

**Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Саратовский государственный аграрный университет
имени Н. И. Вавилова»**

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Методические указания по выполнению лабораторных работ

Направление подготовки
**35.03.07 Технология производства и переработки
сельскохозяйственной продукции**

Профиль подготовки
Технологии пищевых производств а АПК

Саратов 2018

Физическая и коллоидная химия: метод. указания по выполнению лабораторных работ для направления подготовки 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции / Сост.: Л.А. Исайчева // ФГБОУ ВО Саратовский ГАУ. – Саратов, 2018.

Методические указания по выполнению лабораторных работ составлены в соответствие с рабочей программой дисциплины и предназначены для студентов направления подготовки 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции, содержат краткое описание лабораторных методов исследования и контроля технологического процесса. Направлены на формирование у студентов навыков проведения физико-химического эксперимента. Материал ориентирован на вопросы профессиональной компетенции будущих технологов производства и переработки сельскохозяйственной продукции.

ВВЕДЕНИЕ

Физическая и коллоидная химия имеет очень большое значение для производства и переработки сельскохозяйственной продукции. Используемое сырье по преимуществу представляет собой коллоидные и высокомолекулярные системы. Технологический процесс переработки такого сырья может быть понят и рационально построен в значительной степени на основе физической и коллоидной химии. В технoхимическом контроле производства широко используются физико-химические методы.

Практические работы, выполняемые студентами в практикуме по физической и коллоидной химии, позволяют сформировать навыки контроля и управления технологическими процессами производства и переработки сельскохозяйственной продукции, оценки качества сырья и готовой продукции.

Каждый раздел данного учебного пособия включает краткое изложение теоретического материала, освоение которого необходимо для выполнения практикума. Далее следует описание лабораторных работ, иллюстрирующих данный раздел материала. В заключение приводятся контрольные вопросы, которые могут быть использованы в качестве домашнего задания, вопросов к рубежному контролю, а также для организации самостоятельной работы студентов.

ТЕМА 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

Цель: Сформировать навыки определения теплового эффекта процесса калориметрическим методом.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химическая термодинамика – наука о превращениях энергии в химических процессах, о взаимосвязи термодинамических свойств веществ и их состава, состояния и внешних условий.

Термодинамическая система – это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и отделенные видимой или воображаемой поверхностью раздела от окружающей среды. Окружающая среда – это все тела вне системы.

Система, в которой отсутствует обмен с окружающей средой веществом и энергией называется **изолированной** (примером системы, приближающейся к изолированной, является закрытый сосуд Дьюара (термос), заполненный смесью воды со льдом). **Закрытая** система может обмениваться с окружающей средой только энергией, в то время как обмен веществом запрещен (например, запаянная ампула). В **открытой** системе возможен обмен со средой как веществом, так и энергией (например, живой организм).

Любая термодинамическая система описывается с помощью набора некоторых независимых физических величин: температура (T), давление (p), объем (V), концентрация компонентов; называемых параметрами состояния системы. Совокупность параметров однозначно определяет состояние системы.

Одной из важнейших характеристик любой термодинамической системы является ее **внутренняя энергия (U)**. Это есть полная совокупность всех видов кинетической и потенциальной энергии частиц, составляющих систему. Единицей измерения внутренней энергии является Джоуль [Дж].

При изменении параметров состояния, то есть при переходе системы из одного состояния в другое, изменяется и внутренняя энергия. Причем значение U зависит только от набора параметров состояния и не зависит от пути перехода из первого состояния во второе:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Подобные функции называются **функциями состояния**. Бесконечно малые изменения таких функций являются полным дифференциалом, в данном случае dU . К функциям состояния относятся также **энтальпия (H)**, **энтропия (S)**, **свободная энергия Гиббса (G)**, **свободная энергия Гельмгольца (F)**.

За счет уменьшения внутренней энергии термодинамическая система может совершать **работу (A)**, например работу по изменению объема, перемещению электрического заряда. Если система совершает работу против внешних сил, она считается положительной ($A > 0$). Если работа совершается над системой, внутренняя энергия ее увеличивается, работа отрицательна ($A < 0$).

Помимо работы, обмен энергией между системой и окружающей средой может происходить в форме передачи **теплоты (Q)**. Если теплота поглощается системой, она положительна ($Q > 0$), если система выделяет теплоту, $Q < 0$.

Теплота и работа функциями состояния не являются, поскольку их изменение зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Такие функции являются функциями процесса и бесконечно малые изменения этих функций записываются как δQ и δA . И теплота, и работа имеют размерность энергии (Дж) и являются формами передачи внутренней энергии системы при переходе из одного состояния в другое.

Термодинамика базируется на 3-х эмпирических законах (началах). Законы термодинамики позволяют определить возможность протекания химического процесса, его направление, состояние равновесия системы, энергетические параметры реакции.

Первое начало термодинамики было открыто в 1842-1843 гг. независимо Р. Майером и Дж. Джоулем путем проведения множества экспериментов, устанавливающих эквивалентность перехода одного вида энергии в другой. По своей физической сущности первое начало термодинамики является законом сохранения энергии и имеет ряд формулировок, в частности:

- *Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего. Различные виды энергии переходят друг в друга в эквивалентных количествах (Р. Майер, К. Клаузиус, 1842 г.);*

- *В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна (Дж. Джоуль, 1847 г.):*

$$U = \text{const}; \quad dU = 0;$$

- *Вечный двигатель первого рода невозможен (У. Томсон, 1864 г.).*

Аналитическое выражение первого начала термодинамики для закрытой системы:

$$\Delta U = Q - A \quad \text{или} \quad dU = \delta A + \delta Q$$

Выражения для зависимости теплоты, работы и изменения внутренней от параметров p , V , T системы в конечном и начальном состоянии системы в основных процессах с идеальным газом приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1.

**Выражения для работы, теплоты, изменения внутренней энергии
при различных процессах**

Процесс	Изменение внутренней энергии (ΔU)	Работа (A)	Теплота (Q)
Изотермический ($T = \text{const}$)	$\Delta U = 0$	$-nRT \ln(V_2/V_1)$ $-nRT \ln(p_1/p_2)$	$A = -Q$
Изобарный ($p = \text{const}$)	$\Delta U = A + Q$	$-p(V_2 - V_1)$ $-nR(T_2 - T_1)$	$nC_p(T_2 - T_1)$
Изохорный ($V = \text{const}$)	$\Delta U = Q$	0	$nC_v(T_2 - T_1)$

Второе начало термодинамики может быть сформулировано:

1. *Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть отрицательный процесс.*

2. *Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от холодного тела к горячему (Клаузиус).*

3. Теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может быть источником работы (Томсон).

4. Невозможно построить такую машину (вечный двигатель второго рода), работающую циклами, работа, которой производилась бы только за счет охлаждения теплового источника без каких-либо изменений в других телах (Планк).

Самопроизвольным (положительным) называется процесс, который может проходить сам собой без соединения его с другим. В результате протекания такого процесса получают работу.

Несамостоятельным (отрицательным) называется процесс, который сам собой не идет. Чтобы заставить идти отрицательный процесс, необходимо соединить (компенсировать) его положительным процессом.

Математическое выражение II начала термодинамики: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

Знак равенства – для равновесных обратимых процессов, а неравенство – для необратимых (самопроизвольных) процессов. Энтропия является мерой направленности процесса в изолированной системе или для адиабатических процессов ($\delta Q = 0 \Rightarrow dS \geq 0$). Следовательно,

- для самопроизвольных процессов: $dS > 0$;
- для равновесных процессов: $dS = 0$;
- для несамостоятельных процессов: $dS < 0$.

В 1912 г. Планк высказал экспериментально недоказуемое утверждение (постулат). Постулат Планка называют **третьим началом термодинамики**, который формулируется следующим образом: Энтропия идеально построенного кристалла индивидуального вещества при абсолютном нуле равняется нулю.

$$S_{T=0} = 0$$

Из уравнения Больцмана $S = k_B \ln W$ видно, $S = 0$ при условии, когда термодинамическая вероятность равна 1 ($W = 1$), т.е. такое состояние только одно.

Вычисление изменения энтропии при различных процессах проводится по соотношению:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q_{обр}}{T}.$$

- При фазовых переходах: $\Delta S = \frac{n\Delta H_{ф.н.}}{T_{ф.н.}}$.
- При химических превращениях: $\Delta S_{х.п.} = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_{i(кон)} - \sum_{j=1}^N \nu_j \cdot S_{j(исх)}$.
- При нагревании вещества: $\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$; $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
- При изотермическом расширении газа: $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$.

Выражение второго начала термодинамики можно объединить с первым началом термодинамики $dU = \delta Q - \delta A$ и получить **объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики**: $dU \leq TdS - pdV$.

Критерием направленности процессов, протекающих при постоянном объеме и температуре является изменение термодинамической функции F , называемой **изохорно-изотермическим потенциалом** или **свободной энергией Гельмгольца**.

$$dF \leq -SdT - pdV$$

При самопроизвольном процессе: $dF < 0$; при несамопроизвольном: $dF > 0$; при равновесии: $dF = 0$.

Критерием направленности процессов, протекающих при постоянном давлении и температуре является изменение термодинамической функции G , называемой **изобарно-изотермическим потенциалом** или **свободной энергией Гиббса**.

$$dG \leq -SdT + Vdp$$

При самопроизвольном процессе: $dG < 0$; при несамопроизвольном: $dG > 0$; при равновесии: $dG = 0$.

Изменение свободной энергии Гиббса можно вычислить двумя способами:

- 1) используя формулу: $\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ}$, предварительно определив тепловой эффект реакции ΔH_{298}° и изменение энтропии ΔS_{298}° ;
- 2) по стандартным изобарным потенциалам образования вещества (ΔG_{298}°):

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta G_{298(\text{кон})}^{\circ} - \sum_{j=1}^N \nu_j \cdot \Delta G_{298(\text{исх})}^{\circ}$$

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые процессы, сопровождающие химические реакции и фазовые превращения.

Тепловым эффектом химического процесса называется теплота, выделяемая или поглощаемая системой при протекании полностью необратимого изохорического или изобарического процесса, причем начальные и конечные вещества имеют одинаковую температуру.

Для изобарического процесса его тепловой эффект равен изменению энтальпии системы:

$$Q_p = H_2 - H_1, \quad Q_p = \Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T,$$

где n – число моль вещества; C_p – его молярная изобарная теплоемкость; $\Delta T = (T_2 - T_1)$ – изменение температуры в ходе процесса.

Для оценки теплового эффекта процесса использовано понятие **теплоемкости**. Теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы вещества на один Кельвин. Если единицей вещества является 1 моль, то это **молярная теплоемкость** (C), имеющая размерность Дж/(моль·К). **Удельная теплоемкость** ($C_{\text{уд}}$) относится к одному грамму вещества и имеет размерность Дж/(г·К). Эти величины связаны между собой: $C = C_{\text{уд}} \cdot M$, где M – молярная масса вещества. Теплоемкость не является функцией состояния, так как зависит от типа процесса.

Различают **изохорную** и **изобарную теплоемкость**:

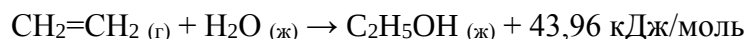
$$C_v = \frac{dU}{dT}; C_p = \frac{dH}{dT}.$$

Изобарная теплоемкость связана с изохорной теплоемкостью формулой Майера:

$$C_p = C_v + R.$$

В основе изучения термохимических процессов лежит первое начало термодинамики. Именно на нем основан основной закон термохимии – **закон Гесса (1840 г.)**: *Если из одних и тех же исходных веществ можно получить одни и те же продукты реакции различными путями, то суммарный тепловой эффект по одному пути перехода равен суммарному тепловому эффекту по любому другому пути.*

Для проведения термохимических расчетов используют термохимические уравнения химической реакции, в которых указываются агрегатные состояния участников реакции и записывается тепловой эффект. Например:



В соответствии с принятой системой знаков для данной реакции имеем: $Q = 43,96$ кДж/моль, $\Delta H = -43,96$ кДж/моль, реакция экзотермическая, т.е. идет с выделением тепла.

Расчеты тепловых эффектов химической реакции можно проводить с использованием таких величин как теплоты образования и теплоты сгорания веществ.

Стандартной теплотой (энтальпией) образования соединения называют количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся в реакции образования 1 моль вещества из элементов или простых веществ при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$). Обозначается эта величина $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$. Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю.

Тогда в соответствии с законом Гесса тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H^\circ_{x.p.} = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta H^\circ_{\text{обр.}(кон)} - \sum_{j=1}^N \nu_j \cdot \Delta H^\circ_{\text{обр.}(исх)},$$

где ν_i и ν_j – стехиометрические коэффициенты.

Стандартной теплотой (энтальпией) сгорания вещества называется тепловой эффект реакции окисления кислородом 1 моль этого соединения с образованием высших оксидов и воды при стандартных условиях. Теплоты сгорания высших оксидов принимаются равными нулю.

Тепловой эффект химической реакции может быть вычислен также как разность между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H^\circ_{x.p.} = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta H^\circ_{\text{сгор.}(исх)} - \sum_{j=1}^N \nu_j \cdot \Delta H^\circ_{\text{сгор.}(кон)}.$$

Тепловой эффект химических реакций и фазовых превращений зависит от температуры. Эта зависимость определяется законом Кирхгофа: *температурный коэффициент теплового эффекта равен разности сумм теплоемкостей конечных*

веществ и сумм теплоемкостей исходных веществ (или равен суммарному изменению теплоемкости системы).

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot C_{p(\text{исх})} - \sum_{j=1}^N \nu_j \cdot C_{p(\text{исп})}.$$

Для определения абсолютного значения теплового эффекта процесса при температуре T (ΔH_T) используется интегральная форма закона Кирхгофа:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p(T - 298), \quad \Delta C_p = \text{const}$$

Для определения тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов применяют специальные приборы, называемые **калориметрами**.

Простейший калориметр состоит из стеклянного термоизолированного сосуда, заполненного жидкостью, называемой калориметрической (рис. 1.1). Для уменьшения испарения калориметрической жидкости и понижения теплообмена с окружающей средой сосуд накрывают крышкой. В крышке имеются отверстия для термометра, термостатирования и введения исследуемых веществ. Для ускорения установления теплового равновесия в системе используют магнитную мешалку.

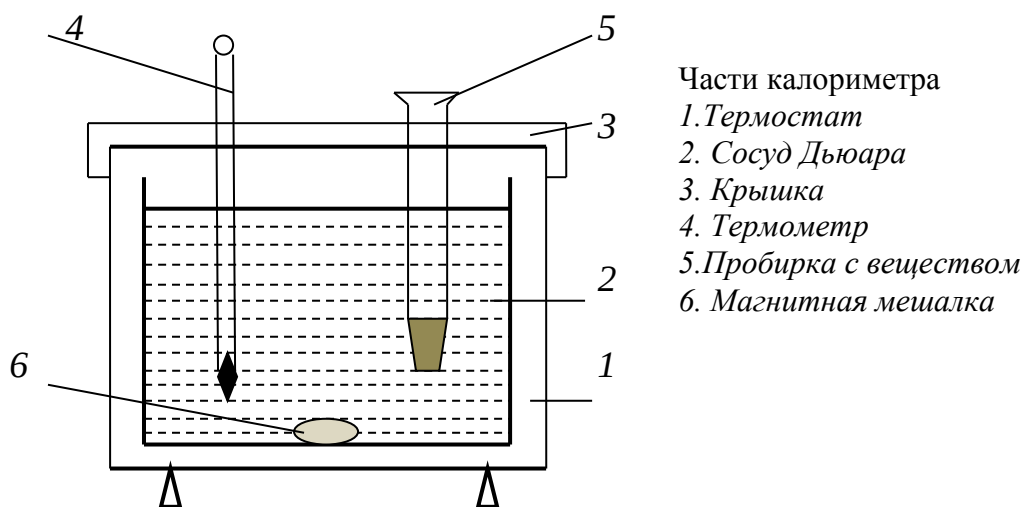


Рис. 1.1. Схема калориметра

Общий принцип калориметрических измерений состоит в том, что процесс, тепловой эффект которого необходимо измерить, проводится непосредственно в калориметре. При этом за счет выделения или поглощения тепла температура калориметрической жидкости и соприкасающихся с ней частей калориметра изменяется. Это изменение фиксируется с помощью термометра. Зная теплоемкость калориметрической системы K (которая называется также *тепловой постоянной калориметра*), можно вычислить тепловой эффект процесса.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ПОСТОЯННОЙ КАЛОРИМЕТРА ПО ТЕПЛОТЕ РАСТВОРЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Тепловой постоянной калориметра называется количество теплоты, необходимое для нагревания калориметра на один градус. Единица измерения этой величины - Дж/К (Джоуль/Кельвин или Джоуль/градус).

Существует два способа определения тепловой постоянной калориметра - расчетный и экспериментальный. В расчетном методе необходимо знать массу и удельную теплоемкость при данной температуре всех частей калориметрической системы, участвующих в теплообмене (калориметрический стакан, калориметрическая жидкость, погружная часть термометра, мешалка). Тогда тепловую постоянную вычисляют по формуле: $K = m_1 \cdot C_1 + m_2 \cdot C_2 + m_3 \cdot C_3 + \dots$,

где m_1, m_2, m_3 - масса частей калориметрической системы, г;

C_1, C_2, C_3 - удельная теплоемкость соответствующего материала, Дж/(г·К).

Для экспериментального определения тепловой постоянной в калориметрической установке проводят процесс, тепловой эффект которого известен. Например, зная теплоту растворения (Дж/моль) какой-нибудь хорошо растворимой в воде соли, рассчитывают тепловую постоянную калориметра из следующего уравнения, получаемого на основе первого начала термодинамики:

$$Q = [(G + g) C + K] \Delta t M/g, \quad (1.1)$$

где Q - интегральная теплота растворения соли в воде, Дж/моль; G - масса воды, г; g - навеска хлорида калия, г; C - удельная теплоемкость раствора, Дж/г·К. Теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей практически равны удельной теплоемкости воды (в стандартных условиях 4,184 Дж/(г·К)); Δt - изменение температуры в ходе калориметрического опыта, К; M - молярная масса соли, г/моль.

Данная лабораторная работа заключается в экспериментальном определении тепловой постоянной калориметра по известной теплоте растворения соли.

Ход выполнения работы.

1. Отмеряют с помощью мерного цилиндра 500 мл дистиллированной воды.
2. Рассчитывают массу вещества (в частности KCl), необходимую для получения 0,2 моляльного раствора соли при растворении в отмеренном количестве воды.
3. На аналитических весах взвешивают рассчитанную навеску предварительно перекристаллизованного и прокаленного вещества с точностью до 0,01 г и помещают соль в сухую пробирку.
4. Переливают калориметрическую жидкость (воду) в калориметрический стакан, пробирка с солью и термометр закрепляются в отверстиях крышки калориметра. Включают мешалку и в течение 5 минут позволяют всем частям калориметра принять одинаковую температуру (подготовительный период). За это время подготавливают таблицу 2.2 для записи результатов эксперимента.

По окончании подготовительного периода включают секундомер и в течение 5 минут каждые 30 секунд производят измерение температуры калориметра (начальный период). Разность температур между соседними отсчетами не должна превышать 0,01 °С.

5. После десятого отсчета, не выключая секундомер, переносят исследуемые вещества в калориметрическую жидкость. Начинается главный период эксперимента. Отсчет температуры продолжают производить через каждые 30 секунд, хотя бы и с меньшей точностью, поскольку в главном периоде изменение температуры происходит быстро. Смешивать вещества или вводить их в калориметрическую жидкость следует

не торопясь. Если пропущены один или несколько отсчетов температуры, в соответствующей графе таблицы 1.2 делают прочерк.

Окончание главного периода определяют по вновь установившемуся медленному изменению температуры. Начинается заключительный период, в течение которого делают еще 15-18 отсчетов через каждые 30 секунд.

Таблица 1.2.

Результаты измерений калориметрического опыта

Время, мин	Температура, °С	Время, мин	Температура, °С	Время, мин	Температура, °С
0		5.5		11.0	
0.5		6.0		11.5	
1.0		6.5		12.0	
1.5		7.0		12.5	
2.0		7.5		13.0	
2.5		8.0		13.5	
3.0		8.5		14.0	
3.5		9.0			
4.0		9.5			
4.5		10.0			
5.0		10.5			

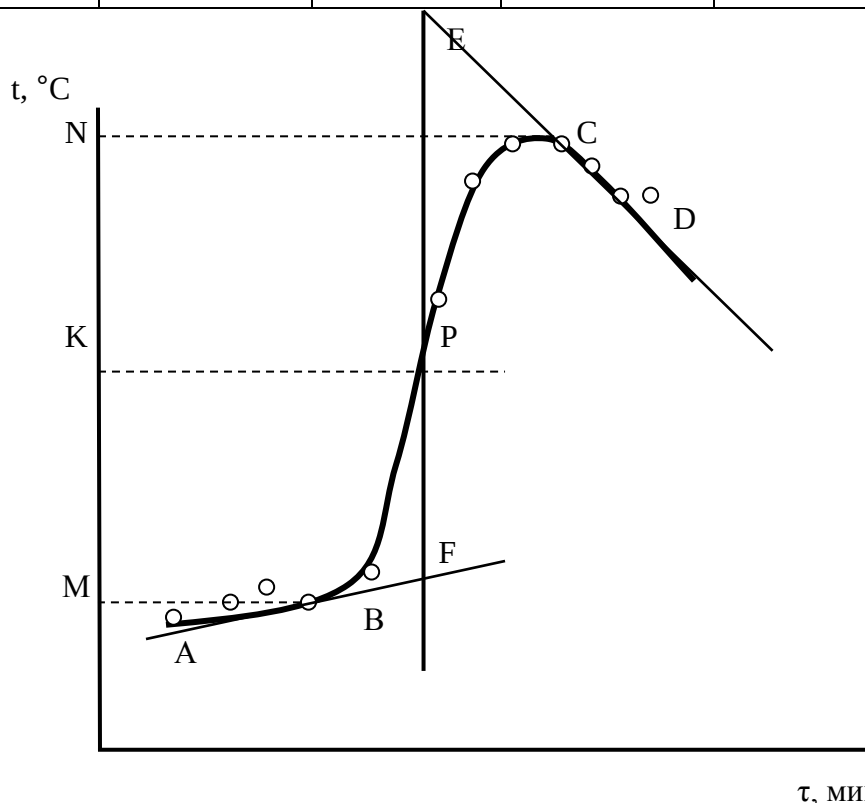


Рис.1.2. Графическое определение изменения температуры

6. По окончании эксперимента содержимое калориметра выливают; стакан, мешалку, термометр моют и споласкивают дистиллированной водой.

7. Обработку результатов опыта проводят графическим путем.

Для определения Δt в главном периоде строят график зависимости температуры от времени (см. рисунок 1.2). При этом выбирают следующий масштаб: 1 мин - 1 см, 1 градус - 10 см (если изменение температуры меньше 1 градуса) или 1 градус - 5 см (если $\Delta t > 1$).

После того, как на график нанесены все экспериментальные точки, их соединяют непрерывной кривой. Проводят усредненные прямые, отвечающие начальному (AB) и конечному (CD) периодам. Последнюю точку, лежащую на прямой AB, и первую точку на прямой CD проецируют на ось ординат. Полученный отрезок (NM) делят пополам, находят точку K, через которую проводят прямую KP, параллельную оси абсцисс. Через точку P проводят прямую EF, параллельную оси ординат, до пересечения с прямыми AB и CD. Отрезок EF, выраженный в градусах, и отвечает истинному изменению температуры в ходе опыта.

8. Рассчитывают тепловую постоянную калориметра, воспользовавшись уравнением 1.1.

При расчетах используют значение интегральной энтальпии растворения вещества в воде (табл. 1.3).

Таблица 1.3.

Интегральная теплота растворения солей в воде при 25 °С

<i>m</i> , моли соли на 1 кг H ₂ O	ΔH_m , кДж/моль						
	NaCl	NaI	KCl	KI	KNO ₃	NH ₄ Cl	CaCl ₂
0,1	4,25	-7,20	17,55	20,71	34,70	15,10	-80,88
0,2	4,27	-7,25	17,57	20,67	—	15,19	-80,50
0,3	4,25	-7,24	17,55	20,59	—	15,23	-80,25
0,4	4,16	-7,32	17,50	20,15	—	15,27	-80,02
0,5	4,10	-7,41	17,43	20,04	—	15,27	-79,83
1	3,79	-7,82	17,28	19,73	—	15,31	-79,04
	K ₂ SO ₄	CuSO ₄	MgSO ₄	MnSO ₄	ZnSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	
0,1	24,78	-68,07	-87,91	-58,70	-78,78	-344,3	
0,2	24,58	-67,57	-87,26	-57,95	-78,78	-343,3	
0,3	24,27	-67,32	-86,92	-57,53	-78,58	-342,1	
0,4	23,95	-67,15	-86,67	-57,24	-78,41	-340,8	
0,5	23,58	-67,03	-86,48	-57,07	-78,28	-339,3	
1	—	-66,65	-85,77	-56,65	-77,91	-330,5	

Необходимо учесть, что в термохимии принята иная система знаков тепловых эффектов. Если теплота поглощается в результате процесса, значение энтальпии положительно, а теплота процесса Q отрицательна ($Q = -17,52$ кДж/моль). Поскольку при растворении, в частности KCl, теплота поглощается, изменение температуры Δt также отрицательно, и тепловая постоянная калориметра имеет положительное значение.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ХОРОШО РАСТВОРИМОЙ СОЛИ

Интегральной теплотой растворения ($\Delta H_{\text{раств}}$) называют количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при растворение 1 моль вещества в таком объеме растворителя, чтобы получился раствор с молярной концентрацией m .

Интегральные теплоты растворения электролитов сравнительно невелики и являются алгебраической суммой двух величин: 1) поглощения теплоты при разрушении кристаллической решетки и удаления ионов друг от друга на некоторое расстояние в соответствии с объемом раствора и 2) выделения теплоты при гидратации (или сольватации) каждого иона молекулами растворителя.

При больших концентрациях $\Delta H_{\text{раств}}$ является функцией концентрации раствора. Для сильно разбавленных растворов она приближается к предельной величине $\Delta H_{\text{раств}}^{\infty}$ – теплота растворения при образовании бесконечно разбавленного раствора (полная интегральная теплота растворения).

В данной работе необходимо определить интегральные теплоты растворения при различных концентрациях солей, в частности CaCl_2 , CuSO_4 и др. Порядок выполнения работы следующий.

1. Отмеряют с помощью мерного цилиндра 500 мл дистиллированной воды.
2. Рассчитывают массу соли, необходимую для приготовления в отмеренном количестве воды раствора с молярностью 0,1 (0,2; 0,3...). Взвешивают данное количество соли на аналитических весах с точностью до 0,01 г.
3. Переливают калориметрическую жидкость в калориметр и проводят эксперимент в последовательности указанной ранее. Перед 11-ым отсчетом температуры переносят соль с помощью воронки в калориметр. Точность измерения температуры должна быть не менее 0,01 градуса.
4. Обработку результатов эксперимента проводят в графическом путем для определения истинной разности температур.
5. Зная тепловую постоянную калориметра из лабораторной работы 1, по уравнению 2.1 рассчитывают интегральную теплоту растворения соли для конечной концентрации.

Оборудование и реактивы

1. Калориметрическая установка.
2. Магнитная мешалка.
3. Аналитические весы.
4. Мерный цилиндр на 500 см³.
5. Секундомер.
6. Хлорид калия, исследуемая соль (по указанию преподавателя).
7. Дистиллированная вода.

Вопросы для самопроверки

1. Основные понятия термодинамики: термодинамическая система (открытая, закрытая, изолированная), параметры состояния (температура, давление, объем, состав), функции состояния (внутренняя энергия, энтальпия).
2. Теплота и работа как формы передачи внутренней энергии при изменении состояния системы.

3. Формулировки первого начала термодинамики. Математическое выражение закона. Первое начало термодинамики как закон сохранения энергии.
4. Приложение первого начала термодинамики к изотермическим, изобарическим, изохорическим процессам.
5. Энтальпия как функция состояния системы. Соотношение понятий "энтальпия" и "теплота" в изобарических процессах, система знаков в термохимии.
6. Расчет теплоты изобарических процессов. Понятие удельной и молярной теплоемкости.
7. Основные понятия термохимии: тепловой эффект, экзотермический и эндотермический процессы. Термохимические уравнения реакций.
8. Закон Гесса. Теплота образования и теплота сгорания вещества. Расчет тепловых эффектов химических реакций.
9. Назначение и устройство простейшего калориметра. Принцип калориметрических измерений.
10. Тепловая постоянная калориметра, ее физический смысл и методы определения.
11. Порядок проведения калориметрического опыта. Подготовительный, начальный, главный и заключительный периоды.
12. Графический способ обработки результатов калориметрического опыта. Расчет теплоты процесса на основании первого закона термодинамики.
13. Калориметрическое определение теплоты растворения соли в воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Практикум по физической химии: учебное пособие / Под ред. М.И. Гельфмана. – СПб: Лань, 2004. – С. 17-38.
2. Методическое пособие по физической химии / И.Г. Остроумов, Н.Н. Иванова, Н.Н. Сорокин. – Саратов, 1997. – С. 18-30.
3. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – С. 4-34.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 50-92.

ТЕМА 2. РАСТВОРЫ

Цель: Сформировать навык построения диаграммы состояния температура расслоения от состава смеси и определения критической точки расслоения и неизвестный состав смеси по температуре ее расслоения.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Раствором называется термодинамическая система, состоящая из двух или нескольких компонентов, любая часть этой системы имеет одинаковый состав и одинаковые физические свойства, то есть является гомогенной. Если раствор состоит из двух веществ, то он называется двухкомпонентным или бинарным.

Идеальным называется такой раствор, объем которого после смешения двух компонентов равен сумме их объемов до смешения ($\Delta V = 0$), а тепловой эффект его образования равен нулю ($\Delta H = 0$). Свойства идеального раствора не зависят от природы растворенного вещества и растворителя, а зависят только от концентрации. Идеального раствора, так же как и идеального газа, не существует. Реально существующий раствор может быть более или менее близок к идеальному.

К идеальным растворам близки по свойствам: 1) разбавленные растворы, для которых можно пренебречь взаимодействием между частицами растворенного вещества и растворителя; 2) растворы любой концентрации, в которых очень мало взаимодействие между частицами растворенного вещества и растворителя; они образуются из веществ, близких по свойствам (изомеров или ближайших членов одного гомологического ряда).

Свойства растворов существенно зависят от его состава. Поэтому важной характеристикой раствора является концентрация его компонентов.

1. **Массовая доля (W_i)** – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$W_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \text{ или } W_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100\%$$

2. **Молярная доля (X_i)** – отношение числа молей n_i компонента к общему числу молей раствора:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

3. **Молярная концентрация (C_M)** – число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m}{V \cdot M}, \text{ моль/л,}$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л.

4. **Моляльная концентрация (C_m)** – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя:

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot M_{\text{в-ва}}}, \text{ моль/1000 г р-ля}$$

Растворы газов в жидкостях.

1. Концентрация насыщенного при данной температуре раствора называется *растворимостью*. Растворимость газа в жидкостях зависит от температуры и давления. При небольших давлениях растворимость газов прямо пропорциональна парциальному давлению (**закон Генри**):

$$C_A = K \cdot p_A,$$

где C_A - растворимость газа, моль/л; K - константа Генри; p_A - парциальное давление газа А.

2. Растворимость газов в растворах солей меньше по сравнению с чистым растворителем. На этом свойстве основан процесс *высаливания* растворенного вещества путем введения в раствор третьего компонента. Количественно растворимость газов (и жидкостей) в растворах солей определяется *уравнением Сеченова*:

$$\lg \frac{C}{C_0} = -KC_s,$$

где C - растворимость газа в растворе соли; C_0 - растворимость газа в чистом растворителе; K - эмпирическая константа Сеченова; C_s - концентрация соли.

3. Растворимость газов при постоянном давлении, как правило, уменьшается с ростом температуры. Для идеальных растворов эта зависимость описывается уравнением:

$$\left(\frac{d \ln C}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H_{\text{раств}}}{RT^2}, \quad (3.1)$$

где $\Delta H_{\text{раств}}$ – энтальпия растворения.

Поскольку энтальпия растворения в подавляющем большинстве случаев отрицательна (процесс экзотермический), частная производная меньше нуля, следовательно, с ростом температуры растворимость падает.

Бинарные растворы летучих веществ.

Если раствор образуют два летучих компонента, в газовой фазе над поверхностью раствора присутствуют молекулы обоих этих веществ. В том случае, когда жидкость и равновесный с ней пар являются идеальными растворами, выполняется **первый закон Рауля**: *парциальное давление пара вещества над раствором прямо пропорционально мольной доле компонента в жидкой фазе.*

$$p_1 = p_1^* \cdot x_1, \quad p_2 = p_2^* \cdot x_2,$$

где p_i^* - давление пара чистого вещества; p_i - давление пара компонента над раствором; x_i - мольная доля компонента в растворе.

Из первого закона Рауля следуют два вывода: 1) общее давление пара над раствором линейно изменяется с изменением состава раствора; 2) относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества. Этот факт отражается в иной форме записи первого закона Рауля.

$$\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} = x_2$$

Для реальных растворов закон Рауля не выполняется.

Растворы с ограниченной взаимной растворимостью двух жидкостей.

Встречающиеся на практике реальные растворы в большей или меньшей степени отклоняются от свойств идеальных. В таких растворах силы межмолекулярного взаимодействия между однородными (F_{A-A} , F_{B-B}) и разнородными (F_{A-B}) частицами могут

существенно различаться. Если разнородные молекулы притягиваются слабее однородных ($F_{A-B} < F_{A-A}, F_{B-B}$), то смешение веществ ослабляет общее межмолекулярное взаимодействие. В результате облегчается выход молекул из раствора в пар, давление пара будет больше, чем следует по закону Рауля. Говорят, что наблюдается положительное отклонение от закона. Если разнородные молекулы притягиваются сильнее однородных ($F_{A-B} > F_{A-A}, F_{B-B}$), то смешение усиливает общее межмолекулярное взаимодействие, выход молекулы в пар затрудняется, наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля.

При положительных отклонениях от закона Рауля при определенной температуре наступает такой момент, когда смесь данного состава перестает быть гомогенной, то есть расслаивается. Наступает ограниченная взаимная растворимость.

Образование раствора происходит самопроизвольно, частицы одного вещества стремятся равномерно распределиться между частицами другого, энтропийный фактор возрастает. Однако такому распределению частиц препятствует то, что силы взаимодействия между однородными частицами больше, чем между разнородными. При изменении температуры меняется соотношение между этими факторами. Если преобладает энтропийный фактор, будет существовать гомогенная система. В противном случае происходит расслоение жидкости на два слоя: раствор А в В и раствор В в А.

В системах с отрицательным отклонением от идеальности межмолекулярное взаимодействие и энтропийный фактор действуют в одном направлении, расслоения не наблюдается.

На диаграммах состояния растворов веществ с ограниченной взаимной растворимостью наблюдается точка экстремума или точка Алексеева, соответствующая критической температуре растворимости.

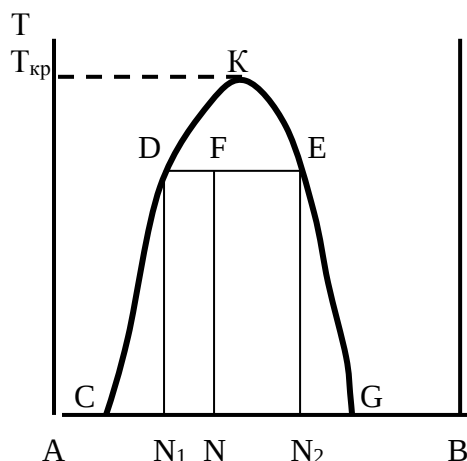


Рис. 2.1. Кривая взаимной растворимости бинарной системы с верхней критической температурой

Различают верхнюю и нижнюю критическую температуру растворимости, выше и ниже которых вещества смешиваются во всех отношениях. С этой точки зрения существуют три типа бинарных растворов.

1. Если процесс смешения веществ А и В эндотермический, увеличение температуры благоприятствует растворению. Диаграмма взаимной растворимости имеет в этом случае верхнюю критическую точку (рис.2.1).

Ветвь CDK отвечает растворимости В в А, ветвь KEG - растворимости А в В. Часть диаграммы под кривой CKG отвечает двухфазной области, а вне кривой находится область, соответствующая гомогенной системе.

При $T < T_{кр}$ любому составу системы внутри области гетерогенности (например, точке F с первоначальным составом N) соответствуют две точки D и E, лежащие на пересечении *ноды* DE и кривой расслоения. Точки D и E соответствуют двум насыщенным растворам, находящимся в равновесии друг с другом. Они называются сопряженными. Точке D отвечает раствор В в А состава N_1 а точке E раствор А в В состава N_2 . Повышение температуры приводит к увеличению растворимости компонентов друг в друге, точки D и E с ростом температуры сближаются и, наконец, при $T > T_{кр}$ система становится гомогенной.

2. В тех случаях, когда наблюдается стремление компонентов раствора к химическому взаимодействию, процесс растворения является экзотермическим, и взаимная растворимость увеличивается с понижением температуры. Системы второго типа обладают нижней критической температурой (рис. 2.2 а). Примерами таких систем являются смеси триэтиламин - вода, глицерин - м -толуидин.

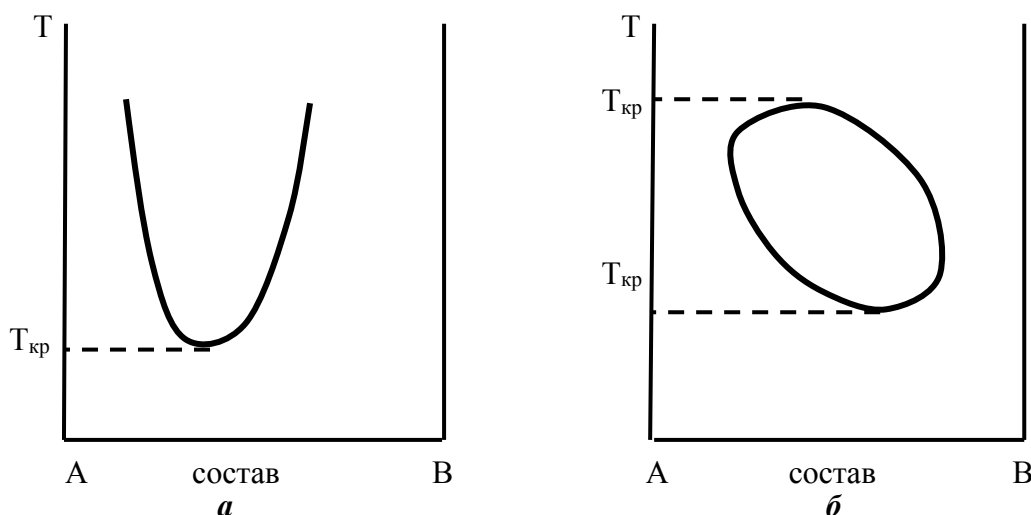


Рис. 2.2. Кривые взаимной растворимости с критической температурой в минимуме (а) и с двумя критическими температурами (б)

3. Имеются пары веществ, тепловой эффект смешения которых при изменении температуры меняет знак на противоположный. В случае ограниченной взаимной растворимости этих соединений диаграмма состояния таких систем имеет две критические температуры (рис. 2.2 б).

Кривые расслоения могут быть построены двумя способами.

а) Нахождение при различных температурах состава сопряженных растворов. Для произвольной гетерогенной смеси определяют подходящим методом концентрацию веществ А в В и В в А при различных температурах вплоть до гомогенизации раствора. Способ осуществим при наличии достаточно точной, легко осуществимой методики анализа растворов.

б) Определение для серии гетерогенных смесей различного состава температур, при которых наступает полная взаимная растворимость. Этот способ применим при наличии легко фиксируемого визуального различия между гомогенным раствором и

взаимно насыщенными сопряженными растворами (по показателю преломления, по различию в окраске и т.д.).

Бинарные растворы труднолетучих веществ.

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой обоих компонентов и зависит от энергии кристаллической решетки, диэлектрической проницаемости растворителя, энергии сольватации и многих других факторов.

1. Зависимость растворимости от температуры также определяется уравнением (3.1). Для эндотермического процесса растворения с повышением температуры растворимость вещества увеличивается.

2. Температура начала кристаллизации раствора всегда ниже, чем чистого растворителя. Это явление получило название **криоскопии**. В случае идеального раствора эта закономерность количественно описывается **вторым законом Рауля**:

$$\Delta T_{\text{крист}} = K \cdot m = K \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad (2.2)$$

где $\Delta T_{\text{крист}} = T_{\text{крист (р-ля)}} - T_{\text{крист (р-ра)}}$ - понижение температуры кристаллизации раствора; K - криоскопическая константа растворителя, град/моль; m - моляльная концентрация растворенного вещества; m_2 - масса растворенного вещества, г; M_2 - молярная масса растворенного вещества, г/моль; m_1 - масса растворителя, г.

Криоскопическая константа растворителя по физическому смыслу равна понижению температуры кристаллизации одномоляльного раствора. Эти значения табулированы в справочниках, а также могут быть рассчитаны исходя из удельной теплоты плавления растворителя ($\Delta H_{\text{уд}}$):

$$K = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{1000 \cdot \Delta H_{\text{уд}}} \quad (2.3)$$

3. Явление повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем носит название **эбуллиоскопия**. Аналогично криоскопии, повышение температуры кипения прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества с коэффициентом пропорциональности E , называемым эбуллиоскопической константой.

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m = E \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad (2.4)$$

где $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип (р-ра)}} - T_{\text{кип (р-ля)}}$ - изменение температуры кипения раствора.

Аналогично по уравнению 2.3, зная величину удельной теплоты испарения растворителя, можно рассчитать его эбуллиоскопическую константу.

4. Явление самопроизвольного перехода вещества через полупроницаемую мембрану под действием градиента концентрации называется **осмосом**. Процесс будет продолжаться до тех пор, пока давление столбика жидкости не компенсирует движущую силу перехода. Наименьшее давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратить перемещение растворителя через полупроницаемую мембрану, называется **осмотическим давлением**. Осмотическое давление зависит от концентрации

раствора и температуры. Для идеальных растворов эта зависимость описывается **уравнением Вант-Гоффа**:

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T,$$

где π - осмотическое давление (кПа); C_M - молярная концентрация раствора; R - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T - абсолютная температура, К.

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ФЕНОЛ - ВОДА

Ход выполнения работы.

1. Получают серию стандартных смесей двух веществ (например, фенола и воды) различного состава в запаянных ампулах. Одна из смесей является контрольной задачей, состав ее не известен.

2. Каждую ампулу интенсивно встряхивают, наблюдая мутную гетерогенную систему. После чего опускают их в водяную баню комнатной температуры, в которую погружен термометром, закрепленный на штативе так, чтобы не касался дна. Нагрев водяной бани осуществляется с помощью электрической плитки.

3. Включая нагревание и периодически встряхивая ампулы определяют температуру, при которой каждая смесь становится прозрачной, гомогенной, то есть наступает полная взаимная растворимость. Температуру определяют с точностью 0,1 °С и записывают в таблицу 3.1.

4. После просветления последней смеси переходят к определению температуры расслоения смесей. Для этого отключают электроплитку и переносят установку с ампулами на рабочий стол. Не вынимая ампулы из бани, дают воде медленно остывать. При периодическом встряхивании смесей наблюдают, при какой температуре каждая жидкость начинает мутнеть. Данные записывают в таблицу 2.1.

Таблица 2.1.

Результаты измерения температуры расслоения смеси фенол и вода различного состава

Номер ампулы	Состав смеси, % фенола	Температура, °С		
		осветления	помутнения	средняя

5. Аналогично определяют температуры осветления и помутнения всех других смесей, в том числе и контрольной задачи.

6. Рассчитывают средние значения между температурами осветления и помутнения. По полученным данным строят график зависимости в координатах температура - состав.

7. По графику определяют состав контрольной задачи. Следует помнить, что полученной для задачи средней температуре расслоения соответствуют по диаграмме два возможных состава. Необходимо визуально выбрать тот, который более соответствует содержанию ампулы.

Оборудование и реактивы

1. Набор запаянных ампул смеси фенол и вода различного состава (8 ампул).
2. Электрическая плитка.
3. Термометр.
4. Водяная баня.

Вопросы для самоконтроля

1. Понятие раствора. Идеальные и реальные растворы.
2. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри. Уравнение Сеченова. Зависимость растворимости газов в жидкостях от температуры.
3. Бинарные растворы легколетучих веществ. Первый закон Рауля и его значение.
4. Явление криоскопии. Второй закон Рауля. Криоскопическая константа растворителя, её физический смысл и способы определения. Определение молярной массы веществ криоскопическим методом.
5. Явление эбуллиоскопии. Основной закон эбуллиоскопии. Физический смысл и методы определения эбуллиоскопической постоянной растворителя.
6. Осмос. Понятие осмотического давления. Закон Вант-Гоффа. Определение молярной массы веществ методом осмометрии. Значение осмоса в природе.
7. Явление ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей. Типы диаграмм взаимной растворимости с различным положением критической точки.
8. Диаграмма взаимной растворимости двух жидкостей с верхней критической температурой. Анализ всех областей, кривых и точек на диаграмме.
9. Способы построения кривых взаимной растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методическое пособие по физической химии / И.Г. Остроумов, Н.Н. Иванова, Н.Н. Сорокин. – Саратов, 1997. – С. 50-59.
2. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2006. – С. 66-84.
3. Хмельницкий, Р.А. Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 167-169.
4. Краткий курс физической химии: учебное пособие для вузов / С.М. Кочергин, Г.А. Добренков, В.Н. Никулин и др.; под ред. С.Н. Кондратьева. – М.: Высш. шк., 1978. – С. 194-199.

ТЕМА 3. СЛАБЫЕ И СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Цель: Сформировать навык определения pH раствора потенциометрическим методом с помощью стеклянного электрода и графического определения константы диссоциации слабого электролита и неизвестной концентрации раствора по величине pH.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Электролитами называются вещества, которые в водном растворе распадаются на ионы. Такой процесс распада вещества на ионы называется электролитической диссоциацией.

По способности образовывать ионы в растворе электролиты делят на две группы: сильные и слабые. Сильными электролитами называются вещества, практически полностью распадающиеся на ионы. Слабые электролиты частично распадаются на ионы.

Согласно теории Аррениуса, количественно описывающей процесс диссоциации, на ионы распадаются не все молекулы, а только их часть. Способность вещества диссоциировать на ионы определяется **степенью электролитической диссоциации α** .

Степенью электролитической диссоциации α называется отношение числа молекул распавшихся на ионы к общему числу молекул. Значение α всегда меньше единицы ($0 < \alpha < 1$), и зависит от природы электролита, концентрации (с увеличением концентрации степень электролитической диссоциации уменьшается), температуры (α растет с возрастанием температуры).

В растворе слабого электролита устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами.

Для электролита АВ уравнение процесса диссоциации можно записать так:



Равновесие может количественно характеризоваться константой равновесия, называемой в данном случае константой диссоциации, которая зависит от природы электролита и температуры, но не зависит от концентрации.

$$K_{\text{дис}} = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

Для бинарного электролита $[A^+] = [B^-] = \alpha C$, а $[AB] = C(1 - \alpha)$. Тогда константа диссоциации равна:

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Заменив молярную концентрацию разведением ($V = 1/C$, л/моль), получим закон разведения Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}$$

Для сильных электролитов степень диссоциации равна единице, т.е. вещества диссоциируют полностью. Ионы сильного электролита в растворе электростатически взаимодействуют между собой и хаотически движутся. Для точного описания состояния раствора сильного электролита и количественных расчетов нужно брать не общую концентрацию вещества, а эффективную концентрацию вещества или иона, в

соответствии с которой они проявляют себя в химических реакциях или физико-химических процессах. Эта величина называется активностью (a). Понятие активности ввел Льюис. Активность – это такая формальная величина, которая, будучи подставленной, в термодинамические уравнения для идеальных растворов делает их применимыми для реальных растворов.

$$a = C \cdot f; f = a/C; f \leq 1; |f| - \text{безразмерная величина.}$$

Коэффициент активности (f) есть мера отклонений свойств реального раствора от идеального.

Так как нельзя приготовить раствор, содержащий только катионы или только анионы, то нельзя определить активность анионов или активность катионов, поэтому введена среднеионная активность:

$$a_{\pm} = C \cdot L \cdot f_{\pm};$$

L – характеризует тип электролита и не зависит от его природы.

Среднеионный коэффициент активности $f_{\pm}$ можно определить экспериментально и теоретически. Теория Дебая-Хюккеля дает уравнение для расчета среднеионного коэффициента активности в первом приближении (применимо для растворов с концентрацией до 0,01М):

$$\lg f_{\pm} = -0,507 \cdot Z_{+} \cdot |Z_{-}| \cdot \sqrt{I}$$

Ионная сила раствора I – это напряженность электрического поля, создаваемого в объеме раствора. Она учитывает электростатическое взаимодействие между ионами в растворе и является мерой насыщенности раствора.

$$I = 0,5 \sum C_i \cdot z_i^2,$$

где C_i и z_i – концентрация и заряд иона.

Электрическая проводимость электролитов. В отсутствии электрического поля ионы движутся в растворе хаотически. С появлением разности потенциалов движение становится направленным: катионы движутся к катоду (отрицательный полюс источника тока), анионы – к аноду. Движение ионов происходит с различными линейными скоростями (v_{+} , v_{-}), зависящими от природы иона, свойств среды и напряженности электрического поля. Для того, чтобы исключить последнюю зависимость, вводится понятие **абсолютной скорости движения ионов** (U_{+} , U_{-}) – это отношение линейной скорости движения к напряженности электрического поля (E):

$$U_{+} = \frac{v_{+}}{E}, U_{-} = \frac{v_{-}}{E}; [(м/с):(В/м) = м^2/(В \cdot с)]$$

Скорости движения ионов в растворе примерно на 8 порядков меньше скоростей молекул в газовой фазе, что обусловлено большим сопротивлением среды. Аномально высоки по сравнению с другими ионами абсолютные скорости движения ионов гидроксония H_3O^{+} и гидроксид-ионов OH^{-} в водных растворах. Это объясняется так называемым *эстафетным механизмом* перемещения заряда.

Электрические заряды в растворе переносятся как катионами, так и анионами. В бинарном электролите концентрации этих частиц равны, но из-за различия в

абсолютных скоростях движения ионов количество электричества, перенесенное катионами и анионами, будет различно. Для количественной оценки способности иона к переносу электрического заряда в растворе электролита вводится понятие **число переноса**. Число переноса - это доля электричества, перенесенная ионами данного вида, равная отношению абсолютной скорости движения иона к сумме абсолютных скоростей всех ионов в растворе:

Для бинарного электролита числа переноса для катиона и аниона (t_+ и t_-) выражаются следующими уравнениями:

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}, \quad t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}.$$

Для растворов электролитов различают удельную и эквивалентную электропроводность.

Удельная электрическая проводимость (κ) есть величина, обратная удельному сопротивлению раствора (ρ), и по физическому смыслу равная электропроводности 1 м³ раствора, помещенного между электродами площадью по 1 м², расположенными на расстоянии 1 м друг от друга:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS}.$$

Удельная электропроводность имеет размерность Ом⁻¹·м⁻¹ или См/м (См - сименс) и зависит от природы и концентрации электролита, природы растворителя и температуры.

Молярной электрической проводимостью λ называется электропроводность слоя электролита толщиной 1 м, помещенного между одинаковыми электродами такой площади, чтобы объем раствора, заключенный между ними, содержал 1 кмоль растворенного вещества. Молярная электропроводность связана с удельной соотношением и имеет размерность См·м²·кмоль⁻¹.

$$\lambda = \kappa / C$$

При разбавлении раствора молярная электропроводность λ_∞ увеличивается и достигает предельного значения, которое складывается из предельных ионных электропроводностей, называемых *подвижностями ионов* λ_∞^+ и λ_∞^- (**закон Кольрауша**):

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-$$

Подвижности ионов - справочные величины, по закону Аррениуса равные произведению числа Фарадея на абсолютную скорость движения ионов:

Уравнение Аррениуса: $\lambda = F\alpha(U_k + U_a)$ (где F- число Фарадея, α – степень электролитической диссоциации) показывает, что молярная электропроводность растворов зависит от абсолютных скоростей движения катиона и аниона.

Для слабых электролитов справедливо соотношение, позволяющее экспериментально определять степень диссоциации слабого электролита кондуктометрическим методом:

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha$$

В сильных электролитах подвижность ионов зависит от силы электростатического взаимодействия между ними. В разбавленных растворах это взаимодействие очень мало,

и эквивалентная электропроводность максимальна. Однако по мере роста концентрации усиливается взаимное притяжение ионов, и образующаяся ионная атмосфера затрудняет их движение, электропроводность уменьшается. Кольрауш экспериментально установил, что в области малых концентраций зависимость от C для сильных электролитов выражается формулой, называемой *уравнением Кольрауша*:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$$

где A - константа при данной температуре и для данного растворителя, значение которой тем выше, чем больше заряд ионов, на которые распадается молекула электролита.

Понятия pH и pOH. Вода является слабым электролитом: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, поэтому ее $K_{\text{дис}}$ запишется так:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Степень диссоциации воды очень мала, поэтому $[H_2O]$ величина постоянная и тогда $K_{\text{дис}} [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w$

Это выражение является ионным произведением воды (K_w). K_w не зависит от концентрации, но существенно зависит от температуры. При $T = 298K$ $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx 1 \cdot 10^{-14}$.

В нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. В кислых растворах $[H^+] > [OH^-]$, поэтому $[H^+] > 10^{-7}$. Для щелочных растворов характерно: $[OH^-] > [H^+]$, и $[H^+] < 10^{-7}$. Такими величинами пользоваться неудобно, поэтому были введены понятия pH и pOH.

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pOH = -\lg[OH^-]$$

Если прологарифмировать ионное произведение воды со знаком минус

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = 14,$$

тогда при температуре 298 K получим:

$$pH + pOH = 14.$$

Кислотность растворов можно охарактеризовать количественно и через величину pH:

- нейтральный раствор $pH = 7$;
- кислый раствор $pH < 7$;
- щелочной раствор $pH > 7$.

Активность ионов водорода, а следовательно и pH раствора, могут быть определены различными методами, однако наиболее точным, экспрессным и удобным является электрометрический метод, основанный на измерении электродного потенциала гальванического элемента. На практике в качестве индикаторного электрода, величина потенциала которого зависит от активности ионов водорода в растворе, применяют хингидродный и стеклянный электроды.

В данной работе применяется стеклянный электрод, преимущество которого заключается в том, что позволяет определять pH растворов практически любых химических соединений в достаточно широком интервале.

Стеклянный электрод представляет собой трубку с полым шариком на конце. Шарик изготавливается из специального электродного стекла, содержащего до 20 % лития. Стенки шарика, имеющие толщину всего несколько сотых миллиметра, выполняют роль мембраны. Внутри электрода заливают раствор кислоты с известной концентрацией ионов водорода и вводят внутренний электрод сравнения (чаще всего хлорсеребряный).

При погружении электрода в раствор, содержащий ионы водорода, между поверхностью шарика электрода и раствором происходит обмен ионами, в результате которого ионы лития и натрия в стекле замещаются более активными ионами водорода. Процесс продолжается до установления обменного равновесия. Потенциал стеклянного электрода измеряется относительно внешнего электрода сравнения специальными приборами (иономерами или pH-метрами) шкала которых отградуирована по стандартным растворам в единицах pH.

Для слабых одноосновных кислот и однокислотных оснований величина pH зависит от константы диссоциации и концентрации раствора в соответствии с уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg C \\ \text{pH} &= 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_b + \frac{1}{2} \lg C \end{aligned}$$

где $\text{pK}_a = -\lg K_{\text{кислоты}}$ - константа кислотности, $\text{pK}_b = -\lg K_{\text{основания}}$ - константа основности, C - концентрация слабого электролита.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ход выполнения работы.

1. Из исходного раствора слабого электролита с концентрацией C_0 готовят еще четыре раствора с концентрациями $0,1 \cdot C_0$; $0,01 \cdot C_0$; $0,001 \cdot C_0$ и $0,0001 \cdot C_0$ путем последовательного разбавления в десять раз. Для этого отбирают пипеткой 2,00 мл раствора, переносят в мерную колбу на 20,0 мл и доводят дистиллированной водой до метки. С полученным раствором проделывают аналогичную операцию.

2. Измерение pH начинают с самого разбавленного раствора. Измерительную пару электродов (индикаторный стеклянный и хлоридсеребряный электрод сравнения) прибора промывают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой. Исследуемый раствор переливают из мерной колбы в стаканчик и погружают электроды. При этом переключатель рода работ прибора должен находиться в положении "pH", а переключатель диапазонов в положении "-1 ÷ 14".

3. После установления равновесия определяют ориентировочное значение pH и переключают диапазон измерения на интервал, охватывающий измеренную величину. После остановки стрелки прибора определяют точное значение pH. Рабочий раствор сливают назад в мерную колбу, промывают электроды и измеряют pH более концентрированного раствора. Все полученные значения записывают в таблицу 3.1.

Таблица 3.1.

Значения рН и степени диссоциации при различных концентрациях раствора

Раствор	1	2	3	4	5	задача
C_n , моль /л						
$-\lg C$						
рН						
α						

4. Аналогичным образом определяют рН раствора неизвестной концентрации.

5. По полученным значениям строят график зависимости рН раствора от $-\lg C$. Полученная прямая отсекает на оси абсцисс величину $1/2 \text{ рК}_a$ для кислот и $14 - 1/2 \text{ рК}_b$ для оснований. Рассчитывают константу диссоциации полученного электролита.

6. Используя закон разведения Оствальда в приближенном виде: $K \cong \alpha^2 \cdot C$, вычисляют степень электролитической диссоциации, и полученные значения записывают в таблицу 5.1.

7. По графику находят значение $-\lg C$ для задачи и рассчитывают концентрацию раствора.

Оборудование и реактивы

1. рН-метр.
2. Растворы уксусной кислоты, гидроксида аммония.
3. Дистиллированная вода.
4. Химический стаканчик объемом 50-100 мл.
5. Фильтровальная бумага.

Вопросы для самопроверки

1. Основные понятия электрохимии: электролит, электролитическая диссоциация, степень и константа диссоциации, абсолютная скорость движения ионов, число переноса,

2. Понятия удельной и молярной электрической проводимости, их физический смысл и взаимосвязь. Факторы, влияющие на величину молярной электропроводности. Уравнение Кольрауша.

3. Молярная электропроводность при бесконечном разбавлении. Подвижности ионов, закон независимости движения ионов.

4. Связь молярной электрической проводимости со степенью и константой диссоциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методическое пособие по физической химии / И.Г. Остроумов, Н.Н. Иванова, Н.Н. Сорокин. – Саратов, 1997. – С. 59-61, 70-73.

2. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 216-230.

3. Краткий курс физической химии: учебное пособие для вузов / С.М. Кочергин, Г.А. Добренков, В.Н. Никулин и др.; под ред. С.Н. Кондратьева. – М.: Высш. школа, 1978. – С. 216-224.

ТЕМА 4. АДсорбция

Цель: Сформировать навыки анализа влияния различных факторов на адсорбцию из растворов на твердых адсорбентах.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Адсорбция – это накопление одного вещества на поверхности другого.

Адсорбент – это вещество, на поверхности которого идет накопление (1-ая фаза).

Адсорбтив (или адсорбат) – это то вещество, которое накапливается.

Адсорбция – это самопроизвольный процесс, т.е. энергетически выгодный. Адсорбция относится к поверхностным явлениям.

В зависимости от агрегатного состояния адсорбента и адсорбтива различают следующие виды адсорбции:

- Адсорбция на границе жидкость / газ (воздух);
- Адсорбция на твердом адсорбенте: а) газов; б) жидкостей

В случае адсорбции на границе раздела жидкость – газ и адсорбции на гладких поверхностях величину адсорбции (Γ) определяют относительно единицы площади границы раздела фаз:

$$\Gamma = \frac{n}{S}, \text{ моль} / \text{м}^2$$

где n – количество адсорбтива; S – площадь адсорбента.

Для твердого и особенно пористого порошкообразного адсорбента, имеющего значительную поверхность раздела фаз, адсорбцию выражают по отношению к единице массы адсорбента (m):

$$\Gamma = \frac{n}{m}, \text{ моль} / \text{кг}$$

Адсорбция на твердом адсорбенте. Характерной особенностью твердых поверхностей является их пористость (отношение суммарного объема пор к общему объему адсорбента). Природа поверхности адсорбента, размеры и форма его пор влияют на адсорбцию, изменяют ее характеристики, т.е. механизм адсорбции.

Особенности адсорбции на поверхности твердых тел. Твердые поверхности в качестве адсорбентов используются для адсорбции газов или жидкостей, а адсорбционные процессы при этом протекают на границе раздела твердое тело - газ и твердое тело — жидкость. Твердые адсорбенты имеют поры различного размера.

В качестве твердых адсорбентов используются: активированный уголь; силикагель (высушенный гель H_2SiO_3); окись Al_2O_3 (порошок); каолин; глинозем.

Механизм адсорбции: Адсорбция идет не на всей поверхности, а только на активных центрах (вершины, грани кристаллической решетки, трещины, выступы), т.к. на них атомы имеют ненасыщенные валентности.

Различают физическую и химическую адсорбции.

Физической адсорбция осуществляется за счет слабых сил Ван-дер-Ваальса, поэтому адсорбированные молекулы газа удерживаются на активных центрах доли секунды, а затем отрываются (т.е. происходит десорбция), т.е. данный процесс обратим; является нелокализованной, так как молекулы адсорбтива легко

перемещаются от одного активного центра к другому; протекает с выделением тепла (экзотермический процесс).

К особенностям **химической адсорбции** относятся: осуществляется за счет образования прочных химических связей адсорбтива с адсорбентом; локализованная адсорбция: молекулы прочно удерживаются на активном центре; эндотермический процесс.

Однако нет четкой границы между физической и химической адсорбции. Обычно имеет место их сочетание.

Процесс адсорбции газов на твердом адсорбенте зависит от ряда факторов:

1. Адсорбция прямо пропорциональна площади адсорбента, т.е. чем больше площадь адсорбента, тем больше адсорбция;

2. Адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбтива, т.е. носит избирательный характер.

3. Адсорбция (Γ) при постоянной температуре ($T = const$) зависит от равновесного давления газа (P). Эта зависимость выражается уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = K \cdot P^{1/n},$$

где K и n – эмпирические константы.

Адсорбция из растворов имеет более сложный характер, чем из газов.

1) Растворимое вещество и растворитель являются конкурентами за активные центры адсорбента.

2) Скорость адсорбции из раствора меньше, чем скорость адсорбции из газов, так как скорость диффузии молекул в растворе меньше, чем в газах.

3) С повышением температуры адсорбция снижается (так как это физическая адсорбция).

4) Адсорбция из растворов может быть: а) молекулярная; б) ионная (если адсорбтив диссоциирует).

На адсорбцию из растворов влияют:

1) *Природа адсорбента*. Все твердые адсорбенты делятся на *гидрофильные*, которые хорошо смачиваются водой (пористое стекло, силикагель (H_2SiO_4), глины (кильзегур, бентонит), Al_2O_3), и *гидрофобные*, которые хорошо смачиваются неполярными органическими растворителями (уголь, графит, тальк). Гидрофильные адсорбенты нельзя использовать для адсорбции веществ растворимых в воде, так как возможно, что вода будет адсорбироваться лучше, т.е. вода является конкурентом за активные центры адсорбента. Их лучше использовать для адсорбции веществ из неводных растворов. Гидрофобные адсорбенты применяют при адсорбции веществ из водных растворов.

2) *Природа растворителя*. Чем лучше в данном растворителе растворяется адсорбтив, тем он хуже адсорбируется; чем хуже растворяется – тем лучше из него адсорбируется. Например, краситель фуксин на активированном угле хорошо адсорбируется из водного раствора и плохо из спиртового раствора.

3) *Температура*. С повышением температуры адсорбция уменьшается, так как это физическая адсорбция.

4) *Время*. Так как скорость адсорбции из растворов меньше адсорбции из газов, то времени необходимо больше.

Рассмотренные адсорбционные процессы характерны для растворов малодиссоциирующих или недиссоциирующих веществ, когда вещество адсорбируется

поверхностью адсорбента в виде нейтральных молекул. Поэтому такой вид адсорбции неэлектролитов называется *молекулярной*.

Адсорбция ионов, содержащихся в растворах электролитов, - *ионная* адсорбция. Это более сложный процесс, чем молекулярная адсорбция. Часто ионная адсорбция протекает необратимо. С повышением температуры она нередко возрастает.

Твердый адсорбент может избирательно поглощать из раствора катионы или анионы, одновременно выделяя в раствор эквивалентное количество катионов или анионов иного вида. Такая адсорбция называется *ионообменной*. К ионному обмену способны некоторые природные алюмосиликаты, а также получаемые искусственно *иониты*. Различают катиониты, т.е. иониты, способные к обмену катионами, и аниониты – вещества, обменивающие свои анионы.

АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТАХ

Опыт 1. Зависимость величины адсорбции от природы адсорбтива.

Ход выполнения работы.

В одну пробирку налить 5 мл растворов красителя эозина, а во вторую – метиленового синего, добавить активированный уголь, встряхнуть, выдержать 5-10 минут и отфильтровать через бумажный фильтр в две другие пробирки. Сравнить по окраске фильтраты и исходные растворы красителей и сделать вывод, какой из красителей лучше адсорбируется. Результаты поместить в таблицу 4.1.

Таблица 4.1.

Результаты наблюдений влияния природы адсорбтива на адсорбцию

№ пробирки	Краситель	Адсорбент	Адсорбция
1	Эозин		
2	Метиленовый синий		

Опыт 2. Зависимость величины адсорбции из раствора от природы растворителя.

Ход выполнения работы.

В одну пробирку налить 2 мл водного раствора красителя фуксина, а во вторую – его спиртовой раствор. В обе пробирки добавляют активированный уголь, перемешивают и отфильтровывают. Отметить окраску фильтрата, сделать вывод, из какого растворителя лучше адсорбируется краситель. Результаты поместить в таблицу 4.2.

Таблица 4.2.

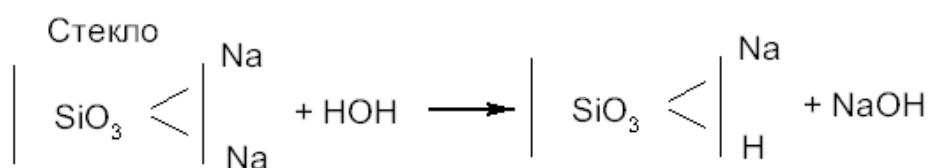
Результаты наблюдений влияния природы растворителя на адсорбцию

№ пробирки	Состав смеси	Адсорбент	Адсорбция
1	Фуксин + вода		
2	Фуксин + спирт		

Опыт 3. Обменная адсорбция.

Ход выполнения работы.

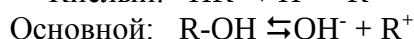
В пробирку насыпают 1 г стеклянного порошка, смачивают его водой и хорошо встряхивают. В другую пробирку наливают воды без порошка. В обе пробирки добавляют 1-2 капли фенолфталеина. Окрашивание раствора в розовый цвет указывает на то, что образовалась едкая щёлочь. Это происходит за счет обменной адсорбции по схеме:



Опыт 4. Ионная адсорбция красителей.

Адсорбируемость окрашивающего иона зависит от его заряда и заряда поверхности адсорбента. Разноимённые знаки способствуют адсорбции, а одноимённые – препятствуют.

Диссоциация красителей:



R – окрашенный ион красителя.

Ход выполнения работы.

Для определения знака заряда иона красителя используют капиллярный метод. Для этого полоски фильтровальной бумаги помещают в 1%-ные растворы фуксина, эозина, и др. так, чтобы только конец полоски был погружен в раствор. Через 30 минут отмечают высоту подъема красителя по бумаге. Делают вывод о знаке иона красителя, учитывая, что стенки капилляров фильтровальной бумаги в воде заряжаются отрицательно.

Таблица 4.3.

Результаты наблюдений ионной адсорбции красителей

Краситель	h, см	Заряд R
Фуксин кислый		
Фуксин основной		
Эозин		
Хризоидин		
Метиленовый синий		

Опыт 5. Окрашивание шерсти.

Ход выполнения работы.

Берут два красителя кислый и основной фуксин, и проверяют влияние pH среды на окрашивание шерсти. Для этого в три пробирки наливают ацетатный буфер (по 5 мл), состоящий из CH₃COOH и раствора CH₃COONa (пропорции см. в таблице 4.4.).

Связывают ниткой небольшие пучки шерсти, опускают их в пробирки с буфером, пробирки помещают в кипящую водяную баню на 5 минут, затем добавляют в них по 2 мл красителя. Через одну минуту шерсть вынимают, промывают, сушат. Применяя пятибалльную систему, оценивают интенсивность окраски каждым красителем.

Таблица 4.4.

Результаты наблюдений

№	Объём (мл)		pH	Адсорбция	
	CH ₃ COOH	CH ₃ COONa		Фуксин кислый	Фуксин основной
1	4,5	0,5	3,7		
2	2,5	2,5	4,6		
3	0,5	4,5	5,6		

Оборудование и реактивы

- a. Штатив с пробирками.
- b. Воронки.
- c. Фильтры, полоски фильтровальной бумаги.
- d. 1 % растворы эозина, метиленового синего, хризоидина, фуксина основного и фуксина кислого.
- e. Водный и спиртовой растворы фуксина одинаковой концентрации.
- f. 0,1 н растворы CH_3COOH и CH_3COONa .
- g. Тонко измельченный древесный уголь.
- h. Стекланный порошок.
- i. Фенолфталеин (индикатор).
- j. Нити шерсти.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое адсорбция, адсорбент, адсорбтив?
2. Адсорбция на границе «твердое тело – газ». Уравнение Фрейндлиха.
3. Физическая и химическая адсорбция. Понятие и примеры десорбции.
4. Адсорбция на границе «твердое тело – раствор». Факторы, влияющие на адсорбцию из растворов.
5. Адсорбция электролитов. Катиониты, аниониты. Механизм адсорбции электролитов.
6. Обменная адсорбция электролитов. Примеры, применение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Липатников, В.Е.** Физическая и коллоидная химия / В.Е. Липатников, К.М. Казаков. – М.: Высшая школа, 1975. – С. 98-109, С. 171-173.
2. **Зимон, А.Д.** Коллоидная химия / А.Д. Зимон. – М.: АГАР, 2005. – С. 60-74.
3. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов: Экспресс-тираж, 2009. – С. 17-19.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. спец. Вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 267-279.
5. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Н.Б. Огаренко, З.Б. Комарова. – Саратов: Изд-во СГУ, 1993. – С. 45-47, С. 53-58.

ТЕМА 5. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Цель: Сформировать навыки определения поверхностного натяжения веществ сталагмометрическим методом.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Дисперсные системы обладают сильно развитой поверхностью раздела фаз. Это является причиной особых свойств данных систем. Поверхность раздела фаз обладает избыточной свободной энергией (F_S):

$$F_S = \sigma \cdot S_{y\partial} \text{ или } \sigma = \frac{F_S}{S_{y\partial}}, \left[\frac{H}{M} \right], \text{ если } S = 1, \text{ то } \sigma = F_S$$

где σ – поверхностное натяжение; $S_{y\partial}$ – удельная поверхность.

Поверхностному натяжению можно дать следующие определения:

- Поверхностное натяжение – это мера давления поверхностного слоя вещества на внутренние слои.
- Поверхностное натяжение – это сила (F), действующая на единицу длины периметра, ограничивающего межфазную поверхность и направленная по касательной к этой поверхности.
- Поверхностное натяжение – это работа по переносу молекул вещества из объема жидкости на поверхность раздела, т.е. работа создания единицы удельной поверхности

Поверхностное натяжение жидкостей зависит от ряда факторов:

1) *Химическая природа вещества.* Чем сильнее межмолекулярные связи в данном веществе, тем больше σ , т.к. увеличивается работа по преодолению этих сил, для выведения молекул на поверхность. Установлено, что у неполярных жидкостей поверхностное натяжение меньше, чем у полярных.

2) *Температура.* С увеличением температуры силы сцепления молекул в поверхностном слое ослабевают и σ убывает. Существует $T_{критич.}$, когда $\sigma = 0$, т.к. исчезает граница раздела ж/пар

3) *Давление.* При увеличении давления пара над жидкостью поверхностное натяжение уменьшается.

4) *Добавление веществ.* Вещества, снижающие поверхностное натяжение жидкости, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Вещества, повышающие поверхностное натяжение жидкости, называются поверхностно-инактивными веществами (ПИВ).

К ПАВ относятся органические вещества, имеющие дифильное строение молекулы: гидрофобную часть – углеводородный радикал R и гидрофильную часть – полярную, функциональную группу X.

Вследствие дифильного строения молекулы ПАВ накапливаются на границе раздела фаз вода – воздух, ориентируясь при этом определенным образом. Гидрофильная часть молекул взаимодействует с водой, а неполярная гидрофобная часть выталкивается в неполярную фазу (воздух), т.е. имеет место адсорбция молекул ПАВ в поверхностном слое. При этом происходит самопроизвольное снижение поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения. Количественное соотношение между адсорбцией (Γ) растворенных ПАВ, его концентрацией (C) в растворе и изменением поверхностного натяжения (σ) дает уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C},$$

где $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1}$ - поверхностная активность вещества.

Поверхностная активность $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ дифильных молекул ПАВ зависит от длины углеводородного радикала (R), чем длиннее неполярный радикал, тем легче молекулы ПАВ вытесняют молекулы воды из поверхностного слоя, тем больше снижается поверхностное натяжение. Эта зависимость σ от длины радикала передается:

а) *эмпирическим правилом Дюкло – Траубе*: В любом гомологическом ряду ПАВ, удлинение углеводородного радикала на группу $-\text{CH}_2$ увеличивает поверхностную активность в 3-3,5 раза. Это правило выполняется при комнатной температуре и низких концентрациях ПАВ.

б) *эмпирическое уравнение Шишковского* (для водных растворов ПАВ):

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1+KC)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды; σ – поверхностное натяжение раствора; B – константа для данного гомологического ряда органических соединений.

ПАВ классифицируются на

1) Неионогенные ПАВ, которые не диссоциируют на ионы.

2) Ионогенные ПАВ, которые в растворах диссоциируют на ионы:

- анионные ПАВ (60% мирового производства) диссоциируют с образованием углеводородного аниона, носителя ПАВ – свойств. К ним относятся, в частности, мыла: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} \leftrightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- + \text{Na}^+$

- Катионные ПАВ ($\approx 10\%$) диссоциируют с образованием катиона, обладающего поверхностной активностью: $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3^+]\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$

- Амфотерные ПАВ ($\approx \%$). Пример: белковые вещества, содержащие $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$, в зависимости от pH среды проявляют свою поверхностную активность как катионные или анионные ПАВ.

Растворы ПАВ представляют собой лиофильные термодинамически устойчивые системы. Для них характерно самопроизвольное мицеллообразование

Поверхностно-активные вещества, способные переходить в растворах из молекулярного раздробления в коллоидное, называют коллоидными ПАВ. Наиболее типичными представителями коллоидных ПАВ являются мыла. При некоторой концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), начинают образовываться агрегаты молекул – мицеллы. В момент начала мицеллообразования меняются многие свойства раствора ПАВ (поверхностное натяжение, удельная электропроводность, показатель преломления).

В ряде случаев концентрированные растворы ПАВ вызывают самопроизвольное диспергирование, или коллоидное растворение. Это свойство растворов ПАВ называется *солюбилизацией*. Солюбилизация – это растворение под действием ПАВ нерастворимых в данной жидкости веществ. Процесс солюбилизации можно рассматривать как распределение труднорастворимого вещества между истинным раствором и мицеллами ПАВ.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения жидкостей основан на определении массы капли жидкости вытекающей из сталагмометра. В момент отрыва капли ее масса практически равна силе поверхностного натяжения. При расчетах применяется формула (7.1):

$$\sigma_x = \frac{\sigma_0 d_x n_0}{d_0 n_x}, \quad (5.1)$$

где σ_x – поверхностное натяжение исследуемой жидкости; σ_0 – поверхностное натяжение воды (73,26 дин/см при 15° С); d_x – плотность исследуемой жидкости, г/см³; d_0 – плотность воды (1 г/см³); n_0 – число капель воды в объеме сталагмометра; n_x – число капель исследуемой жидкости в том же объеме.

Так как поверхностное натяжение зависит от температуры, при вычислении σ_x необходимо вводить поправку и значение σ_0 рассчитывать по формуле (5.2):

$$\sigma_0^t = 73,26 - 0,15(t - 15) \quad (5.2),$$

где t – температура в лаборатории.

Опыт 1. Определение поверхностного натяжения жидкостей сталагмометрическим методом.

Ход выполнения работы.

Сталагмометр закрепить в штативе, предварительно заполнив исследуемой жидкостью до верхней метки. Подсчитать число капель при вытекании жидкости до нижней метки сталагмометра. Опыт повторить с водой. Сделать расчет по формуле (5.1), учитывая поправку на температуру (уравнение 5.2). Результаты занести в таблицу 5.1.

Таблица 5.1.

Результаты определения поверхностного натяжения жидкостей

№ опыта	Вещество	d , г/см ³	Число капель	Поверхностное натяжение σ	ПАВ/ПИВ
1	H ₂ O	1			
2	Этанол	0,789			
3	Пропанол	0,789			
4	Бутанол	0,8086			
5	Р-р мыла	1			
6	Р-р CuSO ₄	1,15			
7	Р-р NaCl	1,18			
8	Р-р глюкозы				

Сравнить значения поверхностного натяжения и сделать отнесение веществ к ПАВ или ПИВ.

Опыт 2. Качественная проба на поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные (ПИВ) вещества.

Ход выполнения работы.

В чашку Петри налить 20 мл дистиллированной воды и насыпать тонкий слой порошка серы или активированного угля. Пипеткой в центр чашки поочередно внести растворы CuSO_4 , затем NaCl , потом этанол, бензин и раствор мыла. Если вещество относится к ПАВ, то частицы серы или угля перемещаются на периферию чашки, в сторону наиболее высокого поверхностного натяжения. Выявить из числа исследуемых вещества, относящихся к ПАВ и к ПИВ.

Опыт3. Определение ККМ водных растворов ПАВ.

Ход выполнения работы.

Измеряют с помощью сталагмометра и рассчитывают поверхностное натяжение растворов пропанола или олеата натрия различных концентраций. Данные заносят в таблицу 5.2.

Таблица 5.2.

Результаты определения поверхностного натяжения в растворах пропанола различной концентрации

№ опыта	С (ПАВ), %	Плотность раствора пропанола d , г/см ³	Число капель	σ
1	0,125	0,86		
2	0,250	0,84		
3	0,5	0,81		
4	1,0	0,78		
5	1,5	0,76		
6	2,0	0,75		

По данным таблицы строят график зависимости $\sigma = f(c)$, откладывая по оси абсцисс концентрацию, а по оси ординат значение поверхностного натяжения растворов. По графику определяют интервал критической концентрации мицеллообразования.

Оборудование и реактивы

1. Сталагмометр.
2. Химический стакан на 50-100 мл.
3. Термометр.
4. Чашка Петри.
5. Дистиллированная вода.
6. Растворы олеата натрия (мыла), глюкозы, CuSO_4 , NaCl .
7. Этанол, пропанол, бутанол.
8. Водные растворы пропанола различной концентрации.
9. Тонко измельченный древесный уголь.

Вопросы для самопроверки

1. Как определить величину коэффициента поверхностного натяжения?
2. От чего зависит величина поверхностного натяжения?
3. Изотерма Гибса, правило Траубе, уравнение Шишковского.
4. Что такое ПАВ(поверхностно активные вещества)? Механизм их действия.

5. Классификация ПАВ. Примеры.
6. Процесс мицеллообразования в растворах ПАВ. Строение мицелл ПАВ.
7. Что такое ККМ, как ее определить?
8. Солюбилизация. Механизм, применение.
9. Моющий эффект ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Зимон, А.Д.** Коллоидная химия / А.Д. Зимон. – М.: АГАР, 2005. – С. 30-41.
2. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов: Экспресс-тираж, 2009. – С. 15-17.
3. **Ляндзберг, Р.А.** Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии / Р.А. Ляндзберг. – Петропавловск-Камчатский: КамчатГТУ, 2004. – С. 65-67.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. спец. Вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 280-291.
5. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Н.Б. Огаренко, З.Б. Комарова. – Саратов : Изд-во СГУ, 1993. – С. 45-53.
6. <http://www.xumuk.ru/colloidchem/178.html>

ТЕМА 6. ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Цель: Сформировать навыки получения и очистки коллоидных систем.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Дисперсными системами называются гетерогенные системы, в которых одно вещество в виде частиц различной величины распределено в однородной массе другого.

Дисперсная фаза – это раздробленное (диспергированное) на частицы вещество.

Дисперсионная среда – это однородная среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы.

Состояние вещества в поверхностных слоях дисперсной фазы, обладающее избыточной поверхностной энергией, называют **коллоидным состоянием**.

По степени дисперсности частиц дисперсной фазы дисперсные системы классифицируются на грубодисперсные, коллоидные и истинные растворы. От размеров частиц дисперсной фазы зависят свойства дисперсных систем.

Таблица 6.1.

Классификация дисперсных систем по степени дисперсности частиц дисперсной фазы

Системы	Размер частицы, м	Свойства дисперсных систем
ГДС (грубо-дисперсные системы). Например, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	$10^{-7} - 10^{-5}$	Гетерогенные, неустойчивые; частицы быстро оседают; непрозрачные (рассеивают свет в результате отражения и преломления); не фильтруются через бумажный фильтр; видны в обычный микроскоп
Коллоидные растворы	$10^{-9} - 10^{-7}$	Гетерогенные, прозрачные; относительно устойчивы (не оседают); интенсивно окрашены; опалесцируют (дают конус Тиндаля); фильтруются через бумажный фильтр, но не проходят через полупроницаемую мембрану; не видны в обычный микроскоп, но обнаруживаются в ультрамикроскоп
Истинные растворы	менее 10^{-9}	Гомогенные, прозрачные (оптически пустые); термодинамически устойчивые; фильтруются через все фильтры (бумагу, пергамент); видны в электромикроскоп

Дисперсные системы также классифицируются в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды. Дисперсная фаза и дисперсионная среда могут быть в 3-х агрегатных состояниях: газообразном (Г), жидком (Ж), твердом (Т). Поэтому различают 8 типов дисперсных систем (газ в газе – гомогенная система).

Таблица 6.2.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Агрегатное состояние		Дисперсионная среда		
		Твердая	Жидкая	Газообразная
Дисперсная фаза	Твердая	металлические сплавы; твердые коллоидные растворы; драгоценные камни; цветные стекла	суспензии (холодное молоко); коллоидные растворы (золи)	аэрозоли: дым, пыль (цементная, сахарная, мучная, космическая)
	Жидкая	природные минералы с жидкими включениями (опал, жемчуг)	эмульсии (молоко, маргарин, майонез)	Аэрозоли: туман (облака, дезодоранты)
	Газообразная	Твердые пены (пенопласт, пемза, хлеб)	Пены (взбитые сливки)	

Дисперсные системы могут быть созданы самой природой или получены искусственно в результате различных процессов. Все способы искусственного получения дисперсных систем можно разделить на две группы. Первая из них основана на **диспергировании**, т.е. на получении мелких частиц дисперсной фазы из сплошного и крупного по размерам тела; вторая, наоборот, связана с укрупнением частиц молекулярного размера до размеров частиц дисперсной фазы за счет **конденсационных** процессов.

Рассмотрим более подробно способы получения коллоидных растворов. Коллоидные растворы занимают по степени дисперсности промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. Поэтому они могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо раздроблением частиц грубодисперсных систем. Методы получения коллоидных растворов представлены двумя группами: методы конденсации и дисперсионные методы. В отдельную группу может быть выделен метод получения коллоидных растворов с помощью пептизации.

Основные условия получения коллоидных систем, независимо от применяемых методов, следующие:

1. нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде;
2. достижение коллоидной дисперсности частиц ($10^{-9} - 10^{-7}$ м);
3. наличие стабилизатора, который обеспечивает коллоидной системе агрегативную устойчивость (т.е. устойчивость к слипанию коллоидных частиц).

Методы диспергирования:

1. Механическое диспергирование. Осуществляется с помощью специальных коллоидных мельниц и дробилок различных типов.

2. Дробление ультразвуком. Колебания воздуха с большой частотой ($10^5 \dots 10^6$ Гц) называются ультразвуковыми волнами. Взвесь грубодисперсного вещества, подлежащего раздроблению, под действием ультразвуковых волн размельчается до коллоидного состояния.

3. Электрическое диспергирование. Метод основан на создании вольтовой дуги между электродами, сделанными из распыляемого металла, помещенными в

охлажденную воду. При температуре вольтовой дуги металлы сначала испаряются, а затем пары конденсируются в холодной воде.

Методы конденсации:

1. Методы физической конденсации:

А) Конденсация переохлажденных паров (образование тумана, дыма).

Б) Метод замены растворителя. Хороший растворитель для дисперсной фазы заменяют на плохой растворитель, но хорошо смешивающийся с хорошим растворителем. Т.е. из истинного раствора получают коллоидный раствор.

2. Методы химической конденсации. Коллоидные растворы можно получить в результате проведения химических реакций почти всех известных типов: реакции обмена, окислительно-восстановительных, гидролиза и др. Обязательное условие:

1. образование труднорастворимых веществ;
2. низкая концентрация реагирующих веществ;
3. избыток одного из реагентов, который выполняет роль стабилизатора коллоидной системы.

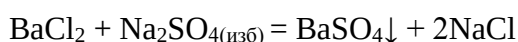
Метод пептизации (или дробление средой)

Суть метода: к свежеприготовленному рыхлому осадку прибавляют электролит (пептизатор), благодаря которому частицы осадка отделяются друг от друга и переходят в раствор. В отличие от других методов дробления в этом методе не происходит, т.к. частицы рыхлого осадка уже имеют коллоидный размер, а прибавленный пептизатор стабилизирует коллоидный раствор.

Любая коллоидная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды. В гидрозолях дисперсионной средой является вода, а твердая дисперсная фаза распределяется в виде коллоидных частиц. Структурной единицей коллоидного раствора является **мицелла**.

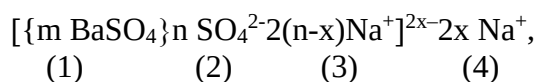
Ядро мицеллы образуется из молекул труднорастворимого соединения. На ядре избирательно адсорбируются родственные ему ионы стабилизатора (правило Пескова), которые определяют знак заряда частицы, поэтому называются потенциалопределяющими. При этом образуется отрицательно или положительно заряженный агрегат. К агрегату из раствора притягиваются ионы противоположного знака (противоионы). Они располагаются в 2-х слоях: а) адсорбционном, который вместе с агрегатом образует гранулу (частицу); б) диффузионном.

Пример. Напишите схему строения мицеллы сульфата бария, получающегося при взаимодействии хлорида бария с избытком сульфата натрия.



В ядре мицеллы будут находиться тысячи молекул нерастворимого сульфата бария. Стабилизатором является сульфат натрия, т.е. вещество, взятое в избытке. На поверхности ядра адсорбируются сульфат-ионы (потенциалопределяющие ионы). К поверхности заряженного агрегата из раствора притягиваются ионы противоположного знака – ионы натрия (противоионы).

Формула мицеллы такова:



где (1) – ядро; (2) - потенциалопределяющий слой; (3) – адсорбционный слой противоионов; (4) - диффузный слой противоионов.

Заряд гранулы будет отрицательный, так как на ядре адсорбированы сульфат-ионы.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Опыт 1. Получение гидрозоля канифоли методом замены растворителя.

Так как канифоль хорошо растворима в спирте и не растворима в воде, то при внесении капель её спиртового раствора в воду, молекулы канифоли будут конденсироваться в мицеллы и образовывать гидрозоль.

Ход выполнения работы.

Берут три пробирки. В первую пробирку засыпают порошок канифоли (органическое вещество неопределенного состава) и добавляют 5 мл воды. Во вторую пробирку наливают 3 мл 1%-ного спиртового раствора канифоли, в третью – 5 мл воды и 1 мл спиртового раствора канифоли (добавляют по каплям). Сравнивают прозрачность всех трех смесей. Затем фильтруют через бумажный фильтр смеси из 1-ой и 3-ей пробирок.

Результаты размещают в таблицу 6.3.

Таблица 6.3.

Результаты наблюдений получения коллоидного раствора канифоли

Состав смеси	Прозрачность	Тип дисперсной системы
канифоль + вода		
канифоль + спирт		
вода+(канифоль+спирт)		

Опыт 2. Получение золя гидроксида железа методом гидролиза.

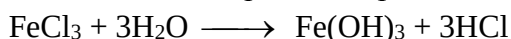
Ход выполнения работы.

1. Нагреть до кипения 50 мл дистиллированной воды, добавить по каплям 2%-ный раствор хлорида железа (III) и кипятить еще несколько минут до появления вишнево-красного окрашивания. Полученный золь охлаждают и переливают в мешочек из целлофана и проводят диализ.

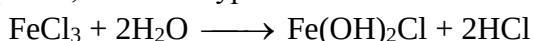
2. Капиллярным методом определить заряд золя. Для этого полоску фильтровальной бумаги опустить в коллоидный раствор на глубину 1-2 мм и наблюдать за движением частиц окрашенного золя. Известно, что фильтровальная бумага, смоченная водой, заряжается отрицательно. Если коллоидные частицы будут вместе с растворителем подниматься по бумаге, то золь заряжен отрицательно.

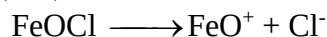
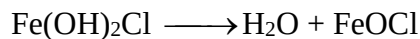
3. Диализ. Мешочек с раствором золя погрузить в стакан с дистиллированной водой, которую меняют каждые 10-15 минут. После третьей смены воды часть её (1-2 мл) отобрать в пробирку и проверить на наличие ионов хлора (качественной реакцией с нитратом серебра). Диализ вести до тех пор, пока золь полностью не отчистится от хлоридов.

4. Метод получения золя гидроксида железа – химическая конденсация (реакция гидролиза). Вначале происходит полный гидролиз хлорида железа согласно уравнению:



А затем неполный гидролиз, согласно уравнению:





FeOCl выполняет роль стабилизатора мицеллы. Напишите схему строения мицеллы.

Опыт 3. Получение золя методом пептизации.

Ход выполнения работы

К 5 мл 1М раствора хлорида железа в колбе добавить 100 мл воды и осадить небольшим количеством раствора аммиака. Колбу заполнить доверху водой (250 мл). Дать осадку отстояться, затем декантировать осадок, многократно промыть его водой до исчезновения запаха аммиака. Объем содержимого колбы довести до 150 мл, добавить пептизатор: 15-20 капель насыщенного раствора хлорида железа и нагреть на водяной бане, взбалтывая. Осадок растворится. Если часть осадка останется, добавить еще несколько капель пептизатора, продолжая нагревание.

Записывают уравнение реакции и схему мицеллы.

Опыт 4. Получение золь берлинской лазури с различными зарядами.

Ход выполнения работы.

Готовят в двух пробирках коллоидные растворы из 2% раствора хлорида железа (III) и 0,005М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, смешивая реактивы в следующих соотношениях:

В 1-ой пробирке 5 мл 0,005М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,1 мл 2% FeCl_3 (синий золь).

Во 2-ой пробирке 5 мл 2% FeCl_3 + 0,1 мл 0,005М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (зеленый золь).

Определяют заряды гранул золь капиллярным методом. Записывают уравнения реакций образования золь и формулы мицелл.

Опыт 5. Получение золя серы.

Ход выполнения работы.

К 15 мл 0,005н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прилить 5 мл разбавленной в 50 раз H_3PO_4 и наблюдать изменение окраски системы. При толщине слоя в 1 см цвет золя серы в интенсивном проходящем свете в течении 20 минут изменяется от желтого через оранжевый, красный, фиолетовый до голубого, иногда с зеленоватым оттенком.

Оборудование и реактивы

1. Электрическая плитка.
2. Химический стакан на 100 мл.
3. Лабораторный диализатор.
4. Дистиллированная вода.
5. Штатив пробирок.
6. Воронка.
7. Фильтровальная бумага.
8. Порошок канифоли.
9. 1%-ный спиртовой раствор канифоли.
10. 2%-ный и 1М растворы хлорида железа (III), 0.005М раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0.005н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
11. Раствор аммиака, фосфорной кислоты.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется дисперсной системой, фазой, средой? Примеры.

2. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности и агрегатному состоянию фазы и среды.
3. Как отличить коллоидную систему от других дисперсных систем? Работы Т. Грема.
4. Способ получения коллоидов из грубодисперсных систем и из истинных растворов.
5. Способы очистки коллоидов.
6. Строение коллоидной частицы. Заряд гранулы и мицеллы.
7. Условия образования коллоидных систем. Особенности коллоидного состояния.
8. Как получить мицеллы с разным знаком заряда?
9. Сущность метода замены растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов: Экспресс-тираж, 2009. – С. 4-6.
2. **Ляндзберг, Р.А.** Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии / Р.А. Ляндзберг. – Петропавловск-Камчатский: КамчатГТУ, 2004. – С. 42-44.
3. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. спец. Вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 292-299.
4. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Н.Б. Огаренко, З.Б. Комарова. – Саратов: Изд-во СГУ, 1993. – С. 3-5, С. 9-10.
5. Практикум по физической и коллоидной химии / Е.И. Агафонов, П.Г. Карпенко, Л.В. Рябина. – М.: Высш. шк., 1985. – С. 147-152, С. 155-157.
6. **Липатников, В.Е.** Физическая и коллоидная химия / В.Е. Липатников, К.М. Казаков. – М.: Высш. шк., 1975. – С. 94-97, С. 173-174.
7. <http://www.xumuk.ru/colloidchem/178.html>

ТЕМА 7. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ

Цель: Сформировать навыки определения концентрации коллоидных растворов фотоколориметрическим методом.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

По своим оптическим свойствам коллоидные растворы существенно отличаются от истинных растворов низкомолекулярных веществ, а также от грубодисперсных систем.

Наиболее характерными оптическими свойствами коллоидных растворов является опалесценция, эффект Тиндаля и интенсивное окрашивание. В основе этих свойств лежит рассеяние и поглощение света коллоидными частицами.

Основой светорассеяния является дифракция - огибания коллоидных частиц световой волной. Волна огибает мицеллу, и она становится источником новых менее интенсивных волн, т.е. происходит как бы самосвечение каждой мицеллы. Явление рассеяния света мельчайшими частицами называется *опалесценцией*. Опалесценция наблюдается только “сбоку” и на темном фоне проявляется в мутноватости золя и переливах по окраске. Так белы золи (AgCl, серы, канифоли) смотрятся как голубоватые.

Чтобы наблюдать светорассеяние, пучок лучей, сконцентрированных с помощью собирающих линз, пропускают через коллоидный раствор, помещенный в сосуд с плоскопараллельными стенками. Рассматривая этот раствор сбоку, можно видеть в нем светящуюся полосу в форме конуса (конус Тиндаля). Это явление получило название эффект Тиндаля.

Интенсивность свечения конуса, т.е. интенсивность светорассеяния, зависит от ряда факторов. Зависимость выражается формулой Рэлея, выражающей закон светорассеяния:

$$I_p = k \frac{I_o n V^2}{\lambda^4},$$

где I_p , I_o – интенсивности рассеянного и падающего света; k – константа, зависящая от разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; n - число частиц в единице объема, т.е. частичная концентрация золя; V - объем частицы дисперсной фазы; λ – длина волны падающего света.

Интенсивность рассеянного света пропорциональна частичной концентрации золя. На этом основано определение концентрации коллоидных растворов с помощью специальных приборов - ультрамикроскопов, нефелометров и др.

Большинство коллоидных растворов имеет яркую окраску. Это связано с избирательным поглощением световых лучей определенной длины волны..

Зависимость между поглощающей способностью вещества, толщиной поглощающего слоя, интенсивностью падающего и прошедшего света выражается уравнением Бугера-Ламберта - Бэра:

$$I_{np} = I_o e^{-\epsilon c d} = I_o - I_{noz},$$

где I_o и I_{np} – соответственно интенсивности падающего и прошедшего света; e - основание натуральных логарифмов; ϵ - коэффициент поглощения света; d - толщина слоя; c - молярная концентрация растворенного вещества.

Интенсивность окраски зависит не только от концентрации дисперсной фазы, но и

размера частиц (степени дисперсности). Например, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, в большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную. Причем интенсивность окраски золь в десятки и сотни раз больше, чем у истинных растворов. Зависимость окраски золь одного и того же вещества от степени дисперсности называется *полихромией*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗОЛЕЙ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ход выполнения работы.

1. Определить рабочую длину волны ($\lambda_{\text{раб}}$). На спектрометре по раствору золя средней концентрации ($C_z = 0,062\%$) измерить оптическую плотность (D) при разных длинах волн (λ). Использовать кювету толщиной 1 см. Данные внести в таблицу 7.1.

Таблица 7.1.

Результаты измерения оптической плотности раствора при разных длинах волн

λ	330	340	350	360	370	380	390
D							

Для последующей работы выбирают значение длины волны, при котором оптическая плотность максимальна.

2. Установить зависимости оптической плотности от концентрации раствора и определить неизвестную концентрацию золя. Измерить оптическую плотность (D) стандартных растворов с известной концентрацией (C) и исследуемого раствора. Полученные данные поместить в таблицу 7.2.

Таблица 7.2.

Результаты измерения оптической плотности для стандартных растворов известной концентрации и исследуемого раствора

$C, \%$	0.0155	0.031	0.062	0.125	0.250	C_x
D						

3. По результатам измерений построить калибровочный график зависимости $D = f(C)$.

4. Для растворов золя неизвестной концентрации C_x по калибровочному графику определить его концентрацию.

Оборудование и реактивы

1. Спектрофотометр ПЭ-5300 В.
2. Кювета толщиной 1 см.
3. Дистиллированная вода.
4. Фильтровальная бумага.
5. Стандартные растворы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ известной концентрации.
6. Растворы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ неизвестной концентрации.

Вопросы для самопроверки

1. Рассеивание света коллоидами, опалесценция.

2. От каких параметров и каким образом зависит интенсивность рассеянного света.
3. В основе каких методов изучения дисперсных систем лежит светорассеяние.
4. Сущность эффекта Тиндаля.
5. Поглощение света коллоидами, закон Ламберта-Бугера-Бера.
6. Чем определяется окраска коллоидов? Полихромия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов: Экспресс-тираж, 2009. – С. 6-7.
2. **Ляндзберг, Р.А.** Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии / Р.А. Ляндзберг. – Петропавловск-Камчатский: КамчатГТУ, 2004. – С. 47-48.
3. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. спец. Вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 312-316.
4. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Н.Б. Огаренко, З.Б. Комарова. – Саратов: Изд-во СГУ, 1993. – С. 6-7.
5. **Липатников, В.Е.** Физическая и коллоидная химия В.Е. Липатников, К.М. Казаков. – М.: Высшая школа, 1975. – С. 125-129.

ТЕМА 8. ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ

Цель: Сформировать навыки определения порога коагуляции коллоидных растворов при добавлении электролитов, содержащих ионы коагулянты различной валентности.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Коагуляция – процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов с потерей агрегативной и кинетической устойчивости.

Различают 2 стадии коагуляции:

- *скрытая коагуляция*, когда невооруженным взглядом еще нельзя определить внешние изменения в золе.
- *явная коагуляция* – легко обнаруживается визуально по следующим признакам: изменение цвета раствора; помутнение; выпадение осадка.

Чтобы вызвать коагуляцию нужно: нейтрализовать ДЭС (снизить ξ -потенциал, уменьшив диффузный слой противоионов); разрушить сольватную оболочку.

Это можно осуществить: прибавлением электролитов; нагреванием или замораживанием; механическим воздействием; высокочастотными колебаниями; ультрацентрифугированием; добавлением дегидратирующих веществ (спирта, ацетона, танина и др.).

Ряд закономерностей, установленных эмпирически, являются основой правил электролитной коагуляции.

1) Любые электролиты могут вызвать коагуляцию, но при достижении определенной концентрации в растворе.

*Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную коагуляцию называется **порогом коагуляции** (γ)*

$$\gamma = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл}}{V_{золя}}, \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

2) Правило Шульце-Гарди или правило значности.

- коагулирующим действием обладает не весь электролит, а лишь тот его ион, заряд которого противоположен заряду гранулы;
- чем выше валентность коагулирующего иона (z), тем сильнее происходит коагуляция:

$$\gamma = \frac{1}{z^6}$$

- при одинаковой валентности иона коагулирующее действие возрастает с увеличением его радиуса.

3) В ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности.

4) Влияние гидратации.

В ряду неорганических ионов с одинаковой валентностью, чем меньше гидратирован ион, тем больше его коагулирующее действие.

5) Коагуляция начинается при снижении значения ξ -потенциала до его критического значения ($\xi_{кр} = 0,030 \text{ В}$).

Коагуляция, происходящая при сливании двух гидрофобных золей с различными знаками зарядов частиц, называется **взаимной коагуляцией**. По своей структуре двойные электрические слои коллоидных частиц этих золей имеют обратный знак, и перекрытие их ионных атмосфер приводит к притяжению коллоидных частиц. Наиболее полная коагуляция наблюдается при взаимной нейтрализации зарядов частиц. В результате возникает устойчивая система со знаком заряда частиц, содержащихся в избыточном коллоидном растворе.

Коллоидная защита – это повышение устойчивости лиофобных золей по отношению к электролитам. Она достигается путем добавления к золям ВМС: белки (желатина, яичный белок, альбумин, казеин); полисахариды (крахмал, декстрины); некоторые ПАВ (стеарат и олеат натрия); салонины и др.

Механизм защитного действия можно объяснить тем, что макромолекулы ВМС адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, создавая адсорбционные сольватные слои, которые повышают гидрофильность коллоидных частиц. Вследствие этого усиливается взаимодействие частица – растворитель. Сольватные слои обеспечивают большое расклинивающее давление при сближении двух частиц и препятствуют их слипанию. Защитное действие усиливается, если в адсорбционном слое ВМС образуются гелеобразные структуры, обладающие повышенной прочностью и упругостью (это относится, например, к желатине).

Для количественной характеристики защитного действия различных ВМС Р. Зигмонди предложил термин “**ЗОЛОТОЕ ЧИСЛО**”.

“ЗОЛОТОЕ ЧИСЛО” – такое количество мг защитного вещества (ВМС), которое необходимо добавить, чтобы предотвратить изменение цвета 10 мл красного золя золота в фиолетовый при добавлении 1 мл 10 % раствора NaCl.

Чем меньше золотое число, тем сильнее защитное действие высокомолекулярного вещества. Различные ВМС обладают различным золотым числом.

ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ

Опыт 1. Определение порога коагуляции золя гидроксида железа.

Ход выполнения работы.

В три конические колбы налить по 5 мл золя, очищенного диализом. Три бюретки заполнить соответственно электролитами:

1) KCl – 2М 2) K₂SO₄ – 0,05М 3) K₄[Fe(CN)₆] – 0,005М

В первую пробирку с золем медленно прилить один из электролитов, тщательно перемешивая раствор. Признаком начала коагуляции является помутнение золя во всем объеме. Рассчитать количество электролита, которое расходуется на коагуляцию. Величину порога коагуляции вычислить по формуле:

$$\gamma_k = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл}}{V_{золя}} \cdot 1000,$$

где γ_k – порог коагуляции, ммоль/л; $C_{эл}$ – концентрация (молярная) электролита, моль/л; $V_{эл}$ – объём электролита, мл.

Таким же методом определить порог коагуляции для других электролитов. Результаты занести в таблицу 8.1.

Таблица 8.1.

Пороги коагуляции золя гидроксида железа различными электролитами

Объём золя	Коагуляция 2М KCl		Коагуляция 0,05М K ₂ SO ₄		Коагуляция 0,005М K ₄ [Fe(CN) ₆]	
V, мл	V _{эл} , мл	γ, ммоль/л	V _{эл} , мл	γ, ммоль/л	V _{эл} , мл	γ, ммоль/л
5						

Чтобы более точно определить порог коагуляции, надо провести для каждого электролита серию опытов, приготовив несколько разбавлений золя водой (в 2, 3 и т.д. раза). Через 30 минут провести коагуляцию и определить порог коагуляции. Сравнить результаты с результатами первой серии опытов. Подсчитать отношение порогов коагуляции для 4-х, 2-х и одновалентных ионов. Сравнить полученные результаты с теоретическими результатами, вытекающими из правила значности заряда при коагуляции (правило Шульце-Гарди).

Опыт 2. Определение порога коагуляции золя берлинской лазури.**Ход выполнения работы.**

Приготовить золь берлинской лазури: к 50 мл 0,01%-ного раствора K₄[Fe(CN)₆] добавить 60 капель 2%-ного раствора FeCl₃, непрерывно перемешивая. Образуется золь с отрицательно заряженными частицами. Определить порог коагуляции золя для электролитов:

- 1) KCl – 2М 2) MgCl₂ – 0,02М 3) FeCl₃ – 0,002М

Ход работы смотри выше (опыт 1). Результаты занести в таблицу 8.2.

Таблица 8.2.

Пороги коагуляции золя берлинской лазури различными электролитами

Объём золя	Коагуляция 2М KCl		Коагуляция 0,02М MgCl ₂		Коагуляция 0,002М FeCl ₃	
V, мл	V _{эл} , мл	γ, ммоль/л	V _{эл} , мл	γ, ммоль/л	V _{эл} , мл	γ, ммоль/л

Опыт 3. Взаимная коагуляция зольей.**Ход выполнения работы.**

В пяти пробирках смешать золи гидроокиси железа и берлинской лазури в количествах, указанных в таблице 8.3.

Таблица 8.3.

Наблюдения взаимной коагуляции

№	Количество золя Fe(OH) ₃ , мл	Количество золя берлинской лазури, мл	Степень коагуляции	Окраска жидкости осадком
1	4,5	0,5		
2	4,0	1,0		
3	2,5	2,5		
4	1,0	4,0		
5	0,5	4,5		

Наблюдать и записывать в таблицу степень коагуляции (полная, неполная и т.п.) и цвет жидкости над осадком.

Опыт 4. Защита зольей от коагуляции.

Ход выполнения работы.

Наливают в две пробирки по 5 мл золь гидроксида железа. В первую пробирку добавляют 1 мл воды, во вторую – 1 мл 1% раствора желатина, затем в обе пробирки вносят по 0,5 мл 0,0025М сульфата калия. Сравнивают окраску золь и определяют степень коагуляции. Результаты занести в таблицу 8.4.

Таблица 8.4.

Результаты защиты золь от коагуляции

№ пробирки	Состав смеси	Степень коагуляции
1	Золь + вода + K_2SO_4	
2	Золь + желатин + K_2SO_4	

Оборудование и реактивы

1. Бюретки – 3 шт.
2. Конические колбы – 3 шт.
3. Воронки.
4. Золь гидроксида железа (III).
5. Растворы 2М KCl, 0.05М K_2SO_4 , 0.005М $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.02М $MgCl_2$, 0.002М $FeCl_3$, 0.0025М K_2SO_4 .
6. Растворы 0,01% $K_4[Fe(CN)_6]$, 2% $FeCl_3$, 1% желатина.
7. Дистиллированная вода.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется коагуляцией, ее причины?
2. Правила коагуляции.
3. Какие ионы могут вызывать коагуляцию? Лиотропные ряды. Правило Шульце-Гарди.
4. Как определить порог коагуляции?
5. Механизм коагуляции (нейтрализационный и концентрационный). Примеры.
6. Как происходит коагуляция при действии смеси электролитов?
7. Что такое взаимная коагуляция?
8. Перезарядка коллоидов, как ее провести? Пептизация и коагуляция.
9. Защита коллоидов от коагуляции. Количественная оценка защитных свойств различных веществ.
10. Применение коагуляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов: Экспресс-тираж, 2009. – С. 7-8.
2. Ляндзберг, Р.А. Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии / Р.А. Ляндзберг. – Петропавловск-Камчатский : КамчатГТУ, 2004. – С. 50-53.
3. Хмельницкий, Р.А. Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. спец. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 324-341.
4. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Н.Б. Огаренко, З.Б. Комарова. – Саратов: Изд-во СГУ, 1993. – С. 15-17.
5. Практикум по физической и коллоидной химии / Е.И. Агафонов, П.Г. Карпенко, Л.В. Рябина. – М.: Высш. шк., 1985. – С. 152-155, С. 157-158.

ТЕМА 9. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Цель: Сформировать навыки получения микрогетерогенных систем и повышения их устойчивости.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Микрогетерогенными (грубодисперсными) называются системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размер 10^{-7} - 10^{-5} м. В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды различают эмульсии, суспензии, пены, порошки, аэрозоли. Основными методами получения микрогетерогенных систем, так же как и золей, являются методы конденсации и диспергирования.

Эмульсия – это дисперсная система, состоящая из двух взаимно нерастворимых жидкостей, одна из которых в виде капелек диспергирована в другой.

Эмульсии чаще всего состоят из воды (полярная жидкость) и жидкости, которую принято обозначать “масло” (неполярная жидкость).

Эмульсии классифицируются:

- В зависимости от природы образующих жидкостей делятся на:
 - Эмульсии масла в воде (М/В) или эмульсии I рода (прямые).
 - Эмульсии воды в масле (В/М) или эмульсии II рода (обратные).
- В зависимости от концентрации дисперсной фазы:
 - Разбавленные (содержание дисперсной фазы не больше 0,1 % объема).

Диаметр частицы приблизительно равен диаметру мицеллы, образуются самопроизвольно, форма сферическая.

- Концентрированные (содержание дисперсной фазы не более 74 % объема). Сохраняется сферическая форма капли.

- Высококонцентрированные (содержание дисперсной фазы больше 74 %). Капли сдавливают друг друга. Имеют форму многогранника, разделенного тонкой пленкой, т.е образуются “соты”. Вязкость большая.

Эмульсии термодинамически неустойчивые системы. Самопроизвольное слияние капелек дисперсной фазы – коалесценция. Этот процесс приводит к разрушению эмульсии и разделению на две жидкости. Для получения устойчивой эмульсии нужны стабилизаторы – эмульгаторы.

Эмульгаторами могут быть поверхностно-активные вещества (ПАВ), высокомолекулярные соединения (ВМС). Эмульгатор должен быть подобен той жидкости, которая образует дисперсионную среду. Так, эмульсии типа М/В стабилизируются растворимыми в воде ВМС, например белками или водорастворимыми гидрофильными мылами (олеатом натрия и вообще мылами щелочных металлов). При образовании эмульсии типа В/М эмульгаторами служат ВМС, не растворимые в воде, но растворимые в углеводородных растворителях, а также не растворимые в воде мыла многовалентных металлов.

Эмульгаторами могут быть также и твердые порошки. Гидрофильные эмульгаторы, которые хорошо смачиваются водой (глина, мел, гипс), стабилизируют эмульсии I рода (М/В). Гидрофобные эмульгаторы (уголь, сажа) стабилизируют эмульсии II рода (В/М).

При некоторых условиях эмульсии одного типа могут превращаться в эмульсию другого типа. Это явление называется обращением фаз эмульсий или **инверсия**.

Суспензии – это дисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы суспензии делятся на: разбавленные (до 25 %), концентрированные (свыше 25 %), которые также называются пастами.

Суспензии агрегативно и кинетически неустойчивые системы, поэтому необходимы стабилизаторы. В качестве последних используют:

1) **ЭЛЕКТРОЛИТЫ**. Механизм стабилизации следующий: ионы электролита избирательно адсорбируются вокруг твердой частицы (согласно правилу Пескова). В результате возникает ДЭС с ξ -потенциалом. Агрегативная устойчивость возникает за счет электростатического отталкивания.

2) **ПАВ и ВМС**.

Если частицы суспензии смачиваются дисперсионной средой, то агрегативная устойчивость возрастает. Возможна природная смачиваемость. Например, CaCO_3 , CaSO_4 , Na_2SiO_3 (песок) смачиваются водой, а активированный уголь – бензином.

Смачиваемость можно придать с помощью ПАВ. Молекулы ПАВ адсорбируются на частице сажи неполярным углеводородным радикалом, а полярная группа ориентирована к воде и сообщает смачиваемость частице.

Молекулы ВМС вокруг частицы сажи образует механическую защитную оболочку. Полярные группы ВМС притягивают полярные молекулы воды.

Пены – грубодисперсные системы, в которых дисперсная фаза – газ, а дисперсионная среда – жидкость или твердое вещество.

Пены бывают:

а) Низкоконцентрированные или разбавленные (когда пузырьки газа находятся на большом расстоянии друг от друга. Пузырьки газа имеют сферическую форму с радиусом 0,1 мм до 1 см. Пример, газированная вода, пиво, шипучие вина. Такие системы - короткоживущие вследствие неустойчивости.

б) Высококонцентрированные. Типичные пены. Они имеют ячеистую сотовую структуру. Газовые пузырьки сдавливают друг друга, поэтому форма пузырька – многоугольник, отделенный тонкой пленкой жидкости.

Пены неустойчивые термодинамические системы. Со временем пленки жидкости стекают с пузырька под действием силы тяжести и пузырьки объединяются. Происходит расслоение системы: жидкость внизу, а газовая фаза сверху.

Устойчивую пену можно получить в присутствии пенообразователей (стабилизаторов). Ими могут быть мыла, ВМС, ПАВ. Устойчивость зависит от природы и концентрации пенообразователей.

В некоторых случаях образование пен нежелательно, например, в производствах мыла, дрожжей, сахара и др. Разрушение пен – гашение – достигают или механическим воздействием на пену, или физико-химическим путем, заменяя в пленке механически прочное вещество другим веществом, хорошо адсорбирующимся, но не дающим прочных пленок. В качестве пеногасителей используют сложные эфиры, спирты, органические кислоты.

В порошках дисперсная фаза твердое вещество, а дисперсионная среда – газ. Это чрезвычайно концентрированные системы. Размер частиц различных порошков колеблется в широких пределах. Так, пшеничная мука одного и того же сорта может содержать частицы от $5 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ м. Дисперсность порошков имеет большое практическое значение; так, например, яркость окраски и кроющая способность белил,

вкусовые свойства порошков, применяемых в пищевой промышленности (кофе, мука, крахмал, какао), в значительной мере зависят от степени дисперсности.

Аэрозоли – грубодисперсные системы, у которых дисперсная фаза – частички твердого или жидкого вещества, а дисперсионная среда – газ.

Различают простые и сложные аэрозоли. Простые делятся на: пыль, дым (Т/Г) и туман (Ж/Г). Сложные: смог (Т/Г + Ж/Г).

Различные аэрозоли являются постоянными отходами многих производств и загрязняют воздух. Высокодисперсная пыль горючих веществ не только загрязняет воздух, но при большой концентрации образует взрывчатую смесь.

ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ПЕН

Опыт 1. Получение эмульсии масла.

Ход выполнения работы.

В пять пробирок наливают по 5 мл дистиллированной воды, вносят по 5-6 капель растительного масла, встряхивают. В 1-ой пробирке получившаяся эмульсия довольно быстро расслаивается вследствие коалесценции (слияния капель). Для стабилизации эмульсии в пробирки 2-4, добавляют по 1 мл гидрофильного стабилизатора (1% растворы мыла, NaOH, Na₂CO₃, желатин) и вновь встряхивают. Получается стойкая эмульсия молочно-белого цвета. Объясняют механизмы стабилизации эмульсии. Данные заносят в таблицу 9.1.

Таблица 9.1.

Результаты наблюдений получения эмульсий

№	Состав смеси	Устойчивость эмульсии
1.	5 мл дистиллированной воды + 5-6 кап. растительного масла	
2.	5 мл дистиллированной воды + 5-6 кап. растительного масла + 1% раствор мыла	
3.	5 мл дистиллированной воды + 5-6 кап. растительного масла + 1% раствор NaOH	
4.	5 мл дистиллированной воды + 5-6 кап. растительного масла + 1% раствор Na ₂ CO ₃	
5.	5 мл дистиллированной воды + 5-6 кап. растительного масла + 1% раствор желатина	

Опыт 2. Получение эмульсии бензола.

Ход выполнения работы.

В пробирку налить 2-3 мл 2%-ного раствора олеата натрия и столько же бензола, окрашенного в красный цвет красителем судан III. В другую пробирку налить воды и окрашенного бензола. Встряхнуть обе пробирки и оставить на 2 минуты. Сделать вывод о роли эмульгатора. Каплю устойчивой эмульсии поместить на предметное стекло и рассмотреть её под микроскопом. Зарисовать вид эмульсии. Сделать вывод о её типе.

К устойчивой эмульсии добавить постепенно 2 мл 2% раствора CaCl₂, сильно встряхивая. Зарисовать микроскопическую картину эмульсии. Привести схему строения слоя эмульгатора на поверхности капелек эмульсии М/В («масло в воде») и В/М («вода в масле»). Краситель судан III растворим в масле, бензоле, но не растворим

в воде. Если окрашены капельки (дисперсная фаза), то эта эмульсия типа «масло в воде», если же наоборот, окрашена дисперсионная среда, а капельки бесцветны, то эмульсия типа «вода в масле».

Таблица 9.2.

Результаты наблюдений получения эмульсий различных типов

№	Состав смеси	Тип эмульсии
1.	2-3 мл 2%-ного раствора олеата натрия + 2-3 мл «масло»	
2.	2-3 мл 2%-ного раствора олеата натрия + 2-3 мл «масло» + 2 мл 2% раствора CaCl_2	

«масло» – бензол, окрашенный в красный цвет красителем судан III

Опыт 3. Стабилизация эмульсии порошком.

Ход выполнения работы.

В первую пробирку наливают 2 мл окрашенного бензола, 1 мл воды и 0,5 г активированного угля (в виде порошка), во вторую – 2 мл окрашенного бензола, 2 мл воды и 0,5 г порошка гипса, встряхивают и определяют тип эмульсии с помощью микроскопа. Результаты заносят в таблицу 9.3.

Таблица 9.3.

Результаты наблюдений получения эмульсий различных типов

№	Состав смеси	Тип эмульсии
1.	Бензол + вода + уголь	
2.	Бензол + вода + гипс	

Опыт 4. Получение и разрушение пены.

Ход выполнения работы.

В одну пробирку наливают 2 мл воды, в другую – 2 мл раствора олеата натрия, встряхивают до образования пены. Определяют кратность пены. Затем во вторую пробирку вносят пеногаситель (изоамиловый спирт) и наблюдают разрушение пены.

Таблица 9.4.

Результаты наблюдений получения пены

№	Состав смеси	Устойчивость пены
1.	Вода + воздух	
2.	Раствор $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ + воздух	
3.	Раствор $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ + воздух + изоамиловый спирт	

Оборудование и реактивы

1. Штатив с пробирками.
2. Микроскоп.
3. Предметные стекла.
4. Растительное масло; бензол, окрашенный в красный цвет судан III.
5. 1% растворы олеата натрия, NaOH , Na_2CO_3 , желатин.
6. 2% растворы олеата натрия, CaCl_2 .
7. Тонко измельченный уголь, гипс.
8. Изоамиловый спирт.
9. Дистиллированная вода.

Вопросы для самопроверки

1. Какие системы называются микрогетерогенными, их особенности.
2. Что такое суспензии? Привести примеры суспензий.
3. Способы получения устойчивых суспензий. Примеры стабилизаторов.
4. Седиментация суспензий, закон Стокса.
5. Эмульсии: определение, классификация, примеры.
6. Типы эмульсий. Как получить эмульсию первого и второго типа?
7. Как определить тип эмульсии экспериментально?
8. Типы эмульгаторов, механизм стабилизации эмульсий.
9. Что такое инверсия? Как ее провести? Примеры.
10. Свойства различных эмульгаторов, коэффициент ГЛБ.
11. Характеристика пены: получение, строение, примеры.
12. Стабилизаторы (пенообразователи) различных пен. Количественные характеристики пены (кратность, устойчивость, вязкость).
13. Пеногасители: определение, механизм действия, классификация, примеры.
14. Применение пены.
15. Аэрозоли: определение, получение, примеры.
16. Свойства аэрозолей: светорассеяние, термофорез, фотофорез, электрические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов: Экспресс-тираж, 2009. – С. 9-10.
2. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. спец. Вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 342-350.
3. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Н.Б. Огаренко, З.Б. Комарова. – Саратов: Изд-во СГУ, 1993. – С. 20-28.
4. **Липатников, В.Е.** Физическая и коллоидная химия / В.Е. Липатников, К.М. Казаков. – М.: Высш. шк., 1975. – С. 129-137, С. 177.

ТЕМА 10. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ВМС)

Цель: Сформировать навыки измерения вязкости растворов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это соединения с молекулярной массой, начиная $5 \cdot 10^3$ - $5 \cdot 10^6$ и выше. Молекула ВМС состоит из многократно повторяющихся участков (элементарных звеньев) и называется макромолекулой.

1) По своему происхождению ВМС разделяются на:

- Природные: биополимеры, растительные и животные белки, нуклеиновые кислоты.
- Искусственные, которые получают химической обработкой природных ВМС: ацетатный шелк и другие сложные эфиры целлюлозы; нитроцеллюлоза.
- Синтетические, которые получают по реакции поликонденсации или полимеризации из низкомолекулярных соединений: полиэтилен, капрон, полистирол нитрон.

2) По строению макромолекулы ВМС бывают:

- Линейные (длина макромолекулы много больше ее диаметра). Длинные гибкие макромолекулы могут закручиваться в спираль (например, у белков), которые при определенных условиях могут принять форму клубка (глобула) за счет водородных связей.
- Разветвленные.
- Сетчатые. Имеют структуру в виде сетки, т.к. линейные макромолекулы могут образовывать поперечные межмолекулярные связи (мостиковые связи).

Набухание и растворение ВМС. ВМС (полимеры) подобно низкомолекулярным веществам обладают избирательной растворимостью, т.е. в одних жидкостях полимеры растворяются, а в других – нет. Процесс растворения ВМС своеобразен и отличается от растворения низкомолекулярных соединений. Растворение ВМС проходит через стадию набухания. Процесс поглощения ВМС больших объемов низкомолекулярной жидкости, сопровождающейся значительным увеличением объема ВМС, называется **набуханием**.

Процесс растворения ВМС можно разделить на четыре стадии:

1. Начальная стадия. Система гетерогенна и двухфазна. Представляет собой чистую низкомолекулярную жидкость и чистый полимер.
2. Стадия набухания. На этой стадии система расслаивается на две фазы. Одна фаза – набухший полимер. Вторая фаза - чистая низкомолекулярная жидкость.
3. Система двухфазная. Набухший полимер, в котором расстояние между макромолекулами настолько увеличилось, что они начинают переходить в низкомолекулярную жидкость, образуя разбавленный раствор ВМС.
4. Стадия полного растворения – превращение гетерогенной (двухфазной) системы в гомогенную.

Существуют ограниченное и неограниченное виды набухания. Ограниченное – набухание не переходит со временем в полное растворение, а останавливается на второй или третьей стадии. Примером может служить набухание при комнатной температуре желатина.

Неограниченное набухание представляет непрерывный процесс, переходящий через все четыре стадии и заканчивающийся полным растворением. Образуется однофазная система. Например, так набухают каучуки в бензоле, нитроцеллюлоза в ацетоне, белок в воде, целлюлоза в ацетоне.

Электрические свойства растворов ВМС. Подобно растворам низкомолекулярных веществ растворы ВМС можно разделить на электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относятся, например, каучуки, нитроцеллюлоза и др. Высокомолекулярными электролитами являются вещества, содержащие карбоксильную группу $-\text{COOH}$, сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$, аминогруппу $-\text{NH}_2$.

Важнейшими высокомолекулярными электролитами являются белки. Молекулы белков построены из аминокислот, соединенных пептидной связью. Белки являются амфолитами, поскольку в их состав входят и группа $-\text{COOH}$, и группа $-\text{NH}_2$, способные диссоциировать по кислотному и основному типу.

Заряд макромолекулы белка зависит от:

- Соотношения кислотных и основных групп. В кислых белках преобладают группы $-\text{COOH}$, поэтому в нейтральной среде макромолекула заряжена отрицательно. Нейтральные белки в нейтральной среде не имеют электрического заряда.

- Кислотности (рН) среды. Изменяя рН среды можно изменять и поверхностный заряд макромолекулы.

*Такое состояние, когда молекулы белка в растворе электронейтральны, называется **изоэлектрическим состоянием (ИЭС)**.*

*Значение рН, при котором макромолекула белка, находится в изоэлектрическом состоянии, т.е. не имеет электрического заряда, называется **изоэлектрической точкой (ИЭТ)**.*

Каждый белок имеет свою ИЭТ. У кислых белков $\text{ИЭТ} < 7$; у основных – $\text{ИЭТ} > 7$; нейтральные белки имеют $\text{ИЭТ} = 7$.

При $\text{рН} > \text{ИЭТ}$ белок заряжается отрицательно, при $\text{рН} < \text{ИЭТ}$ – положительно.

В ИЭТ (линейная макромолекула белка закручивается в глобулу) свойства растворов белков резко меняются:

- минимальная растворимость;
- минимальная гидратация;
- минимальная вязкость;
- минимальное осмотическое давление;
- минимальная степень набухания;
- минимальная электропроводность.

ИЭТ определяется:

1. Прямым методом. Определяют рН раствора, при котором скорость электрофореза равна нулю.

2. Косвенным методом. Измеряют вязкость растворов ВМС с разным значением рН. В ИЭТ вязкость минимальна.

Вязкость растворов ВМС. Характерным свойством растворов ВМС является высокая вязкость.

Вязкость жидкости – это сопротивление (или сила трения), возникающее при перемещении одного слоя жидкости относительно другого.

Сила сопротивления определяется по *закону Ньютона*:

$$f = \eta S \frac{dv}{dy},$$

где f – сила сопротивления течению между слоями; S – площадь слоев жидкости; η – вязкость; $dv = v_2 - v_1$ – различие в скоростях двух слоев жидкости; $dy = y_2 - y_1$ – расстояние между слоями.

Для количественной характеристики вязкости растворов высокомолекулярных соединений используют следующие величины: $\eta_{\text{отн}}$ – относительную вязкость, представляющую собой отношение вязкости раствора (η) к вязкости растворителя (η_0); $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость ($\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$); $\eta_{\text{пр}}$ – приведенную вязкость, равную отношению удельной вязкости к концентрации C ($\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$).

Предел приведенной вязкости при концентрациях полимера, стремящихся к нулю, называется характеристической вязкостью – $[\eta]$. Характеристическая вязкость связана с молекулярной массой полимеров следующим образом:

$$[\eta] = KM^\alpha.$$

Вязкость растворов ВМС зависит от природы полимера (молекулярной массы и формы макромолекулы), природы растворителя, концентрации и температуры. Вязкость раствора полимера возрастает с повышением молекулярной массы ВМС. У полимеров с выпрямленными цепями вязкость выше по сравнению с высокомолекулярными веществами со свернутыми, клубкообразными молекулами. С увеличением концентрации вязкость растворов ВМС резко возрастает, так как усиливается межмолекулярное взаимодействие, в результате которого образуется пространственная сетка. Однако при механическом перемешивании структурные сетки разрушаются и вязкость уменьшается. С повышением температуры интенсивность движения молекул возрастает, при этом структура разрушается, и вязкость растворов падает.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ВМС

Абсолютная вязкость может быть рассчитана по уравнению Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot V \cdot l} \cdot t \quad (10.1)$$

где r , l – радиус и длина капилляра, через который протекает жидкость; ΔP – разность давлений на концах капилляра; V – объём вытекающей жидкости; t – время вытекания.

Уравнение Пуазейля лежит в основе вискозиметрии – методе определения относительной вязкости растворов ВМС (разбавленных) при помощи капиллярного вискозиметра.

Относительная вязкость:
$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{ВМС}}}{\eta_{\text{р-ля}}}$$

Если измерение вязкости $\eta_{\text{ВМС}}$ и $\eta_{\text{р-ля}}$ проводить на одном и том же вискозиметре, то величины π , r , l , V , ΔP будут постоянными, тогда уравнение (10.1) будет иметь вид:

$$\eta = kt \quad (10.2)$$

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{ВМС}}}{\eta_{\text{р-ля}}} = \frac{k \cdot t_{\text{ВМС}}}{k \cdot t_{\text{р-ля}}} = \frac{t_{\text{ВМС}}}{t_{\text{р-ля}}}$$

Таким образом, вязкость при помощи капиллярных вискозиметров определяется по времени вытекания определенного объема жидкости через капилляр.

Опыт 1. Зависимость вязкости растворов ВМС от концентрации.

Ход выполнения работы.

Определяют относительную вязкость водных растворов желатина нескольких концентраций с помощью вискозиметра Оствальда. Для этого измеряют время истечения объема сначала воды, а затем растворов желатина. Делают несколько измерений и берут среднее значение. Результаты заносят в таблицу 10.1. По формуле Эйнштейна вычисляют «теоретическое» значение вязкости:

$$\eta_{\text{теор}} = \eta_0 \cdot \left(1 + 2,5 \frac{C}{100 \cdot \alpha} \right), \quad \text{где } \eta_0 = 1, \alpha = 1,34, C - \text{концентрация.}$$

Таблица 10.1.

Зависимость вязкости от концентрации раствора желатина

№	t _{H₂O}	C, %	t _{ВМС}	η _{отн.} (экс.)	η _{отн.} (теор)
1		0.25			
2		0.5			
3		1.0			

По данным таблицы строят график, откладывая по оси ординат вязкость, а по оси абсцисс – концентрацию.

Опыт 2. Зависимость вязкости растворов ВМС от pH среды.

Ход выполнения работы.

Измеряют вязкость смеси, состоящей из 10 мл 1%-ного раствора желатина с 10 мл следующих растворов, приведенных в таблице 10.2.

Таблица 10.2.

Зависимость вязкости раствора желатина от pH среды

№ смеси	Раствор добавленный к раствору желатина	pH	Вязкость
1	HCl – 0,2н	1,5	
2	HCl – 0,02н	2,5	
3	H ₂ O	5,0	
4	NaOH – 0,02н	12,0	
5	NaOH – 0,2н	13,0	

Записав значение вязкости в таблицу, строят график зависимости её от величины pH. Вблизи ИЭТ наблюдается минимальная вязкость.

Опыт 3. Влияние температуры на вязкость.

Ход выполнения работы.

Налить 10 мл 0,5%-ного раствора желатина в вискозиметр, погрузить в широкое колено термометр и поместить прибор на 30 минут в стакан с ледяной водой, после чего определить время истечения раствора при 0°С. Затем определить время истечения

раствора при 20° С, 40° С, помещая каждый раз вискозиметр в стакан с водой при соответствующей температуре. Перед каждым определением раствор просасывают через капилляр 2-3 раза. При тех же значениях температуры определить время истечения дистиллированной воды. Вычислить вязкость раствора и вычертить кривую, показывающую зависимость вязкости от температуры.

Опыт 4. Влияние солей на вязкость.

Ход выполнения работы.

Налить в пробирки растворы солей (по 5 мл) соответственно таблице 10.3. и прибавить в каждую по 5 мл 1%-ного раствора желатина, перемешать. После этого определить вязкость.

Таблица 10.3.

Влияние анионов на вязкость раствора желатина

№ пробирки	Добавленное вещество	Вязкость
1	1 н KI	
2	1 н K ₂ SO ₄	
3	H ₂ O	

Сделать выводы о влиянии анионов на вязкость.

Оборудование и реактивы

1. Вискозиметр.
2. Секундомер.
3. Термометр.
4. Мерный цилиндр на 10 мл.
5. Химический стакан на 50-100 мл.
6. Дистиллированная вода.
7. 0.25%, 0.5%, 1.0% растворы желатина.
8. 0.02 н и 0.2 н растворы HCl, NaOH.
9. 1 н растворы KI, K₂SO₄.

Вопросы для самопроверки

1. Определение, примеры, классификация ВМС (высокомолекулярных соединений).
2. Сходство растворов ВМС с гидрофобными коллоидами.
3. Отличительные особенности ВМС (сравнить с коллоидами).
4. Электрические свойства растворов ВМС.
5. Диффузия и осмос в растворах ВМС.
6. Оптические свойства ВМС.
7. Растворимость и набухание ВМС. Примеры.
8. Денатурация белков. Высаливание.
9. Аномальная вязкость растворов ВМС. Закон Ньютона.
10. Относительная, удельная и характеристическая вязкость. Уравнение Штаудингера.
11. Зависимость вязкости от температуры, давления, концентрации, pH среды.
12. Вискозиметрия. Закон Пуазейля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов: Экспресс-тираж, 2009. – С. 10-12.
2. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. спец. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 351-370.
3. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Н.Б. Огаренко, З.Б. Комарова. – Саратов: Изд-во СГУ, 1993. – С. 29-44.
4. **Липатников, В.Е.** Физическая и коллоидная химия / В.Е. Липатников, К.М. Казаков. – М.: Высш. шк., 1975. – С. 137-153.
5. **Балезин, С.А.** Практикум по физической и коллоидной химии / С.А. Балезин. – М.: ГУПИМП РСФСР, 1959. – С. 207-211.

ТЕМА 11. ГЕЛИ И СТУДНИ

Цель: Сформировать навыки получения студней при различных условиях и определения степени набухания ВМС.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Студни или гели – это дисперсные системы, где дисперсная фаза состоит из коллоидных частиц или макромолекул ВМС, соединенных в виде пространственной сетки, ячейки которой заполнены дисперсионной средой.

Студни классифицируются:

1) *В зависимости от природы дисперсионной среды на:*

- Гидрогели (вода)
- Алкогели (спирты)
- Бензогели (бензол)

2) *В зависимости от количества дисперсионной среды:*

- Малое содержание дисперсионной среды (сухие студни или ксерогели: крахмал, сухой желатин, столярный клей; сложные ксерогели (мука, печенье, сухари)
- Большое содержание дисперсионной среды, т.е. сухого остатка (дисперсной фазы) ~1-2 % и менее (лиогели: кисель, мясной студень, простокваша, растворы мыла и моющих средств)

3) *Отдельная группа гелей – коагели:*

- Студенистые осадки, которые образуются при коагуляции лиофобных зольей $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2SiO_3 и др.
- Хлопьевидные осадки ВМС, полученные при высаливании белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов.

Коагели неоднородны, частицы разного размера, содержат небольшое количество дисперсионной среды.

4) *В зависимости от природы веществ, образующих гель, прочности связей:*

- Хрупкие или неэластичные гели. Получают из неорганических соединений и построены из жестких частиц (например, студни Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , H_2SiO_3)
- Эластичные гели (или студни). Образуются из органических веществ – гибких макромолекул ВМС.

5) *По происхождению:*

- Естественные гели (студни желатина, природного агар-агара, биологических тканей)
- Искусственные гели (синтетические каучуки, нитроцеллюлоза и др.).

Получение студней. Студни высокомолекулярных веществ могут быть получены двумя основными путями: методом застудневания (*желатинирования*) растворов ВМС и методом *ограниченного набухания* сухих полимеров.

Застудневание связано с увеличением вязкости раствора и замедлением броуновского движения, приводящее к объединению частиц дисперсной фазы с образованием сетчатой структуры (каркаса), который пронизывает весь объем дисперсной системы. В ячейках содержится дисперсионная среда.

Процесс застудневания зависит от:

1. *Формы и размеры мицеллы золя или макромолекулы ВМС.* Необходимым условием застудневания является ассиметричная форма мицеллы или макромолекулы. Чем выше ассиметрия частиц, тем быстрее и при более низких концентрациях дисперсной фазы образуется гель.

2. *Концентрация раствора.* Чем больше концентрация раствора, тем быстрее образуется гель.

3. *Температура.* С ростом температуры гелеобразование замедляется.

4. *Прибавление электролита.* При добавлении электролитов одни ионы ускоряют процесс застудневания, другие замедляют или вовсе устраняют его. Главным образом, влияют анионы. Улучшают процесс застудневания ионы, обладающие высокой гидратирующей способностью.

5. *Влияние времени.* Застудневание, даже при низкой температуре, требует продолжительного времени (от минут до недели) для образования ячеистой структуры.

6. *Влияние pH.* Скорость желатинирования белков выше при $pH = ИЭТ$, т.е. когда отсутствует электрический заряд и макромолекула менее гидратирована.

Ограниченное набухание - это самопроизвольный процесс. При набухании имеет место одностороннее проникание низкомолекулярного растворителя между макромолекулами полимера. Набухший полимер – термодинамически устойчивый раствор низкомолекулярного растворителя в полимере. Набухший полимер увеличивается и в объеме, и в массе. Наличие внешнего давления способствует проникновению растворителя в каркас геля, т.е. способствует набуханию.

Свойства студней. Гели и студни имеют ряд общих свойств с твердыми телами. Это наличие собственной формы, механических свойств (упругости, эластичности).

К специфическим свойствам студней относятся *тиксотропия* и *синерезис* (или *старение*):

- **Тиксотропия** – обратимое превращение нетекучего геля в раствор в результате механического воздействия. При встряхивании или перемешивании разрушаются слабые Ван-дер-Ваальсовы межмолекулярные связи, т.е. разрушается трехмерная структура геля и образуется текучий раствор. Но через некоторое время структура самопроизвольно восстанавливается и снова образуется гель. В некоторых случаях хрупкие гели (например, гель кремневой кислоты) в результате механического воздействия необратимо разрушаются.

- Со временем гели *стареют*, на их поверхности появляются капельки жидкости разбавленной дисперсионной среды (разбавленный коллоидный раствор или раствор ВМС). Затем капельки сливаются и образуют жидкую фазу. Происходит разделение студня на 2 фазы. Механизм *синерезиса*: под действием внешних факторов частицы дисперсной фазы геля сближаются, структурная сетка уплотняется, дисперсионная среда, заключенная в ячейках каркаса, выдавливается на поверхность геля. После синерезиса гель уплотняется, уменьшается в объеме, но сохраняет прежнюю форму.

ГЕЛИ И ИХ СВОЙСТВА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ВМС

Опыт 1. Зависимость желатинирования от температуры и концентрации раствора.

Ход выполнения работы.

В три пробирки внести по 5 мл растворов желатина с концентрацией 2 %, 4 % и 8 % соответственно и поместить их в стакан с холодной водой ($t = 15^{\circ}C$). Заметить

время. Установить время желатинирования по образованию невытекающего геля. Затем эти же пробирки поместить в водяную баню с $t = 40^{\circ}\text{C}$ до плавления геля, а потом охладить до комнатной температуры и погрузить в стакан с ледяной водой (4°C). Определить время желатинирования. Результаты занести в таблицу 11.1. Начертить графики зависимости времени желатинирования от концентрации и от температуры. Объяснить полученные результаты.

Таблица 11.1.

**Зависимость времени желатинирования от
концентрации раствора при разных температурах**

№ опыта	Концентрация раствора, %	Время желатинирования (мин.)	
		$t = 4^{\circ}\text{C}$	$t = 15^{\circ}\text{C}$
1	2		
2	4		
3	8		

Опыт 2. Влияние электролитов на процесс желатинирования.

Ход выполнения работы.

В пробирки с 3 мл 8%-ного раствора желатина налить по 2 мл 1н растворов солей калия (по таблице 11.2.) и определить время желатинирования. Сделать вывод о влиянии анионов на желатинирование.

Таблица 11.2.

Влияние анионов на время желатинирования

Показатели	Номер пробирки						
	1	2	3	4	5	6	7
Электролит	H_2O	K_2SO_4	KCl	KNO_3	KI	KNCS	CH_3COOK
Время желатинирования(мин)							

Опыт 3. Определение степени набухания ВМС.

Ход выполнения работы.

Степень набухания определяют двумя методами: весовым и объёмным, согласно формулам: $a = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$ и $a = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%$.

А) весовой метод: взвешивают на торсионных весах два кусочка каучука (m_0) и помещают отдельно в бюксы с толуолом и водой для набухания. Взвешивают образцы с интервалом 15 минут, предварительно обсушив их фильтровальной бумагой (m). Рассчитывают степень набухания. Заносят данные в таблицу 11.3, 11.4.

Таблица 11.3.

Зависимость степени набухания каучука в толуоле от времени

№ опыта	Время набухания (мин.)	m (мг)	a , %
1	0	$m_0 =$	
2	15	$m_1 =$	
3	30	$m_2 =$	
4	45	$m_3 =$	
5	60	$m_4 =$	

Таблица 11.4.

Зависимость степени набухания каучука в воде от времени

№ опыта	Время набухания (мин.)	m (мг)	a , %
1	0	$m_0 =$	
2	15	$m_1 =$	
3	30	$m_2 =$	
4	45	$m_3 =$	
5	60	$m_4 =$	

По данным таблицы строят графики зависимости степени набухания (на оси ординат) от времени (на оси абсцисс) и делают вывод о типе набухания.

Б) **объёмный метод**: в пробирку помещают сухой гель: желатин, силикагель или КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза) высота столбика (2 см) и заливают водой, а затем измеряют высоту столбика набухшего ВМС миллиметровой бумагой с интервалом 15 минут. Рассчитывают степень набухания. Данные помещают в таблицу 11.5, 11.6.

Таблица 11.5.

Зависимость степени набухания желатина в воде от времени

№ опыта	Время набухания (мин.)	h (м)	a , %
1	0	$h_0 =$	
2	15	$h_1 =$	
3	30	$h_2 =$	
4	45	$h_3 =$	
5	60	$h_4 =$	

Таблица 11.6.

Зависимость степени набухания КМЦ в воде от времени

№ опыта	Время набухания (мин.)	h (м)	a , %
1	0	$h_0 =$	
2	15	$h_1 =$	
3	30	$h_2 =$	
4	45	$h_3 =$	
5	60	$h_4 =$	

По данным таблицы строят график зависимости степени набухания от времени и делают вывод о типе набухания.

Опыт 4. Влияние кислот, щелочей, солей на набухание сухих гелей.**Ход выполнения работы.**

В шесть пробирок налить по 5 мл различных растворов (смотреть таблицу 11.7.) и внести по 0,3 г порошка желатина. По полоске миллиметровой бумаги определить высоту осадка. Оставить пробирки на 1 час, встряхнуть и после оседания вновь измерить высоту осадка. Результаты занести в таблицу. Рассчитать степень набухания

по формуле: $a = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \cdot 100\%$.

Сравнить степени набухания желатина в различных электролитах и сделать вывод.

Таблица 11.7.

Влияние кислот, щелочей и солей на степень набухания сухого желатина

№ пробирки	Раствор	Концентрация, %	Высота осадка		Степень набухания <i>a</i> , %
			До набухания	После набухания	
1	H ₂ O	-			
2	HCl	0.025			
3	NaOH	0.025			
4	Na ₂ SO ₄	0.1			
5	NaCl	0.1			
6	KNCS	0.1			

Оборудование и реактивы

1. Штатив с пробирками.
2. Стакан объемом 100-150 мл.
3. Термометр.
4. Торсионные весы.
5. Линейка с миллиметровыми делениями.
6. Дистиллированная вода.
7. 2%, 4%, 8% растворы желатина.
8. 1 н растворы солей калия (K₂SO₄, KCl, KNO₃, KI, KNCS, CH₃COOK)
9. Кусочки каучука.
10. Сухой порошок желатина, КМЦ.
11. Толуол.
12. 0.025% растворы HCl, NaOH; 0.1% растворы Na₂SO₄, NaCl, KNCS.

Вопросы для самопроверки

1. Желатинирование растворов ВМС. Механизм, примеры.
2. Факторы, влияющие на скорость желатинирования.
3. Гели и студни. Сходство и различие. Способы получения. Примеры.
4. Свойства студней: набухание, тиксотропия, синерезис.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов: Экспресс-тираж, 2009. – С. 13-15.
2. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. спец. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 371-378.
3. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Н.Б. Огаренко, З.Б. Комарова. – Саратов: Изд-во СГУ, 1993. – С. 39-40.
4. **Липатников, В.Е.** Физическая и коллоидная химия / В.Е. Липатников, К.М. Казаков. – М.: Высш. шк., 1975. – С. 153-157, С. 178-179.
5. **Балезин, С.А.** Практикум по физической и коллоидной химии / С.А. Балезин. – М.: ГУПИМП РСФСР, 1959. – С. 214-216.
6. **Зимон, А.Д.** Коллоидная химия / А.Д. Зимон. – М.: АГАР, 2005. – С. 282-286.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горшков, В.И. Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. Кругляков, П.М. Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
4. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
5. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2006. – 188 с.
6. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Изд-во «Лань», 2004. – 256 с.
7. Методическое пособие по физической химии: Фазовые равновесия. Термодинамические свойства растворов / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.
8. Методическое пособие по физической химии: Агрегатные состояния вещества. Основы химической термодинамики / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.
9. Методическое пособие по физической химии / И.Г. Отроумов, Н.Н. Иванова, Н.Н. Сорокин. – Саратов, 1997. – 82 с..
10. Хмельницкий, Р.А. Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
11. Краткий курс физической химии: учеб. пособие для вузов / С.М. Кочергин, Г.А. Добренков, В.Н. Никулин и др.; под ред. С.Н. Кондратьева. – М.: Высш.шк., 1978. – 312 с..
12. Зимон, А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон. – М. : АГАР, 2005. – 344 с.
13. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов: Экспресс-тираж, 2009. – 24 с.
14. Коллоидная химия: Методические указания к лабораторным работам / Н.Б. Огаренко, З.Б. Комарова. – Саратов: Изд-во СГУ, 1993. – 61 с.
15. Ляндзберг, Р.А. Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии / Р.А. Ляндзберг. – Петропавловск-Камчатский: КамчатГТУ, 2004. – 75 с.
16. Практикум по физической и коллоидной химии / Е.И. Агафонов, П.Г. Карпенко, Л.В. Рябина. – М.: Высш. шк., 1985. – 167 с.
17. Липатников, В.Е. Физическая и коллоидная химия / В.Е. Липатников, К.М. Казаков. – М.: Высшая школа, 1975. – 200 с.
18. Балезин, С.А. Практикум по физической и коллоидной химии / С.А. Балезин. – М.: ГУПИМП РСФСР, 1959. – 232 с.
19. <http://www.xumuk.ru/colloidchem/178.html>

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ТЕМА 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ..	4
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	4
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ПОСТОЯННОЙ КАЛОРИМЕТРА ПО ТЕПЛОТЕ РАСТВОРЕНИЯ ВЕЩЕСТВА.....	10
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ХОРОШО РАСТВОРИМОЙ СОЛИ.....	13
ТЕМА 2. РАСТВОРЫ	15
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	15
ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ФЕНОЛ-ВОДА.....	20
ТЕМА 3. СЛАБЫЕ И СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ	22
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	22
ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	26
ТЕМА 4. АДСОРБЦИЯ	28
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	28
АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТАХ.....	30
ТЕМА 5. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ	33
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	33
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ.....	35
ТЕМА 6. ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	38
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	38
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ.....	41
ТЕМА 7. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ	44
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	44
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗОЛЕЙ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	45
ТЕМА 8. ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ	47
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	47
ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ.....	48
ТЕМА 9. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ	51
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	51
ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ПЕН.....	53
ТЕМА 10. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ВМС)	56

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	56
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ВМС.....	58
ТЕМА 11. ГЕЛИ И СТУДНИ.....	62
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	62
ГЕЛИ И ИХ СВОЙСТВА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ВМС....	63
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	68
СОДЕРЖАНИЕ.....	69