

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ФГБОУ ВО КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
(УНИВЕРСИТЕТ)

О.В. Салищева, Ю.В. Тарасова, Н.Е. Молдагулова

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Для студентов вузов

Кемерово 2017

УДК 541.18(076)

ББК 24.6я.73

С 16

Рецензенты:

Т.Г. Черкасова, д-р хим. наук, профессор,
директор Института химических и нефтегазовых технологий
Кузбасского государственного технического университета;

Н.В. Нелюбина, канд. хим. наук,
научный сотрудник Федерального исследовательского
Центра угля и углехимии СО РАН

*Рекомендовано редакционно-издательским советом
Кемеровского технологического института
пищевой промышленности (университета)*

С 16 Салищева, О.В.

Коллоидная химия: лабораторный практикум /
О.В. Салищева, Ю.В. Тарасова, Н.Е. Молдагулова; Кемер-
ровский технологический институт пищевой промышлен-
ности (университет). – Кемерово, 2017. – 112 с.

ISBN 979-5-89289-140-9

В лабораторном практикуме представлены лабораторные работы по курсу «Коллоидная химия». Каждая из работ начинается с теоретической части, где изложены основы соответствующей темы курса коллоидной химии, что позволит студентам сознательно и успешно выполнить лабораторные работы без привлечения учебников.

Данное пособие предназначено для студентов направлений подготовки бакалавров: 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья», 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения».

УДК 541.18(076)

ББК 24.6я.73

ISBN 979-5-89289-140-9

*Охраняется законом об авторском праве,
не может быть использовано любым
незаконным способом
без письменного договора*

© КемТИПП, 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое пособие написано в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по дисциплине «Коллоидная химия» и предназначено для студентов направлений подготовки бакалавров 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья», 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения».

Настоящий практикум представляет собой практическое руководство к выполнению 12-ти лабораторных работ по курсу «Коллоидная химия», которые охватывают все основные разделы курса для инженерно-технических направлений вуза: поверхностные явления: адсорбция; дисперсные системы; свойства дисперсных систем; методы получения и очистки дисперсных систем; устойчивость и коагуляция дисперсных систем; лиофильные дисперсные системы: растворы коллоидных ПАВ и ВМС; структурно-механические свойства и реологический метод исследования дисперсных систем; микрогетерогенные системы: эмульсии, пены, суспензии, порошки.

Каждая из работ начинается с теоретической части, где изложены основы соответствующей темы курса коллоидной химии, что позволит студентам сознательно и успешно выполнить лабораторные работы без привлечения учебников. Далее следует экспериментальная часть, где описана методика выполнения работы и обработка экспериментальных результатов, требования к отчету и вопросы для самоконтроля.

При выполнении лабораторных работ студенты приобретают теоретические знания и практические навыки проведения экспериментов от постановки цели до обработки и анализа полученных данных. Надеемся, что выполнение работ будет способствовать более глубокому пониманию возможностей коллоидной химии.

Работа 1. «ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОМ АДСОРБЕНТЕ»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Основные определения:
Адсорбция – *Адсорбтив* -
Десорбция – *Адсорбат* –
Адсорбент – *Удельная поверхность адсорбента* –
2. Почему адсорбция является процессом самопроизвольным?
3. Какие величины используют для количественного описания адсорбции?
4. По каким признакам можно отличить физическую адсорбцию от хемосорбции?
5. Перечислите факторы, влияющие на молекулярную адсорбцию из растворов на твердом адсорбенте.
6. Приведите классификацию адсорбентов по структуре, по полярности, по размеру пор. Назовите адсорбенты, применяемые в технологических процессах пищевых предприятий.
7. Сформулируйте правило уравнивания полярностей Ребиндера. Какие адсорбенты (полярные или неполярные) следует выбирать для очистки питьевой воды от примесей фенола?
8. Каким образом получают активированные угли? Удельная поверхность исследуемого образца активированного угля составляет $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Что означает эта цифра?
9. Как влияют размеры пор адсорбента на его адсорбционную способность? В чем заключается обращение правила Дюкло-Траубе при адсорбции органических веществ из растворов на неполярных адсорбентах. Как на практике определяют удельную поверхность пористых адсорбентов?
10. Какую зависимость выражает изотерма адсорбции? Напишите эмпирическое уравнение адсорбции Фрейндлиха. Как определить константы уравнения Фрейндлиха, если имеются экспериментальные данные по адсорбции в некотором ин-

тервале концентраций? Укажите границы применимости этого уравнения.

11. Определите графически константы уравнения Фрейндлиха для адсорбции бензойной кислоты из водного раствора на активированном угле при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ по следующим данным:

c , моль/дм ³	0,01	0,02	0,03	0,04	0,053
a , моль/кг	0,5	0,66	0,8	0,93	1,040

Вариант 1. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОМ АДСОРБЕНТЕ

Цель работы: 1. Количественное изучение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле. 2. Графическое определение постоянных величин уравнения Фрейндлиха.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Адсорбция на границе твердое тело–раствор представляет собой изменение концентрации растворенного вещества (т.е. числа молей вещества в единице объема) в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме жидкой фазы.

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

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

Изучение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле основано на определении концентрации раствора до контакта с адсорбентом (c_0) и после наступления адсорбционно-

го равновесия (c). Количество адсорбированной кислоты рассчитывается по формуле:

$$n = (c_0 - c) \cdot V, \text{ моль};$$

где V – объем раствора, из которого идет адсорбция, дм^3 .

Тогда удельная адсорбция:

$$a = \frac{n}{m} = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \cdot 1000, \text{ ммоль/г}; \quad (1)$$

где a – величина адсорбции – количество вещества, адсорбированного одним граммом адсорбента; m – масса адсорбента, г.

В области средних концентраций растворенного вещества адсорбция хорошо описывается уравнением Фрейндлиха:

$$a = \beta \cdot c^{1/n}, \quad (2)$$

где β и $1/n$ – постоянные величины, значения которых находят из экспериментальных данных; β – константа, численно равная адсорбции при равновесной концентрации вещества, равной единице, и зависящая от природы адсорбтива для данного адсорбента; $1/n$ – константа, определяющая кривизну изотермы, принимает значения от 0,1 до 1.

Определив адсорбцию из серии растворов различной концентрации, можно построить график изотермы адсорбции в координатах « a – c ».

Чтобы найти постоянные величины уравнения Фрейндлиха, его приводят к линейному виду: $y = a \cdot x + b$. Так как исходное уравнение степенное, то для перевода к линейной форме его нужно прологарифмировать:

$$\underbrace{\lg a}_{y} = \underbrace{\frac{1}{n}}_a \cdot \underbrace{\lg c}_x + \underbrace{\lg \beta}_b \quad (3)$$

Изотерма адсорбции в виде прямой, построенная в координатах « $\lg a$ – $\lg c$ », позволяет определить постоянные уравнения Фрейндлиха. Коэффициент a в уравнении линейной функции равен тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс, и в нашем случае равен константе $1/n$. Коэффициент b равен отрезку, отсе-

каемому прямой на оси ординат, и в нашем случае равен $\lg\beta$. Отсюда, константа β находится через антилогарифм: $\beta = 10^b$.

Обработку полученных экспериментальных данных можно провести одним из способов:

1. Построение графика на миллиметровой бумаге и определение коэффициентов «вручную».
2. Построение графика в табличном процессоре MS Excel и определение коэффициентов из уравнения линии тренда.

Приборы и реактивы: технические весы; фарфоровая ступка; 10 конических колб на 100 см^3 ; 5 мерных колб на 50 см^3 ; бюретки для титрования на 50 см^3 ; градуированные пипетки на 2, 5, 10 и 25 см^3 ; водный раствор CH_3COOH $c=0,5$ моль/ дм^3 ; водный раствор KOH $c=0,1$ моль/ дм^3 ; фенолфталеин; фильтровальная бумага; активированный уголь.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Подготовка адсорбента. Навеску около 6 г активированного угля измельчают в фарфоровой ступке так, чтобы не было зерен крупнее 1 мм, и не образовывалась излишне тонкая пыль. На технических весах берут 5 навесок угля массой 1 г каждая. Каждую навеску всыпают в отдельную коническую колбу на 100 см^3 .

2. Приготовление растворов кислоты. В 5 мерных колб на 50 см^3 вливают указанные в таблице 1 количества уксусной кислоты $c=0,5$ моль/ дм^3 , доводят объем колб до метки дистиллированной водой и перемешивают.

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

4. Установление точной концентрации исходного раствора кислоты. Пока идет процесс адсорбции, уточняют концентрацию исходного раствора уксусной кислоты ($c=0,5$ моль/ дм^3). Для этого в колбу для титрования отбирают аликвотную часть исходного раствора уксусной кислоты (2 см^3), приливают 10–20 см^3 дистиллированной воды, 2 капли индикатора фенолфталеина и титруют раствором KOH $c=0,1$ моль/ дм^3 до появления розового окрашивания.

5. Фильтрование растворов. По истечении 40 мин адсорбции все растворы уксусной кислоты фильтруют. Для этого берут пять сухих конических колб и профильтровывают каждый раствор кислоты с углем через бумажный фильтр в отдельную колбу, следя за тем, чтобы фильтраты были прозрачными.

6. Титрование фильтратов. В полученных фильтратах определяют концентрацию уксусной кислоты после адсорбции титрованием KOH $c=0,1$ моль/дм³ в присутствии фенолфталеина. На титрование из каждого фильтрата берут объемы проб, указанные в табл. 1. Полученные данные заносят в табл. 1.

Таблица 1

Исходные данные и результаты эксперимента

Номер колбы	1	2	3	4	5
Навеска угля, г					
Объем исходного раствора CH_3COOH $c \approx 0,5$ моль/дм ³ $V_{\text{исх}}, \text{см}^3$	2	5	10	25	50
Концентрация приготовленных растворов CH_3COOH до адсорбции c_0 , моль/дм ³					
Объем пробы раствора на титрование после адсорбции $V_{\text{ал.ч.}}, \text{см}^3$	10	10	5	5	2
Расход раствора щелочи на титрование после адсорбции $V_{\text{KOH}}, \text{см}^3$					
Концентрация CH_3COOH после адсорбции (равновесная) c , моль/дм ³					
$\lg c$					
Адсорбция a , ммоль/г					
$\lg a$					

Обработка экспериментальных данных

1. Рассчитывают точную концентрацию исходного раствора уксусной кислоты ($c \approx 0,5$ моль/дм³)

$$c_{исх} = \frac{c(кон) \cdot V(кон)}{V_{ал.ч.}},$$

где $V(кон)$ – объем щелочи, пошедший на титрование, $см^3$; $V_{ал.ч.}$ – объем аликвотной части, $V_{ал.ч.} = 2 \text{ см}^3$.

2. Рассчитывают концентрацию каждого из пяти приготовленных растворов уксусной кислоты

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

где $V_{исх}$ – объем исходного раствора уксусной кислоты, указанный в таблице 1; $V_{м.к.}$ – объем мерной колбы, $V_{м.к.} = 50 \text{ см}^3$.

Результаты расчета заносят в табл. 1.

3. Рассчитывают концентрацию каждого из пяти растворов уксусной кислоты после адсорбции

$$c = \frac{c(кон) \cdot V(кон)}{V_{ал.ч.}},$$

где $V(кон)$ – объем щелочи, пошедший на титрование данного фильтрата, $см^3$; $V_{ал.ч.}$ – объем раствора кислоты, взятый на титрование, $см^3$ (указан в таблице для данного фильтрата).

Результаты расчета заносят в табл. 1.

4. Используя полученные данные концентраций кислоты до (c_0) и после (c) адсорбции, для всех пяти проб рассчитывают значение адсорбции по формуле (1) и значения lga и lgc . Результаты расчета заносят в табл. 1.

5. По полученным данным строят изотермы адсорбции в координатах « $a-c$ » и « $lga-lgc$ ». На основании полученных данных следует сделать вывод о зависимости величины адсорбции от концентрации адсорбтива.

6. Пользуясь изотермой, построенной в координатах « $lga-lgc$ », определяют графически константы уравнения Фрейндлиха.

7. Используя найденные константы β и $1/n$, по уравнению Фрейндлиха для каждой равновесной концентрации c рассчитывают величину адсорбции a . На графике, наряду с опытной изотермой адсорбции, строят для сравнения изотерму адсорбции теоретическую. Определяют (приближенно) область применимости уравнения Фрейндлиха.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, графики изотерм адсорбции (на миллиметровой бумаге или в программе MS Excel), результаты расчетов, вывод по проделанной работе.

Вариант 2. «АДСОРБЦИЯ ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОМ АДСОРБЕНТЕ»

Цель работы: Количественное изучение адсорбции пищевых красителей на активированном угле.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Изучение адсорбции пищевого красителя на твердом адсорбенте основано на определении концентрации красителя в растворе до и после контакта с адсорбентом. За уменьшением содержания красителя в растворе в результате адсорбции можно следить методом спектрофотометрии, определяя оптическую плотность растворов.

По значению оптической плотности раствора после адсорбции можно установить концентрацию в нем красителя. Для этого определяют оптическую плотность серии растворов различной концентрации. По полученным экспериментальным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации, пользуясь которым, находят концентрацию красителя в растворе после адсорбции.

Поскольку свет, проходящий через раствор, не является монохроматическим, необходимо предварительно определить ту спектральную область, в которой расположен максимум поглощения.

Значение адсорбции a находят по разности концентраций адсорбтива в растворе до и после адсорбции:

$$a = \frac{n}{m} = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \cdot 1000, \text{ мг/г}; \quad (4)$$

где a – удельная адсорбция – величина, показывающая массу красителя в мг, адсорбированного одним граммом адсорбента; c – массовая концентрация красителя до адсорбции, г/дм³; c_0 –

равновесная (установившаяся после адсорбции) концентрация красителя, г/дм^3 ; V – объем раствора, из которого идет адсорбция, дм^3 ; m – масса адсорбента, г.

Определив адсорбцию из серии растворов, можно построить график изотермы адсорбции в координатах « $\lg a - \lg c$ », а также графически определить постоянные величины уравнения Фрейндлиха.

Приборы и реактивы: аналитические и технические весы; фотометр фотоэлектрический КФК-3; 10 конических колб на 100 см^3 ; 5 мерных колб на 50 см^3 ; градуированные пипетки на 2, 5, 10 см^3 ; пищевой краситель (по указанию преподавателя): красный (E122), зеленый (E142), синий (E132), желтый (E102), розовый (E124); активированный уголь; фильтровальная бумага.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовление исходных растворов красителя. На весах берут точную навеску пищевого красителя $m = 0,1 \text{ г}$, вносят в мерную колбу на 100 см^3 , доводят объем колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Разбавлением данного раствора красителя, массовая концентрация которого 1 г/дм^3 , готовят растворы красителя различной концентрации. Для этого в 5 мерных колб на 50 см^3 вливают указанные в таблице количества раствора красителя $c = 1 \text{ г/дм}^3$, доводят объем колб до метки дистиллированной водой и перемешивают.

2. Изучение зависимости оптической плотности растворов от концентрации. Для приготовленного раствора №3 измеряют оптическую плотность относительно воды в интервале значений длины волны $\lambda = 300\text{--}800 \text{ нм}$. Измерения проводят через 30–40 нм, а найдя границы максимума, измеряют повторно оптическую плотность в этой области через 5 нм. По полученным данным определяют длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение света λ_{max} .

Измеряют на спектрофотометре оптическую плотность оставшихся четырех растворов красителя при λ_{max} , значения записывают в табл. 2.

3. Изучение адсорбции красителя на угле. В 5 конических колб на 100 см^3 вносят навески активированного угля (по 1 г), взятые на технических весах. Каждый из приготовленных растворов красителя (50 см^3) переносят в одну из конических колб с навеской угля и оставляют на 30 мин, взбалтывая содержимое колб через каждые 5 мин.

По истечении 30 мин адсорбции растворы фильтруют. Определяют концентрацию красителей после адсорбции, измеряя оптическую плотность фильтратов при λ_{max} .

Таблица 2

Исходные данные и результаты эксперимента

№ раствора	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора красителя $c=1 \text{ г/дм}^3$ $V_{\text{исх}}, \text{ см}^3$	2	5	10	20	30
Массовая концентрация приготовленных растворов красителей, $c_0, \text{ г/дм}^3$					
Оптическая плотность растворов при λ_{max} до адсорбции, D_0					
Оптическая плотность растворов при λ_{max} после адсорбции, D					
Массовая концентрация растворов красителей после адсорбции, $c, \text{ г/дм}^3$					
$(c_0 - c)$					
Адсорбция $a, \text{ мг/г}$					
$\lg a$					
$\lg c$					

Обработка экспериментальных данных

1. Рассчитывают массовую концентрацию приготовленных растворов красителей в г/дм^3 .

2. Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации раствора, откладывая по горизонтальной оси концентрацию приготовленных растворов красителей (c_0), а по вертикальной – оптическую плотность растворов при λ_{max} до адсорбции (D_0).
3. По градуировочному графику, при найденных значениях оптической плотности растворов при λ_{max} после адсорбции (D), находят массовую концентрацию растворов красителя после адсорбции (c).
4. Используя значения концентрации красителя в растворе до и после адсорбции, рассчитывают значение адсорбции (в г/г) по формуле (4) для всех пяти растворов. Результаты расчета заносят в таблицу 2.
5. Рассчитывают значения $\lg a$ и $\lg c$. По полученным данным строят изотермы адсорбции в координатах « $a-c$ » и « $\lg a-\lg c$ ».
6. Пользуясь изотермой, построенной в координатах « $\lg a-\lg c$ », определяют графически константы уравнения Фрейндлиха.
7. Используя найденные константы β и $1/n$, по уравнению Фрейндлиха для каждой равновесной концентрации (c) рассчитывают величину адсорбции (a).
8. На графике, наряду с опытной изотермой адсорбции, строят для сравнения изотерму адсорбции теоретическую. Указывают приближенно границы применимости уравнения Фрейндлиха.
9. На основании полученных данных следует сделать вывод о зависимости величины адсорбции от концентрации и от природы адсорбтива.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, результаты расчетов, графики изотерм адсорбции, вывод по проделанной работе.

Работа 2. «МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Дайте определения следующим понятиям:

<i>Коллоидный раствор –</i>	<i>Электрокинетический потенциал (ζ) –</i>
<i>Мицелла –</i>	<i>Термодинамический потенциал (ϕ°) –</i>
<i>Стабилизатор –</i>	<i>Диспергационный метод –</i>
<i>Потенциалопределяющие ионы –</i>	<i>Конденсационный метод –</i>
<i>Двойной электрический слой (ДЭС) –</i>	
<i>Адсорбционный слой –</i>	
<i>Диффузный слой -</i>	
<i>Граница (плоскость) скольжения -</i>	
2. Какие дисперсные системы называются коллоидными растворами?
3. Охарактеризуйте две основные группы методов получения дисперсных систем?
4. В чем состоит сущность методов диспергирования? Укажите основные способы диспергирования твердых материалов. Какое оборудование для этого используют? В чем заключаются недостатки диспергационных методов?
5. Охарактеризуйте способы получения дисперсных систем путем конденсации. Какие условия должны соблюдаться для осуществления химической конденсации?
6. Сформулируйте правило Панета-Фаянса.
7. На примере мицеллы золя сульфида цинка, стабилизированного хлоридом цинка, расскажите о строении двойного электрического слоя. Укажите потенциалобразующие ионы и противоионы.
8. Золь берлинской лазури $K_4[Fe(CN)_6]$ получен конденсационным методом с помощью реакции ионного обмена $4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl$. Напишите формулу мицеллы золя с положительными коллоидными частицами. Какая соль является стабилизатором такого золя? Как

следует проводить реакцию, чтобы получить золь с отрицательными частицами.

9. Изобразите формулу мицеллы гидрофобного золя, полученного при действии гидроксида калия на нитрат хрома(III), если известно, что в электрическом поле коллоидные частицы этого золя движутся к катоду? Расскажите о строении ДЭС полученной мицеллы.
10. Золь бромида серебра получен при смешивании 20 см³ раствора нитрата серебра концентрации 0,008 моль/дм³ и 30 см³ раствора KBr с молярной концентрацией 0,006 моль/дм³. Напишите формулу мицеллы золя.

Цель работы: Изучить способы получения коллоидных растворов, их свойства и методы очистки.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Большинство веществ, находящихся в окружающем нас мире, находится в раздробленном, т.е. дисперсном состоянии. Такие системы называют *дисперсионными*. Они состоят как минимум из *двух фаз*: раздробленной *дисперсной фазы*, распределенной в сплошной *дисперсионной среде*. По размерам они занимают промежуточное положение между молекулами (атомами, ионами) и макроскопическими объектами (фазами). Частицы таких размеров широко распространены в природе и участвуют во многих технологических процессах. Наибольший интерес представляют *коллоидные системы* – высокодисперсные гетерогенные системы, с размером частиц дисперсной фазы от 10^{-5} до 10^{-7} см.

Коллоидные системы могут существовать в виде лиофобных и лиофильных систем. В лиофобных коллоидах (золях) частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой, поэтому межфазное натяжение в таких системах довольно велико, вследствие чего возникает избыток свободной поверхностной энергии, который приводит к термодинамической неустойчивости и распаду. При распаде коллоида происходит укрупнение коллоидных частиц (коагуляция) и уменьшение свободной энергии системы. Способность системы противосто-

ять укрупнению частиц (агрегативная устойчивость) обусловлена наличием стабилизатора – вещества, адсорбирующегося на поверхности частицы и препятствующего их слипанию. В лиофильных коллоидах частицы дисперсной фазы интенсивно взаимодействуют с молекулами дисперсионной среды. Поверхность частиц сильно сольватирована и удельная свободная поверхностная энергия на границе фаз чрезвычайно мала.

Леофильные коллоиды образуются самопроизвольно путем диспергирования крупных частиц твердого тела или капель жидкости на мельчайшие коллоидные частицы или мицеллы. Леофильные системы термодинамически устойчивы и поэтому не разрушаются во времени при сохранении условий их получения. Термин «лиофильные коллоиды» можно встретить как устаревшее название растворов высокомолекулярных соединений, представляющих собой гомогенные (однофазные) системы. В настоящее время в литературе этот термин используют только для обозначения микрогетерогенных (многофазных), т.е. коллоидно-дисперсных систем.

Способы получения коллоидных систем

Леофобные золи можно получить как из неорганических, так и из органических веществ, если эти вещества практически нерастворимы в дисперсионной среде. Размер частиц дисперсной фазы коллоидного раствора (10^{-5} до 10^{-7} см) занимает промежуточное положение между истинными растворами (меньше 10^{-7} см) и грубодисперсными системами (больше 10^{-3} см). Следовательно, коллоидные растворы могут быть получены двумя противоположными методами:

1. *диспергированием* (*dispergere* – рассеивать) или раздроблением крупных частиц на более мелкие частицы;
2. *конденсацией* (*aggregere* – присоединять) или объединением молекул и ионов в более крупные частицы.

Важное условие для получения устойчивой коллоидной системы – присутствие веществ, которые, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, создавали бы достаточно интенсивное взаимодействие между поверхностью частиц и окружающей их средой. Вещества, обуславливающие устойчивость коллоидных растворов, называются *стабилизаторами*.

Диспергационные методы

Диспергационные методы заключаются в измельчении крупных образцов вещества до размеров частиц коллоидных растворов. При диспергировании химический состав и агрегатное состояние вещества обычно не меняются, меняется размер частиц и их форма. Диспергирование происходит не самопроизвольно, а с затратой внешней работы, расходуемой на преодоление межмолекулярных сил при дроблении вещества. *Диспергационные методы:*

1. Механическое диспергирование – измельчение твердых тел в данной среде в присутствии стабилизаторов в шаровых или коллоидных мельницах, с помощью измельчителей или ультразвука, вольтовой дуги и т.д.

2. Физико-химическое дробление осадков (*пептизация*) – это метод уменьшения размеров частиц свежеполученных осадков до коллоидных размеров (т.е. пептизация является процессом, как бы обратным коагуляции).

Различают следующие виды пептизации:

- пептизация осадка электролитом (*адсорбционная пептизация*) – отталкивание частиц осадка друг от друга, вызывается двойными ионными слоями, образованными на поверхности частиц за счет адсорбции ионов добавляемого электролита-пептизатора;

- пептизация путем *поверхностной диссоциации* – образование двойного ионного слоя за счет диссоциации молекул на поверхности твердой фазы (например, образование растворимых соединений);

- пептизация путем *промывания осадка* – применяется в случае высокой концентрации электролита, когда на поверхности частиц осадка есть двойные ионные слои, но они сжаты. Промывание водой уменьшает концентрацию электролита, что приводит к увеличению двойного ионного слоя и силы электростатического отталкивания и вызывает коллоидное растворение осадка.

Конденсационные методы

Конденсационные методы не требуют затраты внешней работы и основаны на ассоциации молекул в агрегаты из истин-

ных растворов (гомогенных сред). Путем конденсации в зависимости от условий могут быть получены системы любой дисперсности, с частицами любого размера, но, в основном, эти методы используют для получения высокодисперсных систем. Появление новой фазы происходит при пересыщении среды, т.е. создании концентраций, превышающих равновесные.

Процесс конденсации протекает в несколько стадий:

1. Стадия зародышеобразования – возникновение зародышей (центров кристаллизации) в пересыщенном растворе.
2. Стадия роста зародышей.
3. Стадия формирования слоя стабилизатора, определяющего устойчивость полученной дисперсной системы.

Конденсационные методы:

1. Физическая конденсация – конденсацию без химической реакции, практически осуществляемую разными путями: охлаждением раствора, пропусканием паров одного вещества в другое, заменой растворителя – молекулярный раствор какого-либо вещества постепенно, при перемешивании прибавляют к жидкости, в которой это вещество не растворимо, при этом происходит конденсация молекул и образование коллоидных частиц.

Необходимым условием при получении коллоидных систем методом физической конденсации является *нерастворимость вещества в растворителе*.

2. Химическая конденсация – получение коллоидных систем с помощью химических реакций: окислительно-восстановительных, двойного обмена, гидролиза и других.

При получении коллоидных растворов методом химической конденсации необходимы условия:

а) использование *разбавленных растворов*, это обеспечивает невысокую скорость роста частиц фазы, частицы получают мелкие (10^{-7} – 10^{-9} м), и система будет седиментационно устойчивой;

б) *избыток одного из реагентов (электролита-стабилизатора)* по сравнению с другим, обеспечивающий формирование двойного электрического слоя на поверхности кри-

сталлических частиц. Этот слой со связанной с ним сольватной оболочкой обеспечивает агрегативную устойчивость золя.

Строение коллоидных частиц

Коллоидные системы состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Частицу дисперсной фазы вместе с окружающим ее двойным электрическим слоем называют мицеллой. **Мицелла** – сложное структурное образование, состоящее из агрегата, потенциалопределяющих ионов и противоионов.

Внутреннюю часть мицеллы составляет **агрегат** основного вещества, состоящий из большого числа молекул или атомов кристаллического или аморфного строения, обладающий большой адсорбционной способностью. Агрегат адсорбирует на своей поверхности ионы из раствора – **потенциалопределяющие ионы**.

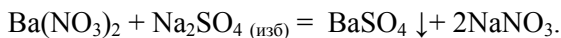
При выборе потенциалопределяющих ионов пользуются эмпирическим **правилом Панета-Фаянса**: на твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- ✓ входят в состав агрегата;
- ✓ способны достраивать кристаллическую решетку агрегата.

Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет **ядро мицеллы**, которое обладает большим зарядом и притягивает из раствора ионы противоположного заряда – **противоионы**. Часть противоионов находится в непосредственной близости от ядра, прочно связана с ним за счет адсорбционных и электростатических сил, и образует плотную часть двойного электрического слоя (**адсорбционный слой**). Остальная часть противоионов, окружающих коллоидную частицу, образует **диффузный слой**. Эти ионы менее прочно связаны с ядром, подвергаются броуновскому движению и при движении частицы отрываются от нее.

Ядро с противоионами адсорбционного слоя образует **коллоидную частицу**. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов. Коллоидная частица и противоионы диффузного слоя образуют **мицеллу**, которая является электронеutralной.

Пример: Рассмотрим строение мицеллы при образовании коллоидного раствора – золя сульфата бария. Образование мицеллы золя сульфата бария происходит в результате взаимодействия нитрата бария с избытком сульфата натрия:



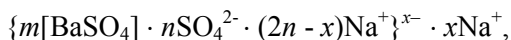
Так как сульфат натрия взят в избытке, следовательно, раствор Na_2SO_4 будет являться электролитом-стабилизатором, ионы которого образуют ДЭС:



В соответствии с правилом Панета-Фаянса, ионы SO_4^{2-} будут являться потенциалопределяющими ионами, т.к. входят в состав агрегата BaSO_4 , тогда ионы Na^+ будут противоионами, формирующими адсорбционный и диффузный слои.

Если в образовании мицеллы участвуют многозарядные ионы, то необходимо обратить внимание на число противоионов, учитывая, что мицелла является электронейтральной.

Формулу мицеллы следует записать следующим образом:



где m – количество молекул BaSO_4 , образующих агрегат; $n\text{SO}_4^{2-}$ – число потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности агрегата; $(2n-x)\text{Na}^+$ – число противоионов адсорбционного слоя; $x\text{Na}^+$ – число противоионов диффузного слоя; x^- – заряд коллоидной частицы.

Определение знака заряда коллоидных частиц

Знак заряда коллоидных частиц окрашенных зелей можно определить *методом капиллярного анализа*. Согласно этому методу знак заряда коллоидных частиц определяется по характеру взаимодействия их с целлюлозой. Некоторые вещества при погружении в воду заряжаются отрицательно (целлюлоза, шелк, стекло, песок и др.), а пропитывающая вещество вода – положительно. Если на лист фильтровальной бумаги, заряженной отрицательно, нанести каплю исследуемого золя с *положительно заряженными коллоидными частицами*, то золь дает окрашенное пятно в центре и бесцветное по краям за счет адсорбции ча-

стиц на отрицательно заряженных стенках капилляров. Если в воде находятся *отрицательно заряженные коллоидные частицы*, то они не притягиваются отрицательно заряженными капиллярами поверхности бумаги и капля золя образует равномерно окрашенное пятно.

При исследовании бесцветного коллоидного раствора, пропитанную раствором фильтровальную бумагу следует высушить и обработать реактивом, окрашивающим коллоидные частицы.

Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты), находящиеся в коллоидных растворах, способны их разрушать, поэтому полученные золи во многих случаях необходимо очищать. Для очистки используют методы:

Диализ – извлечение из зольных низкомолекулярных веществ чистым растворителем с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны), через которую не проходят коллоидные частицы.

Электродиализ – диализ, ускоренный применением внешнего электрического поля.

Ультрафильтрация – фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемую мембрану, пропускающую дисперсионную среду с низкомолекулярными примесями, проводимое под разрежением (вакуумом) или под повышенным давлением.

Приборы и реактивы: электрическая плитка, асбестовая сетка, фарфоровая ступка, диализатор, набор мерных пипеток (2 см^3 , 5 см^3 , 10 см^3), конические колбы или стаканы (100 см^3 , 150 см^3 , 250 см^3), мерный цилиндр (100 см^3), воронки для фильтрования, бумажный фильтр; водные растворы: KMnO_4 1,5 %, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 %, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 20 %, 0,7%, 15%, FeCl_3 2%, 0,25%, 5%, насыщенный на холоду и насыщенный при $t=25^\circ\text{C}$, CuSO_4 10 %, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 %, AlCl_3 20 % (в капельнице), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 %, 10 % раствор канифоли в спирте (в капельнице), насыщенный при $t = 25^\circ\text{C}$ раствор серы в ацетоне.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Вариант 1. ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ КОНДЕНСАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Опыт 1. Получение гидрозольей серы и канифоли методом замены растворителя

Сера или канифоль растворяются в этиловом спирте, образуя истинный раствор. В воде сера и канифоль практически нерастворимы, поэтому при добавлении воды к их спиртовому раствору молекулы конденсируются в более крупные агрегаты.

В пробирку, наполовину наполненную дистиллированной водой, приливают по каплям $0,5 \text{ см}^3$ насыщенного раствора серы в абсолютном спирте при взбалтывании. Получается молочно-белый опалесцирующий золь серы.

К 25 см^3 дистиллированной воды при энергичном взбалтывании добавляют по каплям 1–2 капли 10%-го спиртового раствора канифоли. Образуется молочно-белый золь канифоли.

Учитывая, что заряд коллоидных частиц образующихся зольей отрицательный, напишите формулы мицелл зольей серы и канифоля.

Опыт 2. Получение зольей гидроксида железа(III) методом гидролиза

50 см^3 дистиллированной воды нагревают до кипения. Затем в кипящую воду по каплям добавляют примерно 5 см^3 2%-го раствора FeCl_3 . Получают коллоидный раствор гидроксида железа(III) интенсивного красно-коричневого цвета.

Напишите формулу мицеллы гидроксида железа(III), принимая во внимание, что реакция получения гидроксида железа(III) идет по схеме: $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{HCl}$.

Поверхностные молекулы агрегата $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вступают в химическое взаимодействие с HCl : $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{FeOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Молекулы FeOCl , подвергаясь диссоциации, образуют ионы FeO^+ и Cl^- : $\text{FeOCl} \leftrightarrow \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$.

Опыт 3. Получение золя гексацианоферрата(II) меди по реакции ионного обмена

Случай А: 0,5 см³ 20 % раствора K₄[Fe(CN)₆] разбавляют до 100 см³ водой. В разбавленный раствор прибавляют при взбалтывании 3–4 капли 10% раствора CuSO₄.

Случай В: 1 см³ 10 % раствора CuSO₄ разбавляют до 100 см³ водой. В разбавленный раствор прибавляют при взбалтывании 1–2 капли 20%-го раствора K₄[Fe(CN)₆].

Для обоих случаев определите знаки зарядов полученных коллоидных частиц.

Напишите уравнение реакции ионного обмена между гексацианоферратом(II) калия и сульфатом меди(II). Укажите для каждого случая электролит-стабилизатор. Напишите формулы мицелл. Объясните, почему одна и та же реакция приводит к получению двух систем с коллоидными частицами разного заряда?

Опыт 4. Получение золя диоксида марганца по реакции восстановления

Гидрозоль диоксида марганца MnO₂ получают при восстановлении перманганата калия тиосульфатом натрия по реакции:



Для получения золя 1,0 см³ 1,5% раствора KMnO₄ переносят в колбу и разбавляют до 50 см³ дистиллированной водой. В полученный раствор медленно приливают 0,5–1,0 см³ 1%-го раствора Na₂S₂O₃. Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца. Определите знак заряда коллоидной частицы. Запишите формулу мицеллы, считая стабилизатором перманганат калия.

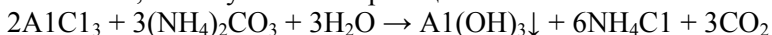
Вариант 2. ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ДИСПЕРГАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Опыт 1. Получение золь методом адсорбционной пептизации

К 20 см³ воды добавляют 15 капель 20%-го раствора AlCl₃, затем по каплям при энергичном перемешивании добавляют

10% раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до тех пор, пока выпадающий осадок гидроксида алюминия станет растворяться с трудом.

Пептизатором в этой реакции служит избыток хлорида алюминия, не вступивший в реакцию:



Запишите формулу мицеллы полученного золя гидроксида алюминия.

Вариант 3. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Опыт 1. Получение золя «берлинской лазури»

В стакан вместимостью 100 см³ наливают 5 см³ 0,25%-ого раствора хлорида железа(III) и добавляют 5 см³ 0,7%-ого раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Разбавляют полученный раствор 50 см³ дистиллированной воды.

Получается прозрачный коллоидный раствор берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Опыт 2. Получение осадка «берлинской лазури»

Выполняют аналогично опыту 1, беря растворы хлорида железа(III) (5%-ный) и желтой кровяной соли (15%-ный). Из мутного раствора выпадает осадок берлинской лазури.

Опыт 3. Получение геля «берлинской лазури»

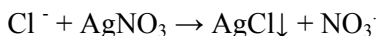
В стакан вместимостью 100 мл наливают 5 см³ насыщенного раствора хлорида железа(III) и 10 см³ насыщенного раствора желтой кровяной соли.

Образуется студнеобразный осадок. Часть полученного осадка переносят в стакан со 100 см³ дистиллированной воды и размешивают. Снова получается устойчивый золь берлинской лазури.

Вариант 4. ОЧИСТКА КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА ЗОЛЯ «БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ»

Получите золь «берлинской лазури». Для этого 1–2 капли насыщенного раствора FeCl_3 разбавьте до 100 см³ водой. В разбавленный раствор введите при взбалтывании 1 каплю 20%-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Получается золь «берлинской лазури» с

положительно заряженными коллоидными частицами. Проведите очистку полученного коллоидного раствора методом *диализа*. В сосуд с полупроницаемой мембраной налейте полученный раствор золя; диализатор поместите в широкий стакан, наполовину наполненный дистиллированной водой. В воду добавьте несколько капель раствора нитрата серебра AgNO_3 , который является реактивом на качественное определение хлорид-ионов:



При многократном опускании и поднимании диализатора в воде происходит очистка золя: загрязняющие золь ионы хлора переходят через мембрану в воду, а очищенный коллоидный раствор остается в диализаторе.

Форма отчета: Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание опытов, уравнения химических реакций получения золь, формулы миселл, наблюдения и выводы по работе.

Работа 3. «УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Дайте определения следующим понятиям:

<i>Агрегативная устойчивость</i> –	<i>Порог коагуляции</i> –
<i>Седиментационная устойчивость</i> –	<i>Коагуляция</i> –
<i>Коагулирующая способность</i> –	<i>Ион-коагулянт</i> –
<i>Коллоидная защита</i> –	<i>Защитное число</i> –
2. Какими способами можно вызвать коагуляцию лиофобной дисперсной системы? Что называют быстрой и медленной коагуляцией?
3. Перечислите правила коагуляции электролитами.
4. Как формулируется правило Шульце-Гарди?
5. От чего зависит коагулирующая способность электролитов? Коагуляция золя гидроксида железа(III) наступает при добав-

лении к 10 см^3 этого золя следующих растворов: в первом случае $9,6 \text{ см}^3 \text{ KCl } c=2,5 \text{ моль/дм}^3$; во втором случае $0,5 \text{ см}^3 \text{ K}_2\text{CrO}_4 c=0,01 \text{ моль/дм}^3$. Вычислите порог коагуляции золя гидроксида железа(III) электролитами KCl и K_2CrO_4 . У какого электролита более высокая коагулирующая способность?

6. В чем заключается защитное действие высокомолекулярных соединений (ВМС)? От чего зависит защитное действие ВМС? Как можно количественно выразить защитное действие ВМС?
7. В каком случае добавление ВМС приводит к коагуляции дисперсной системы? В чем заключается механизм действия коагулянтов-флокулянтов? Приведите примеры применения флокулянтов в различных отраслях промышленности.
8. Перед использованием речной воды в производстве ее осветляют, для чего можно применять различные электролиты, вызывающие коагуляцию частичек ила. Рассчитайте расход электролита-коагулянта (кг/сут), если расход воды на предприятии составляет $100000 \text{ м}^3/\text{сут}$, а знак заряда взвешенных частиц ила положительный, порог коагуляции по NaNO_3 составляет 46 моль/м^3 . Каков будет расход электролита при замене NaNO_3 на Na_2SO_4 ?

Цель работы: определить порог коагуляции золя гидроксида железа(III) электролитами, содержащими противоионы разной валентности; проверить справедливость правила Шульце-Гарди; познакомиться с явлением коллоидной защиты и определить защитные числа растворов ВМС (желатин, крахмал).

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Устойчивость лиофобных дисперсных систем зависит от размеров частиц дисперсной фазы, агрегатного состояния и вязкости дисперсионной среды, присутствия примесей.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают неизменность ее основных свойств:

- степени дисперсности (*агрегативная устойчивость*);
- равновесного распределения частиц в дисперсионной среде (*седиментационная устойчивость*).

Коагуляция – процесс разрушения дисперсной системы, обусловленный слипанием коллоидных частиц (потеря *агрегативной устойчивости*), что приводит к увеличению их размера. Частицы сначала становятся видимыми в микроскоп, а затем, по мере роста, они делаются настолько крупными, что выпадают в осадок (потеря *седиментационной устойчивости*).

Внешне коагуляция часто сопровождается появлением мути, изменением окраски коллоидных растворов и, наконец, образованием осадка. Образующиеся в результате коагуляции *коагуляты* представляют собой осадки (или всплывающие образования) различной структуры – плотные, творожистые, волокнистые, хлопьевидные или кристаллоподобные.

Слияние коллоидных капелек жидкой фазы называется *каолесценцией*.

Явление выпадения дисперсной фазы в осадок под действием силы тяжести называется *седиментацией* (оседанием).

Коагуляция происходит не мгновенно, существуют несколько факторов устойчивости лиофобных дисперсных систем: *электростатический* (обусловлен возникновением на поверхности частицы двойного электрического слоя); *адсорбционно-сольватный* (обеспечивается введением в систему в качестве стабилизатора ПАВ); *структурно-механический* (обеспечивается способностью некоторых ПАВ и ВМС образовывать адсорбционные слои в виде упругих и механически прочных пленок).

Коагуляция может наступить при действии на коллоидную систему таких различных факторов, как длительный диализ (очистка золь); добавление растворов электролитов; добавление неэлектролитов; механическое воздействие (размешивание или встряхивание); сильное охлаждение или нагревание; воздействие электрических и электромагнитных полей; ультразвук; действие лучистой энергии; в результате «старения» или химических изменений, происходящих в золе.

Наибольший практический интерес вызывает коагуляция электролитами. К коагуляции лиофобных золь могут привести даже ничтожные добавки солей (растворов всех электролитов, в том числе и электролитов-стабилизаторов).

Правила коагуляции электролитами

1. Все без исключения сильные электролиты, добавленные в определенном количестве, могут вызвать коагуляцию коллоидного раствора.

2. **Правило знака заряда:** коагуляцию коллоидного раствора (золя) вызывает тот ион электролита (либо катион, либо анион), знак заряда которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы. Этот ион электролита называют **ионом-коагулянтом**.

3. Каждый электролит по отношению к конкретному коллоидному раствору обладает определенным порогом коагуляции.

Порог коагуляции (c_k) – минимальное количество электролита, которое необходимо добавить к 1 дм³ золя, чтобы вызвать его коагуляцию.

Коагулирующая способность электролита (V_k) – это величина, обратная порогу коагуляции.

4. **Влияние заряда иона-коагулянта. Правило Шульце-Гарди.** Коагулирующая способность электролита возрастает, а порог коагуляции уменьшается, с увеличением заряда иона-коагулянта:

$$C_k = \frac{const}{z^6}.$$

Отсюда, отношение порогов коагуляции золя электролитами с разными зарядами иона-коагулянта:

$$c_k^I : c_k^{II} : c_k^{III} = 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729}.$$

где $const$ – постоянная величина для данного золя; Z – заряд иона-коагулянта; c_k^I – порог коагуляции золя электролитом, содержащим однозарядный ион-коагулянт; c_k^{II} – порог коагуляции золя электролитом, содержащим двухзарядный ион-коагулянт; c_k^{III} – порог коагуляции золя электролитом, содержащим трехзарядный ион-коагулянт.

5. Для ионов с одинаковым зарядом коагулирующая способность возрастает с увеличением радиуса иона (или с уменьшением радиуса гидратированного иона).

Для однозарядных неорганических катионов коагулирующая способность убывает в следующем порядке:

$Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Этот ряд называется *лиотропным*.

При увеличении концентрации иона-коагулянта электрокинетический (ξ) потенциал мицеллы золя уменьшается по абсолютной величине. Коагуляция может начинаться, когда ξ -потенциал снижается до 0,03 В.

Во всех случаях причиной коагуляции является уменьшение связи мицелл с окружающей их дисперсионной средой.

Начало коагуляции, т.е. изменение числа частиц, можно точно наблюдать только при помощи ультрамикроскопа. Неворуженным глазом удастся заметить только начало явной коагуляции, которая сопровождается помутнением золя, затем дисперсная фаза выпадает в осадок или образует гель.

Коллоидная защита золь растворов ВМС

Типичные гидрофобные золи легко коагулируют при добавлении к ним малых количеств электролитов (миллиграммы на 1 дм³). Растворы ВМС, наоборот, обладают большой устойчивостью против коагулирующего действия электролитов. Поэтому растворы ВМС, будучи добавлены к лиофобным зольям, сообщают им повышенную устойчивость к действию электролитов. Подобное явление получило название *коллоидной защиты*. Защитное вещество как бы придает золю свойства раствора этого вещества. В присутствии высокомолекулярных защитных веществ золи, вообще не поддающиеся концентрированию, можно выпарить досуха, и затем сухой остаток снова коллоидно растворить. Защищенные золи при добавлении электролитов не подчиняются правилу Шульце-Гарди.

Веществами, способными обуславливать коллоидную защиту, являются белки, углеводороды, пектины, а для систем с неводной дисперсионной средой – каучук.

Явление повышения порога коагуляции гидрофобного золя при добавлении в него раствора высокомолекулярного вещества (ВМС) называют коллоидной защитой.

Причина явления коллоидной защиты заключается в адсорбции высокомолекулярного вещества на поверхности коллоидных частиц и увеличении устойчивости, в основном, за счет факторов неэлектростатической природы.

Адсорбирующиеся макромолекулы, содержащие полярные группы, хорошо гидратируются и образуют вокруг частиц мощные гидратные оболочки, которые препятствуют слипанию частиц (*адсорбционно-сольватный фактор*). Кроме того, адсорбционно-гидратные слои являются механически прочными и упругими (*структурно-механический фактор*). Адсорбированные макромолекулы обладают длинными гибкими цепями и поэтому имеют много конформаций. Сближение частиц с адсорбированными на их поверхностях макромолекулами приводит к уменьшению числа возможных конформаций вследствие «стесненности» макромолекул, а значит – к уменьшению энтропии. В соответствии со вторым законом термодинамики система самопроизвольно стремится оттолкнуть частицы друг от друга (*энтропийный фактор*).

Для характеристики защитного действия высокомолекулярных веществ Зигмонди предложил так называемое «*золотое число*» – число миллиграммов высокомолекулярного вещества, которое необходимо добавить к 10 см³ красного золя золота для того, чтобы предотвратить его посинение (в результате коагуляции) при введении в систему 1 см³ 10%-ного раствора хлорида натрия. Иногда для определения защитного действия высокомолекулярного вещества вместо золя золота пользуются коллоидными растворами серебра, красителя конго-рубин, гидроксида железа и др. В этих случаях говорят о серебряном, рубиновом, железном и других числах.

Иногда введение в систему очень малых количеств высокомолекулярных веществ приводит не к защите, а, наоборот, к потере устойчивости коллоидного раствора – *сенсбилизации*. Одной из причин сенсбилизации является адсорбция различных участков одной и той же макромолекулы на поверхности разных коллоидных частиц. Частицы как бы «склеиваются», образуя крупные агломераты, которые выпадают в осадок.

Оборудование и реактивы. Штатив с пробирками (20 штук), пипетки на 5, 10 см³; золь гидроксида железа(III); раствор Na₂SO₄ (1,3·10⁻³ моль/дм³ и 2,5·10⁻³ моль/дм³); раствор

CH_3COONa (0,5 моль/дм³); раствор желатина (0,5%); раствор крахмала (0,5%); дистиллированная вода.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Вариант 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III) ВИЗУАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Для проверки правильности предположения о заряде коллоидной частицы и правил электролитной коагуляции коллоидный раствор подвергают коагуляции путем действия на него различных электролитов.

1. Запишите формулу мицеллы гидрозоля железа(III) и определите знак заряда коллоидной частицы, учитывая, что электролитом-стабилизатором является хлорид железа(III).
2. В двух предложенных электролитах (Na_2SO_4 , CH_3COONa) определите ионы, вызывающие коагуляцию золя, укажите величину и знак их заряда.
3. В 20 сухих пробирок (по 10 пробирок для каждого электролита) пипеткой влейте по 10 см³ золя.
4. В каждую пробирку с золем, в соответствии с табл. 1, добавьте указанные объемы дистиллированной воды и раствора соответствующего электролита, общий объем смеси составит 20 см³. Таким образом, получится две серии опытов: с раствором Na_2SO_4 и с раствором CH_3COONa .

Таблица 1

Номера пробирок	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, см ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объем воды, см ³	10	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Объем электролита, см ³	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Помутнение с Na_2SO_4										
Помутнение с CH_3COONa										

5. Содержимое каждой пробирки хорошо перемешайте и через 20 минут отметьте, в каких пробирках произошла явная коагуляция, сравнивая мутность каждой пробирки с контрольной пробиркой № 1, в которую не добавляли электролит. При помутнении поставьте в таблице знак «+».

Обработка экспериментальных данных

1. Отметьте минимальный объем электролита V , вызывающий коагуляцию золя в каждой серии опытов. Экспериментальные данные и рассчитанные величины занесите в табл. 2.

Таблица 2

Электролит-коагулянт	Na_2SO_4	CH_3COONa
Ион-коагулянт		
Заряд иона-коагулянта		
Исходная концентрация электролита C , моль/дм ³		
Минимальный объем электролита, вызывающий коагуляцию V , см ³		
Порог коагуляции C_k , моль/дм ³		

2. Рассчитайте порог коагуляции C_k каждого электролита по формуле:

$$C_k = \frac{V_{\text{эл}} \cdot C_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}}}, \quad \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3},$$

где $C_{\text{эл}}$ – концентрация электролита-коагулянта, моль/дм³; $V_{\text{золя}}$ – объем золя, см³; $V_{\text{эл}}$ – наименьший объем раствора электролита, достаточный для коагуляции, см³.

3. Проверьте справедливость правила Шульце-Гарди, т.е. определите отношение порогов коагуляции золя при различных зарядах ионов-коагулянтов.
4. Сделайте вывод по результатам опыта.

Вариант 2. КОЛЛОИДНАЯ ЗАЩИТА ЗОЛЕЙ РАСТВОРАМИ ВМС

Коллоидная защита – повышение устойчивости коллоидных растворов, путем добавления небольших количеств высоко-

комолекулярных веществ (белков, крахмала, агар-агара и т.д.), так называемых защитных веществ.

Опыт 1. Определение порога коагуляции золя раствором Na_2SO_4

1. В три пронумерованные пробирки налейте пипеткой по 10 см^3 золя гидроксида железа(III) и в каждую пробирку добавьте указанные в табл. 3 объемы электролита-коагулянта Na_2SO_4 .
2. Через 2 минуты отметьте визуальные признаки коагуляции золя (появление мути или образование хлопьев), ставя знак «+» при ее наличии или «-» в случае ее отсутствия. Зафиксируйте объем электролита, вызывающий коагуляцию золя $V_{\text{к}}$. Полученные данные занесите в табл. 3.

Таблица 3

Определение порога коагуляции золя раствором Na_2SO_4

№	Объем золя, см^3	Объем электролита, см^3	Наличие или отсутствие коагуляции
1	10	0,5	
2	10	1,0	
3	10	1,5	
Объем электролита, вызывающий коагуляцию золя $V_{\text{к}}$, см^3			

Опыт 2. Определение защитного числа желатина

1. В каждую из 10 пробирок внесите пипетками 10 см^3 исследуемого золя и указанные в табл. 4 объемы защитного вещества (стабилизатора) – раствора желатина. Растворы тщательно перемешайте.
2. Через 8–10 мин во все пробирки добавьте раствор электролита-коагулянта (Na_2SO_4) в количестве, соответствующем порогу коагуляции – $V_{\text{к}}$ (найденному в опыте № 1). Растворы еще раз перемешайте и через 2 мин отметьте состояние золя. Полученные результаты внесите в табл. 4.

Таблица 4

Определение защитного числа ВМС

Номера пробирок	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, см ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объем раствора ВМС, см ³	10	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Объем электролита, V _к , см ³										
Помутнение через 10 минут										

Опыт 3. Определение защитного числа крахмала

Опыт проводят аналогично опыту 2. Данные опыта и результаты внесите в табл. 4.

Обработка экспериментальных данных

- По результатам опыта 1 определите объем сульфата натрия, который соответствует порогу коагуляции – V_к. Рассчитайте порог коагуляции золя по формуле:

$$C_k = \frac{V_k \cdot C_{эл}}{V_{золя}}, \quad \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}.$$

- По результатам опытов 2 и 3 определите объем стабилизатора – раствора ВМС (желатина и крахмала), при котором наступает коллоидная защита. Отсутствие помутнения в пробирке означает, что данный объем ВМС достаточен для защиты золя. Отметьте ту пробирку, в которой ВМС проявляет защитные свойства («-» отсутствует коагуляция), и ближайшую к ней, в которой не проявляет («+» присутствует коагуляция). Возьмите среднее арифметическое V_{ср} между этими объемами.
- Рассчитайте защитные числа ВМС по формуле:

$$\alpha = \frac{V_{стаб} \cdot C_{стаб}}{V_{золя}} \cdot 100,$$

где $C_{\text{стаб}}$ – концентрация стабилизатора (раствора ВМС) 0,5 %; $V_{\text{стаб}}$ – объем ВМС, при котором наступает коллоидная защита, $V_{\text{стаб}} = V_{\text{ср}}$, см³.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, цель работы, краткие теоретические положения, заполненные таблицы, результаты расчетов порога коагуляции и защитных чисел ВМС, выводы.

Работа 4. «ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Дайте определение:
Электронная микроскопия – Турбидиметрия –
Ультрамикроскопия – Нефелометрия –
Поточная ультрамикроскопия – Опалесценция –
2. Какие оптические явления можно наблюдать при прохождении света через дисперсные системы?
3. Какие системы способны рассеивать свет? В чем состоит сущность рассеяния света?
4. Запишите уравнение Релея; укажите, что означает каждая величина, входящая в него. Перечислите факторы, от которых зависит интенсивность рассеянного света. При каких условиях справедливо уравнение Релея?
5. Выполняется ли закон светорассеяния Релея для суспензий, являющихся микрогетерогенными системами?
6. Почему бесцветные коллоидные растворы (белые золи) при боковом освещении имеют голубоватую окраску, а в проходящем свете красноватую?
7. Какое явление лежит в основе нефелометрического метода исследования дисперсных систем? Какие свойства зольных систем можно определить этим методом? Как называются приборы, необходимые для исследований? В чем принцип их работы?

8. Нерелеевское рассеяние света. Как определить размер частиц золя методом Геллера?
9. На чем основан турбидиметрический метод исследования дисперсных систем? Как определить размер частиц золя турбидиметрическим методом?
10. На основании экспериментальных значений оптической плотности D при различных длинах волн λ определите средний радиус частиц обезжиренного молока (используйте эмпирическую зависимость Геллера):

λ , нм	400	450	500	550	600	650
D	0,554	0,440	0,336	0,286	0,230	0,192

Цель работы: 1. Освоение методики фотонелометрического и турбидиметрического метода исследования дисперсных систем. 2. Определение концентрации частиц золя канифоли. 3. Определение радиуса частиц золя канифоли.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Продукты питания – молоко, хлеб, сахар, масло, соки, представляют собой дисперсные системы, в которых одни из составляющих веществ раздроблены до мельчайших частиц и распределены в других веществах. Размер частиц является важным параметром, который следует рассматривать при определении структурных и сенсорных характеристик продуктов питания. Определение размера частиц в пищевых системах является прекрасным инструментом для контроля их качества.

Оптические свойства дисперсных систем тесно связаны с размерами, формой и структурой частиц дисперсной фазы. В настоящее время оптические методы исследования широко применяются для определения размеров, формы и структуры коллоидных частиц.

При падении света на дисперсную систему могут наблюдаться следующие явления: прохождение света через систему; преломление или отражение частицами дисперсной фазы; рассеяние света; поглощение (абсорбция) света.

Преобладающий характер наблюдаемых явлений зависит от размеров частиц дисперсной фазы и от их соотношения с длиной волны падающего света. Белый свет (дневной, солнечный свет) полихроматичен, длина волны меняется от $4 \cdot 10^{-7}$ м (фиолетовый свет) до $7 \cdot 10^{-7}$ м (красный свет). Прохождение света наблюдается для прозрачных систем, в которых частицы гораздо меньше длины волны падающего света. Это имеет место в случае истинных растворов (молекулярно-ионная дисперсия) и большинства индивидуальных жидких веществ.

Дисперсные системы обладают фазовой и соответственно оптической неоднородностью. Лучи, направленные на микрогетерогенные и грубодисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы значительно больше длины волны падающего света, падают на поверхность частиц, отражаются и преломляются под разными углами, что обуславливает выход лучей из системы в разных направлениях. Прямому прохождению лучей через дисперсную систему препятствует также их многократные отражения и преломления при переходах от частицы к частице.

Наиболее характерным оптическим свойством дисперсных систем в диапазоне видимой части электромагнитного излучения (световой диапазон) является *рассеяние света* на коллоидных частицах, имеющих размер 10^{-9} – 10^{-7} м (1–100 нм). Именно для коллоидных растворов частицы дисперсной фазы меньше, но соизмеримы с длиной волны падающего света.

Теория рассеяния света дисперсными системами разработана английским физиком Релеем. Он объяснил причины светорассеяния и сформулировал закон, согласно которому интенсивность света, рассеянного единицей объема системы (I_p), зависит от:

- размеров частиц;
- концентрации частиц;
- длины волны падающего света;
- разности показателей преломления фазы и среды.

$$\text{Уравнение Релея: } I_p = I_0 \cdot K \cdot \frac{\nu_{\text{част.}} \cdot V^2}{\lambda^4},$$

где I_p – интенсивность рассеянного света; I_0 – интенсивность падающего света; $\nu_{\text{част}}$ – частичная концентрация (т.е. число

частиц в единице объема дисперсной системы); V_c – объем одной частицы; λ – длина волны падающего света; n_1, n_2 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, соответственно; K – коэффициент, характеризующий разницу между показателями преломления фазы и среды:

$$K = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right).$$

Частичная концентрация связана с массовой концентрацией дисперсной системы соотношением:

$$C_m = V \cdot \rho \cdot v_{\text{част.}},$$

где C_m – массовая концентрация (масса частиц дисперсной фазы в 1 м^3 золя), $\text{кг}/\text{м}^3$; V – объем одной частицы, м^3 ; ρ – плотность дисперсной фазы, $\text{кг}/\text{м}^3$; $v_{\text{част.}}$ – частичная концентрация, $\text{частиц}/\text{м}^3$.

Релеевское рассеяние света (т.е. подчиняющееся уравнению Релея) происходит, при условии, что частицы дисперсной фазы имеют размер не больше $1/20$ длины световой волны. Если частицы крупнее ($\lambda/20 < r < \lambda$), то зависимость от объема частицы (V) и от длины волны (λ) становится менее выраженной. Еще более крупные частицы ($r > \lambda$) уже не рассеивают, а отражают световой луч от своей поверхности по обычным законам геометрической оптики, при этом интенсивность отраженного света не зависит от его длины волны.

Таким образом, *уравнение Релея применимо* для не поглощающих свет дисперсных систем (неокрашенных золь) со сферическими диэлектрическими частицами, имеющими размер значительно меньший длины волны падающего света ($r < \lambda/20$), и при малых концентрациях дисперсной фазы (для исключения вторичного светорассеяния).

Явление рассеяния света лежит в основе оптических методов изучения дисперсных систем:

- нефелометрии;
- турбидиметрии;
- ультрамикроскопии.

Нефелометрия – метод исследования, при котором измеряют интенсивность рассеянного света, падающего на кювету с дисперсной системой.

Измеряя светорассеяние дисперсной системы, можно определить концентрацию дисперсной фазы. Для этого сравнивают интенсивности света, рассеянного исследуемым раствором и стандартным раствором известной концентрации при определенной длине волны. При этом оба раствора должны содержать частицы одной и той же природы и одного и того же размера.

$$c_{\text{исслед}} = c_{\text{станд}} \cdot \frac{I_{\text{Рстанд}}}{I_{\text{Рисслед}}}.$$

Турбидиметрия – метод исследования, при котором измеряют интенсивность светового потока, прошедшего через коллоидную систему.

Приборы для изучения рассеяния света дисперсными системами делятся на нефелометры и турбидиметры. *Нефелометрами* называются приборы, непосредственно измеряющие интенсивность света, рассеянного в определенном направлении или в различных направлениях. *Турбидиметры* измеряют общее рассеяние света под всеми углами по уменьшению интенсивности проходящего света (по эффективной абсорбции света) и могут применяться лишь для бесцветных зольей. В качестве последних используют также абсорбциометры, колориметры и спектрофотометры, позволяющие определить *мутность*.

Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным, и принять, что закономерности рассеяния света подчиняются уравнению Бугера-Ламберта-Бера. Если интенсивность пучка света уменьшается от I_0 для падающего света до I для прошедшего света, то мутность (τ) определяется уравнением:

$$\tau = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2,3 \cdot D}{l}.$$

где l – расстояние, пройденное светом в оптически неоднородной среде, равное длине кюветы; D – оптическая плотность, $D = \lg(I_0/I)$; 2,3 – коэффициент пересчета натурального логарифма в десятичный.

Нерелевское рассеяние света

Если радиус частиц больше $1/20$ длины волны λ , то светорассеяние не подчиняется теории Релея. В этом случае зависимость оптической плотности от длины волны описывается эмпирическим уравнением Геллера:

$$D = \text{const} \cdot \lambda^{-a}$$

или в логарифмической форме:

$$\ln D = -a \cdot \ln \lambda + \ln(\text{const})$$

$$y = -a \cdot x + b$$

Зависимость $\ln D$ от $\ln \lambda$ представляет прямую линию (рис. 1), тангенс угла наклона которой равен величине « a », зависящей от размера частиц и называемой *показателем дисперсности*.

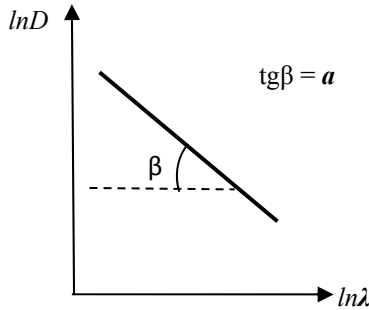


Рис. 1. Графическое определение показателя дисперсности a

Зная значение показателя дисперсности, с помощью кривой Геллера (рис. 2) находят размер частиц.

Следовательно, для определения радиуса частиц следует:

1. Измерить оптическую плотность (D) дисперсной системы при различных длинах волн (λ);
2. Построить график в координатах $\ln D - \ln \lambda$;
3. Определить по графику показатель дисперсности a ;
4. Найти радиус частиц по кривой Геллера.

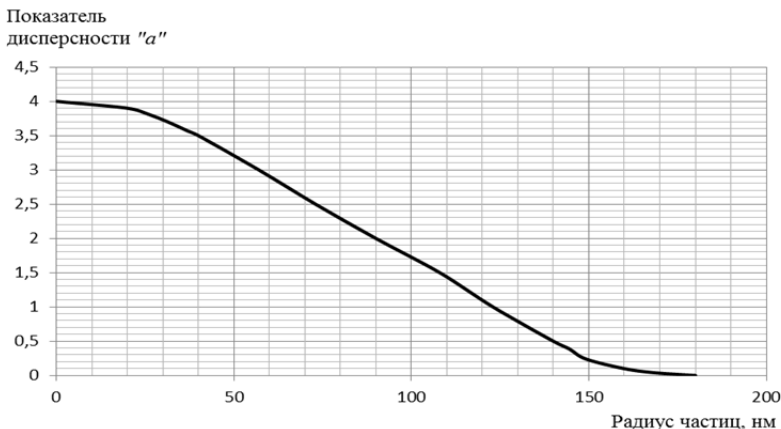


Рис. 2. Кривая Геллера

Приборы и реактивы: фотоэлектроколориметр КФК-2, спектрофотометр КФК-3; мерные колбы на 25 см³; пипетки на 5 и 10 см³; золь канифоли $c=329$ мг/дм³; исследуемый золь канифоли.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. Определение концентрации золя канифоли методом нефелометрии

1. Из исходного золя канифоли методом разбавления готовят 7 растворов золя с заданными концентрациями, согласно варианту (табл. 1).

Таблица 1

Концентрации исследуемых зольей

№ варианта	Концентрация, мг/дм ³						
	1	150	125	100	80	60	40
2	140	120	85	65	45	25	20
3	120	100	80	60	40	30	20
4	110	90	70	50	35	30	20

Объемы исходного золя $V_{исх}$, необходимые для приготовления растворов, рассчитывают по формуле:

$$V_{исх} = \frac{C_{приг} \cdot V_{приг}}{C_{исх}},$$

где $C_{исх}$ – концентрация исходного золя канифоли, (392 мг/дм³); $C_{приг}$ – концентрация приготовленного раствора, мг/дм³; $V_{приг}$ – объем приготовленного раствора, (25 см³).

2. Готовят нефелометр к работе: в кюветную камеру помещают кювету с золем максимальной концентрации и устанавливают стрелку прибора на деление «100» шкалы светорассеяния.

3. После промывания кюветы водой производят измерение светорассеяния (I_p) приготовленных растворов золя, начиная с самого разбавленного. Рабочие поверхности кюветы перед измерением следует тщательно протереть фильтровальной бумагой.

4. После окончания измерений кювету промывают и измеряют светорассеяние исследуемого раствора золя с неизвестной концентрацией.

Исходные данные и результаты измерений заносят в табл. 2.

Таблица 2

Исходные данные и результаты измерений

	1	2	3	4	5	6	7	Исслед. раствор
Концентрация приготовленного раствора, c , мг/дм ³								
Светорассеяние I_p , %								

Опыт 2. Определение размеров частиц золя канифоли турбидиметрическим методом

1. Измеряют оптическую плотность (D) исследуемого раствора при различных длинах волн (λ), полученные данные вносят в табл. 3.

Таблица 3

Исходные данные и результаты измерений

λ	350	400	450	500	550	600	650	700	750
D									
$\ln \lambda$									
$\ln D$									

Обработка экспериментальных данных

1. По данным таблицы 2 строят градуировочный график зависимости светорассеяния приготовленных золей от их концентрации $I_p = f(c)$.

2. По измеренному значению светорассеяния исследуемого раствора золя с помощью градуировочного графика определяют концентрацию исследуемого золя.

3. По данным табл. 3 строят график в координатах $\ln D - \ln \lambda$, по которому определяют показатель дисперсности a (как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс) (рис. 1).

4. По кривой Геллера (рис. 2) определяют радиус частиц золя канифоли.

5. Используя найденные экспериментально значения массовой концентрации ($C_m = \dots \text{мг/дм}^3$) и размера частиц исследуемого золя канифоли ($r = \dots \text{м}$) рассчитывают характеристики дисперсной системы:

1) Дисперсность
$$D = \frac{1}{d}, \text{ м}^{-1},$$

где d – диаметр частиц фазы, м.

2) Удельную поверхность
$$S_{\text{уд}} = \frac{3}{r \cdot \rho}, \text{ м}^2/\text{кг},$$

где ρ – плотность частиц фазы, берут $\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

3) Число частиц фазы
$$n_{\text{частиц}} = \frac{V_{\text{д.ф.}}}{V_{\text{1частицы}}}, \text{ частиц}$$

где $V_{\text{д.ф.}}$ – объем дисперсной фазы, рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{д.ф.}} = \frac{m_{\text{д.ф.}}}{\rho_{\text{д.ф.}}}, \text{ м}^3,$$

а массу дисперсной фазы $m_{\text{д.ф.}}$ берут по результатам опыта №1 из значения массовой концентрации C_m (мг/дм^3), равной массе дисперсной фазы в 1 дм^3 системы. Обратите внимание на размерность, следует перевести (мг/дм^3) в (кг/м^3).

Объем одной частицы
$$V_{\text{1частицы}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3, \text{ м}^3$$

4) Частичную концентрацию золя $V_{\text{част.}} = \frac{n_{\text{частиц}}}{V_{\text{д.с.}}}$, частиц/м³

где $V_{\text{д.с.}}$ – объем дисперсной системы, берут $V_{\text{д.с.}} = 1 \text{ м}^3$.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, график зависимости интенсивности светорассеяния приготовленных золь от их концентрации $I_p = f(c)$, график в координатах $\ln D - \ln \lambda$, результаты расчетов, вывод по проделанной работе.

Работа 5 «ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАСТВОРОВ ПАВ»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Дайте определения следующим понятиям:

<i>ПАВ -</i>	<i>ККМ –</i>
<i>Коллоидные ПАВ –</i>	<i>Мицелла –</i>
<i>Коллоидный раствор –</i>	<i>Мицелла Гартли –</i>
<i>Лиофобный коллоидный раствор –</i>	<i>Солюбилизация –</i>
<i>Лиофильный коллоидный раствор -</i>	<i>Солюбилизатор –</i>
2. Что общего и в чем состоит различие между низкомолекулярными и коллоидными ПАВ?
3. Какова структура мицеллы Гартли?
4. Что называется критической концентрацией мицеллообразования?
5. Чем объяснить, что процесс мицеллообразования является самопроизвольным?
6. Какие процессы происходят в растворах коллоидных ПАВ по мере увеличения концентрации?
7. От каких факторов зависит солюбилизирующая способность коллоидных ПАВ.
8. Что характеризует величина ГЛБ?

9. На чем основано моющее действие коллоидных ПАВ?
10. Каково практическое значение коллоидных ПАВ?
11. Каким образом можно определить ККМ коллоидного ПАВ, используя данные по солюбилизации олеофильного красителя?

Цель работы: 1. Определение зависимости мольной солюбилизации маслорастворимого красителя от концентрации ПАВ. 2. Определение ККМ коллоидного ПАВ.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

Отличительная особенность коллоидных ПАВ от ПАВ заключается только в длине углеводородного радикала.

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

Мицеллы коллоидных ПАВ формируют дисперсную фазу, при этом образуется граница раздела фаз между мицеллами и растворителем – дисперсионной средой.

Такие растворы характеризуются свойствами коллоидных растворов: дисперсностью и гетерогенностью и называются *лиофильными коллоидными растворами*.

Концентрация ПАВ в растворе, при которой истинный раствор ПАВ переходит в коллоидный, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ).

К свойствам растворов коллоидных ПАВ относят:

- 1) способность значительно снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз;
- 2) способность к самопроизвольному мицеллообразованию;
- 3) солюбилизацию.

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

Между молекулами ПАВ в адсорбционном слое и в растворе, а также между молекулами ПАВ, входящими в состав мицелл, существует динамическое равновесие (рис. 1).

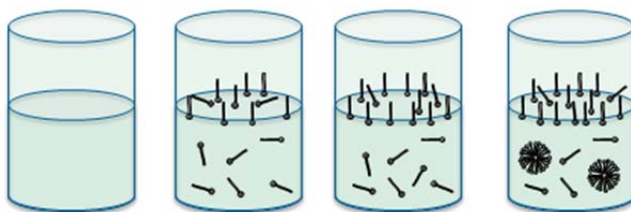
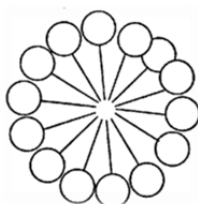
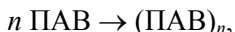


Рис. 1. Ориентация ПАВ

Мицелла Гартли – это ассоциат дифильных молекул, гидрофильные группы которых обращены к растворителю, а гидрофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро:



Процесс образования мицелл можно представить следующим образом:



где n – число молекул ПАВ, из которых формируются мицеллы; $(\text{ПАВ})_n$ – молекулы ПАВ в составе мицеллы.

Сумма молекулярных масс всех молекул ПАВ в мицелле называется *мицеллярной массой*.

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

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

ККМ – важная отличительная особенность коллоидных ПАВ. Величина ККМ выражается в молях на дм^3 и лежит обычно в пределах 10^{-3} – 10^{-6} моль/ дм^3 . Так, например, для олеата калия при $T=298 \text{ K}$ ККМ= $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/ дм^3 , для стеарата калия при $T=323 \text{ K}$ ККМ = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/ дм^3 .

При концентрации выше ККМ в растворе увеличивается число мицелл и изменяется их форма (рис. 2). Сферические мицеллы стремятся принять пластинчатую, цилиндрическую, дискообразную, палочкообразную формы. При концентрациях, в 10–50 раз больше ККМ, мицеллы принимают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами растворителя образуют жидкокристаллическую структуру, которая при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ переходит в гелеобразную и твердокристаллическую.

Солубилизацией называют явление растворения нерастворимых в воде веществ, например, углеводородов, спиртов, фенолов, красителей, во внутренней части (углеводородных ядрах) мицелл в водных растворах ПАВ. Это обусловлено тем, что ядро мицеллы проявляет свойства неполярной жидкости. В результате солубилизации вещество (солубилизат) равновесно распределяется между мицеллами и водной фазой.

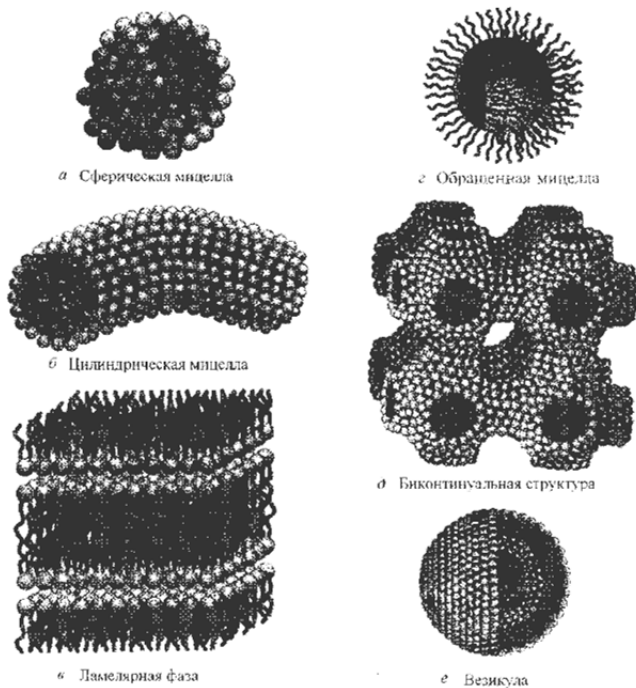


Рис. 2. Состояния коллоидного ПАВ

Солюбилизация начинается тогда, когда концентрация ПАВ достигает ККМ. При концентрации ПАВ выше ККМ число мицелл увеличивается, и солюбилизация идет более интенсивно.

Процесс солюбилизации в растворах ПАВ включает стадии растворения солюбилизата в воде, диффузии его молекул к поверхности мицелл и проникновения внутрь мицелл (рис. 3).

Солюбилизация приводит к набуханию мицелл и соответственно к увеличению их размеров. Процесс солюбилизации протекает медленно, и равновесие может устанавливаться в течение нескольких суток. Ускоряет процесс наступления равновесия перемешивание и повышение температуры.

Количество солюбилизата, отнесенное к 1 молю мицеллярного ПАВ, называют *мольной солюбилизацией* (S_m).

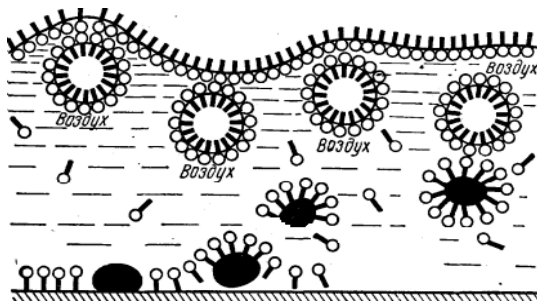


Рис. 3. Явление солубилизации

Контроль за солубилизацией можно осуществлять различными методами. Наиболее распространены рефрактометрический, турбидиметрический и колориметрический методы.

Рефрактометрический метод основан на измерении показателя преломления растворов ПАВ в зависимости от содержания солубилизата в растворе. Показатель преломления увеличивается и достигает постоянного значения для раствора, насыщенного солубилизатором. На кривой, выражающей зависимость показателя преломления от количества солубилизата, прибавленного к определенному количеству раствора ПАВ, наблюдается перегиб (рис. 4), свидетельствующий о достижении состояния насыщения.

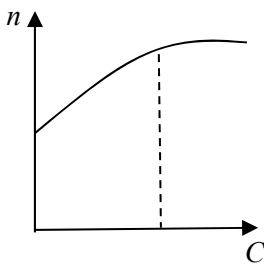


Рис. 4. Зависимость показателя преломления от концентрации

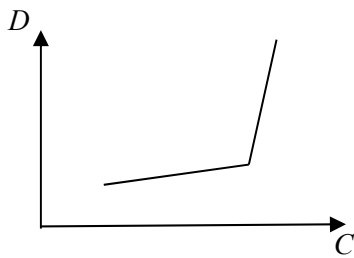


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от концентрации

Турбидиметрический метод основан на том, что при образовании насыщенного раствора углеводорода в водном растворе ПАВ избыточное количество углеводорода эмульгируется, в связи с чем резко возрастает мутность системы (рис. 5).

Колориметрический метод позволяет контролировать солюбилизацию, потому что олеофильные красители, практически не растворимые в воде, растворяются в гидрофобной части мицелл, окрашивая раствор. Интенсивность окраски тем выше, чем больше количество коллоидно-растворенного красителя. Из красителей применяют типично олеофильные вещества: судан III, оранж-ОТ, оранж-4, диметиламиноазобензол.

Содержание солюбилизированного красителя определяют, измеряя оптическую плотность раствора. По оптической плотности с помощью калибровочного графика определяют количество солюбилизированного красителя в единице объема раствора (S). *Мольную солюбилизующую способность* (S_m) данного раствора ПАВ рассчитывают по отношению полученного значения S к молярной концентрации ПАВ (c):

$$S_m = \frac{S}{c}.$$

По зависимости оптической плотности солюбилизированных растворов ПАВ от концентрации можно определить ККМ, экстраполируя начальный участок кривой на ось концентрации (рис. 6).

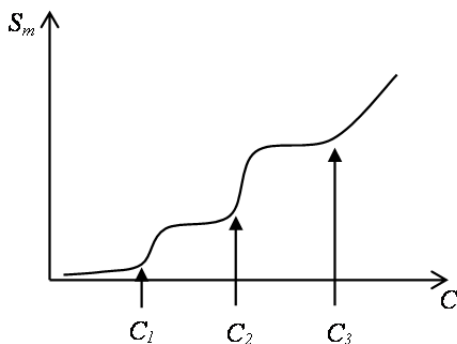


Рис. 6. Зависимость мольной солюбилизации от концентрации

Приборы и реактивы: фотоэлектроколориметр; мерные колбы емкостью 50 см^3 с пробками; конические колбы емкостью 50 см^3 ; воронки; пипетки; фильтровальная бумага; раствор ПАВ (олеат натрия, $c = 0,2 \text{ моль/дм}^3$); краситель (судан III, оранж-4); органический растворитель (четырёххлористый углерод).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовление стандартных растворов красителя (без ПАВ) в органическом растворителе для построения калибровочного графика.

Для этого точную навеску красителя (~10 мг) растворяют в органическом растворителе в мерной колбе на 50 см³. Из приготовленного раствора готовят 6 растворов последовательным разбавлением в два раза (*обратите внимание, что разбавляют не водой, а органическим растворителем*). Измеряют оптическую плотность приготовленных растворов красителя при $\lambda=540$ нм. Результаты вносят в табл. 1.

Таблица 1

Данные для построения калибровочного графика

№ колбы	1	2	3	4	5	6
Концентрация красителя c						
Оптическая плотность D						

2. В мерных колбах готовят 8 растворов ПАВ последовательным разбавлением в два раза предыдущего раствора.

3. В каждый приготовленный раствор ПАВ вносят 5–10 мг красителя (количество на кончике скальпеля).

4. Колбы закрывают пробками и перемешивают содержимое интенсивным встряхиванием. Выдерживают 40–60 мин и фильтруют через бумажный фильтр в конические колбы.

5. Измеряют оптическую плотность (D) каждого фильтрата, начиная с раствора минимальной концентрации, при определенном свето фильтре. Результаты записывают в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования солубилизации красителя

№	Концентрация раствора ПАВ		Оптическая плотность, D	S	S_m
	г/дм ³	моль/дм ³			
1					
...					
8					

Обработка экспериментальных данных

1. По данным таблицы 1 строят калибровочный график $D = f(c)$, откладывая по оси ординат значение оптической плотности, а по оси абсцисс – молярную концентрацию красителя.

2. С помощью калибровочного графика для каждого из восьми растворов ПАВ по значению оптической плотности (D) (табл. 2) находят количество солиобилизованного красителя в единице объема раствора (S).

3. Рассчитывают мольную солиобилизацию (S_m).

4. По экспериментальным и расчетным данным строят два графика: $D = f(c_{\text{ПАВ}})$ и $S_m = f(c_{\text{ПАВ}})$. Экстраполяцией начальных участков кривых на ось абсцисс находят величину ККМ.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание методики выполнения работы, таблицы экспериментальных данных, графики $D = f(c_{\text{ПАВ}})$ и $S_m = f(c_{\text{ПАВ}})$, найденное значение ККМ, вывод.

Работа 6. «ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАБУХАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Дайте определения следующим понятиям:
Набухание – *Ограниченное набухание* –
Степень набухания – *Неограниченное набухание* –
Высокомолекулярные соединения –
2. Является ли набухание самопроизвольным процессом? Какая величина количественно оценивает набухание?
3. Все ли полимеры способны к набуханию? Как влияет структура полимера на его способность к набуханию?
4. Какое влияние оказывают температура и давление на процесс набухания?

5. Каковы причины влияния рН растворителя на процесс набухания полиэлектролитов?
6. Что называется лиотропным рядом? Какие из перечисленных ионов по сравнению с водой замедляют набухание: SO_4^{2-} , NCS^- , CH_3COO^- , Cl^- ?
7. Может ли зависеть степень набухания от природы растворителя? Может ли белок набухать в бензоле?
8. Изобразите графическую зависимость степени набухания от времени в случае ограниченного набухания.
9. За счет какого фактора протекает первая стадия набухания?
10. За счет какого фактора протекает вторая стадия набухания?
11. При исследовании набухания желатина в различных растворителях при температуре 25°C были получены следующие данные:

Электролит	Объем ВМС до набухания V_0 , см^3	Объем ВМС после набухания V , см^3
H_2O	1	3.0
CH_3COONa	1	4.5
KI	1	3.2
K_2SO_4	1	2.6
KSCN	1	1.2
KBr	1	4.5
H_2SO_4	1	2.8
HCl	1	1.5
NaCl	1	4.3

Рассчитайте степень набухания желатина для каждого электролита и постройте диаграмму, которая позволит сравнить степень набухания желатина в различных растворителях.

Цель работы: 1. Изучение влияния природы электролитов на набухание желатина. 2. Изучение влияния рН среды на набухание желатина.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

При контакте высокомолекулярного соединения с растворителем происходит его набухание – самопроизвольное погло-

щение низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, что приводит к увеличению его объема и массы. Набухание – процесс избирательный, т.е. высокомолекулярное соединение способно набухать только в тех жидкостях, которые по отношению к ним являются «хорошими» растворителями. Например, желатин набухает в воде, каучук – в углеводородах.

Набухание характеризуют степенью набухания (α), под которой понимают относительное увеличение массы или объема полимера к определенному моменту времени при данной температуре:

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

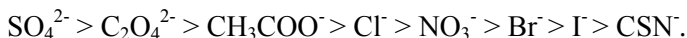
где m_0 , m – масса полимера до и после набухания; V_0 , V – объем полимера до и после набухания.

На степень набухания полимера в одном и том же растворителе влияют температура, давление, рН среды, наличие электролитов.

Влияние рН среды особенно велико для высокомолекулярных полиэлектролитов (белков, целлюлозы); минимальное набухание полиэлектролитов наблюдается в области изоэлектрической точки (например, для желатина при рН = 4,7), так как в этом случае макромолекула не заряжена, степень гидратации полярных групп минимальна и гибкая макромолекула сворачивается в клубок. При более низких или более высоких рН степень набухания растет. Зависимость степени набухания от рН раствора часто выражается седлообразной кривой с минимумом, соответствующим изоэлектрической точке и двумя максимумами.

Набухание белков зависит от присутствия в растворе электролитов, причем решающее влияние оказывают ионы, заряд которых противоположен заряду макромолекулы белка. Так в щелочных растворах макромолекула белка несет отрицательный заряд, поэтому на набухание оказывают влияние катионы, в кислых растворах – анионы.

По способности влиять на процесс набухания анионы (при одном и том же катионе) могут быть расположены в определенной последовательности, называемой *лиотропным рядом*:



Каждый предыдущий член такого ряда снижает степень набухания сильнее, чем последующий. Так в присутствии SO_4^{2-} желатин набухает хуже, чем в чистой воде, а CSN^- усиливает процесс вплоть до перехода ограниченного набухания в неограниченное.

Степень набухания определяют весовыми или объемными методами. В объемных методах измеряют уменьшение объема жидкости, в которой происходит процесс набухания или оценивают увеличение объема набухающего полимера.

Приборы и реактивы: технические весы, 10 мерных пробирок, пипетки на 1, 5 и 10 см³, желатин, растворы HCl, CaCl₂, AlCl₃, NaOH, KCl, KNO₃, K₂SO₄, KCNS, CH₃COOK, K₂C₂O₄ одинаковой концентрации; раствор CH₃COONa и CH₃COOH (C=0,2 моль/дм³).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. Изучение влияния природы электролитов на набухание желатина

Изучение набухания желатина следует проводить при температуре не выше 22 °С, поскольку при более высокой температуре набухание становится неограниченным.

В 10 мерных пробирок одинакового диаметра вносят по 0,3 г порошка желатина. В первую пробирку наливают 5 см³ дистиллированной воды, в остальные – по 5 см³ различных растворов, по указанию преподавателя. Пробирки осторожно встряхивают, чтобы частицы желатина опустились на дно, и определяют объем слоя желатина до набухания. Включают секундомер и определяют объем слоя набухшего желатина через определенные промежутки времени в течение 30–40 минут. Промежуток времени, через которые проводятся измерения, выбирают исходя из скорости изменения объема желатина: если объем изменяется быстро, то измерения проводят через 1–2 минуты, а если медленно – то через 5–10 минут.

Полученные данные заносят в таблицу 1, рассчитывают степень набухания α .

Изучение влияния природы электролитов на набухание желатина

№	Электролит	Кинетические данные набухания	
		τ	
1	H ₂ O	τ	
		V	
		α	
2		τ	
		V	
		α	
...		τ	
		V	
		α	

Обработка экспериментальных данных

1. По данным табл. 1 на одном графике постройте зависимость степени набухания желатина от времени.
2. Постройте диаграмму, которая позволит сравнить степень набухания желатина (через 30 минут) в различных растворителях.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание методики выполнения, таблицу с результатами эксперимента и.

Опыт 2. Изучение влияния рН среды на набухание желатина

В 7 мерных пробирок одинакового диаметра вносят по 0,3 г порошка желатина и наливают компоненты ацетатной буферной смеси в соответствии с табл. 2. Содержимое пробирок перемешивают, после оседания желатина измеряют объем слоя до набухания (V_0) и оставляют на 30–40 минут. Затем измеряют объем слоя набухшего желатина (V). Рассчитывают степень набухания (α). Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 2.

Таблица 2

Изучение влияния рН на набухание желатина

№	Буферный раствор		рН	Объем слоя желатина		α
	0,2 моль/дм ³ CH ₃ COONa	0,2 моль/дм ³ CH ₃ COOH		до набухания V_0 , см ³	после набухания V , см ³	
1	0,75	9,25	3,6			
2	1,80	8,20	4,0			
3	3,70	6,30	4,4			
4	5,90	4,10	4,8			
5	6,80	3,20	5,4			
6	9,40	0,60	5,8			
7	10 см ³ H ₂ O					

Обработка экспериментальных данных

По данным табл. 2 постройте график зависимости степени набухания α от рН растворов и объясните полученные результаты.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание методики выполнения работы, таблицы, графики, выводы по работе.

Работа 7. «ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Дайте определение:
Студни – *Тиксотропия* –
Студнеобразование – *Синерезис* –
Критическая концентрация студнеобразования –
2. Какие системы называются студнями I типа, студнями II типа? Приведите примеры пищевых продуктов, являющихся студнями?

3. В чем состоит причина студнеобразования? Является ли студнеобразование самопроизвольным процессом?
4. Какие факторы влияют на студнеобразование?
5. Способствует ли застудневанию понижение температуры?
6. Что такое pH среды? Как влияет pH раствора на студнеобразование в водных растворах белков?
7. Укажите, какие из ионов, по сравнению с водой, замедляют студнеобразование: SO_4^{2-} , NCS^- , CH_3COO^- , Cl^- ? Почему?
8. Как влияет концентрация сахара на студнеобразование в водном растворе пектина?
9. Что такое синерезис? Характерно ли это явление для студней? Приведите пример синерезиса студня.

Цель работы: Изучение влияния различных факторов на студнеобразование.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Студни – это структурированные системы полимер-растворитель, характеризующиеся большими обратимыми деформациями при практически полном отсутствии вязкого течения.

Если студень получают из сухого полимера путем ограниченного набухания, то он относится к студню *I типа*. Если студень получают из раствора полимера в результате студнеобразования (желирования), то он относится к студню *II типа*.

Причина застудневания состоит в возникновении связей между отдельными макромолекулами, присутствующими в растворе. Следовательно, застудневание (желирование) это процесс появления и постепенного упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки.

Факторы, влияющие на студнеобразование

- концентрация полимера;
- форма и размер молекул полимера;
- температура;
- время;
- присутствие индифферентных электролитов;
- pH среды;

- присутствие неэлектролитов.

Влияние концентрации полимера

Застудневанию растворов полимеров всегда способствует повышение концентрации раствора, так как возрастает частота столкновений между макромолекулами или их участками и увеличивается количество связей, образующихся в единице объема.

Сильно разбавленные растворы не способны к студнеобразованию. Для того, чтобы оно происходило, концентрация раствора должна быть выше некоторой определенной величины. Минимальная концентрация полимера, необходимая для образования студня называется *критической концентрацией студнеобразования*. Ее величина зависит от свойств самого полимера, температуры и других условий. Для некоторых веществ она может быть очень невелика. Так растворы желатина способны образовывать студни при комнатной температуре уже при концентрации в 1 %, агар-агар – 0,2 %. Как правило, твердость получаемого студня тем больше, чем больше концентрация исходного раствора.

Влияние формы и размера макромолекулы

Макромолекулы не только имеют большие размеры, но, и это важно, обладают гибкостью полимерных цепей, которая обеспечивает способность принимать большое число конформаций: от абсолютно растянутого состояния до тугого клубка. Естественно, число связей, которые образует данная макромолекула с другими, зависит от формы молекулы: чем больше она распрямлена, тем легче доступ к тем ее частям, которые могут вступать во взаимодействие. Следовательно, для студнеобразования необходимы условия, при которых макромолекула не свертывается в клубок. Макромолекулы, имеющие вытянутую форму, образуют студни даже в очень разбавленных растворах.

Влияние температуры

Температура очень сильно влияет на структурообразование. Повышение температуры обычно мешает образованию элементов структуры, и наоборот, понижение температуры ускоряет процесс студнеобразования.

Существует определенная температура, при которой наблюдается переход студня в раствор (бесструктурную систему) называемая *температурой плавления студня*.

За точку застудневания принимают некоторую условную температуру, соответствующую такой вязкости, при которой система не может течь через капилляр, или температуру, при которой мениск в трубке при наклоне ее не деформируется.

Для студней температура плавления не является постоянной в том смысле, в каком понимается точка плавления кристаллических твердых тел, для которых температура плавления и температура затвердевания совпадают. Переход студня в раствор совершается в некотором интервале температур, этот интервал возрастает с уменьшением концентрации.

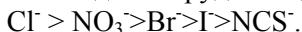
Влияние времени

Так как процесс застудневания есть не что иное, как процесс появления и *постепенного* упрочнения пространственной сетки время, безусловно, играет положительную роль. Однако не следует думать, что процесс застудневания будет происходить в любом растворе и при любых условиях, если его проводить в течение длительного времени – необходимо выполнение и других условий.

Влияние индифферентных электролитов

Электролиты могут действовать чрезвычайно разнообразно в зависимости от их концентрации и химической природы. Электролиты, уменьшающие растворимость полимера, обычно способствуют студнеобразованию. Так как застудневание и набухание прямо противоположные процессы, то электролиты, способствующие набуханию, затрудняют студнеобразование или делают его невозможным. Как и на набухание, на застудневание в основном влияют анионы. Паули и Левитес нашли, что анионы по их действию на студнеобразование можно разделить на две группы:

- 1) анионы, в сравнении с водой ускоряющие застудневание:
сульфат ион > цитрат ион > тартрат ион > ацетат ион;
- 2) анионы, в сравнении с водой затрудняющие застудневание:



В приведенных рядах действие каждого *предыдущего* иона *больше* действия последующего. Следовательно, более всего студнеобразованию способствует сульфат-ион, который при взаимодействии с водой в большей степени гидратируется (ослабляет связи полимер – H₂O, тем самым способствует обра-

зованию связей полимер – полимер), а менее всего – роданид-ион.

Влияние pH

Влияние pH среды на застуднение заметно, если ВМС является амфотерным (белок). Застуднение лучше всего идет при значении pH, отвечающем изоэлектрической точке, т.к. при этом по всей длине молекулярной цепи расположено одинаковое число противоположно заряженных ионизированных групп, что способствует установлению связи между отдельными макромолекулами. С изменением pH (в обе стороны от изоэлектрической точки) макромолекулы приобретают одноименный заряд, что препятствует образованию между ними связей. При добавлении больших количеств кислоты или щелочи степень ионизации ионогенных групп уменьшается, и тенденция к застуднению снова увеличивается. Зависимость способности к застуднению у растворов белков от pH изменяется по седлообразной кривой, как и другие свойства.

Влияние неэлектролитов

Действие неэлектролитов на студнеобразование чрезвычайно специфично. Следует выделить два крайних случая.

- 1) Если неэлектролиты являются поверхностно-активными и могут адсорбироваться на поверхности частицы, придавая ей лиофильные свойства, то студнеобразование не происходит. Такие неэлектролитные ПАВ способствуют образованию связей полимер – растворитель, и затрудняют или даже исключают образование связей полимер – полимер.
- 2) Неэлектролиты, мало меняющие поверхностное натяжение, такие как сахара (молочный, тростниковый, виноградный), ускоряют студнеобразование в сравнении с водой. Гидроксильные группы сахаров хорошо гидратируются, поэтому сахара, добавленные в водные растворы полимеров, дегидратируют полимеры, ослабляют связи полимер – H₂O, тем самым способствуют образованию связей полимер – полимер.

Вариант 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH СРЕДЫ НА СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ

Приборы и реактивы: конические колбы на 50 см³; пробирки; пипетки на 1, 5 и 10 см³; термостат; термометр; водяная баня; рН-метр; 3 %-ый раствор желатина; HCl 0,05 моль/дм³; КОН 0,01 моль/дм³.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. В пронумерованные колбы вносят по 10 см³ отфильтрованного 3 %-ного раствора желатина и затем добавляют остальные компоненты в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные

№ колбы	Объем 0,05 моль/дм ³ HCl, см ³	Объем 0,01 моль/дм ³ , KOH, см ³	Объем дистил. воды, см ³	pH	Время начала отсчета	Время конца отсчета	Время застудневания, мин
	10	-	-				
	4	-	6				
	1	-	9				
	0,5	-	9,5				
	-	-	10				
	-	1	9				
	-	3	7				
	-	6	4				
	-	10	-				

2. Содержимое колб тщательно перемешивают и отбирают по 6 см³ в соответствующие пронумерованные пробирки, ставят на 10 минут в водяную баню с температурой 40–50 °С.

3. Затем пробирки помещают в термостат при температуре 10–15 °С. Записывают время начала отсчета. Периодически вы-

нимая пробирки из термостата, наблюдают за образованием студня. Моментом образования студня (конец отсчета) считают время, начиная с которого раствор желатина не выливается при переворачивании пробирки.

4. Данные опыта записывают в табл. 1 и вычисляют время застудневания каждого раствора.

5. В оставшихся в колбах растворах измеряют рН. Результаты измерений заносят в табл. 1.

Обработка экспериментальных данных

1. По данным таблицы строят график зависимости времени застудневания от рН среды.

2. Отмечают на графике значение изоэлектрической точки желатина. Объясняют вид полученной кривой. Делают вывод о влиянии рН среды на студнеобразование.

Вариант 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ НА СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ

Приборы и реактивы: 6 пробирок; пипетки на 5 см³; термометр; термостат; раствор желатина ($\omega = 5\%$); растворы солей K_2SO_4 , CH_3COOK , KCl , KI , $KSCN$ ($C = 1,0$ моль/дм³).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В шести пронумерованных пробирках готовят растворы желатина в соответствии с табл. 2, тщательно перемешивают, ставят на 10 минут в водяную баню с температурой 40–50 °С. Затем пробирки помещают в термостат с температурой 10–15 °С. Отмечают время начала отсчета. Периодически вынимая пробирки из термостата, наблюдают за образованием студня. Моментом образования студня (конец отсчета) считают время, начиная с которого раствор желатина не выливается при переворачивании пробирки. Данные записывают в табл. 2.

Обработка экспериментальных данных

На основе экспериментальных данных вычисляют время застудневания каждого раствора и делают вывод о влиянии природы анионов на скорость студнеобразования.

Экспериментальные данные

№	Объем 5 %-го раствора желатина, см ³	Прибавляемый раствор электролита (по 2,5 см ³)	Время начала отсчета	Время конца отсчета	Время застудневания, мин
1	2,5	K ₂ SO ₄			
2	2,5	CH ₃ COOK			
3	2,5	KCl			
4	2,5	KI			
5	2,5	KCSN			
6	2,5	H ₂ O			

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткий конспект теоретической части, краткое описание методики проведения опыта, заполненную таблицу с экспериментальными данными, вывод по работе.

Работа 8. «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ БЕЛКА»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Дайте определения следующим понятиям:
Полиэлектролиты –
Изоэлектрическое состояние –
Изоэлектрическая точка –
2. На какие группы делятся полиэлектролиты?
3. К какой группе полиэлектролитов относятся белки?
4. Как диссоциирует молекула белка в кислой и щелочной средах?
5. Что называется изоэлектрическим состоянием и изоэлектрической точкой белка?
6. На чем основаны методы определения изоэлектрической точки белка? Что нужно измерить, чтобы определить ИТБ вис-

козиметрическим методом? Как будет выглядеть графическая зависимость вязкости от концентрации?

7. На чем основан оптический метод определения ИТБ? Изобразите графическую зависимость, которую получают в результате опыта.
8. В какой области (кислой или щелочной) лежит ИТБ, если $K_{\text{кис}} > K_{\text{осн}}$?
9. В растворе содержатся смесь белков: глобулин ($pI = 7$), альбумин ($pI = 4,9$) и коллаген ($pI = 4,00$). При каком значении pH можно электрофоретически разделить эти белки?
10. При $pH=6$ инсулин остается на старте при электрофорезе. К какому электроду будет перемещаться инсулин при электрофорезе в растворе хлороводородной кислоты с концентрацией $0,1$ моль/дм³?

Цель работы: 1. Исследование устойчивости белковых растворов. 2. Определение изоэлектрической точки белка.

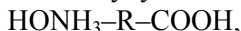
КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

Различают:

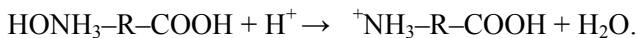
- 1) полиэлектролиты, содержащие кислотную группу: $-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^-$ (растворимый крахмал, агар-агар);
- 2) полиэлектролиты, содержащие основную группу, например, $-\text{NH}_3^+$;
- 3) полиэлектролиты, содержащие одновременно как кислотную, так и основную группы. Сюда следует отнести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

Условно белковую молекулу обозначают:

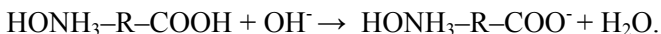


где R – это длинная углеводородная цепочка белка. Ионогенные группы располагаются не только на концах макромолекулы белка, но и в виде боковых цепей по всей длине основной цепи.

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



В *щелочной среде* (избыток ионов OH^-) белок диссоциирует как кислота, молекула приобретает отрицательный заряд:



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

Существует некоторое промежуточное значение pH, при котором в равной степени протекают процессы диссоциации по типу кислоты и основания. Макромолекулы приобретают и положительный и отрицательный заряды, которые друг друга уравнивают, в целом макромолекулы оказываются нейтральными:



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

В изоэлектрическом состоянии макромолекулы способны объединяться в крупные агрегаты, при этом белок выпадает в осадок. Система из гомогенной превращается в гетерогенную, в результате все физико-химические свойства раствора белка резко меняются: вязкость, набухание, светопропускание, осмотическое давление имеют минимальное значение, а оптическая плотность, показатель преломления – максимальное.

Изоэлектрическую точку белка определяют экспериментально, выявляя зависимость любого из указанных свойств от pH белкового раствора: положение минимума (максимума) на соответствующих графиках соответствует ИТБ (рис. 1).

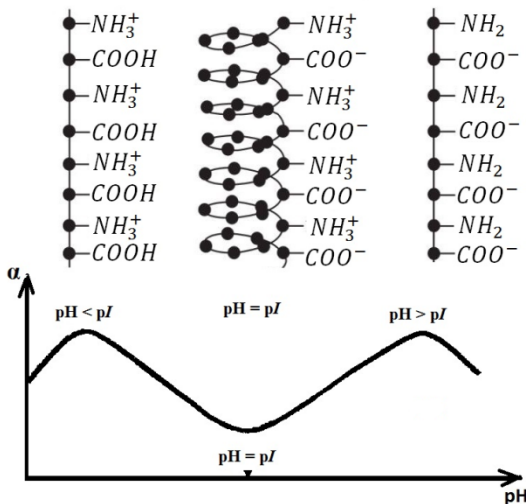


Рис. 1. Зависимость степени набухания белка от pH

Приборы и реактивы: pH-метр; технические весы; 8 мерных колб на 50 см^3 ; пипетки на 5 см^3 и 10 см^3 ; цилиндр на 50 см^3 ; водяная баня; ступка фарфоровая; термометр; фильтровальная бумага; казеин; растворы CH_3COOH ($C=1,0; 0,1; 0,01 \text{ моль/дм}^3$) и CH_3COONa ($C=1,0 \text{ моль/дм}^3$); дистиллированная вода.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Определение изоэлектрической точки казеина основано на экспериментальном выявлении связи между pH белкового раствора и его прозрачностью. С этой целью готовится серия растворов казеина с различным содержанием CH_3COOH , обеспечивающим различные значения pH в этих растворах. Сопоставляя прозрачность растворов со значениями их pH, определяют интервал pH, в котором находится ИТБ.

1. Приготовление исходного раствора казеина. Казеин растирают в ступке до состояния пудры. На технических весах берут навеску казеина около 0,2 г. В мерную колбу на 50 см^3 вносят навеску казеина, наливают с помощью цилиндра $30\text{--}40 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и пипеткой 5 см^3 раствора ацета-

та натрия. Смесь следует нагревать на водяной бане (температура не выше 50–70 °С) при перемешивании до наиболее полного растворения казеина. Затем смесь в горячем состоянии отфильтровывают через бумажный фильтр, фильтрат охлаждают и доливают водой до 50 см³.

2. Приготовление рабочих растворов казеина. В 7 мерных колб вносят указанные в табл. 1 количества растворов уксусной кислоты, исходного раствора казеина и дистиллированной воды. Полученные растворы перемешивают, доводят водой объем до метки и снова перемешивают. При этом ацетат натрия, содержащийся в исходном растворе белка, и уксусная кислота составляют буферную смесь, обеспечивающую в каждом растворе определенный уровень рН.

3. Определение изоэлектрической точки казеина. Через 10 минут в каждом из приготовленных растворов измеряют рН с помощью рН-метра (методику измерения см. в инструкции к прибору), прозрачность растворов (+, –) определяют визуально. Результаты измерений и наблюдений вносят в табл. 1.

Таблица 1

Определение изоэлектрической точки казеина

Жидкость	Номер колб и объем растворов, см ³						
	1	2	3	4	5	6	7
СН ₃ СООН, 0,01 моль/дм ³	3,1	0	0	0	0	0	0
СН ₃ СООН, 0,1 моль/дм ³	0	1,2	2,5	5,0	10	0	0
СН ₃ СООН, 1,0 моль/дм ³	0	0	0	0	0	4	8
Раствор казеина	5	5	5	5	5	5	5
Н ₂ О	Доводят объем раствора до метки						
рН							
Прозрачность (визуально)							

Обработка экспериментальных данных

Сопоставляя значения рН и прозрачность растворов, определяют интервал значений рН, в котором находится изоэлектрическая точка казеина.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, ее цель, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицу экспериментальных данных, вывод по работе.

Работа 9. «ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Какие соединения называются высокомолекулярными?
2. В чем заключается вискозиметрический метод анализа?
3. Что называется относительной, удельной и характеристической вязкостью?
4. Как рассчитывают удельную вязкость растворов полимеров?
5. Как графически определить характеристическую вязкость?
6. Каким уравнением описывается зависимость между характеристической вязкостью $[\eta]$ и молекулярной массой полимера (M)?
7. При измерении вязкости растворов поливинилового спирта в воде при $t = 30^\circ\text{C}$ с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

Концентрация раствора c , г/дм ³	0	1,87	2,04	2,21	2,38	2,55	3,14
Время истечения раствора τ , с	97,6	117,1	119,1	121	123	125	131,9

1) Рассчитайте значения относительной и удельной вязкости растворов. Постройте график зависимости $\eta_{\text{уд}} / c = f(c)$ и определите характеристическую вязкость $[\eta]$. 2) Используя найденную величину $[\eta]$ и справочные данные констант K и a уравнения Марка-Хаувинка, рассчитайте молекулярную массу поливинилового спирта (M).

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

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Молекулярную массу полимера нельзя определить классическими методами криоскопии и эбулиоскопии. Эти методы основаны на том, что разность температур замерзания или кипения между раствором и растворителем обратно пропорциональна молекулярной массе растворенного вещества. Молекулярная масса полимеров велика, а разность температур настолько мала, что ее трудно уловить.

Вязкость растворов полимеров выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций. Даже при малых концентрациях растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) характеризуются высокой вязкостью.

Вязкость полимера зависит от природы и температуры растворителя: чем лучше полимер растворяется в данном растворителе, тем выше вязкость раствора. В «плохом» растворителе макромолекулы мало сольватированы, свернуты в компактные клубки – вязкость раствора низкая.

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

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

Относительная вязкость $\eta_{отн}$ – это отношение вязкости раствора полимера η к вязкости чистого растворителя η_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}.$$

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

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Измерение вязкости раствора обычно состоит в том, что сравнивают время истечения (τ) данного объема раствора полимера через капилляр с соответствующим временем истечения (τ_0) для растворителя:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau \rho}{\tau_0 \rho_0},$$

где η и η_0 – вязкость исследуемого раствора полимера и чистого растворителя, соответственно; ρ и ρ_0 – плотности, соответственно, раствора и растворителя.

Для разбавленного раствора полимера $\rho = \rho_0$, тогда:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad \text{и} \quad \eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}.$$

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

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 \cdot c,$$

где $\eta_{\text{уд}}/c$ – приведенная вязкость; $[\eta]$ – характеристическая вязкость, k_1 – константа Хаггинса, она зависит от природы растворителя и не зависит от молекулярной массы полимера; c – концентрация раствора.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ – это вязкость раствора при бесконечном разбавлении (при $c \rightarrow 0$), когда макромолекулы можно рассматривать как изолированные друг от друга:

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

Характеристическая вязкость $[\eta]$, отражающая гидродинамическое сопротивление молекул полимера потоку жидкости, может быть определена для разбавленных растворов полимеров графически. Определяя η_{yd} растворов полимеров различных концентраций, строят зависимость η_{yd} / c от c и экстраполицией прямой к оси ординат находят характеристическую вязкость $[\eta]$.

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

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где K – постоянная, зависящая от температуры, природы полимера и растворителя, α – показатель, характеризующий конформацию макромолекул полимера в растворе. Значения констант K и α для некоторых полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы K и α в уравнении Марка-Хаувинка

Полимер	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$K, 10^{-4}$	α
Полиэтилен	декалин	100	10,5	0,63
Полипропилен	–	135	1,0	0,80
Полиизобутилен	толуол	25	8,7	0,56
Полибутадиен	бензол	32	1,0	0,77
Бутилкаучук	бензол	25	69,0	0,50
Полистирол	циклогексан	34	8,2	0,50
Полистирол	толуол	30	8,2	0,50
Поливиниловый спирт	вода	25	5,95	0,67
Поливиниловый спирт	вода	30	4,25	0,64
Полиакриламид	вода	25	0,63	0,80
Полиметилметакрилат	этилацетат	35	4,79	0,60
Поливинилацетат	ацетон	25	0,55	0,71
Поливинилацетат	ацетон	50	2,80	0,67
Натуральный каучук	толуол	25	2,80	0,67
Натуральный каучук	бензол	25	0,47	0,77
Синтетический каучук	хлороформ		1,18	0,56

Полимер	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$K, 10^{-4}$	α
Ацетилцеллюлоза	ацетон	25	1,59	0,82
Метилцеллюлоза	вода	25	2,80	0,62
Оксиэтилцеллюлоза	вода	25	3,70	0,80
Полиметилметакрилат	хлороформ	20	0,49	0,82
Этилцеллюлоза	толуол	25	1,18	0,67

Для расчета степенное уравнение удобнее записать в логарифмической форме:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \cdot \lg M, \quad \text{выразив} \quad \lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha}.$$

Взяв антилогарифм, определяют значение молекулярной массы полимера – M .

Приборы и реактивы: вискозиметр; секундомер; термостат; колбы или химические стаканы на 100 см³; раствор полимера (1г/100 см³) (например, поливинилового спирта); мерные пипетки на 10 см³, 15 см³ и 20 см³.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

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

2. Определение времени истечения проводят в капиллярном вискозиметре Оствальда, который представляет собой U-образную трубку с двумя шариками. От верхнего шарика отходит капилляр, переходящий затем в широкую трубку.

Отбирают пипеткой 10–15 см³ дистиллированной воды и вводят в нижний шарик широкого колена вискозиметра. Помещают вискозиметр в термостат так, чтобы верхний шарик был погружен в термостатирующую жидкость. Выдерживают вискозиметр в термостате 10 минут. Надев каучуковую трубку на конец узкого колена, необходимо с помощью резиновой груши перевести жидкость из нижнего шарика в верхний так, чтобы, заполнив его, она поднялась немного выше верхней метки. Дают жидкости свободно вытекать и определяют время истечения жидкости от верхней метки шарика до нижней. Измерение вре-

мени истечения производят несколько раз, расхождения в параллельных измерениях должно составлять не более 0,5 с.

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

Результаты измерений вносят в табл. 2.

Таблица 2

Исходные и экспериментальные данные

Объем раствора полимера, см ³	Объем воды, см ³	Концентрация c , г/100 см ³	Время τ , с			$\tau_{\text{ср}}$, с	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}}/c$
			1	2	3			
0	20							
5	15							
10	10							
15	5							
20	0							

Обработка экспериментальных данных

1. Рассчитывают $\eta_{\text{отн}}$, $\eta_{\text{уд}}$ и $\eta_{\text{уд}}/c$, заполняют табл. 2.
2. По полученным данным строят график: по оси ординат откладывают значение $\eta_{\text{уд}}/c$, а по оси абсцисс – концентрацию c . Графически определяют характеристическую вязкость $[\eta]$ как отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат.
3. Рассчитывают молекулярную массу полимера по уравнению Марка-Хаувинка.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, ее цель, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, заполненную таблицу, график, расчет молекулярной массы полимера, вывод по работе.

Работа 10. «СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ И ПОРОШКОВ»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Какие системы называются суспензиями? Какие размеры имеют частички дисперсной фазы в суспензиях?
2. В чем заключается седиментационный анализ суспензий и порошков?
3. Как на основе кривой седиментации определить максимальный и минимальный радиусы частиц дисперсной фазы?
4. Что такое интегральная кривая распределения и как ее построить?
5. Какие сведения можно получить из дифференциальной кривой распределения?

Цель работы: 1. Исследование кинетики седиментации методом непрерывного взвешивания осадка. 2. Определение фракционного состава.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Седиментационный анализ состоит в экспериментальном получении *кривой седиментации*, т.е. зависимости массы осадка (m) дисперсной фазы от времени осаждения (τ).

Если сферическую частицу, радиус которой r и плотность ρ , поместить в жидкость, плотность которой равна ρ_0 , а вязкость η , на нее будет действовать сила тяжести (седиментация):

$$F_{\text{сед}} = V(\rho - \rho_0) \cdot g,$$

где V – объем частицы, равный $4/3 \pi r^3$, g – ускорение свободного падения.

Как только частица начнет оседать, возникнет противодействующая сила – сила трения ($F_{\text{тр}}$)

$$F_{\text{тр}} = B \cdot U,$$

где B – коэффициент трения, а U – скорость оседания.

Вначале частица движется ускоренно, так как при малых скоростях сила тяжести превышает силу трения. По мере увеличения скорости движения сила трения возрастает и в некоторый

момент достигается равенство $F_{\text{сед}} = F_{\text{тр}}$ при котором частицы начинают двигаться с постоянной скоростью, тогда:

$$U_{\text{сед}} = \frac{V(\rho - \rho_0) \cdot g}{B}.$$

В соответствии с законом Стокса $B = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r$ и учитывая, что $V = 4/3 \pi r^3$, получим

$$U_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}.$$

Таким образом, скорость седиментации прямо пропорциональна квадрату радиуса частицы. Следовательно, частицы разных размеров оседают с разными скоростями: чем больше частица, тем больше скорость ее оседания.

Если экспериментально определить скорость оседания, можно легко рассчитать радиус частицы:

$$r = \sqrt{\frac{9U_{\text{сед}}\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}.$$

Так как величины η , g , ρ и ρ_0 характеризуют систему и от дисперсности не зависят, можно записать:

$$r = K\sqrt{U_{\text{сед}}}.$$

Это уравнение справедливо только для условий, при которых выполняется закон Стокса, а именно:

- 1) частицы имеют сферическую форму,
- 2) движутся ламинарно, независимо друг от друга и с постоянной скоростью,

3) трение является внутренним для дисперсионной среды.

Эти условия выполняются только для систем, в которых размеры частиц лежат в пределах 10^{-5} – 10^{-2} см.

Если размеры частиц $> 10^{-2}$ см, при их оседании достигается высокая скорость, разрывается слой дисперсной фазы, облегающий частицу, за движущейся частицей создаются завихрения, обуславливающие разность давлений, которая тормозит движение частиц. В результате этого ламинарный режим движения нарушается – возникает турбулентность. Если сила тяжести превышает силу трения, движение становится *равноско-*

ренным, а, следовательно, приведенное выше уравнение становится неприменимым.

Если размеры частиц $< 10^{-5}$ см, то такие частицы участвуют в броуновском движении, следствием которого является диффузия, направленная противоположно седиментации, кроме того, на движение таких частиц сильно влияют конвекционные тепловые потоки.

На седиментацию отдельной частицы не должны влиять соседние частицы. Чтобы избежать взаимного влияния частиц, необходимо проводить седиментацию в достаточно разбавленных суспензиях (с концентрацией не выше 1 %). Конечно, если взять еще более разбавленную суспензию, межчастичные взаимодействия будут проявляться еще в меньшей степени. Но чем более разбавленная суспензия, тем меньше масса осадка и тем больше ошибка измерения.

Таким образом, в седиментационном анализе используют суспензии, размеры частиц в которых лежат в пределах от 10^{-5} до 10^{-2} см, а концентрация составляет 0,5–0,6 %.

Важным условием применимости седиментационного анализа является полная смачиваемость частиц жидкостью, в которой они оседают. В этом случае на поверхности твердых частиц образуется слой из молекул жидкости, перемещающийся вместе с частицей. При движении частиц происходит скольжение между двумя слоями жидкости (а не между твердой поверхностью и жидкостью) и в уравнении Стокса величина η действительно представляет собой коэффициент вязкости жидкости. Кроме того, следует иметь в виду, что на несмачивающихся частицах обычно образуются воздушные пузырьки, искажающие результаты определения. Наконец, если частицы плохо смачиваются средой, то происходит агрегация частиц, что также искажает результаты анализа. Если исследуемое вещество не смачивается данной жидкостью, необходимо добавить смачиватель (обычно вводят какое-либо поверхностно-активное вещество).

Седиментационный анализ монодисперсных порошков

Если принять, что Q – общая масса дисперсной фазы; H – первоначальная высота столба суспензии; то Q/H – показывает

массу частиц, находящихся в столбе жидкости, высота которого равна 1.

Если частицы оседают со скоростью $U_{\text{сед}}$, то за время τ , они осядут на высоту h , которая равна произведению $U_{\text{сед}} \cdot \tau$. Следовательно, масса частиц, осевших за время τ , обозначим ее m , определяется уравнением:

$$m = \frac{Q}{H} \cdot U \cdot \tau.$$

График седиментации $m = f(\tau)$ представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат (рис. 1). Тангенс угла наклона φ характеризует скорость накопления осадка:

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{Q \cdot U}{H} = k = \text{const}.$$

При достижении времени $\tau = \frac{H}{U}$ порошок переходит в осадок ($m = Q$).

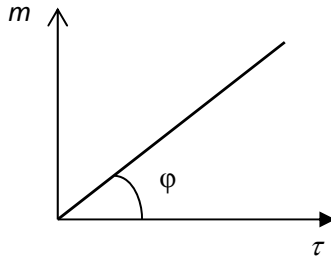


Рис. 1. График седиментации монодисперсной системы

Так как суспензия монодисперсна ($r = \text{const}$), частицы оседают с одинаковой скоростью. Поэтому граница осветления будет четкой и определить скорость оседания можно по скорости движения этой границы:

$$U_{\text{сед}} = \frac{h}{\tau},$$

где h – высота, на которую опустилась граница за время τ .

Тогда радиус частиц можно рассчитать по формуле:

$$r = K \sqrt{\frac{h}{\tau}}, \quad \text{где} \quad K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}.$$

Седиментационный анализ полидисперсных порошков

Все реальные порошки *полидисперсны* и поэтому оседают с различными скоростями. Четкой границы осветления суспензии не наблюдается – крупные частицы осаждаются быстрее, мелкие – медленнее. Поэтому, кривая седиментации полидисперсной системы $m = f(\tau)$ имеет вид, представленный на рис. 2.

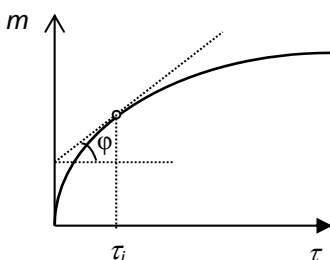


Рис. 2. Кривая седиментации полидисперсной системы

Тангенсы углов наклона φ касательных к кривой седиментации определяют скорости седиментации соответствующих фракций частиц.

Зная скорости оседания частиц отдельных фракций, можно рассчитать их радиусы. Так как большинство реальных порошков имеют частицы неправильной формы, по уравнению

$$r = K \sqrt{U_{\text{сед}}}$$

можно рассчитать только *эквивалентный радиус* частиц сферической формы, оседающих с такой же скоростью, что и реальные частицы.

Построением интегральной, а затем дифференциальной кривой распределения частиц полидисперсной системы по их радиусам заканчивается седиментационный анализ.

Построение кривой седиментации

Для построения кривой седиментации обычно используются торзионные весы. С их помощью определяют массу ча-

стиц, оседающих на чашечку весов, помещенную в стеклянный цилиндр с исследуемой суспензией на расстояние h от поверхности жидкости. Отмечают показания весов с интервалами времени 30 с, а затем их увеличивают до 1 мин, 3 мин, 5 мин. по мере того как изменение массы замедляется.

В идеальном случае эксперимент заканчивается, когда масса осадка достигает количества порошка, взятого для приготовления суспензии. Но допустимо заканчивать измерения, когда изменение массы за 10 мин составляет не более 2–3 мг, или когда на чашечку весов выпадет не менее 75% исходного количества порошка. В таблице 1 приведены экспериментальные данные седиментации талька в воде.

Условия опыта: $h=0,09$ м; $\eta_{\text{среды}}=1 \cdot 10^{-3}$ Па·с;

$$\rho_{\text{талька}}=2,72 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3; \rho_0=1,00 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3.$$

Таблица 1

Экспериментальные данные седиментации талька в воде

τ , мин	0,5	1	2	4	6	8	12	16	18
m_i , мг	8	11	15	21	26	29	34	38	40
Q_i , %	20,0	27,5	37,5	52,5	65,0	72,5	85,0	95,0	100,0

* m_i – масса осадка без массы чашечки весов.

Очевидно, что абсолютные массы осадка в разные моменты времени будут зависеть от исходной массы, поэтому рассчитывают относительные массы в процентах от исходной массы. Из данных табл. 1 видно, что начиная с 18-ой минуты масса осадка на чашечках весов не изменяется, следовательно, к этому моменту времени выпал весь осадок, его массу принимают за максимальную: $m_{\text{max}}=40$ мг.

В нижней строке таблицы указаны относительные массы выпавшего осадка (Q_i , %) в соответствующие моменты времени:

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

Строим седиментационную кривую $Q_i = f(\tau)$ (рис. 3).

Из графика видно, что чем дольше идет осаждение, тем меньше прирост массы осадка. В начальный момент времени частицы разных размеров равномерно распределены в жидкости (перед началом эксперимента суспензия тщательно перемешивается). Чем крупнее частица, тем быстрее она оседает, но мелкие частицы, находящиеся вблизи чашечки весов, осядут скорее, чем крупные, находящиеся у поверхности жидкости, т.е. на расстоянии h от чашечки весов. В результате на чашечке весов будут собираться частицы всех размеров. Поэтому кривая седиментации всегда начинается с прямолинейной зависимости и выходит из начала координат.

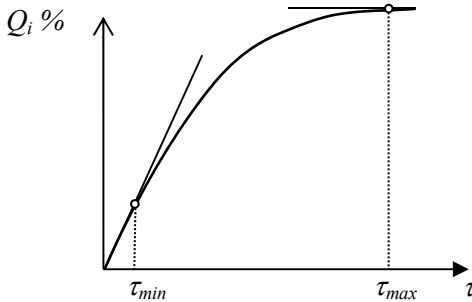


Рис. 3. Седиментационная кривая осаждения талька в воде

Однако через некоторое время τ_{\min} , нужное, чтобы самые крупные частицы прошли расстояние h , этих частиц в суспензии не останется. Поэтому в дальнейшем прирост массы осадка уменьшится — линия станет кривой — выпуклой к оси ординат. Время τ_{\min} дает возможность рассчитать радиус самой крупной частицы

$$r_{\max} = K \cdot \sqrt{\frac{h}{\tau_{\min}}} \qquad K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

Рассчитаем значение постоянной K , подставив в уравнение данные из условий опыта

$$K = \sqrt{\frac{9 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{2(2,72 - 1,00) \cdot 10^3 \cdot 9,81}} = 0,516 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{1/2} \text{ м}^{1/2}.$$

Определим единицы измерения « K ». Так как

$$Pa = \frac{H}{\text{м}^2} = \frac{\kappa z \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}^2} \quad [K] = \text{с}^{1/2} \cdot \text{м}^{1/2}.$$

По рис. 3 находим $\tau_{\min} = 0,2 \text{ мин} = 12 \text{ с}$. Тогда:

$$r_{\max} = 0,516 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{0,09}{12}} = 4,47 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$$

В дальнейшем скорость накопления осадка будет уменьшаться, график будет оставаться криволинейным вплоть до установления постоянной массы осадка. В нашем примере это произойдет через $\tau_{\max} = 18 \text{ мин}$. Такое время потребуется, чтобы самая маленькая частица, имеющая радиус r_{\min} с поверхности жидкости осела на чашечку весов, т.е. прошла расстояние h .

Теперь мы можем рассчитать *радиус самой мелкой частицы*:

$$r_{\min} = K \cdot \sqrt{\frac{h}{\tau_{\max}}} = 0,516 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{0,09}{18 \cdot 60}} = 0,47 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$$

Таким образом, мы установили минимальный и максимальный радиус частиц. Теперь важно установить, в каком соотношении присутствуют частицы разных размеров, т.е. установить *фракционный состав порошка*. Для этого на основе седиментационной кривой надо построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц.

Построение интегральной кривой распределения $Q_{0,1} = f(r)$

Общее количество порошка, осевшего к произвольному моменту времени τ_1 , равно Q_1 . Проведем касательную к кривой в этой точке. Она отсечет на оси ординат отрезок $Q_{0,1}$. Ордината Q_1 окажется разделенной на две части: $Q_{0,1}$ – масса частиц во фракциях, нацело выпавших к моменту τ_1 и g_1 – масса частиц во фракциях, выпавших лишь частично:

$$Q_1 = Q_{0,1} + g_1.$$

Рассчитаем радиус частиц, прошедших за время τ_1 всю высоту суспензии до чашечки весов

$$r_1 = K \sqrt{\frac{h}{\tau_1}}.$$

Следовательно, $Q_{0,1}$ – это масса частиц, имеющих радиусы больше и равные r_1 : $r \geq r_1$.

$$\text{Аналогично } Q_{0,2} \text{ – масса порошка } r \geq r_2 = K \cdot \sqrt{\frac{h}{\tau_2}}.$$

Обычно касательные проводят к наиболее выпуклым точкам кривой седиментации. Однако часто их проводят к точкам, отвечающим моментам времени, когда измерялась масса осадка. Все необходимые данные для построения кривых распределения, приведены в табл. 2.

На рис. 4 представлена интегральная кривая распределения. Каждая ордината указывает процентное содержание частиц, обладающих радиусом равным или большим указанного на оси абсцисс.

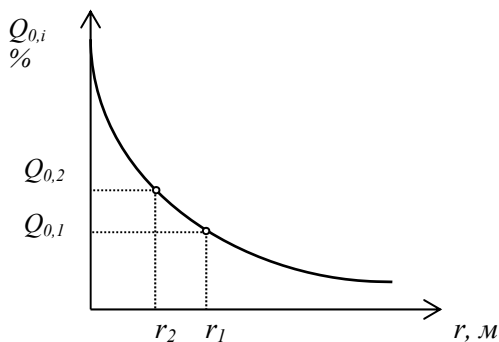


Рис. 4. Интегральная кривая распределения талька в воде

Интегральная кривая распределения позволяет определить процентное содержание фракций. Например, для фракции, содержащей частицы с радиусами от r_1 до r_2 оно равно:

$$\Delta Q_{0,1} = Q_{0,2} - Q_{0,1}.$$

Более наглядное представление о распределении частиц по размерам дает дифференциальная кривая распределения.

Таблица 2

Результаты обработки данных седиментации талька в воде

τ_i мин	Q_i %	$Q_{0,i}$ %	$r_i \cdot 10^{5*}$ м	$\Delta Q_{0,i}$ %	$\Delta r_i \cdot 10^5$ м	$F = \frac{\Delta Q_{0,i}}{\Delta r_i} \cdot 10^5$	$r_i \cdot 10^5$ м
1	2	3	4	5	6	7	8
0,5	20,0	9,0	2,83	9,0	1,64	5	3,65
1	27,5	14,5	2,00	5,5	0,83	6,63	2,42
2	37,5	19,5	1,41	5,0	0,59	8,5	1,71
4	52,5	25,5	1,00	6,0	0,41	14,6	1,21
6	65,0	37,0	0,82	11,5	0,18	63,9	0,91
8	72,5	42,5	0,71	5,5	0,11	50,0	0,77
12	85,0	51,6	0,58	9,1	0,13	70,0	0,65
16	95,0	57,8	0,50	6,2	0,08	77,5	0,54
18	100	100	0,47	42,2	0,03	1406	0,49

*В столбце 4 указаны значения самого маленького радиуса среди частиц, полностью выпавших к данному моменту времени.

Построение дифференциальной кривой распределения

$$F = f(r)$$

Дифференциальная кривая распределения частиц представляет собой зависимость массовой функции распределения $F = \left[\frac{\Delta Q_{0,i}}{\Delta r_i} \right]$ от радиуса частиц.

Для построения графика функции $F = f(r)$ можно использовать интегральную кривую, определяя приращение ΔQ_i для серий фракций Δr_i . Полученное значение F относят к среднему для данной фракции радиусу.

Дифференциальную кривую можно построить и непосредственно из кривой седиментации, определяя $\Delta Q_{0,i}$ как отрезки, отсекаемые соседними касательными на оси ординат, например, $\Delta Q_{0,1} = Q_{0,2} - Q_{0,1}$. Для нахождения $\Delta r_i = r_2 - r_1$, необходимо определить радиусы частиц, осевших к моментам времени τ_1 и τ_2 .

Воспользуемся табл. 2. Столбец 5 в ней $\Delta Q_{0,i}$ – разница масс фракций, полностью осевших к определенным моментам времени.

Столбец 6 – разница радиусов наименьших частиц в этих фракциях.

Столбец 7 – это значение функции F .

Столбец 8 – средний радиус данной фракции, именно к нему относят величину F .

Например,

$$\Delta Q_{0,1} = Q_{0,1} - 0 = 9,0 - 0 = 9,0$$

$$\Delta r_i = r_{\max} - r_1 = (4,47 - 2,83) \cdot 10^{-5} = 1,64 \cdot 10^{-5}$$

$$r_{cp,1} = \frac{(4,47 + 2,83) \cdot 10^{-5}}{2} = 3,65 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta Q_{0,2} = 14,5 - 9,0 = 5,5$$

$$\Delta r_2 = (2,83 - 2,00) \cdot 10^{-5} = 0,83 \cdot 10^{-5}$$

$$r_{cp,2} = \frac{(2,83 + 2,00) \cdot 10^{-5}}{2} = 2,42 \cdot 10^{-5}$$

и т.д.

Дифференциальная кривая представлена на рис. 5.

Площадь под всей кривой равна массе всех частиц в системе (100 %). Радиус, отвечающий максимуму на кривой, показывает, какого радиуса частицы наиболее распространены в данной системе. Чем более четко выражен максимум на кривой, тем более неравномерно распределены частицы по размерам. Для того, чтобы определить процентное содержание фракций частиц с заданными радиусами, надо провести вертикаль до пересечения с кривой. Площади под кривой, ограниченные этими линиями, характеризуют процентное содержание соответствующих фракций.

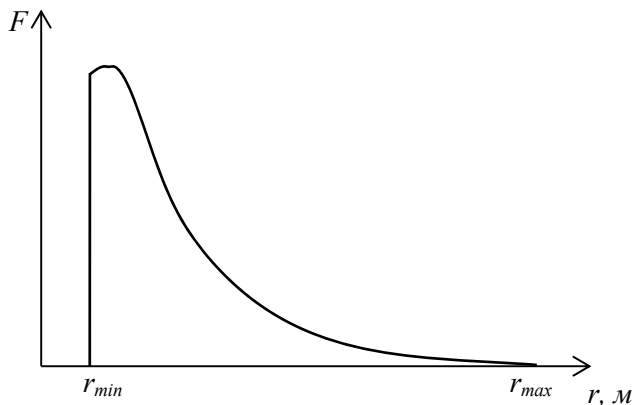


Рис. 5. Дифференциальная кривая распределения талька в воде

В результате седиментационного анализа данной системы было установлено, что:

1. Минимальный радиус частиц составляет $0,47 \cdot 10^{-5}$ м;
2. Максимальный радиус частиц равен $4,47 \cdot 10^{-5}$ м;
3. Процентное содержание отдельных фракций с радиусом частиц:

от $0,47 \cdot 10^{-5}$ м до $1,0 \cdot 10^{-5}$ м составляет 72,5 %

от $1,0 \cdot 10^{-5}$ м до $1,5 \cdot 10^{-5}$ м составляет 10 %
от $1,5 \cdot 10^{-5}$ м до $2,0 \cdot 10^{-5}$ м составляет 4 %
от $2,0 \cdot 10^{-5}$ м до $2,5 \cdot 10^{-5}$ м составляет 3 %
больше $2,5 \cdot 10^{-5}$ м составляет 10,5 %.

Оборудование и реактивы: седиментометр; мешалка; секундомер; пипетка; исходная суспензия глины в воде ($c_0 > 50$ мг/дм³).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Из исходной суспензии готовят рабочую суспензию. Необходимый объем исходной суспензии рассчитывают по формуле:

$$V_0 = \frac{c_1 \cdot V_1}{c_0},$$

где c_1 – содержание сухого вещества в 1 дм³ рабочей суспензии, принимают равным 20 мг/дм³; V_1 – объем рабочей суспензии, принимают равным 2 дм³; c_0 – содержание сухого вещества в 1 дм³ исходной суспензии.

Исходную суспензию тщательно перемешивают, наливают рассчитанный объем в цилиндр и разбавляют дистиллированной водой до 2-х дм³.

Цилиндр с суспензией ставят в седиментометр и суспензию в цилиндре тщательно перемешивают в течение трех минут. Перемешивание проводят мешалкой, представляющей собой стержень, к концу которого припаяна круглая пластинка со сквозными отверстиями. Мешалку перемещают плавными движениями. Затем мешалку вынимают и в перемешанную суспензию (твердые частицы в ней *равномерно* распределены по объему жидкости) сразу опускают чашечку седиментометра на глубину 10 см ($h=10$ см), после чего арретируют весы.

В момент начала движения отсчетной шкалы под действием оседающих частиц включают секундомер и записывают начальное положение шкалы седиментометра. Дальнейшую запись показаний прибора производят в следующие моменты времени: 1, 5; 2; 2,5; 3,0; 4; 4,5; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12; 15; 20; 25; 30;

35; 40; 50; 60; 75; 90; 105; 120; 140 мин. Данные анализа записывают в табл. 3.

Таблица 3

Экспериментальные данные

№	Время оседания частиц от начала опыта, мин	Показания шкалы седи-ментометра	Масса осадка m , мг	Относительная масса осадка $Q\%$

По окончании опыта арретир весов закрывают и суспензию сливают в специальный сосуд.

Обработка экспериментальных данных

Относительную массу осадка (Q) в данный момент времени рассчитывают по формуле:

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

где m – масса осадка на чашечке весов в данный момент времени; Q_{\max} – максимальная масса осадка на чашечке весов, она равна массе всех частиц, которые находятся в столбе жидкости над чашечкой весов.

$$Q_{\max} = S \cdot h \cdot c \frac{\rho - \rho_0}{\rho}$$

где S – площадь чашечки весов, см^2 ; h – высота слоя суспензии над чашечкой, см; в данной работе $h = 10$ см; c – содержание сухого вещества в рабочей суспензии, мг/дм^3 , ρ_0 – плотность дисперсионной среды, (в данной работе – воды – $\rho = 1,000 \text{ г/см}^3$; $1,00 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; ρ – плотность частиц дисперсной фазы, в данной работе – глины $\rho = 2,54 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

По результатам анализа строят кривую седиментации в координатах $Q\% - \tau$ (мин). При этом в случае необходимости осуществляют интерполяцию так, чтобы получилась возможно более плавная кривая. Определяют максимальный r_{\max} и минимальный r_{\min} радиусы частиц суспензии по кривой седиментации и уравнению

$$r_{\max} = K \cdot \sqrt{\frac{h}{\tau_{\min}}} \quad K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

В уравнение подставляют значение τ в сек, h в см; вязкость воды принимают равной $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, радиусы выражают в метрах.

Затем проводят построение интегральной кривой распределения $Q_{0,i} = f(r)$ и дифференциальной кривой распределения $F = f(r)$. Необходимые для построения кривых данные сводят в табл. 3.

По виду полученной дифференциальной кривой распределения делают вывод о фракционном составе исследуемой суспензии.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель выполнения работы, конспект теоретической части, краткое описание методики проведения опыта, заполненные таблицы, графики $Q\% = f(\tau)$, $Q_{0,i} = f(r)$, $F = f(r)$, вывод по работе.

Работа 11. «ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Дайте определения следующим понятиям:

<i>Эмульсия</i> –	<i>Эмульгирование</i> –
<i>Прямая эмульсия</i> –	<i>Седиментация</i> –
<i>Обратная эмульсия</i> –	<i>Коалесценция</i> –
<i>Эмульгатор</i> –	
<i>Агрегативная устойчивость эмульсий</i> –	
2. Как классифицируют эмульсии?
3. Какими методами можно получить эмульсии?
4. Какие факторы влияют на агрегативную устойчивость эмульсий?

5. Какие типы эмульгаторов Вы знаете? Каков механизм их действия?
6. Как можно определить тип эмульсии?
7. Что называется обращением фаз эмульсии? Какие факторы его вызывают?
8. Какие существуют методы разрушения эмульсий?
9. Перечислите способы практического использования эмульсий. Приведите примеры пищевых продуктов, являющихся эмульсиями.

Цель работы: Получение эмульсий; определение их типа; объяснение строения и устойчивости полученных эмульсий.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Эмульсией называется микрогетерогенная система, состоящая из взаимнонерастворимых жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде капелек.

Обычно одной из фаз эмульсий является полярная жидкость (например: вода, спирт и т.д.), а другой – неполярная (например: бензол, четыреххлористый углерод, масло и т.д.). Чтобы различать какая из жидкостей является дисперсной фазой, а какая дисперсионной средой, принято полярную жидкость условно называть «водой» (В), а неполярную – «маслом» (М).

Основным условием, необходимым для образования эмульсий, является ограниченная растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде и присутствие в системе стабилизатора, который в этом случае называют *эмульгатором*.

Классификация эмульсий

Эмульсии классифицируют обычно по двум признакам:

- 1) по концентрации дисперсной фазы в системе
 - разбавленные ($C_{д.ф.} \leq 0,1$ % об.),
 - концентрированные ($0,1$ % $\leq C_{д.ф.} \leq 74$ % об.),
 - высококонцентрированные или желатинированные ($C_{д.ф.} > 74$ % об.).
- 2) по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды
 - прямые (эмульсии I рода) – «масло в воде» (М/В);

– обратные (эмульсии II рода) – «вода в масле» (В/М).

В эмульсиях I рода капельки неполярной жидкости (М) распределены в полярной среде (В). В эмульсиях II рода дисперсионная среда неполярная (М).

Методы получения эмульсий

Как и все дисперсные системы, эмульсии можно получить двумя методами: конденсационными и диспергационными.

Чаще всего применяют *диспергационные методы*. В зависимости от вида работы, которая совершается над грубодисперсной системой, их подразделяют на три группы: механическое эмульгирование, эмульгирование ультразвуком и эмульгирование электрическими методами. *Механическое диспергирование* дисперсной фазы в дисперсионной среде проводят в присутствии соответствующего эмульгатора при сильном перемешивании, встряхивании или вибрационном воздействии. Для этого используют специальные мешалки, коллоидные мельницы и др.

Процесс получения эмульсии называют *эмульгированием*. Процесс эмульгирования состоит из диспергирования (дробления) капелек дисперсной фазы и их стабилизации в результате адсорбции эмульгатора на поверхности капелек. П.А. Ребиндер показал, что при эмульгировании всегда образуется два типа эмульсии – М/В и В/М и только вследствие большей устойчивости «выживает» та эмульсия, которая соответствует природе примененного эмульгатора.

Агрегативная устойчивость эмульсий

Эмульсии агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной энергии на межфазной поверхности. Их агрегативная неустойчивость проявляется в самопроизвольном слиянии капелек друг с другом (*коалесценция*), что приводит к полному разрушению эмульсии (разделению ее на два слоя).

Агрегативную устойчивость эмульсий характеризуют либо *скоростью расслаивания*, либо *продолжительностью существования* (временем жизни) отдельных капелек в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью. На агрегативную устойчивость эмульсии сильнее всего влияют природа и содержание в системе *эмульгатора*.

Типы эмульгаторов

1. Неорганические электролиты
2. Коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ)
3. Высокмолекулярные вещества (ВМС)
4. Тонкоизмельченные нерастворимые порошки

Неорганические электролиты

Неорганические электролиты являются наименее эффективными эмульгаторами и не применимы для получения эмульсии нужной концентрации и с достаточным временем жизни. Так, при добавлении тиоцианата калия KNCS к смеси «В/М» в небольшой концентрации можно получить временную разбавленную эмульсию I рода. Ее относительная устойчивость может быть объяснена возникновением ДЭС на водной стороне межфазной поверхности, который образуется вследствие избирательной адсорбции анионов SCN^- . Эти ионы создают небольшой отрицательный потенциал на межфазной поверхности, поэтому силы отталкивания между ДЭС капелек невелики.

Коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Коллоидные поверхностно-активные вещества – это дифильные молекулы, содержащие полярную группу, определяющую гидрофильные свойства, и неполярный углеводородный радикал (не менее 8–10 атомов углерода), определяющий липофильные (гидрофобные) свойства. Наилучшей эмульгирующей способностью обладают ПАВ с числом атомов углерода в цепи от 10 до 18, поскольку для эмульгирования необходимо оптимальное соотношение гидрофильных и липофильных свойств дифильных молекул ПАВ.

Соотношение между свойствами полярной группы (гидрофильными) и неполярного углеводородного радикала (липофильными) определяется *гидрофильно-липофильным балансом*, который характеризуется *числами ГЛБ*.

Числом ГЛБ характеризуется и растворимость ПАВ. Чем оно больше, тем сильнее баланс сдвинут в сторону гидрофильных свойств, и тем лучше данное вещество растворяется в воде.

Таким образом, ПАВ с числом ГЛБ, равным 8–13, лучше растворимы в воде, чем в масле, поэтому они образуют эмульсии I рода. Наиболее эффективными эмульгаторами для получе-

ния эмульсий I рода являются натриевые соли жирных кислот (олеаты, стеараты) с числом углеродных атомов 8–10 и выше, а также алкилсульфаты, алкилсульфонаты и др.

ПАВ с преобладающими липофильными свойствами, имеющие числа ГЛБ, равные 3–6 (растительные или животные воски), лучше растворимы в масле и образуют эмульсии II рода.

Механизм стабилизации эмульсий коллоидными ПАВ:

- стабилизация *неионогенными коллоидными ПАВ* связана с адсорбцией и определенной ориентацией молекул ПАВ на поверхности капель. В соответствии с *правилом уравнивания полярностей Ребиндера* полярные группы ПАВ обращены к полярной фазе, а неполярные радикалы – к неполярной. Чтобы ПАВ могло защитить каплю от слияния с другой, оно должно создавать защитную оболочку *снаружи* капли. Поэтому ПАВ должно лучше (но не полностью!) растворяться в дисперсионной среде.

- *ионогенные коллоидные ПАВ* образуют двойной электрический слой. Существенно, что для предотвращения прямого контакта и коалесценции капель нет необходимости в образовании сплошного защитного слоя; достаточно, если этот слой занимает 40–60 % поверхности капли.

Высокомолекулярные вещества

Большая стабильность эмульсий может быть достигнута при использовании ВМС: протеинов, крахмала и других полисахаридов (например, декстрина, метилцеллюлозы), а также синтетических полимеров (например, поливинилового спирта). В отличие от коллоидных ПАВ, огромные молекулы этих веществ с равномерным распределением полярных групп располагаются *горизонтально* в плоскости раздела «капля–среда», где они могут легко переплетаться между собой с образованием двухмерных структур.

Адсорбция ВМС обычно является медленной и практически необратимой. Некоторые протеины, адсорбируясь, становятся нерастворимыми в воде. Если такие слои сжимать, происходит их разрушение с образованием микроскопических осадков, которые остаются на межфазной поверхности в виде прочной эластичной оболочки. Понятно, что капля, находясь в такой «капсуле», неограниченно устойчива против коалесценции.

Таким образом, при использовании в качестве эмульгаторов ВМС, в первую очередь реализуется структурно-механический фактор устойчивости – на поверхности капли создается структурированная прочная пленка. В случае высококонцентрированных эмульсий, в которых капли имеют форму многогранников, а среда находится в виде тонких прослоек между ними, эти прослойки одновременно являются структурированными защитными оболочками, они придают всей системе ярко выраженные *твердообразные свойства*.

Многие ВМС являются полиэлектролитами, содержащими ионогенные группы, которые в растворах диссоциируют с образованием полиионов. В этом случае, обеспечивается структурно-механический и электростатический фактор устойчивости.

Тонкоизмельченные нерастворимые порошки

Этот тип стабилизаторов характерен только для эмульсий. Давно известно, что некоторые высокодисперсные порошки эффективно стабилизируют эмульсии против коалесценции. Основные требования к порошкам:

- высокая степень измельчения;
- избирательная смачиваемость.

Например, частицы гипса в эмульсии М/В благодаря своей гидрофильности, почти полностью входят в воду и лишь частично в каплю масла, вследствие чего они окружают каплю масла сплошным слоем и препятствуют ее слиянию с другими каплями. Однако избирательное смачивание не должно быть полным, так как в этом случае частицы стабилизатора оказались бы целиком в водной фазе и капли масла оказались бы незащищенными. Порошки, лучше смачиваемые водой (например, мел, глина), стабилизируют эмульсии I рода (М/В), тогда как порошки, лучше смачиваемые неполярными жидкостями (например, уголь, сажа) – эмульсии II рода (В/М).

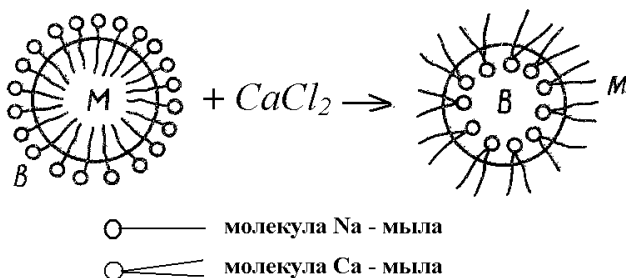
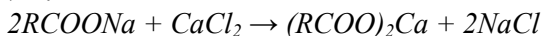
Обращение фаз эмульсий

Обращение фаз эмульсии – переход эмульсии из прямого типа в эмульсию обратного типа, и наоборот.

Обращение фаз эмульсий вызывается различными способами: добавкой эмульгатора противоположного действия (анта-

гониста), повышением концентрации дисперсной фазы, изменением температуры, длительным механическим воздействием.

Важнейший из них – введение в эмульсию веществ, взаимодействующих с эмульгатором. Если к эмульсии масла, стабилизированной стеаратом натрия, добавить раствор CaCl_2 , то прямая эмульсия переходит в обратную. Это объясняется образованием по реакции обмена слабогидратированного стеарата кальция, нерастворимого в воде и являющегося стабилизатором эмульсий В/М:



Методы определения типа эмульсии

а) Метод смешения. Каплю эмульсии помещают на стеклянную пластинку. Рядом с ней наносят каплю воды или каплю масла. Наклоняя стекло, следят, с какой каплей сольется эмульсия. Слияние каплей является признаком того, что взятая жидкость представляет дисперсионную среду данной эмульсии.

б) Метод электропроводности. Основан на том, что вода и водные растворы значительно лучше проводят электрический ток, чем масло, углеводороды и другие неполярные жидкости. Поэтому прямые эмульсии показывают значительно большую электропроводность по сравнению с обратными.

в) Метод окрашивания. Основан на том, что эмульсии легко окрашиваются красителями, растворимыми в дисперсионной среде: эмульсия М/В равномерно окрашивается водорастворимыми красителями (метиловый оранжевый, метиленовый синий), эмульсия В/М окрашивается жирорастворимыми красителями (судан III). Взяв пробу такой подкрашенной эмульсии на

предметное стекло, рассматривают ее под микроскопом. Если окрашены капельки, то эмульсия типа «М/В». Если же фон, то эмульсия типа «В/М».

г) Метод смачивания гидрофобной поверхности. Если капля эмульсии, нанесенная на парафиновую пластинку, растекается, следовательно, дисперсионной средой служит масло, и эмульсия относится к типу В/М.

Оборудование и реактивы: микроскоп; минимиксер; стаканы (50–100 см³); колбы (50–100 см³); мерный цилиндр с притертой пробкой (100 см³); пипетки (5, 10 см³); пробирки; предметные стекла; предметное стекло, покрытое парафином; фильтровальная бумага; масло; олеат натрия (2 %); водорастворимый краситель метиленовый синий; жирорастворимый краситель судан III; ацетон; глицерин; CaCl₂ (насыщенный); эмульгаторы (глицерил стеарат, полавакс, ксилианс, ксантановая камедь, твин-80, раствор желатина и раствор казеина 0,5 %, уголь, мел).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Вариант 1. ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

Опыт 1. Получение разбавленной эмульсии путем понижения растворимости

В коническую колбу налейте 200 см³ дистиллированной воды. В стаканчике в 5 см³ ацетона растворите 0,5 см³ растительного масла, подкрашенного суданом III. По каплям и при интенсивном (!) перемешивании влейте раствор масла в ацетоне в колбу с водой. Отметьте, происходит ли расслоение полученной эмульсии. Определите тип эмульсии.

Опыт 2. Получение концентрированной эмульсии путем диспергирования

В пробирку налейте около 2 см³ воды и добавьте 2 см³ подкрашенного масла. Энергично встряхивайте 2 минуты с одним перерывом в 30 секунд. Дайте постоять. Объясните, почему эмульсия не образуется.

В эту же пробирку добавьте 2 см³ 2%-го раствора олеата натрия и энергично встряхивайте 2 минуты с одним перерывом

в 30 секунд. Отметьте, происходит ли расслоение полученной эмульсии. Определите время расслоения и тип полученной эмульсии одним из известных вам методов.

Опыт 3. Разрушение и обращение фаз эмульсии

В пробирку налейте 2 см³ масла, окрашенного красителем судан III, добавьте такой же объем воды и сильно встряхивайте 1 минуту. Убедитесь, что эмульсия очень неустойчива и быстро расслаивается.

Добавьте 5 см³ водного раствора олеата натрия с $\omega = 2\%$ и вновь сильно встряхивайте 1 минуту. Убедитесь, что теперь эмульсия вполне устойчива. Каплю эмульсии поместите на предметное стекло и рассмотрите под микроскопом. По окраске фаз определите тип эмульсии.

Затем к устойчивой эмульсии добавьте 2 капли насыщенного раствора хлорида кальция. Наблюдайте расслоение. В пробирку с расслоившейся смесью добавьте еще 3 см³ масла и энергично встряхивайте 1 минуту. Поместите каплю эмульсии под микроскоп и убедитесь, что произошло обращение фаз.

Опыт 4. Получение концентрированной эмульсии масла в воде

В пробирку налейте 2 см³ 0,5%-го раствора желатина, подогретого до 40 °С. По каплям и при интенсивном перемешивании добавьте около 2 см³ масла. Определите тип полученной эмульсии. Приготовленную эмульсию оставьте стоять около 30 минут, отметьте произошедшие изменения.

Вариант 2. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭМУЛЬГАТОРА НА ТИП ЭМУЛЬСИЙ

В 5 пробирок налейте по 2 см³ воды и масла, подкрашенного суданом III. По указанию преподавателя в каждую пробирку добавьте небольшое количество различных эмульгаторов и интенсивно перемешайте. Определите типы получившихся эмульсий. Полученные результаты занесите в табл. 1.

Таблица 1

Эмульгатор	Свойства эмульгатора	Тип эмульсии	Строение слоя эмульгатора

Рекомендуемые эмульгаторы: олеат натрия; олеат кальция; высокодисперсный порошок угля; высокодисперсный порошок мела; раствор желатина; раствор казеина; ксантановая камедь; глицерил стеарат, полавакс, ксилианс, твин-80.

Вариант 3. ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ ДИСПЕРСНОЙ СРЕДЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЭМУЛЬСИИ

В 4 пробирки, в соответствии с таблицей 2, внесите указанные объемы воды, масла, олеата натрия и глицерина. Содержимое пробирок интенсивно перемешайте и отметьте время расслаивания в каждой пробирке. Полученные данные занесите в табл. 2.

Таблица 2

Номер колбы	1	2	3	4
Объем воды, см ³	2,0	2,0	2,0	2,0
Объем масла, см ³	1,0	1,0	1,0	1,0
Объем олеата натрия, см ³	1,0	1,0	1,0	1,0
Объем глицерина, см ³	0	0,5	1,0	1,5
Время расслаивания, мин				

Вариант 4. ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МЕШАЛКИ

Приготовьте растворы ПАВ. Для этого в 4 стакана в соответствии с таблицей 3, внесите указанные объемы воды и олеата натрия. Эти растворы будут служить дисперсионной средой эмульсии.

Таблица 3

Номер стакана	1	2	3	4
Объем олеата натрия, см ³	10	6	5	2
Объем воды, см ³	0	4	5	8
Объем масла, см ³	10	10	10	10
Время расслаивания, мин				
Результаты определения типа эмульсии				

В первый стакан опустите мешалку минимиксера, включите его и постепенно, небольшими порциями, прилейте 10 см^3 **неокрашенного** масла (диспергируемой жидкости). После введения масла продолжайте перемешивать еще 2 минуты и сразу после получения эмульсии, определите время ее расслаивания.

Таким же образом приготовьте эмульсии с другими растворителями ПАВ и замерьте время расслаивания каждой эмульсии.

Определите тип эмульсии методом окрашивания непрерывной фазы. Для этого разделите полученную эмульсию на две пробирки. В одну пробирку добавьте несколько кристаллов красителя метиленового синего, растворимого в воде, в другую - несколько крупинок судана III, растворимого в масле. Отметьте наблюдения. Полученные данные занесите в табл. 3.

Обработка экспериментальных данных

По результатам наблюдений каждого опыта сделайте выводы по работе. Зарисуйте микроскопическую картину эмульсий, растушевая области, соответствующие неполярной жидкости. Схематически изобразите строение слоя эмульгатора на поверхности дисперсионной фазы, поясните механизм обращения фаз.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, заполненные таблицы, схемы строения слоев эмульгатора на межфазной границе, выводы.

Работа 12. «ПОЛУЧЕНИЕ ПЕН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ»

Вопросы и задания для подготовки к работе

1. Дайте определения следующим понятиям:

Пены –

Дисперсность пены –

Пенообразователь –

Устойчивость пены –

Кратность пены –

Пеногаситель –

2. Какие системы называются пенами? Какую структуру имеют пены?
3. Назовите методы получения пен.
4. С помощью каких величин можно оценить дисперсность пены? Назовите экспериментальные методы определения дисперсности пены.
5. Являются ли пены термодинамически устойчивыми системами?
6. В чем заключается агрегативная устойчивость пен?
7. В чем заключается седиментационная устойчивость пен? Как ее повысить? Какие вещества используют в качестве пенообразователей?
8. Перечислите методы разрушения пен. Назовите их достоинства и недостатки.
9. Какие пищевые продукты мы употребляем в виде пены? Назовите области применения пен. Где используют твердые пены.

Цель работы: 1. Получение пен диспергационным методом в присутствии различных пенообразователей. 2. Изучение влияния различных факторов на устойчивость пены.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Пены (Г/Ж) – это грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой – жидкость в виде тонких пленок.

Пены имеют сотовую структуру, в которой пузырьки газа полиэдрической формы отделены друг от друга тонкими прослойками жидкости. Чтобы пузырьки газа имели форму многогранников, пена должна быть высококонцентрированной, т.е. концентрация дисперсной фазы ($C_{д.ф.}$) в ней должна быть больше 74 % по объему. Если же концентрация окажется меньше, то пузырьки примут сферическую форму, и пена превратится в газовую эмульсию.

Получают пены двумя способами:

1. Диспергированием газа (воздуха) при подаче его в раствор пенообразователя (барботирование) при взбивании, встряхивании, переливании.
2. Конденсационным способом в результате химических реакции или микробиологических процессов, сопровождающихся выделением газообразных продуктов, например:



Установлено, что образование сколько-нибудь устойчивой пены в чистой жидкости невозможно. Пену можно получить только в присутствии специального вещества – стабилизатора, называемого *пенообразователем*.

Пенообразователи подразделяют на два типа:

- слабые пенообразователи: истинно растворимые (низкомолекулярные) ПАВ, например спирты, кислоты, фенолы;
- сильные пенообразователи: коллоидные ПАВ, ВМС, например, белки.

В присутствии слабых пенообразователей устойчивость пен повышается пропорционально концентрации введенного ПАВ, однако такие пены быстро разрушаются. При использовании сильных пенообразователей с увеличением их концентрации повышается и прочность, и устойчивость пены, причем время «жизни» может составлять часы и даже сутки.

Пенообразователи концентрируются на поверхности раздела фаз и снижают поверхностное натяжение. Этим свойством обладают органические или синтетические белковые соединения хорошо растворимые в воде. Во время взбивания их молекулярные цепи очень тонким слоем распределяются по поверхности пузырьков, обеспечивая устойчивость пены.

В пищевой промышленности используют, как правило, сильные пенообразователи: яичный белок, агар-агар, солодковый корень, гликозиды (сапонин), экстракт Квиллайи (E999), триэтилцитрат (E1505) и др.

Основные характеристики пен:

- 1) кратность (β);
- 2) дисперсность пены (D);
- 3) устойчивость пены ($\tau_{1/2}$).

Кратность пены рассчитывают по формуле:

$$\beta = \frac{V_n}{V_{ж}} = \frac{V_g + V_{ж}}{V_{ж}},$$

где V_n – объем пены, равный сумме объема жидкости ($V_{ж}$), которая использована при образовании пены, и объема газа (V_g).

Кратность пены показывает, сколько объемов пены можно получить из одного объема жидкости. Если кратность пены $\beta \leq 10$, пены называют жидкими, в пределах $10 \div 1000$ – сухими.

Для оценки *дисперсности* пены используют средний радиус пузырька, максимальное расстояние между противоположными “стенками” пузырька (условный диаметр), удельную поверхность раздела жидкость–газ.

Для характеристики *устойчивости* пены часто приводят время, которое проходит с момента образования пены до ее самопроизвольного разрушения. Удобнее определять время разрушения половины объема пены ($\tau_{1/2}$).

Пены, как и другие дисперсные системы, являются термодинамически неустойчивыми, так как их образование сопровождается увеличением свободной энергии. Пены обладают только *относительной устойчивостью*, которая подразделяется на два вида: агрегативная и седиментационная устойчивость.

Так как диффузия газа в пене протекает достаточно медленно, то можно утверждать, что пены являются *относительно агрегативно устойчивыми*.

Седиментационная устойчивость – это способность системы сохранять неизменным во времени распределение частиц дисперсной фазы в объеме системы, т.е. способность системы противостоять силе тяжести. Это понятие для пен весьма своеобразно и отличается от других дисперсных систем. Нарушение седиментационной устойчивости пен связано с процессом *самопроизвольного стекания* жидкости в пленке пены, что приводит к ее утончению и, в конце концов, к разрыву. Этот процесс вызывается действием сил гравитации и капиллярных сил всасывания. Именно нарушение седиментационной устойчивости приводит к разрушению пены. Поэтому для повышения седиментационной устойчивости пен используют пенообразователи.

Существует 3 группы факторов, влияющих на устойчивость пены:

1. Факторы, связанные с наличием пенообразователя.

Обычно в качестве пенообразователей используются средние члены гомологических рядов, причем анионные ПАВ лучше, чем катионные и неионогенные. Лучшими пенообразователями среди ВМС являются полиэлектролиты, например, белки.

2. Факторы, связанные со свойствами дисперсионной среды.

Дисперсионную среду в пене характеризуют следующими параметрами:

- вязкостью – чем больше вязкость, тем устойчивее пена;
- водородным показателем pH. Максимальное пенообразование обычно наблюдается при pH = 8–9, а пенообразование в случае олеата натрия наступает только при pH = 9, но даже при pH = 12 не достигает максимального значения;
- наличием в жидкости низкомолекулярных электролитов. В жесткой воде (т.е. в присутствии большого количества солей) кратность и устойчивость пен невысока.

3. Факторы, связанные с внешними воздействиями.

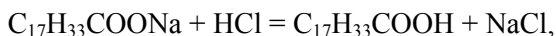
– температура. Повышение температуры отрицательно влияет на устойчивость пены, т.к. усиливается десорбция молекул пенообразователя; ускоряется испарение жидкости из пленки; понижается вязкость жидкости в пленке. Однако для некоторых пен, стабилизированных ВМС (тесто, белковая пена), термическая обработка приводит к переходу жидкой дисперсионной среды в твердообразную, образуется *твердая пена*, что делает пену абсолютно устойчивой.

– механическое воздействие. Механические воздействия отрицательно влияют на устойчивость пены, т.к. происходит механическое разрушение структуры пены; усиливается испарение жидкости из пленки.

В ряде случаев пенообразование является нежелательным процессом. Пену нужно обязательно уничтожать при производстве антибиотиков и других лекарственных препаратов, бумаги, сахара, дрожжей, пива, томатного сока, при очистке сточных вод, при обработке пряжи и тканей и во многих других случаях.

Разрушение пен можно вызвать введением *пеногасителей*. Их действие специфично и определяется типом пенообразовате-

ля в пене. Все пеногасители можно разделить на две группы. К *первой группе* относятся вещества, вступающие в реакцию с пенообразователем и меняющие его природу. Так, если к пене, стабилизированной олеатом натрия, добавить HCl, то пойдет реакция:



и пенообразователь из сильного электролита ($C_{17}H_{33}COONa$) превратится в слабый ($C_{17}H_{33}COOH$), что значительно уменьшит электростатический фактор устойчивости пены и приведет к разрушению пены.

Ко *второй группе* относятся вещества, обладающие высокой поверхностной активностью, но не способные образовывать прочные адсорбционные пленки. К ним относятся средние гомологи спиртов, например, октиловый спирт, кетоны, полиамиды жирных кислот, пропиленгликоли, сложные эфиры и т.д. Они вытесняют пенообразователи из поверхностного слоя, делают его менее прочным и способствуют разрыву стенок пузырьков пены. Так происходит, например, при добавлении к пене, стабилизированной желатином, ацетона.

Приборы и реактивы: мерные цилиндры с притертой пробкой на 50–100 см³ (4 шт); мерные колбы на 50 см³ (8 шт); колбы на 50 см³ (8 шт); пипетки на 1, 5, 25 см³; секундомер; рН-метр; растворы пенообразователей (желатин 1%; олеат натрия 0,02 моль/дм³; кокамидопропил бетаин); раствор Na₂SO₄ 0,01 моль/дм³; раствор HCl 0,1 моль/дм³; раствор NaOH 0,1 моль/дм³; концентрированный раствор HCl; ацетон.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. Влияние природы ПАВ на устойчивость пены

В цилиндр емкостью 50–100³ налейте 50 см³ воды и с помощью пипетки внесите 10 см³ раствора пенообразователя олеатом натрия. Закройте цилиндр пробкой и встряхивайте содержимое в течение 20 секунд. После прекращения встряхивания включите секундомер, сразу отметьте объем содержимого цилиндра (V) и объем оставшейся жидкости под

слоем пены (V_{ocm}), и время половинного уменьшения объема пены ($\tau_{1/2}$).

Затем повторите опыт с другими пенообразователями (желатином и кокамидопропил бетаином). Результаты запишите в табл. 1. По полученным данным рассчитайте объем пены ($V_n = V - V_{ocm}$) и кратность пены (β).

Таблица 1

№ колбы	Пенообразователь	$V, \text{см}^3$	$V_{ocm}, \text{см}^3$	$V_n, \text{см}^3$	$\tau_{1/2}, \text{с}$	β

Опыт 2. Зависимость устойчивости пены от концентрации пенообразователя – коллоидного ПАВ

Из исходного раствора олеата натрия ($C = 0,02$ моль/дм³) в мерных колбах на 50 см³ путем последовательного разбавления вдвое приготовьте 5 растворов.

В цилиндр емкостью 50–100 см³ внесите 10 см³ первого приготовленного раствора олеата натрия, закройте пробкой. Встряхивайте содержимое цилиндра в течение 20 секунд. После прекращения встряхивания включите секундомер, сразу отметьте объем содержимого цилиндра (V) и объем оставшейся жидкости под слоем пены (V_{ocm}), и время половинного уменьшения объема пены ($\tau_{1/2}$).

Затем опыт повторите с каждым раствором. Результаты запишите в табл. 2. По полученным данным рассчитайте объем пены ($V_n = V - V_{ocm}$) и кратность пены (β).

Таблица 2

№ колбы	Концентрация олеата натрия, моль/дм ³	$V, \text{см}^3$	$V_{ocm}, \text{см}^3$	$V_n, \text{см}^3$	$\tau_{1/2}, \text{с}$	β
1						

5						

По результатам опыта постройте графики:

- 1) зависимость объема пены (V_n) от концентрации ПАВ (C);

2) зависимость кратности пены (β) от концентрации ПАВ;

3) зависимость $\tau_{1/2}$ от концентрации ПАВ.

Сделайте вывод о влиянии концентрации коллоидного ПАВ на устойчивость пены.

Опыт 3. Зависимость устойчивости пены от концентрации пенообразователя – полимера

В соответствии с табл. 3 приготовьте растворы желатина разной концентрации.

Таблица 3

№ колбы	Объем раствора желатина	Объем H ₂ O	$c_{\text{желатина}}$, %	V , см ³	$V_{\text{осм}}$, см ³	V_n , см ³	$\tau_{1/2}$, с	β
1	10	0						
2	7	3						
3	5	5						
4	3	7						
5	1	9						

Опыт проводите аналогично опыту 2, взяв вместо растворов олеата натрия растворы желатина. Результаты запишите в табл. 3, постройте графики и сделайте выводы о влиянии концентрации полимера на устойчивость пены. Сравните полученные результаты с результатами опыта 2.

Опыт 4. Влияние жесткости воды на устойчивость пены

В соответствии с табл. 4 приготовьте растворы олеата натрия с различным содержанием соли жесткости – карбоната натрия Na₂CO₃ с концентрацией 0,01 моль/дм³.

Таблица 4

№	$V_{\text{олеата натрия}}$, см ³	$V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, см ³	$V_{\text{осм}}$, см ³	V_n , см ³	$\tau_{1/2}$, с	β
1	9	1				
2	8	2				
3	7	3				
4	6	4				
5	5	5				

В цилиндр емкостью 50–100 см³ перелейте первый приготовленный раствор, закройте пробкой и встряхивайте содержимое цилиндра в течение 20 секунд. После прекращения встряхивания включите секундомер, сразу отметьте объем содержимого цилиндра (V) и объем оставшейся жидкости под слоем пены (V_{ocm}), и время половинного уменьшения объема пены ($\tau_{1/2}$).

Затем опыт повторите с каждым раствором. Результаты запишите в таблицу 4. По полученным данным рассчитайте объем пены ($V_n = V - V_{ocm}$) и кратность пены (β).

Опыт 5. Влияние температуры на пенообразование

В цилиндр емкостью 50–100³ налейте 25 см³ воды комнатной температуры и с помощью пипетки внесите 5 см³ раствора пенообразователя (олеата натрия) той же температуры. Закройте цилиндр пробкой и встряхивайте содержимое в течение 20 секунд. Отметьте объем содержимого цилиндра (V) и объем оставшейся жидкости под слоем пены (V_{ocm}).

Затем опыт повторите при температурах 15, 30, 40 и 50 °С. Результаты запишите в табл. 5.

По полученным данным рассчитайте объем пены ($V_n = V - V_{ocm}$) и кратность пены (β). Постройте график зависимости $\tau_{1/2}$ от температуры. Сделайте вывод о влиянии температуры на процесс пенообразования.

Таблица 5

№ колбы	T, °С	V, см ³	V _{ocm} , см ³	V _n , см ³	$\tau_{1/2}$, с	β
1						

5						

Опыт 6. Зависимость пенообразующей способности желатина от рН среды

В 8 колб вместимостью 50 см³ внесите по 25 см³ 1%-ного раствора желатина. Затем в соответствии с табл. 6 добавьте растворы HCl или NaOH.

Таблица 6

№ колбы	Объем HCl, см ³	Объем NaOH, см ³	pH	V , см ³	V_{ocm} , см ³	V_n , см ³	$\tau_{1/2}$, с	β
1	2,35	–	3,0					
2	1,69	–	3,5					
3	1,12	–	4,0					
4	0,59	–	4,5					
5	0,32	–	5,1					
6	–	0,15	7,0					
7	–	0,38	9,0					
8	–	1,99	11,0					

Аккуратно перемешайте растворы, не допуская образования пены.

Из первой колбы в цилиндр на 50–100 см³ внесите 10 см³. Закройте пробкой и встряхивайте в течение 20 секунд. После прекращения встряхивания включите секундомер, сразу отметьте объем содержимого цилиндра (V) и объем оставшейся жидкости под слоем пены (V_{ocm}), и время половинного уменьшения объема пены ($\tau_{1/2}$).

Затем опыт повторите с каждым раствором. Результаты запишите в табл. 6. По полученным данным рассчитайте объем пены ($V_n = V - V_{ocm}$) и кратность пены (β).

По результатам эксперимента постройте графики:

- 1) зависимость объема пены от pH раствора;
- 2) зависимость кратности пены от pH раствора;
- 3) зависимость $\tau_{1/2}$ от pH раствора.

Сделайте вывод о влиянии pH раствора на пенообразующую способность желатина.

Опыт 7. Проведение гашения пен с использованием пеногасителей

В два цилиндра объемом 50–100 см³ внесите 10 см³ 0,01 моль/дм³ раствора олеата натрия (или желатина 1%) и одновременно встряхивайте их в течение 20 секунд. Определите максимальный объем пены (V_n). Затем в один цилиндр добавьте

2 капли концентрированной HCl, а во второй – 2 капли ацетона. Отметьте время, прошедшее от момента добавления пеногасителя до полного разрушения пены (τ). Данные занесите в табл. 7.

Таблица 7

№	Пенообразователь	V_{HCl} , см ³	$V_{\text{осм}}$, см ³	V_{H_2} , см ³	Пеногаситель	τ , с
1	олеат натрия				HCl	
2	олеат натрия				ацетон	
3	желатин				HCl	
4	желатин				ацетон	

Сделайте вывод об эффективности пеногасителей и объясните механизм разрушения пены концентрированной HCl и ацетоном.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание методики проведения опытов, заполненные таблицы, графики, выводы по работе.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельфман, М.И. Коллоидная химия: учебник для технолог. спец. вузов / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – 4-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2008. – 33 с.

2. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: учебник для студ. вузов / А.Д. Зимон. – 3-е изд., испр. и доп. – М.:Агар, 2001. – 318 с.

3. Сумм, Б.Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для студ. вузов, обуч. по спец. «Химия» напр. «Химия» / Б.Д. Сумм. – 3-е изд., стер. – М.: Академия, 2009. – 240 с.

4. Практикум по коллоидной химии: учеб. пособие для студ. технолог. спец. вузов по программам курса «Коллоидная химия» / под. ред. М.И. Гельфман. – СПб.: Лань, 2005. – 256 с.

5. Ковалевич, О.В. Коллоидная химия: конспект лекций / О.В. Ковалевич. – Кемерово: КемТИПП, 2001. – 144 с.

6. Холохонова, Л.И. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем: учеб. пособие / Л.И. Холохонова, Е.В. Короткая. – Кемерово: КемТИПП, 2000. – 106 с.

7. Ковалевич, О.В. Коллоидно-химические аспекты пищевых технологий: учеб. пособие для студ. вузов технол. спец. всех форм обучения / О.В. Ковалевич, О.В. Салищева, Н.Е. Молдагулова. – Кемерово: КемТИПП, 2009. – 95 с.

8. Кирсанова, Н.В. Справочные материалы по физической и коллоидной химии: учеб. справочник для студ. вузов всех спец. и всех форм обучения / Н.В. Кирсанова, Ю.В. Тарасова. – Кемерово: КемТИПП, 2005. – 88 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	2
Работа 1. «ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОМ АДСОРБЕНТЕ»	4
Работа 2. «МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ»	14
Работа 3. «УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ».....	25
Работа 4. «ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ».....	35
Работа 5. «ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАСТВОРОВ ПАВ»	44
Работа 6. «ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАБУХАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»	52
Работа 7. «ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ»	57
Работа 8. «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ БЕЛКА».....	64
Работа 9. «ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ»	69
Работа 10. «СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ И ПОРОШКОВ»	75
Работа 11. «ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ».....	89
Работа 12. «ПОЛУЧЕНИЕ ПЕН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ».....	99
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Салищева Олеся Владимировна
Тарасова Юлия Викторовна
Молдагулова Наталья Евгеньевна

Коллоидная химия

Лабораторный практикум

Для студентов вузов

Редактор *О.Б. Глушкова*
Технический редактор *О.П. Долгополова*
Художественный редактор *О.П. Долгополова*

ЛР № 020524 от 02.06.97
Подписано в печать 14.07.2017. Формат 60x84^{1/16}
Бумага типографская. Гарнитура Times New Roman
Уч.-изд.л. 7,0. Тираж 100 экз.
Заказ № 81.

Оригинал-макет изготовлен в лаборатории множительной техники
Кемеровского технологического института пищевой промышленности (университета)
650002, г. Кемерово, ул. Институтская, 7

ПЛД № 44-09 от 10.10.99
Отпечатано в лаборатории множительной техники
Кемеровского технологического института пищевой промышленности (университета)
650002, г. Кемерово, ул. Институтская, 7