и др.]. – Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. — 137 с. — ISBN 978-5-7882-2335-3. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95009.html> (дата обращения: 11.04.2022). – Режим доступа: для авторизир. Пользователей
4. Малышева, Ж. Н. Теоретическое и практическое руководство по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы» : учеб. пособие; 4-е изд. и доп. перераб. / Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков; ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 392с.
5. Арет, В. А. Реология и физико-механические свойства пищевых продуктов : учебное пособие / В. А. Арет, С. Д. Руднев. – Санкт-Петербург : Интермедия, 2014. – 245 с. – ISBN 978-5-4383-0075-5. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/30213.html> (дата обращения: 11.04.2022). – Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Волкова О.В. Дисперсные системы. Методы получения [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О.В. Волкова, Н.И. Никишова. – Электрон.текстовые данные. – СПб. : Университет ИТМО, 2015. – 40 с.
2. Евстифеев Е.Н. Процессы на поверхности раздела фаз [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.Н. Евстифеев, А.А. Кужаров, А.С. Кужаров. – Электрон.текстовые данные. – Саратов: Ай Пи Эр Медиа, 2018. – 287 с.
3. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: изд. 3-е, перераб. и доп. / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 2004. – 463с.
4. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие для вузов / В. В. Назаров и [др.]. – М.; ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.
5. Арет, В. А. Реология и физико-механические свойства пищевых продуктов : учебное пособие / В. А. Арет, С. Д. Руднев. – Санкт-Петербург : Интермедия, 2014. – 245 с. – ISBN 978-5-4383-0075-5. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR

SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/30213.html> (дата обращения: 11.04.2022). – Режим доступа: для авторизир. пользователей

6. Сагитов, Р. Ф. Инженерная реология : методические указания к лабораторно-практической работе / Р. Ф. Сагитов. – Оренбург : Оренбургский государственный университет, ЭБС АСВ, 2005. – 13 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/50089.html> (дата обращения: 11.04.2022). – Режим доступа: для авторизир. пользователей

Перечень учебно-методического обеспечения самостоятельной работы обучающихся по дисциплине

1. Методические рекомендации по выполнению лабораторных и практических работ по дисциплине Поверхностные явления и дисперсные системы. Реология. Направление подготовки 19.03.01 - Биотехнология, направленность (профиль) – Промышленная биотехнология. Квалификация выпускника - бакалавр. Ставрополь, СКФУ, 2026.

2. Методические рекомендации по организации самостоятельной работы студентов по дисциплине Поверхностные явления и дисперсные системы. Реология. Направление подготовки 19.03.01 - Биотехнология, направленность (профиль) – Промышленная биотехнология. Квалификация выпускника - бакалавр. Ставрополь, СКФУ, 2026.

3. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1 www.shiphelp.ru – нормативные и законодательные документы в области строительства

2 www.biblioclub.ru – ЭБС «Университетская библиотека ОНЛАЙН», электронная библиотека, обеспечивающая доступ к наиболее востребованным материалам учебной и научной литературы по всем отраслям знаний от ведущих российских издательств
www.iprbookshop.ru – ЭБС «IPRbooks», мультидисциплинарная полнотекстовая база

3 электронных изданий

www.elibrary.ru/ - сайт научной электронной библиотеки