

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Полоцкий государственный университет»



М. Ф. Фонин
П. Ф. Гришин

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Методические указания
к лабораторным работам
для студентов специальности 1-48 01 03
«Химическая технология природных энергоносителей
и углеродных материалов»

Текстовое электронное издание

Новополоцк
Полоцкий государственный университет
2022

1 – дополнительный титульный экран – сведения об издании

УДК 66(075.8)

Одобрено и рекомендовано к изданию методической комиссией
механико-технологического факультета
в качестве методических указаний (протокол № 2 от 14.10.2021 г.)

Кафедра технологии и оборудования переработки нефти и газа

РЕЦЕНЗЕНТ:

зам директора завода «Полимир» ОАО «Нафтан», гл. инженер В. З. РУТКЕВИЧ;
зам гл. инженера (по управлению качеством) завода «Полимир» ОАО «Нафтан»
Н. И. ГРИГОРОВИЧ

2 – дополнительный титульный экран – производственно-технические сведения

Для создания текстового электронного издания «Поверхностные явления и дисперсные системы» использованы текстовый процессор Microsoft Word и программа Adobe Acrobat XI Pro для создания и просмотра электронных публикаций в формате PDF.

Технические требования:

1 оптический диск.

Системные требования:

PC с процессором не ниже Core 2 Duo;

2 Gb RAM; свободное место на HDD 2 Mb;

Windows XP/7/8/8.1/10

привод CD-ROM/DVD-ROM;

мышь

Редактор *Т. А. Дарьянова*

Подписано к использованию 01.04.2022.

Объем издания 2,26 Мб. Заказ 236.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования «Полоцкий государственный университет».

Свидетельство о государственной регистрации
издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/305 от 22.04.2014.

ЛП № 02330/278 от 08.05.2014.

211440, ул. Блохина, 29,
г. Новополоцк,
Тел. 8 (0214) 59-95-41, 59-95-44
<http://www.psu.by>

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
ПОРЯДОК РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ.....	8
ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА И ДРУГОЕ ОБОРУДОВАНИЕ	9
Лабораторная работа 1	
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦАХ ЖИДКОСТЬ–ГАЗ И ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ... 14	
Лабораторная работа 2	
РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	25
Лабораторная работа 3	
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОМ АДСОРБЕНТЕ.....	36
Лабораторная работа 4	
СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	46
Лабораторная работа 5	
ЛИОФОБНЫЕ ЗОЛИ: СИНТЕЗ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ..	55
Лабораторная работа № 6	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	72
Лабораторная работа 7	
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ	77
Лабораторная работа 8	
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБЫ РАЗРУШЕНИЯ ПЕНЫ.....	85
Лабораторная работа 9	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТАЖЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СПИРТОВ СТАГАГМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	92
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	106

ПРЕДИСЛОВИЕ

Название коллоидной химии произошло от греческого $\chi\omicron\lambda\lambda\alpha$ – клей.

Первыми объектами изучения коллоидной химии являлись клееподобные вещества: желатин, пектин, казеин и другие высокомолекулярные соединения.

Современная коллоидная химия существенно расширила свои границы и из раздела физической химии выделилась в самостоятельную науку. И надо сказать, современная коллоидная химия – одна из немногих наук, название которой не соответствует содержанию. Она получила это название раньше, чем стала независимой. В некоторых странах, в т.ч. и в Республике Беларусь, она переименована в «Поверхностные явления» (ПЯ) или «Поверхностные явления и дисперсные системы» (ПЯ и ДС).

Объектами изучения современной коллоидной химии являются дисперсные системы и высокомолекулярные соединения. Особое внимание в коллоидной химии уделяется поверхностным явлениям – процессам, протекающим на границе раздела фаз. Дисперсные системы имеют чрезвычайно развитую поверхность раздела фаз.

В методических указаниях по общей химии рассмотрены правила техники безопасности, методики выполнения 9 лабораторных работ. В начале каждой работы приведены необходимый для выполнения лабораторной работы краткий теоретический материал, методика расчета. В конце каждой лабораторной работы даны контрольные вопросы, предназначенные как для подготовки к выполнению соответствующей работы, так и для подготовки к зачету по лабораторным работам.

В методических указаниях в отличие от традиционных лабораторных практикумов проиллюстрирован перечень используемой химической посуды и другого оборудования, что, безусловно, окажется полезным для студентов при выполнении химического эксперимента.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ

В лаборатории должны соблюдаться следующие правила безопасности:

- запрещается приступать к работе без ведома преподавателя;
- нельзя работать в лаборатории одному;
- запрещается выносить из лаборатории приборы, посуду, реактивы;
- едкие жидкости (кислоты, щелочи) следует набирать в пипетку при помощи резиновой груши или шприца. Засасывать ртом запрещается. При проливе кислоты или щелочи их следует немедленно засыпать песком, нейтрализовать, затем удалить мокрый песок и смыть остатки водой;
- следует осторожно обращаться с горячими жидкостями, не вливать их в толстостенную посуду;
- недопустимо пробовать реактивы на вкус или нюхать из сосуда, в котором хранится какое-либо вещество;
- все опыты с ядовитыми, пахнущими веществами, а также упаривание кислот и растворов, содержащих кислоты, проводить только в вытяжном шкафу, а с легковоспламеняющимися – вдали от огня;
- не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью во избежание попадания брызг и не вдыхать пахнущие вещества, выделяющиеся газы, близко не наклоняться к пробирке. Следует движением руки направить струю воздуха от пробирки к себе и осторожно вдохнуть.

Работа с взрывоопасными, легковоспламеняющимися и ядовитыми веществами

Все работы со взрывоопасными, легковоспламеняющимися и ядовитыми веществами проводятся в вытяжном шкафу при включенной вентиляции вдали от открытого огня. При проливе легковоспламеняющейся жидкости проветривают помещение. Место, где была пролита огнеопасная жидкость, засыпают песком. Песок собирают деревянной лопаткой или фанерой, пользоваться металлическим совком запрещается, т.к. это может привести к взрыву и пожару.

Запрещается выливать взрывоопасные, ядовитые и легковоспламеняющиеся вещества в раковину, их следует выливать в специальную герметически закрывающуюся склянку под тягой. При попадании ядовитых веществ на кожу ее надо протереть спиртом и смыть большим количеством воды с мылом. Во всех случаях после работы в лаборатории необходимо тщательно вымыть руки.

Запрещается принимать пищу в лаборатории, пить воду.

Первая помощь при ожогах и отравлениях

При легких термических ожогах кожу обмывают, а затем смазывают глицерином или вазелином.

При ожогах жидким фенолом необходимо растереть побелевший участок кожи глицерином, пока не восстановится нормальный цвет кожи, затем наложить глицериновую повязку.

При ожогах кислотами кожу обмывают водой, а затем 3%-ным раствором соды или нашатырного спирта.

При ожогах щелочами кожу промывают водой, а затем нейтрализуют 1%-ным раствором борной кислоты.

При отравлении внутрь рекомендуется выпить побольше воды. Наряду с этим:

- при отравлении кислотами выпить стакан 2%-ного раствора пищевой соды;
- при отравлении щелочами выпить 2%-ный раствор уксусной или лимонной кислоты;
- при порезах обработать края раны 3%-ным спиртовым раствором йода;
- во всех случаях каких-либо травм (особенно отравлений и ожогов) после оказания первой помощи следует обратиться к врачу.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении предмета «Поверхностные явления и дисперсные системы» большое значение имеет лабораторный практикум. Правильно поставленный эксперимент позволяет проследить закономерности процессов, наблюдаемых на границе раздела фаз, исследовать влияние различных факторов на то или иное явление, самостоятельно изучить свойства веществ, а также способствует выработке методологии технологического мышления. В процессе лабораторных занятий по вышеупомянутому предмету складываются навыки проведения исследовательских работ, организации рабочего места, сборки несложных приборов, соблюдения правил техники безопасности.

Предлагаемые методические указания для выполнения учебно-исследовательских работ составлены в соответствии с программой курса «Поверхностные явления и дисперсные системы» для студентов специальности 1-48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

ПОРЯДОК РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Прежде чем начать лабораторную работу, необходимо ознакомиться с теоретической частью, к которой она относится.

Перед началом лабораторных занятий студенты должны сдать верхнюю одежду в гардероб и отключить мобильные телефоны.

Работа в химической лаборатории только тогда продуктивна, когда она выполняется сознательно, с пониманием ее теоретического содержания. Студент должен просмотреть описание опытов по методическим указаниям, ознакомиться со свойствами изучаемых веществ по соответствующей литературе.

В лаборатории каждому отводится постоянное рабочее место, которое нужно содержать в чистоте. На рабочем столе должны находиться только те предметы, которые важны в данное время для работы.

Требующиеся для работы реактивы выставляются над лабораторным столом, концентрированные кислоты, щелочи, пахучие вещества – в вытяжных шкафах.

Сухие реактивы следует брать чистым сухим микрошпателем. При налипании растворов из склянок последние следует держать таким образом, чтобы этикетка была повернута внутрь ладони.

Неизрасходованные реактивы ни в коем случае нельзя высыпать (выливать) обратно в склянки. Крышки и пробки от реактивных банок и склянок следует класть на стол поверхностью, не соприкасающейся с реактивом.

ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА И ДРУГОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Все работы в химических лабораториях проводят с использованием той или иной посуды или приборов.

Посуду, применяемую в химических лабораториях, изготавливают преимущественно из специальных сортов стекла, реже – из кварца, а также из фарфора, различных огнеупорных материалов и из прозрачных или полупрозрачных пластиков и продуктов полимеризации.

Посуда общего назначения

Пробирки (рисунок 1) используют для проведения очень многих экспериментов с небольшими количествами реактивов.

Воронки (рисунок 2) применяют для переливания жидкостей, фильтрации и пересыпания в посуду порошкообразных веществ.

Химические стаканы (рисунок 3) и колбы (рисунок 4) применяют для приготовления растворов.

Промывалки (рисунок 5) – колбы, приспособленные для хранения дистиллированной воды и промывания ею тонкой струей различных осадков; имеется несколько конструкций.

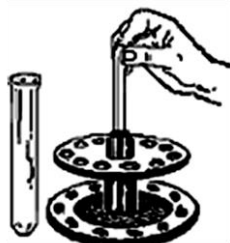


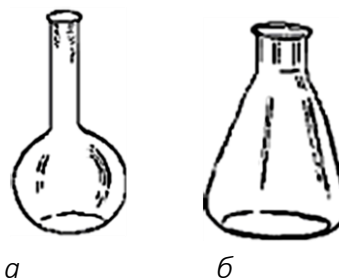
Рисунок 1. – Пробирка и штатив для пробирки



Рисунок 2. – Воронка химическая



Рисунок 3. – Стакан химический



а – плоскодонная; б – коническая

Рисунок 4. – Колбы



Рисунок 5. – Промывалка

Посуда специального назначения

Аппарат Киппа (рисунок 6) – прибор для получения газов.

Промывные склянки (рисунок 7) применяют для промывания газов.

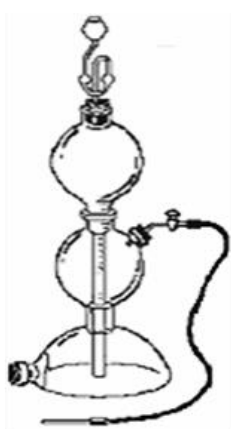


Рисунок 6. – Аппарат Киппа

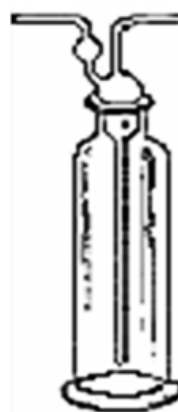


Рисунок 7. – Промывная склянка Дрекслея

Мерная посуда

Мерные цилиндры (рисунок 8) – посуда для отмеривания определенных объемов разливных жидкостей, объем от 5 до 2000 мл.

Пипетки (рисунок 9) – приспособления для отмеривания точных определенных объемов жидкостей. Пипетки, как правило, отградуированы на вытекание. Введя пипетку в сосуд, отнимают указательный палец и дают жидкости стечь по стенке сосуда. После того как жидкость вытечет, пипетку держат в течение еще 5 с прислоненной к стенке сосуда, слегка поворачивая вокруг оси, после чего удаляют пипетку, не обращая внимания на оставшуюся в ней жидкость. Следует помнить, что объем жидкости, вытекающей из пипетки, зависит от способа вытекания, последний должен быть таким же, как и применяемый при калибровке пипеток. Поэтому никогда не следует

стремиться выгонять остатки жидкости из пипетки выдуванием или нагреванием рукой расширенной части пипетки.

Бюретки (рисунок 10) – приборы для отмеривания точных объемов жидкости. Используют преимущественно при титровании.

Мерные колбы (рисунок 11) – колбы с удлиненной шейкой, на которой нанесена кольцевая черта, предназначены для приготовления точных растворов. Недопустимо, чтобы внутри колбы, на шейке ее выше кольцевой черты, оставались капли жидкости.

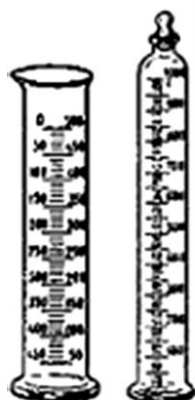
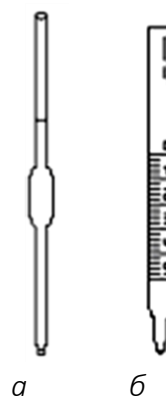
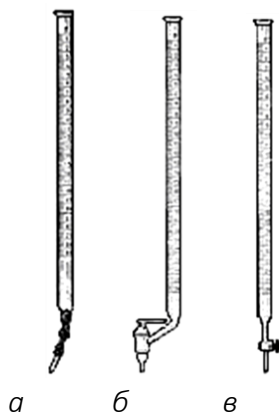


Рисунок 8. – Мерные цилиндры



а – без градуировки; *б* – с градуировкой

Рисунок 9. – Пипетки



а – бескрановые; *б, в* – с краном

Рисунок 10. – Бюретки

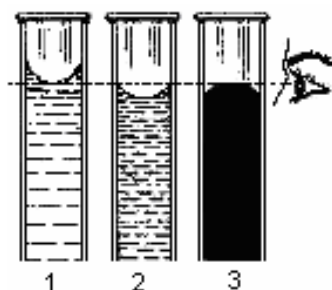


Рисунок 11. – Мерная колба

Необходимо, чтобы пипетки были хорошо вымыты, и чтобы после их использования внутри на стенках не оставались капли жидкости.

Уровень жидкости устанавливают по кольцевой черте для прозрачных жидкостей по нижнему мениску, для темнокрашенных – по верхнему мениску (рисунок 12). Правильное положение пипетки при установлении мениска на уровне метки показано на рисунке 13.

Строение нижней части бескрановой бюретки приведено на рисунке 14.



1 – мениск прозрачной жидкости; 2 – мениск непрозрачной жидкости;
3 – мениск ртути и других, не смачивающих стекло жидкостей

Рисунок 12. – Положение мениска

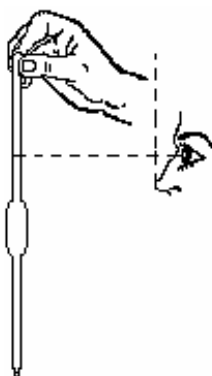


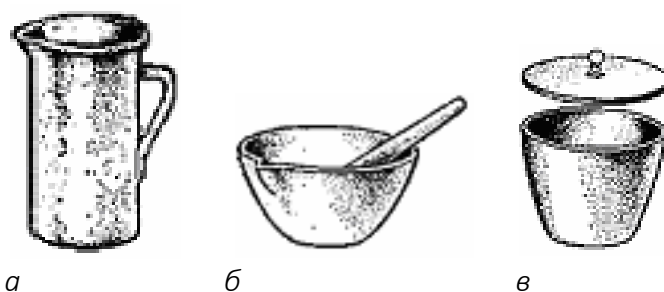
Рисунок 13. – Положение пипетки при установлении мениска на уровне метки



Рисунок 14. – Оборудование нижней части бескрановой бюретки

Фарфоровая посуда

Фарфоровая посуда имеет преимущество перед стеклянной – она позволяет вести прямой обогрев до температуры около 1200 °С. Недостатком фарфоровой посуды является ее непрозрачность и большая масса.



а – стакан с ручкой; *б* – ступка с пестиком; *в* – тигель

Рисунок 15. – Фарфоровая посуда

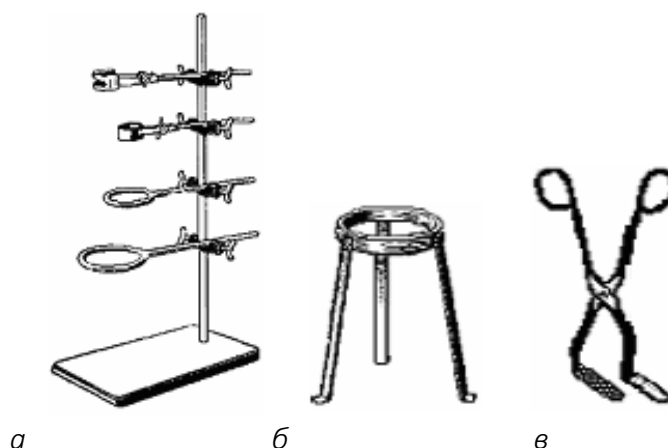
Наиболее часто применяемая в лабораториях фарфоровая посуда: стаканы (см. рисунок 15, *а*), ступки с пестиками (предназначены для измельчения твердых веществ растиранием) (см. рисунок 15, *б*), тигли (см. рисунок 15, *в*) (применяют для прокаливания в них твердых веществ (осадков и пр.), сжигания). Часто тигли имеют фарфоровую крышку.

Металлическое оборудование

На штативе с набором муфт, лапок, колец и вилок (рисунок 16, *а*) при их помощи закрепляют различные приборы, колбы и пр. На кольца, закрепленные в штативе, кладут асбестированную сетку, на которой производят нагревание химической посуды при помощи газовой горелки.

Треноги (рисунок 16, *б*) применяют в качестве подставки для различных приборов, колб и пр.

Тигельные щипцы (рисунок 16, *в*) используют для захватывания горячих тиглей при вынимании их из муфельной печи, при снятии раскаленных тиглей с фарфоровых треугольников и во всех случаях работы с нагретыми до высокой температуры предметами.



а – штатив с набором муфт, лапок, колец, вилок;
б – тренога; *в* – щипцы

Рисунок 16. – Металлическое оборудование

Лабораторная работа 1

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦАХ ЖИДКОСТЬ–ГАЗ И ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ

Цель работы:

- 1) определение межфазного натяжения на границе двух несмешивающихся жидкостей;
- 2) получение изотермы поверхностного натяжения и адсорбции для водных растворов алифатических спиртов;
- 3) определение соотношений поверхностных активностей ПАВ в их гомологическом ряду; нахождение коэффициентов для уравнения Шишковского; расчет предельной адсорбции ПАВ, расчет толщины адсорбционного слоя и площади, занимаемой одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое;
- 4) получение изотермы поверхностного натяжения и адсорбции для водных растворов CaCl_2 .

Теоретическая часть

Свойства гетерогенных систем, имеющих развитую поверхность раздела фаз, зависят от свойств поверхностного слоя. Поверхностный слой находится в особых условиях и потому обладает иными свойствами по сравнению с остальной частью системы. Основная причина этого различия в том, что молекулы поверхностного слоя по-разному взаимодействуют с молекулами каждой фазы (фазы отличаются или природой, или агрегатным состоянием). В связи с этим равнодействующая сил, действующих на молекулы поверхностного слоя, не равна нулю и направлена в сторону той фазы, с которой поверхностный слой взаимодействует сильнее. Для молекул, удаленных от поверхностного слоя, равнодействующая межмолекулярных сил равна нулю, т.к. они со всех сторон окружены одинаковыми молекулами, а действие второй фазы на них не сказывается.

Важную роль при исследовании поверхностных явлений играет поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение определяется энергией, приходящейся на единицу площади, и измеряется либо в ньютонах на метр (Н/м), либо в джоулях на квадратный метр (Дж/м²).

Поверхностное натяжение на границе двух фаз часто называют межфазным натяжением.

В связи с тем, что между молекулами разнородных контактирующих фаз действуют силы притяжения, разделение фаз требует совершения работы. Эта работа, в расчете на единицу площади контакта, называется **работой адгезии**:

$$A_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}, \quad (1)$$

где σ_1 – поверхностное натяжение жидкости I на границе с газом;
 σ_2 – поверхностное натяжение жидкости II на границе с газом;
 $\sigma_{1,2}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость I – жидкость II.
Единицы измерения адгезии (Н/м, Дж/м²) – как и для поверхностного натяжения.

Если поверхностное натяжение двух несмешивающихся жидкостей такое, что одна из них растекается по другой и краевой угол (угол между поверхностью твердого тела и касательной, проведенной к поверхности жидкости из любой точки смачивания) будет >0, будет соблюдаться соотношение, выражающее правило Антонова:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2.$$

Различные вещества, растворяясь в одной и той же жидкости, могут повышать или понижать поверхностное натяжение и, соответственно, изменять запас поверхностной энергии системы. Неорганические соли, растворяясь в воде, несколько повышают величину σ_{H_2O} (поверхностно-неактивные вещества). Органические вещества – жирные кислоты, спирты, мыла и др. – понижают σ_{H_2O} (поверхностно-активные вещества, ПАВ).

ПАВ, адсорбируясь в поверхностном слое жидкости, значительно снижают ее поверхностное натяжение, при этом концентрация вещества в поверхностном слое больше, чем в объеме (положительная адсорбция).

Молекулы веществ, повышающих поверхностное натяжение, уходят с поверхностного слоя вглубь раствора, вследствие чего концентрация в поверхностном слое уменьшается (отрицательная адсорбция).

Если измерить поверхностное натяжение в зависимости от изменения концентрации раствора ПАВ при постоянной температуре, то получится изотерма поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ (рисунок 17).

Поверхностное натяжение, адсорбция и концентрация раствора связаны между собой уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (2)$$

где Γ – величина адсорбции, моль/см²;
 C – концентрация вещества в объемной фазе, моль/дм³;
 R – газовая постоянная, Дж/моль К ($R = 8,3144$);
 T – абсолютная температура, К;
 $\frac{d\sigma}{dC}$ – изменение поверхностного натяжения с концентрацией при неизменной величине поверхности S , эрг/см² или Дж/м² ($1 \text{ Дж/м}^2 = 1000 \text{ эрг/см}^2$).

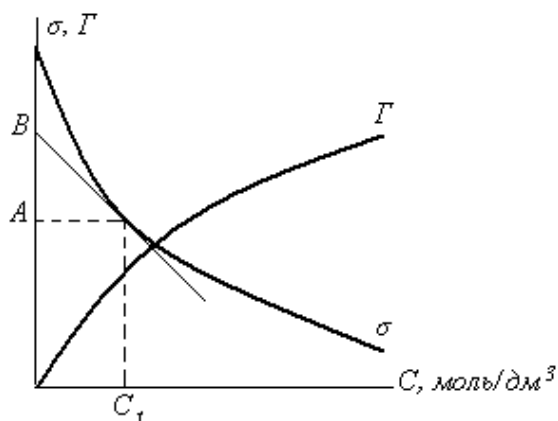


Рисунок 17. – Зависимость поверхностного натяжения σ и адсорбции Γ от концентрации ПАВ C

Из уравнения (2) следует, что если $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, то $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция). При $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, $\Gamma > 0$ (адсорбция положительная).

Величина адсорбции зависит от природы адсорбционной поверхности, ее удельной величины, природы адсорбируемого вещества, его концентрации, температуры и др.

Уравнение Гиббса позволяет также построить изотерму адсорбции, т.е. получить зависимость Γ от концентрации при постоянной температуре (см. рисунок 17, кривая $\Gamma = \phi(C)$).

Аналитическим выражением изотермы мономолекулярной адсорбции является уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{AC}{1 + AC}, \quad (3)$$

где Γ – величина адсорбции;
 Γ_{\max} – предельная величина адсорбции;
 A – константа адсорбционного взаимодействия.

Сочетание адсорбционного уравнения Гиббса с уравнением Ленгмюра для ПАВ дает уравнение Шишковского, связывающее изменение поверхностного натяжения раствора с концентрацией растворенного ПАВ в его объеме:

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{max} \cdot RT \cdot \ln(1 + AC). \quad (4)$$

Зная, что

$$B = \Gamma_{max} \cdot RT,$$

получим

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln(1 + AC).$$

При растворении ПАВ, понижающего поверхностное натяжение, на межфазной границе происходит его адсорбция, и $\frac{d\sigma}{dC}$ в уравнении Гиббса принимает отрицательное значение, т.е.

$$G_a = \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} = -\text{tg}\alpha. \quad (5)$$

Поверхностная активность G_a равна тангенсу угла наклона касательной к изотерме $\sigma = f(C)$, проведенной из точки пересечения этой кривой с осью ординат, с обратным знаком (рисунок 18).

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей их свойства в области применения.

Единицы измерения G_a в СИ: Дж·м/моль, Н·м²/моль.

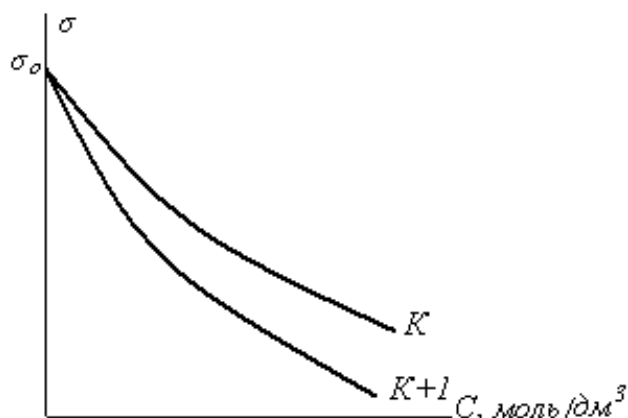


Рисунок 18. – Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ одного гомологического ряда

При исследовании зависимости $G = f(C)$ водных растворов ПАВ, принадлежащих к одному гомологическому ряду, И. Траубе и его предшественник Э. Дюкло установили, что каждый последующий член ряда сильнее понижает поверхностное натяжение воды, чем предыдущий (см. рисунок 18).

Количественно эта закономерность записывается (при $C \rightarrow 0$):

$$\frac{G_{k+1}}{G_k} = a,$$

где G – поверхностная активность вещества;

k – число атомов углерода в неполярной части молекулы ПАВ;

a – константа, характерная для данного гомологического ряда.

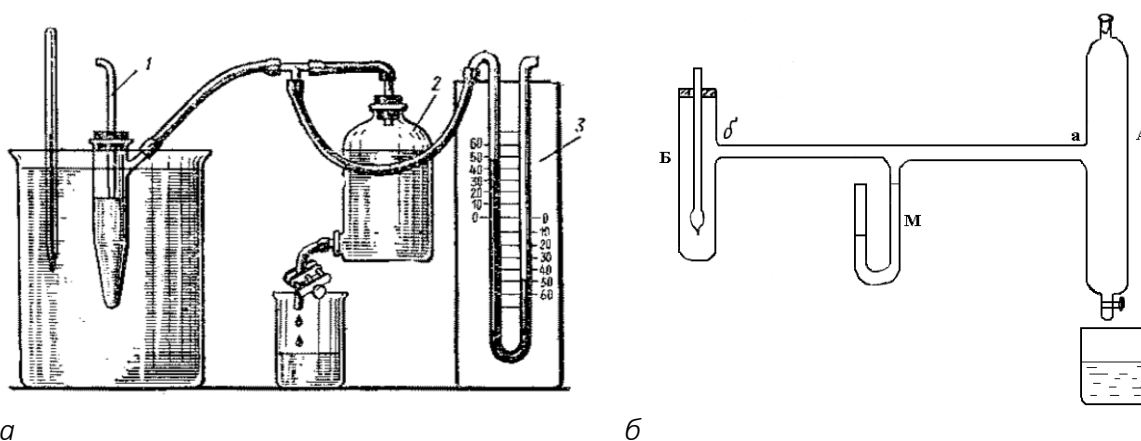
Экспериментальная часть

Опыт 1

Адсорбция ПАВ поверхностью раздела раствор–воздух

Поверхностное натяжение измеряем на приборе Ребиндера при комнатной температуре (рисунок 19).

Основная часть измерительной установки – капиллярный кончик, погруженный в исследуемую жидкость на небольшую глубину. Внутри пипетки с капиллярным кончиком создается избыточное давление по отношению к пространству над жидкостью. Максимальное давление, при котором из кончика выдавливается пузырек или капля, определяется манометром.



а – прибор Ребиндера; *б* – схема прибора

Рисунок 19. – Измерительная установка

Исследуемую жидкость наливаем в вакуумную пробирку *Б* с боковым отростком *б*. Аспиратор *А* (делительная воронка с боковым отверстием *а*) заполняем водой. Боковой отросток *а* аспиратора соединен с боковым отростком вакуумной пробирки *б*. Если пробка аспиратора закрыта, то при вытекании воды из аспиратора в вакуумной пробирке создается разрежение и атмосферное давление выдавливает пузырек или каплю из капиллярного кончика. *М* – вертикальный жидкостной манометр. Максимальное давление *P*, при котором образуется пузырек, пропорционально наибольшей разности уровней манометрической жидкости в левом и правом коленях:

$$h_1 + h_2 = \Delta h,$$

$$P = \rho \cdot g \cdot \Delta h,$$

где ρ – плотность манометрической жидкости;
 g – ускорение свободного падения.

Порядок проведения измерений

1. Измерение начинаем с дистиллированной воды, затем переходим к растворам все более высоких концентраций. Переходя к каждому последующему раствору, предварительно промываем им рабочую поверхность прибора.

2. Исследуемую жидкость наливаем в вакуумную пробирку *Б*. В пробирку плотно вставляем на резиновой пробке пипетку с капиллярным кончиком так, чтобы он был погружен в жидкость не более **чем на 0,2 мм**.

3. Аспиратор *А* заполним водой.

4. Закрываем пробку аспиратора. Медленно и плавно начинаем увеличивать разность давлений в измерительной системе. Для этого открываем кран аспиратора так, чтобы из него понемногу начала вытекать вода.

5. По мере роста разности давлений в системе на конце капилляра начинает формироваться пузырек или капля. Время образования должно составлять 5–10 с. В момент отрыва пузырька или капли манометр показывает максимальное значение, которое необходимо зафиксировать.

Измерения повторяем 3–4 раза, результаты усредняем.

По окончании измерений вакуумную пробирку и пипетку с капиллярным кончиком тщательно моем хромовой смесью, затем водопроводной водой и споласкиваем дистиллированной водой.

Результаты измерений заносим в таблицу 1. Поверхностное натяжение для каждой концентрации вычисляем по формуле

$$\sigma = \frac{\Delta h}{\Delta h_0} \cdot \sigma_0,$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды при определенной температуре;
 Δh и Δh_0 – разность уровней манометрической жидкости для воды и исследуемого раствора.

Таблица 1

Концентрация раствора, моль/дм ³	H ₂ O	0,5	0,25	0,1	0,05	0,02	0,01
Δh , см							
σ , мДж/м ²							
Γ , моль/см ²							

Для исследования берем 0,5М раствор бутилового спирта. Разбавляя, готовим по 20 см³ растворы следующих концентраций: 0,5; 0,25; 0,10; 0,05; 0,02; 0,01 моль/дм³, (можно олеат натрия при $C = 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,005$ моль/дм³, масляная кислота при $C = 0,1; 0,08; 0,06; 0,04; 0,02$ моль/дм³). Затем измеряем высоту столба манометрической жидкости для всех приготовленных растворов. На основании полученных данных (таблица 1) вычисляем поверхностное натяжение

$$\sigma = \frac{\Delta h}{\Delta h_0} \cdot \sigma_0$$

и строим график $\sigma = f(C)$, откладывая на оси абсцисс концентрацию растворов в моль/л, а по оси ординат σ в мДж/м².

Пользуясь уравнением (2), можно рассчитать функцию $\Gamma = f(C)$ и построить изотерму адсорбции.

Рассчитать Γ удобнее всего графически. Для этого из точки, расположенной на оси абсцисс (соответствующей концентрации C_1, C_2 и т.д.), проводим перпендикуляр до пересечения с кривой $\sigma = f(C)$. Для полученной точки строим касательную и продолжаем их до пересечения с осью ординат (см. рисунок 17). Через точки, к которым проведены касательные, проводим прямые, параллельные оси абсцисс, и продолжаем их до пересечения с осью ординат. Получаем отрезок AB и измеряем его длину. Величина отрезка выражена в единицах поверхностного натяжения, равна

$$AB = -C \frac{d\sigma}{dC}$$

Подставляя в формулу (2), получаем

$$\Gamma = \frac{AB}{RT}$$

при концентрации, соответствующей точке касания.

Опыт 2

Определение поверхностной активности растворов гомологического ряда спиртов. Правило Траубе–Дюкло

В чистых колбах (9 шт.) готовим серию растворов спиртов: пропилового, бутилового, амилового соответствующих концентраций: 0,5; 0,25; 0,125 моль/л по 20 см³ каждого (разбавляя каждый последующий в два раза).

Измерение поверхностного натяжения производим на приборе Ребиндера при постоянной температуре (см. описание в опыте 1).

На основании полученных данных (таблица 2) вычисляем поверхностное натяжение для всех исследуемых растворов ПАВ и строим графики зависимости $\sigma = f(C)$.

Таблица 2

Исследуемые растворы ПАВ	пропиловый			бутиловый			амиловый		
C , моль/дм ³	0,5	0,25	0,125	0,5	0,25	0,125	0,5	0,25	0,125
Δh , см									
σ , мДж/м ²									

Проверяем на графике соблюдение правила Траубе–Дюкло двумя методами:

– по угловому коэффициенту касательных (см. рисунок 18), проведенных в точке $C = 0$, где $\sigma = \sigma_0$, определяем поверхностную активность трех ПАВ (G_k, G_{k+1}, G_{k+2}). По правилу Траубе–Дюкло,

$$\frac{G_{k+2}}{G_{k+1}} = \frac{G_{k+1}}{G_k};$$

– проверяем применимость уравнения Шишковского (4) к экспериментальным зависимостям $\sigma = f(C)$ и определяем константы A и B его уравнения

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln(1 + AC) \text{ при } A \gg 1.$$

Уравнение принимает вид:

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln AC,$$

или

$$\sigma_0 - \sigma = B \cdot \ln A + B \ln C,$$

т.е.

$$\Delta\sigma = 2,3B \cdot \lg A + 2,3B \cdot \lg C.$$

Значения A и B находим, построив зависимость $\sigma_0 - \sigma$ от $\lg C$ (рисунок 20).

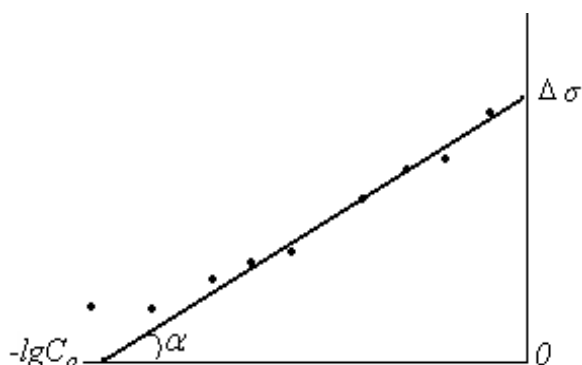


Рисунок 20. – Зависимость изменения поверхностного натяжения от логарифма концентрации

Затем экстраполируем полученную прямую до оси абсцисс.

Угловой коэффициент наклона прямолинейного участка равен $2,3B$, откуда

$$B = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{2,3}$$

(тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс), а константа

$$A = \frac{1}{C_0},$$

где C_0 – концентрация, при которой $\Delta\sigma = 0$.

Для растворов ПАВ, принадлежащих одному гомологическому ряду, константа B в уравнении Шишковского постоянна:

$$B_{k+1} = B_k,$$

а константа A увеличивается с ростом k , причем

$$\frac{A_{k+2}}{A_{k+1}} = \frac{A_{k+1}}{A_k}.$$

После такой проверки констант A и B рассчитываем адсорбцию Γ , размеры молекул ПАВ, площадь поперечного сечения S_0 и осевую длину молекулы ПАВ δ по следующим формулам:

$$\Gamma \sim \frac{B}{RT}, \quad S_0 = \frac{1}{\Gamma \sim N_A}, \quad \delta = \Gamma \sim \frac{M}{\rho},$$

где N_A – постоянная Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹);

$\Gamma \cdot N_A$ – число молекул, адсорбированных 1 см² поверхности;

M и ρ – молекулярная масса и плотность ПАВ (см. приложение).

Значения A , B , Γ , S_0 , δ рассчитываем для каждого ПАВ и данные помещаем в таблицу 3.

Таблица 3

ПАВ	A	B	Γ	S_0	δ
Пропиловый спирт					
Бутиловый спирт					
Амиловый спирт					

Опыт 3

Изотерма поверхностного натяжения раствора ПИВ

Для проведения опыта берут 4 М раствор CaCl_2 и готовят ряд растворов по 20 см³ с убывающей концентрацией 4; 2; 1; 0,5; 0,25 моль/дм³.

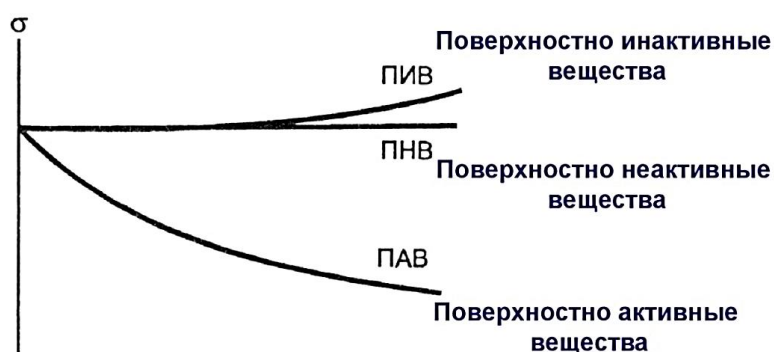
Затем на приборе Ребиндера измеряют высоту столба манометрической жидкости для всех приготовленных растворов. Результаты измерений заносят в таблицу 1. Поверхностное натяжение для каждой концентрации вычисляют по формуле

$$\sigma = \frac{\Delta h}{\Delta h_0} \cdot \sigma_0,$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды при определенной температуре (таблица 5);

Δh и Δh_0 – разность уровней манометрической жидкости для воды и исследуемого раствора.

Строят график зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора ПИВ:



Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для ПИВ, ПНВ и ПАВ.

Таблица 4

Концентрация раствора, моль/дм ³	H ₂ O	4	2	1	0,5	0,25
Разность уровней манометрической жидкости Δh , см						
Поверхностное натяжение σ						

Контрольные вопросы

1. В каких единицах измеряется поверхностное натяжение?
2. Почему поверхностное натяжение воды больше, чем поверхностное натяжение бензола?
3. Каким уравнением Гиббса связаны между собой адсорбция и поверхностное натяжение?
4. Вычислить поверхностную активность валериановой кислоты на границе ее водного раствора с воздухом при $C = 0,01$ моль/л. Значения констант Шишковского: $A = 17,7$; $B = 19,72$.
5. Что такое адгезия и как она выражается?
6. Как записывается соотношение, выражающее правило Антонова?
7. Как изменяется зависимость $\sigma = f(C)$ водных растворов ПАВ, принадлежащих к одному гомологическому ряду?

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 5. – Поверхностное натяжение воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
10	74,22	14	73,64	18	73,05	22	72,44	26	71,82
11	74,07	15	73,49	19	72,90	23	72,28	27	71,66
12	73,93	16	73,34	20	72,75	24	72,13	28	71,50
13	73,78	17	73,19	21	72,59	25	71,97	29	71,35

Таблица 6

ПАВ	Молекулярная масса	Плотность	ПАВ	Молекулярная масса	Плотность
Амиловый спирт	88,10	0,815	Уксусная к-та	60,03	1,049
Бутиловый спирт	74,04	0,804	Этиловый спирт	46,05	0,780
Валериановая к-та	102,08	0,932	Муравьиная к-та	46,02	1,220
Изоамиловый спирт	88,10	0,810	Молочная к-та	90,05	1,240
Изобутиловый спирт	74,08	0,800	Пропиловый спирт	60,09	0,804
Масляная кислота	88,06	0,964	Изопропилов. спирт	60,09	0,789
Пропионовая к-та	74,05	0,992	Этиленгликоль	62,00	1,113
Изовалериановая к-та	102,08	0,931	Аллиловый спирт	58,08	0,854

Лабораторная работа 2

РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы:

- 1) исследование кинетики набухания гелей;
- 2) исследование влияния pH на набухание ВМС;
- 3) исследование устойчивости ВМС под влиянием электролита.

Теоретическая часть

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – вещества, молекулярная масса которых составляет десятки и сотни тысяч единиц. К ним относятся: натуральный и искусственный шелк, шерсть, хлопок, синтетические смолы, пластмассы, натуральный и синтетический каучуки, синтетические волокна (капрон, нитрон, лавсан и др.), белковые вещества, крахмал, целлюлоза и ее производные и др.

Растворы ВМС стали первым объектом исследования коллоидной химии. Внешнее сходство этих растворов с клеями послужило причиной появления в науке термина, введенного Грэмом, «коллоидный раствор» («колла» – клей). Подобно всем веществам, ВМС могут давать как молекулярные, так и коллоидные системы, в зависимости от природы растворителя (например, каучук молекулярно растворим в бензоле, а в воде дает дисперсию – латекс). Растворы ВМС следует рассматривать как промежуточное звено между золями и истинными растворами низкомолекулярных веществ.

Большие размеры молекул ВМС и взаимодействие между ними при больших концентрациях придают им свойства, общие со свойствами дисперсных систем (вязкость, студенистость, набухание и др.).

Изучение природы растворов, проведенное В.А. Каргиным, показало, что высокомолекулярные соединения в родственных растворителях образуют молекулярные растворы, которые обладают всеми признаками гомогенных систем: образуются самопроизвольно, неограниченно устойчивы, обратимы и подчиняются термодинамическому правилу фаз Гиббса.

Набухание и растворение

Процесс растворения ВМС, приводящий к образованию гомогенного раствора, протекает самопроизвольно, но в течение длительного времени, т.к. скорость диффузии макромолекул очень мала. Первой стадией растворения является набухание полимера. При набухании ВМС молекулы растворителя

проникают вглубь его. Этому способствует неплотная структура ВМС, состоящая из нитевидных и изогнутых макромолекул.

Давление, возникающее при диффузии молекул растворителя внутрь полимера (как внутрь осмотической ячейки), называют **давлением набухания**.

Различают два вида набухания:

- неограниченное, заканчивающееся полным растворением (рисунок 21, кривая 1);
- ограниченное, приводящее к образованию набухшего полимера – студня (рисунок 21, кривая 2).

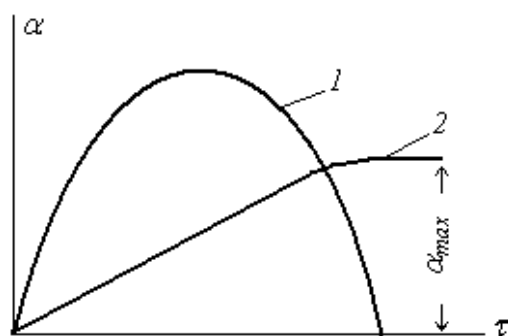


Рисунок 21. – Кинетика процесса набухания

Например, желатин в воде набухает ограниченно, а при повышении температуры – неограниченно.

Набухание носит избирательный характер. Оно наблюдается только в жидкостях с близким к ним химическим строением. Так, углеводородные полимеры хорошо набухают и растворяются в жидких углеводородах (бензине, бензоле и др.). Полимеры, содержащие в своем составе полярные группы, набухают в полярных растворителях: воде, спиртах, карбоновых кислотах, альдегидах. Мерой набухания служит степень набухания:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (6)$$

где m – масса набухшего образца;

m_0 – масса сухого образца.

Масса набухшего полимера складывается из массы сухого вещества m_0 и массы жидкости, поглощенной полимером q :

$$m = m_0 + q,$$

$$q = V \cdot \rho,$$

где V – объем поглощенной жидкости, см^3 ;
 ρ – плотность жидкости.
 Преобразовав, получаем

$$\alpha = \frac{(m_0 + V \cdot \rho) - m_0}{m_0} = \frac{V \cdot \rho}{m_0}. \quad (7)$$

Процесс набухания происходит с определенной скоростью. Скорость можно рассчитать, используя уравнение

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_{\max} - \alpha), \quad (8)$$

где α_{\max} – максимальная степень набухания;
 α – степень набухания во времени;
 k – константа скорости процесса.
 Интегрируя уравнение (8) получим:

$$\begin{aligned} -\ln(\alpha_{\max} - \alpha) &= k\tau + \text{const}, \\ -\lg(\alpha_{\max} - \alpha) &= k\tau/2,3 + \text{const}. \end{aligned}$$

При $\tau = 0$, $\alpha = 0$ и, следовательно, $-\lg\alpha_{\max} = \text{const}$.
 Тогда $-\ln(\alpha_{\max} - \alpha) = -\lg\alpha_{\max} + k\tau/2,3$,

$$\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha} = \frac{k\tau}{2,3}. \quad (9)$$

Уравнение (9) является уравнением прямой линии. Построив зависимость $\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$ от τ , находим $k/2,3$ как тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс, а затем вычисляем константу скорости набухания $k = 2,3 \text{tg}\varphi$ (рисунок 22).

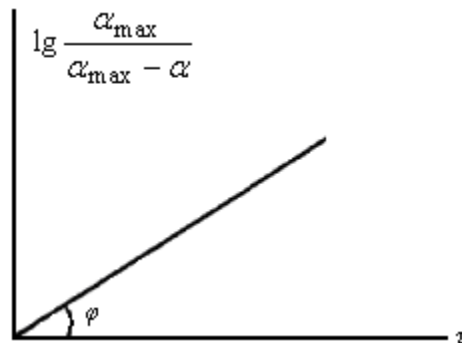


Рисунок 22

На степень и скорость набухания ВМС в данном растворителе влияют: температура, давление, величина рН среды, присутствие посторонних веществ (особенно электролитов), степень измельчения.

При увеличении температуры скорость набухания увеличивается, а степень предельного набухания уменьшается (принцип Ле-Шателье).

С повышением давления степень набухания всегда повышается, поскольку набухание сопровождается уменьшением суммарного объема системы.

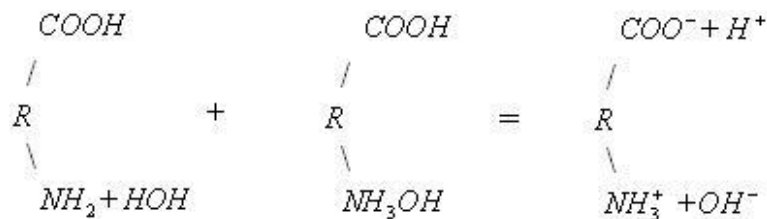
Экспериментально установлено, что на набухание биополимеров оказывает влияние наличие электролитов. При этом анионы оказывают большее влияние, чем катионы. Причем одни анионы усиливают набухание, а другие ослабляют. Анионы по степени влияния на набухание белков располагаются в лиотропный ряд (ряд Гоффмейстера):



Анионы, расположенные до хлорид-иона, усиливают набухание в нисходящем порядке. Хлорид занимает близкое к нейтральному положение, а последующие анионы уменьшают набухание. **В достаточно кислой среде все анионы уменьшают набухание.**

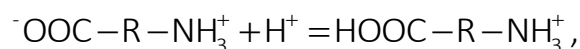
Влияние концентрации водородных ионов и солей на набухание нашло большое практическое применение, например, при дублении кож, в варке целлюлозы и др.

Белки относятся к **полиамфолитам**, т.е. к веществам, способным в зависимости от условий проявлять свойства как оснований, так и кислот. Остатки ионогенных аминокислот (аспарагиновой и глутаминовой кислот, аргинина, лизина и гистидина) могут находиться как в протонированной, так и в депротонированной формах. **Состояние, при котором суммарный заряд полиамфолита равен нулю, называется изоэлектрическим.** Значение рН раствора, соответствующее изоэлектрическому состоянию, называется **изоэлектрической точкой (p_i)**. В среде с большей кислотностью, чем в изоэлектрической точке ($\text{pH} < p_i$), ионизация карбоксильных групп подавлена, вследствие чего белок находится в форме макрокатионов, положительный заряд которых обусловлен наличием $-\text{R}-\text{NH}_3^+$ -групп. В среде с меньшей кислотностью, чем в изоэлектрической точке ($\text{pH} > p_i$), карбоксильные группы депротонированы, вследствие чего белок находится в форме макроанионов, отрицательный заряд которых обусловлен наличием $-\text{R}-\text{COO}^-$ -групп. Схематически диссоциацию этих групп белка, учитывая гидратацию аминогрупп, можно представить так:

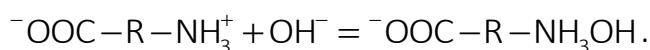


Заряд белковой молекулы в нейтральной среде определяется соотношением количества свободных групп $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ и степенью их диссоциации. Чем больше карбоксильных групп, тем выше отрицательный заряд, и белок будет проявлять свойства слабой кислоты. Преобладание аминогрупп сообщает белку основные свойства и положительный заряд.

В кислой среде белок заряжается положительно:



в щелочной – отрицательно:



Возникновение электрического заряда в состоянии, отличающемся от изоэлектрического, обуславливает электрофоретическую подвижность белков. Направление движения макромолекул белков в электрическом поле (к катоду или аноду) зависит от значения pH. Белки, как и все амфолиты, имеют определенную величину изоэлектрической точки. В таблице 7 приведены значения изоэлектрических точек некоторых наиболее распространенных белков.

Таблица 7. – Изоэлектрические точки некоторых белков

Белок	ИЭТ
Пепсин желудочного сока	2,00
Казеин молока	4,60
Желатин	4,67
Яичный альбумин	4,71
γ -Глобулин крови	6,40

При $\text{pH} < p_i$ протонируются основные группы в боковых цепях; белок находится в форме макрокатиона и перемещается к катоду. При $\text{pH} = p_i$ белок находится в электронейтральной форме (макромолекула) и в электрическом поле не перемещается. При $\text{pH} > p_i$ белок перемещается к аноду, т.к. находится в форме макроаниона вследствие депротонирования кислотных групп в боковых цепях. Макроанионы различаются электрофоретической подвижностью, которая зависит от размера иона и его заряда.

Описанные закономерности используются в электрофоретическом методе анализа белков. С помощью электрофореза можно разделить на отдельные фракции сложные смеси белков.

С изменением формы макромолекул связано изменение вязкости растворов, т.к. молекулы в развернутом состоянии оказывают наибольшее сопротивление потоку и придают растворам высокую вязкость. А наиболее плотные молекулярные клубки отвечают наименьшей вязкости растворов. Из рисунка 23, на котором представлена зависимость относительной вязкости 0,67% раствора желатина от рН, видно, что наименьшая вязкость наблюдается при рН = 4,67. С удалением от ИЭТ в обе стороны вязкость раствора растет, поскольку макромолекулы распрямляются. Однако при очень высокой кислотности и щелочности вязкость начинает падать – молекулы снова сворачиваются в клубок.

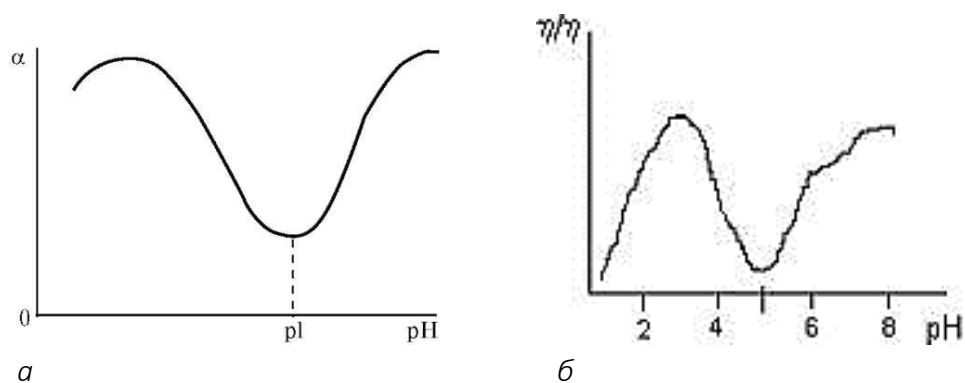


Рисунок 23. – Зависимость степени набухания (а) и вязкости (б) желатина от рН среды

Влияние рН раствора на набухание определяют действием кислот и щелочей. Минимум набухания наблюдается в изоэлектрической точке рI (для желатина при рН = 4,67) (см. рисунок 23, а). При повышении концентрации водородных или гидроксильных ионов набухание сначала увеличивается, достигает определенного максимума, а затем, при очень больших концентрациях ионов H^+ и OH^- , снова начинает падать (максимум набухания для желатина, рН = 3,2). Добавление электролитов вызывает помутнение, изменение вязкости, степени набухания и т.д. При увеличении концентрации соли в растворе происходит выпадение ВМС в осадок – это явление называется **высаливанием**. Высаливающим действием обладают не только соли, но также все вещества, способные взаимодействовать с растворителем и понижать растворимость ВМС. Например, хорошо высаливают желатин из водных растворов ацетон и спирт, т.к. они легко связываются с водой и тем самым дегидратируют частицы желатина.

По высаливающему действию ионы электролитов располагаются в лиотропные ряды:

ряд анионов: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$;

ряд катионов: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$.

Высаливающее действие ионов в приведенных рядах ослабевает слева направо. Внешне высаливание напоминает коагуляцию, но отличается по своей природе. Высаливание – процесс обратимый, при добавлении воды осадок снова переходит в раствор.

Гелеобразование в коллоидных системах и студнеобразование в растворах органических полимеров зависят от ряда факторов, из которых наиболее существенны следующие.

- природа дисперсной фазы;
- форма частиц дисперсной фазы;
- концентрация;
- температура;
- время;
- pH раствора.

Электролиты неодинаково влияют на застудневание. Одни электролиты (точнее их ионы) ускоряют застудневание, другие, наоборот, замедляют, а в некоторых случаях совершенно устраняют возможность перехода золя в гель или раствора ВМС в студень.

Катионы мало влияют на застудневание. Если же сравнивать соли с одинаковым катионом и различными анионами, то оказывается, что наиболее эффективно действуют серноокислые и уксуснокислые соли, ускоряющие застудневание. Хлориды и иодиды задерживают, а роданиды совершенно устраняют возможность перехода растворов ВМС в студень.

Анионы на желатинирование влияют в следующем порядке (так называемый прямой лиотропный ряд Гофмейстера):

$\text{SO}_4^{2-} > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} > \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} > \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$
цитрат тартрат ацетат

(**Тартраты** – соли и эфиры винной кислоты. $\text{O}^- \text{OC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^-$)

Различия в указанных свойствах электролитов объясняются степенью их гидратации, которая четко выражена, например, у сульфат- и цитрат-ионов, а также различной адсорбируемостью анионов; это качество лучше выражено у роданид- и иодид-ионов, которые адсорбируются вместе со своими гидратными оболочками, тем самым, затрудняя процесс желатинирования.

Гелеобразование имеет место при введении очень малых количеств электролитов-коагуляторов, обеспечивающих возникновение небольшого числа коагуляционных центров на особых точках поверхности частиц: концах, углах, ребрах и отдельных неровностях, по которым и происходит сцепление частиц. При введении значительных количеств тех же электролитов всегда возникают отдельные агрегаты хлопьев, которые, достигнув достаточных размеров, образуют компактный осадок – коагель – с видимым разрушением – расслоением системы. В этом случае на поверхности частиц образуется много коагуляционных центров, и сцепление частиц происходит практически по всей поверхности.

Экспериментальная часть

Оборудование и посуда: стеклянная воронка, набор градуированных пробирок, стаканы емкостью 50 см³, микрошпатель, пипетка емкостью 10 см³.

Реактивы: желатин, 0,1н растворы CH₃COOH и CH₃COONa, 1н растворы электролитов: K₂SO₄, CH₃COOK, KCl, KI и KCNS.

Опыт 1

Зависимость степени набухания желатина от pH раствора

Для выполнения опыта в шести стаканах готовят буферные смеси, состоящие из 0,1 н CH₃COOH и 0,1н CH₃COONa в соотношении, указанном в таблице 8.

Таблица 8

Состав раствора	№ стаканов						
	1	2	3	4	5	6	7
0,1н CH ₃ COOH, см ³	18	14	10	6	2	–	–
0,1н CH ₃ COONa, см ³	2	6	10	14	18	–	–
H ₂ O дистиллированная, см ³	–	–	–	–	–	20	20

Замеряют pH буферных смесей на pH-метре.

В семь градуированных пробирок насыпают по 1 см³ сухого порошка желатина, нумеруют пробирки и вливают из соответствующих по номерам стаканов по 10 мл приготовленные буферные смеси. Содержимое пробирок перемешивают встряхиванием. Через 1 ч измеряют увеличение объема желатина при набухании. Вычисляют степень набухания по формуле

$$\alpha_{\tau} = \frac{V_{\tau} - V_0}{V_0}, \text{ или в процентах } \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%,$$

где V_0 – объем желатина до набухания, см³;
 V – объем желатина после набухания, см³.

Результаты заносят в таблицу 9. Строят график зависимости степени набухания желатина от pH раствора $\alpha = f(\text{pH})$.

Таблица 9

№ пробирок	pH раствора	V_0 , см ³	V , см ³	α , %
1				
2				
и т.д.				

В пробирках №№ 6 и 7 (с дистиллированной водой) замеры производят через определенные промежутки времени (5 мин). Результаты опыта (среднее значение из двух пробирок №№ 6, 7) записывают в таблицу 10.

Вычислив значения степени набухания α , строят график зависимости α от τ и из него определяют значение α_{\max} (см. рисунок 21, кривая 1). Затем строят график зависимости $\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}}$ от τ (см. рисунок 22) и находят константу скорости набухания (при нахождении $\text{tg}\varphi$ следует учитывать масштабы по осям).

Таблица 10

Время от начала опыта τ , мин	Объем поглощенной жидкости $V_{\tau} - V_0$ см ³	Степень набухания $\alpha_{\tau} = \frac{V_{\tau} - V_0}{V_0}$	$\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}}$	$\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}}$
5				
10				
и т.д.				

Делаем вывод об ограниченности степени набухания желатина при комнатной температуре. Далее пробирки №№ 6, 7 помещаем в стакан с горячей водой 70 °С. При перемешивании стеклянной палочкой убеждаемся, что желатин растворился. Охлаждаем пробирки до комнатной температуры под струей холодной воды. Наблюдаем за поведением раствора. Раствор остается гомогенным. В пробирку № 6 добавляем 0,5 см³ концентрированного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ и интенсивно перемешиваем встряхиваем. Наблюдаем за образованием геля (потеря текучести раствора). Сравниваем с пробиркой № 7. Делаем выводы. Пробирки №№ 6, 7 оставляем в холодной

водопроводной воде. Засекаем время образование геля. Сопоставляем время начала гелеобразования в этих пробирках. Делаем вывод.

Опыт 2

Влияние электролитов на степень набухания желатина

Шесть градуированных пробирок нумеруют и насыпают в каждую по 1 см³ сухого порошка желатина. Пробирки устанавливают в штатив. В каждую из пробирок вливают по 10–15 см³ 1н растворов электролитов: K₂SO₄, CH₃COOK, KCl, H₂O, KI, KCNS (в первую пробирку K₂SO₄, во вторую – CH₃COOK и т.д.). Через 1 ч измеряют увеличение объема при набухании и вычисляют степень набухания по формуле

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\% .$$

Данные записывают в таблицу 11.

Таблица 11

Объем, см ³	Электролиты					
	K ₂ SO ₄	CH ₃ COOK	KCl	H ₂ O	KI	KCNS
V ₀ , см ³						
V, см ³						
α, %						

Делаем выводы о влиянии аниона (кислотных остатков) на степень набухания полимера.

Оформляем отчет по результатам работы (с итоговыми выводами).

Контрольные вопросы

1. Что называется набуханием? Какие факторы влияют на этот процесс?
2. Какими явлениями сопровождается набухание? Что является мерой набухания?
3. Объясните ограниченное и неограниченное набухание. Почему вулканизированный каучук при всех температурах в органических растворителях набухает ограниченно?
4. Сколько воды поглотит 0,2 г желатина при степени набухания, равной 500%? При каких условиях можно получить истинный раствор желатина?

5. Сколько воды поглотят 5 г белка, если его степень набухания равна 300%? Как зависит степень набухания от структуры полимера?
6. Какие два вида набухания различают? Приведите примеры.
7. В чем заключается избирательный характер набухания?
8. Как графически можно определить константу скорости набухания?
9. Какие факторы, как и почему влияют на степень и скорость набухания?
10. Дайте определение понятию «изоэлектрическая точка». Почему в изоэлектрической точке степень набухания минимальна?
11. Что называется высаливанием? Чем высаливание отличается от коагуляции?

Лабораторная работа 3

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОМ АДСОРБЕНТЕ

Цель работы: получение изотермы адсорбции ПАВ на активированном угле, расчет констант b и $1/n$ для уравнения Беденкера–Фрейндлиха.

Теоретическая часть

Адсорбция – процесс самопроизвольного изменения концентрации какого-либо вещества у поверхности раздела двух фаз, т.е. между поверхностным слоем и объемной фазой.

Адсорбентом называется вещество, на поверхности которого происходит адсорбция. Вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, называют **адсорбтивом**, уже адсорбированное вещество – **адсорбатом**.

Процесс, обратный адсорбции, когда часть молекул с поверхности переходят обратно в объем, называется **десорбцией**. При равенстве скоростей адсорбционного и десорбционного процессов наступает динамическое состояние равновесия – **равновесная адсорбция**.

Адсорбция обусловлена наличием адсорбционных сил. Они имеют различную природу и действуют между атомами и молекулами, находящимися на поверхности.

Процесс адсорбции вещества протекает с **выделением** тепла, десорбция – с **поглощением** тепла. Следовательно, согласно принципу Ле Шателье, с ростом температуры количество адсорбированного вещества уменьшается, с понижением температуры адсорбция усиливается.

На границе твердое тело–раствор явление адсорбции сильно усложняется наличием третьего компонента – растворителя. Молекулы растворителя тоже могут адсорбироваться на поверхности адсорбента и, следовательно, составляют конкуренцию молекулам адсорбтива. Растворенное вещество может адсорбироваться на адсорбенте, только вытесняя молекулы растворителя с его поверхности. Кроме того, адсорбция на границе твердое тело–раствор усложняется взаимодействием молекул адсорбтива с молекулами растворителя.

Для количественного описания адсорбции применяют две величины:

– **абсолютную величину адсорбции** (A). Ее измеряют количеством вещества адсорбата или его массой в поверхностном слое, приходящимся на

единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента. Она равна концентрации адсорбата в поверхностном слое c^s , умноженной на толщину этого слоя δ :

$$A = c^s \delta; \quad (10)$$

– **избыточную**, или так называемую **гиббсовскую адсорбцию** (Γ). Она показывает, насколько увеличилась концентрация адсорбата в результате адсорбции:

$$\Gamma = A - c\delta, \quad (11)$$

где c – равновесная концентрация **адсорбтива** в объеме.

Когда концентрация адсорбата на поверхности адсорбента значительно превышает его концентрацию в объеме, т.е. $c^s \gg c$, то можно считать, что $\Gamma = A$.

Гиббсовская адсорбция – это избыток вещества в межфазном поверхностном слое, приходящийся на единицу площади поверхности или единицу массы поверхности по сравнению с его количеством в таком же объеме фазы:

$$\Gamma = \frac{c^s \cdot V}{s} = c^s \cdot \delta, \quad (12)$$

где c^s – избыточная концентрация вещества в поверхностном слое;

V – объем поверхностного слоя;

s – площадь межфазной поверхности;

δ – толщина поверхностного слоя.

Существует несколько теорий, объясняющих процесс адсорбции. Согласно одной из них — теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, упрощенная модель адсорбции описывается следующим уравнением:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_p c}{1 + K_p c}, \quad (13)$$

где $K_p = \frac{k_a}{k_d}$ – константа адсорбционного равновесия;

c – равновесная концентрация адсорбтива;

Γ_{\max} – емкость адсорбционного монослоя. Ее называют также **предельной величиной адсорбции**.

Адсорбцию чаще всего выражают зависимостью количества адсорбированного вещества от равновесной концентрации адсорбтива при постоянной температуре, т.е. строят график $\Gamma = f(C_p)$ при $T = \text{const}$.

Зависимость величины адсорбции от концентрации вещества при постоянной температуре называется **изотермой**.

Изотерма адсорбции Ленгмюра в координатах $\Gamma = f(c)$ является гиперболой (рисунок 24).

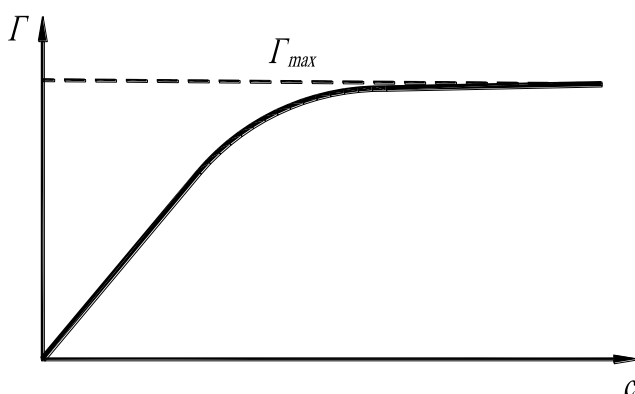


Рисунок 24. – Изотерма адсорбции Ленгмюра

При использовании пористых адсорбентов величины абсолютной адсорбции A и гиббсовской адсорбции Γ становятся практически равными. Поэтому для практического определения величины гиббсовской адсорбции можно использовать формулу

$$\Gamma = \frac{v}{m} = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m}, \quad (14)$$

где Γ – удельная адсорбция, моль/г;

c_0 – начальная концентрация вещества в растворе, моль/л;

c – равновесная концентрация вещества в растворе, содержащем адсорбент, моль/л;

V – объем раствора, из которого проведена адсорбция, л.

Уравнение Ленгмюра не учитывает взаимодействия между адсорбированными частицами, реальную структуру поверхности адсорбента, а также возможность адсорбции адсорбтива в несколько слоев.

Для более сложных случаев адсорбция на твердом веществе (адсорбенте) описывается эмпирическим уравнением Беденкера–Фрейндлиха в виде степенного уравнения:

$$\Gamma = \beta c^{\frac{1}{n}}, \quad (15)$$

где Γ – адсорбция, моль/г;

C – равновесная концентрация, установившаяся после адсорбции, моль/дм³;

β и $1/n$ – константы, которые могут быть найдены графическим путем, причем n всегда больше единицы.

Уравнение (10) описывает повышающую параболы изотермы адсорбции, в случае мономолекулярной адсорбции имеет вид, показанный на рисунке 24.

Константа β для различных адсорбционных систем колеблется в широких пределах. Физический смысл ее становится понятнее, если принять $C = 1$. Тогда β представляет собой значение адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной 1 моль/дм³. Константа возрастает с увеличением длины углеводородного радикала ПАВ. Показатель $1/n$ является правильной дробью и характеризует степень приближения изотермы адсорбции к прямой.

Уравнение Фрейндлиха чаще всего применяется в логарифмических координатах:

$$\lg \Gamma = \lg \beta + 1/n \lg C, \quad (16)$$

что позволяет определить константы (рисунок 25).

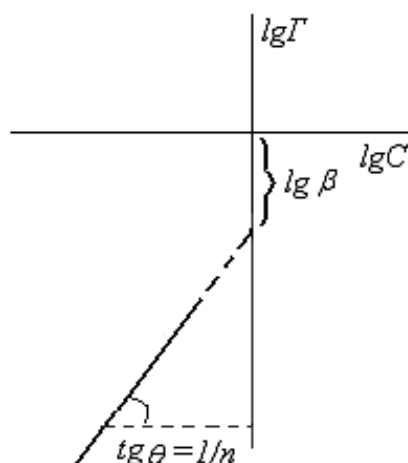


Рисунок 25. – Изотерма адсорбции в логарифмических координатах

При проведении адсорбции на твердом адсорбенте определяют начальные и равновесные концентрации адсорбата в растворе. Для определения концентрации растворов органических кислот чаще всего применяют

титрование раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Так, например, уксусная кислота титруется с достаточно большим скачком рН и определение конечной точки титрования не вызывает затруднений.

Адсорбционная способность зависит от природы растворителя, адсорбента и адсорбтива, температуры и концентрации.

Поскольку при адсорбции из раствора молекулы адсорбтива и растворителя являются конкурентами, то, очевидно, что чем хуже адсорбируется растворитель на адсорбенте, тем лучше будет адсорбироваться растворенное вещество.

Критерием адсорбируемости вещества (растворителя или растворенного вещества) на поверхности твердого тела может быть его **поверхностное натяжение**. Как известно, ПАВ обладают малым поверхностным натяжением. Поэтому, **чем больше поверхностное натяжение самой среды (растворителя), тем меньше молекулы растворителя способны к адсорбции на твердом теле и тем лучше на нем адсорбируется растворенное вещество (ПАВ)**. Адсорбция ПАВ на поверхности твердого тела обычно хорошо идет из водных растворов и много хуже из растворов органических растворителей, имеющих сравнительно малое собственное поверхностное натяжение.

Другим критерием пригодности растворителя в качестве среды для адсорбции является **теплота смачивания** этим растворителем адсорбента. Чем больше теплота смачивания, тем больше энергетическое взаимодействие растворителя с адсорбентом и тем менее пригодной средой для адсорбции является данный растворитель. Таким образом, можно сформулировать общее правило: **если взятый растворитель плохо смачивает твердую поверхность адсорбента, то адсорбция растворенного вещества из такого растворителя будет велика**.

Твердые вещества, состоящие из полярных молекул (алюмосиликаты), дают большой тепловой эффект при смачивании полярными растворителями (водой). Вещества, состоящие из неполярных частиц (уголь), выделяют больше тепла при смачивании неполярными жидкостями (углеводородами). **Неполярные адсорбенты, как правило, лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы, а полярные адсорбенты – полярные.**

Рассматривая влияние химической природы адсорбтива на его способность адсорбироваться на поверхности твердого тела, можно руководствоваться правилом, сформулированным Рибиндером: **вещество В может адсорбироваться на границе раздела фаз А и С, если оно будет уравнивать полярности этих фаз**.

Следовательно, на границе вода ($\epsilon = 78,3$) – уголь ($\epsilon \approx 1$) будет идти адсорбция веществ, имеющих промежуточные значения диэлектрической постоянной, таких как уксусная кислота ($\epsilon \approx 6$), бутиловый спирт ($\epsilon \approx 18$), анилин ($\epsilon \approx 7$) и ряда др. Т.е. должно соблюдаться условие

$$\epsilon_A > \epsilon_B > \epsilon_C \quad \text{или} \quad \epsilon_A < \epsilon_B < \epsilon_C.$$

Правило уравнивания полярности Ребиндера справедливо для любой границы раздела фаз. Например, на границе вода ($\epsilon = 78,3$) – толуол ($\epsilon \approx 2,4$) анилин ($\epsilon \approx 7$) будет выступать в роли ПАВ и может адсорбироваться на границе раздела фаз. На границе толуол – воздух ($\epsilon \approx 1$) анилин не может адсорбироваться. Толуол может выступать в роли ПАВ на границе анилин – воздух, т.к. он будет уравнивать полярности анилина и воздуха.

Из правила уравнивания полярностей вытекает, что **чем больше разность полярностей между растворимым веществом и растворителем, а, следовательно, меньше растворимость вещества, тем лучше оно будет адсорбироваться. И наоборот – чем лучше растворитель растворяет адсорбтив, тем хуже в этой среде протекает его адсорбция.**

Из правила Ребиндера вытекает, что дифильные молекулы ПАВ должны ориентироваться на границе таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная часть – к неполярной (рисунок 26).

К общим закономерностям для молекулярной адсорбции растворенных веществ на твердой поверхности относится зависимость от температуры и ее обратимость, поскольку по своей природе она носит физический характер. С увеличением температуры адсорбция из раствора уменьшается.

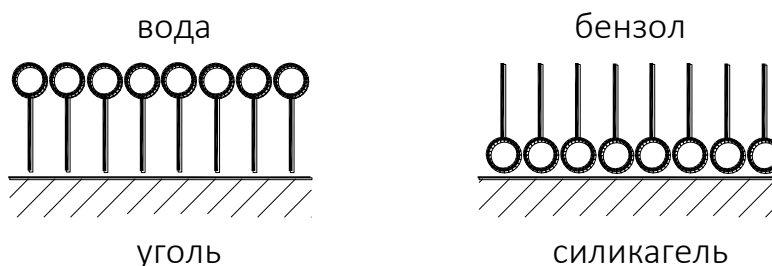


Рисунок 26. – Схема ориентации дифильных молекул на границе раздела неполярный адсорбент – полярный растворитель; полярный адсорбент – неполярный растворитель

Кроме общих положений о влиянии природы адсорбтива на адсорбцию имеется и ряд частных правил. Так, с увеличением молярной массы способность адсорбироваться возрастает. В данном классе органических соединений адсорбционная способность возрастает с увеличением числа двойных связей и гидроксильных групп. Органические соединения можно классифицировать в порядке убывания адсорбционной способности следующим образом:

кислоты > спирты, альдегиды, кетоны > непредельные углеводороды > > предельные углеводороды.

Ароматические соединения адсорбируются лучше, чем алифатические, а непредельные соединения – лучше, чем насыщенные. И наконец, так же как и при адсорбции на границе раствор – воздух, при адсорбции жирных кислот и спиртов на твердых веществах соблюдается правило Траубе: в любом гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеродной цепи на одну группу CH_2 увеличивает поверхностную активность в 3–3,5 раза.

Экспериментальная часть

Оборудование и посуда: теххимические весы, набор разновесов, фильтровальная бумага, микрошпатель, мерные колбы емкостью 50 см³, конические колбы емкостью 50 см³, пипетка емкостью 5 см³, мерный цилиндр емкостью 25 см³, стеклянные воронки, бюретка.

Реактивы: активированный уголь, 0,2 М раствор ПАВ (уксусная или пропионовая кислота), 0,1н раствор NaOH, фенолфталеин.

В мерных колбах на 50 см³ готовят пять исходных растворов уксусной или пропионовой кислоты так, чтобы концентрация каждого последующего раствора была вдвое меньше концентрации предыдущего. Наибольшая концентрация кислоты 0,2 М.

Для определения первоначальной концентрации приготовленных растворов кислоты отбирают пипеткой по 5 см³ каждого раствора в чистые колбы и титруют 0,1н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до устойчивой розовой окраски (титрование повторяют два раза).

В оставшиеся в мерных колбах растворы (по 40 см³) прибавляют по 1 г активированного угля (в каждую колбу) и оставляют смесь стоять 60 мин для установления равновесия адсорбции, взбалтывая время от времени. Через 60 мин отфильтровывают растворы и, отбирая по 5 см³

фильтрата, титруют 0,1н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина (титрование повторяют два раза).

Концентрацию кислоты до и после адсорбции вычисляют по формуле

$$C(1/z \text{ к-ты}) \cdot V(\text{к-ты}) = C(1/1 \text{ NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

где $C(1/z \text{ к-ты})$ – эквивалентная концентрация кислоты, моль/дм³;

$V(\text{к-ты})$ – объем кислоты, взятый для титрования, 5 см³;

$C(1/1 \text{ NaOH})$ – эквивалентная концентрация NaOH, 0,1 моль/дм³;

$V(\text{NaOH})$ – средний объем щелочи, пошедший на титрование, см³.

Экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицу 12.

Таблица 12

№ р-ра	Результаты титрования					
	До адсорбции			После адсорбции		
	$V(\text{к-ты}),$ см ³	$V(\text{NaOH}),$ см ³	$C_{\text{нач}}(1/z \text{ к-ты}),$ моль/дм ³	$V(\text{к-ты}),$ см ³	$V(\text{NaOH}),$ см ³	$C_{\text{равн}}(1/z \text{ к-ты}),$ моль/дм ³
1	5			5		
2	5			5		
3	5			5		
4	5			5		
5	5			5		

Количество адсорбированной кислоты вычисляют по формуле

$$\Gamma = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{равн}}}{m} \cdot V$$

где V – объем раствора кислоты, 0,4 дм³;

m – масса адсорбента, 1 г.

Результаты записывают в таблицу 13.

Таблица 13

№ р-ра	Концентрация кислоты, моль/дм ³		Γ , моль/г	$\lg \Gamma$	$\lg C_{\text{равн}}$	Относительная адсорбция $\Gamma_{\text{отн}} = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{равн}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\%$
	до адсорбции	после адсорбции				
1						
2						
3						
4						
5						

По полученным данным строят изотерму адсорбции, откладывая на оси ординат значения Γ , а на оси абсцисс – $C_{равн}$. Строят график на миллиметровой бумаге в координатах $\Gamma=f(C_{равн})$. Из графика (рисунок 24) находят величину Γ_{max} и рассчитывают **удельную поверхность адсорбента**:

$$S_{уд} = \Gamma_{max} N_A S_0,$$

где N_A – число Авагадро;

S_0 – площадь занимаемая одной молекулой уксусной кислоты на поверхности адсорбента ($S_0 = 0,21 \cdot 10^{-18}$ м², рисунок 27).

Далее, логарифмируя экспериментально найденные значения Γ и $C_{равн}$, строим график (см. рисунок 25) откладывая на оси ординат $\lg \Gamma$, а на оси абсцисс $\lg C_{равн}$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg b$, а тангенс угла ϑ наклона прямой к оси абсцисс – $1/n$, т.е. $\text{tg} \vartheta = 1/n$.

При нахождении тангенса угла наклона прямой следует учесть масштаб, выбранный при построении графика, т.е. брать не абсолютные значения линий $\lg \Gamma$ и $\lg C$ в миллиметрах или сантиметрах, а соответствующие им значения величин, отложенных на осях координат. Результаты отражаем в отчете.

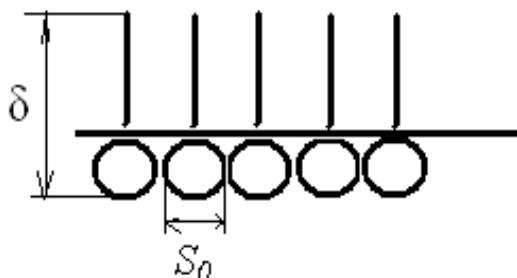


Рисунок 27. – Схема расположения ПАВ

Контрольные вопросы

1. Что называется адсорбцией, абсорбцией, физической адсорбцией, хемосорбцией? Приведите примеры.
2. Какова зависимость количества адсорбируемого вещества от его концентрации?
3. Что такое ионообменная адсорбция? Приведите примеры применения ионообменной адсорбции в химии, биологии и медицине.
4. Что такое адсорбент? Приведите примеры хороших твердых адсорбентов.

5. Изобразите график изотермы адсорбции в логарифмических координатах. Как при помощи данного графика можно определить значения b и $1/n$? В чем заключается физический смысл данных величин?
6. Изобразите общий вид изотермы адсорбции. Как изменится адсорбция и вид изотермы адсорбции при изменении температуры?
7. Как зависит константа b от длины углеводородного радикала?
8. Запишите уравнение Беденкера–Фрейнлиха. Для каждого обозначения укажите его физический смысл и единицы измерения.

Лабораторная работа 4 СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Цель работы:

- 1) получение кривых течения для ньютоновской жидкости и коллоидного раствора;
- 2) изучение зависимости структурной вязкости от температуры, концентрации, присутствия электролитов.

Теоретическая часть

Многие дисперсные системы обладают способностью образовывать внутренние сетчатые структуры с определенными механическими свойствами.

По характеру контактов между частицами образующие структуры делят на две группы:

– **коагуляционные** структуры, которые обусловлены Ван-дер-Ваальсовыми силами молекулярного притяжения. Главной особенностью структур этой группы является **тиксотропия** – способность восстанавливать структуру после механического разрушения;

– **конденсационно-кристаллизационные** структуры, которые обусловлены фазовыми контактами. Структуры с фазовыми контактами разрушаются необратимо, обладают значительной прочностью и хрупкостью.

Основным методом исследования структуры дисперсных систем является **реологический**, который основан на зависимости между напряжением сдвига P и градиентом скорости течения dU/dx .

По характеру кривых течения $dU/dx = f(P)$ выделяют:

а) нормальные, или ньютоновские, жидкости, подчиняющиеся при тении законам Ньютона и Пуазейля,

$$P = \frac{F}{s} = \eta \frac{dU}{dx}, \quad (17)$$

где P – давление, обеспечивающее течение жидкости;

F – сила, приложенная к площади;

η – вязкость;

dU/dx – градиент скорости.

При построении кривых течения уравнение Ньютона записывается в виде

$$\frac{dU}{dx} = \frac{1}{\eta} P. \quad (18)$$

В координатах dU/dx от P кривая течения ньютоновской жидкости является прямой линией (рисунок 28, а). Тангенс угла наклона этой прямой равен $1/\eta$. Эта величина называется **текучестью**;

б) **аномально-вязкие** (структурированные) системы, не подчиняющиеся законам Пуазейля и Ньютона. Для кривых неньютоновских жидкостей наибольшее распространение получило уравнение Бингама:

$$P - Q = \eta' \frac{dU}{dx}, \quad (19)$$

где Q – константа, которую называют предельным динамическим напряжением сдвига;

η' – пластическая вязкость.

Кривая течения бингамовской жидкости – рисунок 28, б. В области малых значений P и dU/dx кривая имеет прямолинейный характер и течет в этих условиях как ньютоновские жидкости, обладающие большой вязкостью. Медленное течение с постоянной большой вязкостью без разрушения структуры называется **ползучестью**.

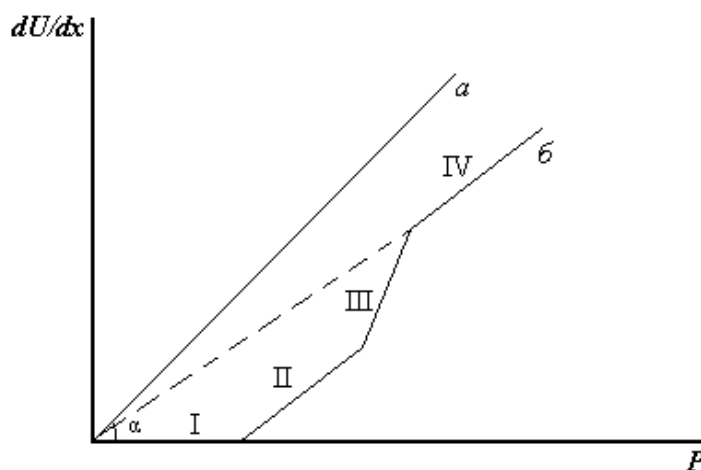


Рисунок 28. – Кривые течения ньютоновской (а) и бингамовской (б) жидкостей

Начальный прямолинейный участок кривой может быть настолько малым, что его не всегда удастся обнаружить. Вязкость при этом так велика, что систему можно рассматривать как твердое тело (см. рисунок 28, б, участок I). При дальнейшем увеличении напряжения больше предельно-статического дальнейшая зависимость между напряжением и градиентом теряется (см. рисунок 28, б, участки II, III). И, наконец, после полного разрушения структуры, появляется опять линейный характер зависимости dU/dx от P (см. рисунок 28, б, участок IV).

Вязкость растворов высокомолекулярных соединений

Вязкость жидкости – следствие внутреннего трения между отдельными слоями жидкости, движущимися с разными скоростями.

При **ламинарном движении** жидкости все слои движутся параллельно, по направлению от стенки к центру, со скоростями, возрастающими от одного слоя к другому. Когда соприкасающиеся слои жидкости движутся параллельно плоскости (их геометрического раздела) с различными скоростями, то между ними получается взаимодействие, равное силе F . Эта сила действует замедляюще на быстродвигающийся слой и ускоряюще на медленнодвигающийся. Эта сила F пропорциональна величине поверхности соприкосновения s и изменению разности скорости движения слоев dU в зависимости от расстояния dx от плоскости раздела, т.е. производной dU/dx , иначе $\frac{V_2 - V_1}{x}$, где $V_2 - V_1$ – разность между скоростями слоев, x – расстояние между слоями. Следовательно,

$$F = \eta s \frac{dU}{dx}. \quad (20)$$

Если $s = 1$ и $dU/dx = 1$, тогда $\eta = F$, где η – коэффициент вязкости, или коэффициент внутреннего трения, зависит от природы жидкости и температуры.

Выведем размерность вязкости в системе СИ:

F – в ньютонах, Н; s – в m^2 ; dU – в m/c ; dx – в метрах, тогда η – $H \cdot c/m^2$.

В системе СГС F – в динах, s – в cm^2 , $dU/dx = 1$ (на протяжении 1 см скорость меняется на 1 см/с). Вязкость выражается в пуазах. Пуаз – единица динамической вязкости в СГС системе единиц. Названа в честь Ж. Пуазейля. $1П = 0,1 H \cdot c/m^2 = 0,1 Pa \cdot c$. Так как вязкость воды при $20^\circ C$ близка к 0,01 пуаза, удобно пользоваться сотыми долями пуаза – сантипуазами.

Ламинарное течение жидкости, протекающей через капиллярную трубку, описывается известным уравнением Пуазейля:

$$V = \frac{\pi r^4 P \tau}{8 \eta l}, \quad (21)$$

где V – объем жидкости, вытекающей из капилляра, см³;
 r – радиус капилляра, см;
 P – сила, под действием которой движется жидкость, Н;
 τ – время протекания, сек;
 l – длина капилляра, см.
 Отсюда

$$\eta = \frac{\pi r^4 P \tau}{8 V l}. \quad (22)$$

Определение абсолютного коэффициента вязкости сопряжено со многими трудностями (например, знание абсолютного размера капилляра вискозиметра и др.), поэтому обычно определяют относительную вязкость по времени протекания одинаковых объемов испытуемой и стандартной жидкостей через один капилляр η/η_0 , где η – вязкость исследуемой жидкости; η_0 – вязкость стандартной жидкости.

Для водных растворов в качестве стандартной жидкости обычно принимают воду. V, r, l – постоянные величины, тогда

$$\frac{\pi r^4 P \tau}{8 V l} = K \text{ – постоянная величина,}$$

$$\eta = K P \tau.$$

Если жидкости вытекают под влиянием собственной тяжести при равных высотах столба жидкости, то отношение давлений можно заменить отношением плотностей:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho' \cdot \tau'}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \tau_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (23)$$

где ρ' – плотность исследуемого раствора;
 τ' – время его истечения;
 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды, можно принять за единицу;
 $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ – время истечения воды.

Присутствие в жидкости коллоидных частиц увеличивает вязкость. Это объясняется тем, что трущиеся слои текущей жидкости должны двигать сравнительно большие коллоидные частицы, затрудняющие скольжение слоев, благодаря чему внутреннее трение увеличивается. Это увеличение зависит от суммарного объема передвигаемых частиц дисперсной фазы.

В 1906 г. А. Эйнштейн предложил для коллоидно-дисперсных систем формулу, связывающую величину относительного трения с объемом коллоидного вещества в 1 см³ золя φ :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\varphi, \quad (24)$$

где η – вязкость золя;

η_0 – вязкость дисперсной среды.

Эта формула применима лишь к коллоидным растворам с малой концентрацией, когда частицы не влияют друг на друга, и при условии ламинарного течения.

Лиофильные золи: гидрозолы желатина, танина и др., даже при небольших концентрациях имеют вязкость большую, чем это требует формула (23). Это объясняется двумя причинами:

– эти золи могут легко переходить в гели, и в дисперсной системе появляется структура, напоминающая строение твердого тела;

– частицы лиофильных дисперсных систем, взаимодействуя с дисперсной средой, образуют сольватные оболочки, что приводит к возрастанию объема частиц.

Благодаря этому, система будет иметь большую вязкость, чем это следует из формулы Эйнштейна, которой подчиняются только лиофобные дисперсные системы.

Экспериментальная часть

Оборудование и посуда: электрическая плитка, набор ареометров, секундомер, плоскодонные колбы емкостью 100 см³, термостойкая коническая колба емкостью 200 см³, мерные цилиндры емкостью 200 см³, 100 см³ и 10 см³, вискозиметр Оствальда, резиновая груша, стеклянный шпатель, термометр.

Реактивы: крахмал или глицерин, 1н раствор KI, 1н раствор K₂SO₄.

Наиболее распространенным прибором для определения относительной вязкости является капиллярный вискозиметр Оствальда, который пред-

ставляет собой U-образную трубку (рисунок 29). Трубка **A** имеет в верхней части расширение, ограниченное двумя метками.

Вымытый, высушенный вискозиметр укрепляют вертикально в штативе и наливают через воронку 10 см^3 исследуемой жидкости в трубку **B**, после чего жидкость при помощи груши затягивают выше метки *ab* в колено **A**.

Время τ истечения жидкости под действием силы тяжести от метки *ab* до *cd* измеряют секундомером. Затем жидкость снова затягивают выше метки *ab* и повторяют определение до тех пор, пока не будут получены близкие значения τ .

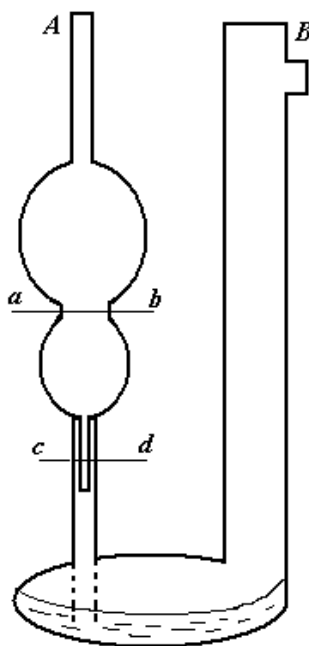


Рисунок 29. – Вискозиметр Оствальда

После работы вискозиметр необходимо промыть дистиллированной водой и закрепить в штативе вверх дном.

Опыт 1

Влияние концентрации коллоидов на вязкость

Для исследования готовят 200 см^3 1% или 2%-ного раствора крахмала (глицерина). Затем из полученного раствора готовят четыре раствора (по 100 см^3) различных концентраций, чтобы концентрация следующего раствора была вдвое меньше концентрации предыдущего. Замеряем ареометром плотности всех растворов.

Определяют с помощью секундомера время истечения – сначала для дистиллированной воды, затем исследуемых растворов, начиная с самой

малой концентрации. Каждое определение производят не менее двух раз. В вискозиметр наливают всегда одно и то же количество воды и исследуемого раствора. Зная время истечения воды и исследуемых растворов, рассчитывают относительную вязкость по уравнению (23).

Результаты опытов заносят в таблицу 14 и строят кривую зависимости вязкости от концентрации, откладывая на оси абсцисс концентрацию растворов, а по оси ординат $\eta_{отн}$.

Таблица 14. – Зависимость относительной вязкости золя от концентрации

Полученные данные	Вода	Массовая доля вещества, %			
		1,0	0,5	0,25	0,125
Время истечения, с					
Плотность, кг/дм ³					
Относительная вязкость					

Опыт 2

Влияние температуры на вязкость растворов

Измеряют вязкость исходного раствора при 10 °С, для чего вискозиметр с раствором помещают в водяную баню с $t = 10$ °С. После того, как жидкость в вискозиметре примет температуру воды (минут через 20), производят измерение τ . Затем определяют время истечения жидкости, поместив вискозиметр в воду при 20, 30 и 40 °С. Определяют плотность растворов. Вычисляют $\eta_{отн}$ и результаты заносят в таблицу 15. Строят график зависимости $\eta_{отн}$ от температуры.

Таблица 15. – Зависимость относительной вязкости золя от температуры

Полученные данные	$t, ^\circ\text{C}$			
	10	20	30	40
Время истечения, с				
Плотность, кг/м ³				
Относительная вязкость				

Опыт 3

Влияние солей на вязкость растворов

В три пробирки наливают по 5 см³ исходного раствора. Затем в первую пробирку приливают 5 см³ 1н раствора KI, во вторую – 5 см³ 1н раствора Na₂SO₄, в третью – 5 см³ дистиллированной воды. Тщательно взбалтывают содержимое всех трех пробирок и оставляют приблизительно на 30 мин. После этого определяют время истечения жидкости и рассчитывают

вязкость, приняв плотность растворов и воды за 1. Полученные результаты записывают в таблицу 16 и делают выводы о влиянии анионов на вязкость золя.

Таблица 16. – Влияние анионов на вязкость золя

Электролит	Время истечения, с	Относительная вязкость

Контрольные вопросы

1. Как записывается уравнение Пуазейля, выражающее ламинарное течение жидкости по капиллярам? Как выразить из него абсолютную вязкость?

2. Как можно вычислить относительную вязкость? Какие явления вызывают изменение вязкости?

3. Определенный объем глютеина вытекает из вискозиметра в течение 24,7 с. Для вытекания такого же объема чистой воды требуется 20 с. Вычислить коэффициент ϕ для глютеина по уравнению Эйнштейна.

4. 1%-ный раствор желатина вытекает из вискозиметра в течение 29 с, а такой же объем чистой воды за 10 с. Определить относительную вязкость раствора желатина и коэффициент ϕ для желатина по уравнению Эйнштейна.

5. Определенный объем воды вытекает из капиллярной пипетки в течение 10 с. Сколько потребуется времени для вытекания такого же объема раствора α -глиадина, имеющего относительную вязкость 1,06?

6. На чем основан реологический метод исследования структуры дисперсных систем? Запишите уравнение Бингама, раскройте физический смысл каждого обозначения в данном уравнении.

7. Изобразите графическую зависимость градиента скорости течения неньютоновской жидкости от прилагаемого напряжения. Как называется медленное течение с постоянной большой вязкостью без разрушения структуры? Обозначьте соответствующий участок на графике.

8. На какие две группы делят образующие структуры по характеру контактов между частицами? Характеризуйте данные группы.

9. Выведите размерность вязкости в системе СИ.

10. На чем основан реологический метод исследования структуры дисперсных систем? Запишите уравнение Ньютона, раскройте физический смысл каждого обозначения в данном уравнении.

11. Какие золи имеют большую вязкость: лиофильные или лиофобные? Почему?

12. Изобразите графическую зависимость градиента скорости течения ньютоновской жидкости от прилагаемого напряжения. Как при помощи данного графика можно определить значение $1/\eta$? Как называется данная величина?

13. Охарактеризуйте ламинарное течение жидкости.

Лабораторная работа 5
ЛИОФОБНЫЕ ЗОЛИ:
СИНТЕЗ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Цель работы:

- 1) освоение методов получения лиофобных золей и коагуляция их электролитами;
- 2) определение порогов коагуляции золь различными электролитами, проверка справедливости правила Шульце–Гарди.

Теоретическая часть

Классификация дисперсных систем

Дисперсной называют систему, в которой одно вещество распределено в среде другого, причем между частицами и дисперсионной средой есть граница раздела фаз. Дисперсные системы состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Поскольку дисперсная фаза находится в виде отдельных небольших частиц, то дисперсные системы, в отличие от гетерогенных систем со сплошными фазами, называют микрогетерогенными, а коллоидно-дисперсные системы – также ультрамикрогетерогенными, чтобы подчеркнуть, что в этих системах граница раздела фаз не может быть обнаружена в световом микроскопе. Коллоидное состояние является предельно высокодисперсным состоянием вещества.

Дисперсная система состоит как минимум из двух веществ, которые совершенно или практически не смешиваются друг с другом и не реагируют друг с другом химически. Первое из веществ (дисперсная фаза) мелко распределено во втором (дисперсионная среда). Фазы можно отделить друг от друга физическим способом (центрифугировать, экстрагировать и т.д.).

Многообразие дисперсных систем обусловлено тем, что образующие их фазы могут находиться в любом из трех агрегатных состояний.

Дисперсные системы классифицируют по дисперсности, агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивности взаимодействия между ними, отсутствию или образованию структур в дисперсных системах.

По **степени раздробленности (дисперсности)** системы делятся на следующие классы:

– грубодисперсные, размер частиц которых более 10^{-5} м; к ним относятся суспензии, эмульсии, пены и аэрозоли, различающиеся по фазовому составу дисперсной фазы и дисперсионной среды;

– тонкодисперсные (микрогетерогенные) с размером частиц 10^{-5} – 10^{-7} м;

– коллоидно-дисперсные (ультрамикрогетерогенные) с частицами размером 10^{-7} – 10^{-9} м.

Классификация по **агрегатным состояниям фаз** была предложена В. Оствальдом и широко используется до настоящего времени (таблица 17).

Недостатком классификации следует считать невозможность отнесения дисперсных систем с твердой или жидкой дисперсной фазой к какому-либо классу, если размер частиц составляет несколько нанометров.

Таблица 17. – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Агрегатное состояние дисперсной фазы	Агрегатное состояние дисперсионной среды	Условное обозначение фаза/среда	Название системы	Примеры
г	г	–	–	–
ж	г	ж/г	аэрозоли	туман, слоистые облака
т	г	т/г		дымы, пыли, перистые облака
г	ж	г/ж	газовые эмульсии, пены	газированная вода, мыльная, пожарная и пивная пены
ж	ж	ж/ж	эмульсии	молоко, масло сливочное, кремы
т	ж	т/ж	лиозоли, суспензии	лиофобные золи, суспензии, пасты, краски
г	т	г/т	твердые пены	пемза, пенопласт, активированный уголь, пенобетон
ж	т	ж/т	твердые эмульсии	минералы с жидкими включениями (опал, жемчуг)
т	т	т/т	твердые золи	сталь, чугун, драгоценные камни

Дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой называют аэрозолями. Туманы представляют собой аэрозоли с жидкой дисперсной фазой, а пыль и дым – аэрозоли с твердой дисперсной фазой. Пыль образуется при диспергировании твердых веществ, дым – при конденсации летучих веществ.

Пены – это дисперсия газа в жидкости, причем в пенах жидкость вырывается до тонких пленок, разделяющих отдельные пузырьки газа.

Эмульсиями называют дисперсные системы, в которых одна жидкость раздроблена в другой, причем жидкости нерастворимы друг в друге. Грубодисперсные системы твердых частиц в жидкостях называют суспензиями, или взвесьями, а предельно высокодисперсные – коллоидными растворами, или золями, часто лиозолями, чтобы подчеркнуть, что дисперсионной средой является жидкость. Если дисперсионной средой является вода, то такие золи называют гидрозольями, а если органическая жидкость – органо-золями.

В твердой дисперсионной среде могут быть диспергированы газы, жидкости или твердые тела. К твердым пенам относятся пенопласты, пенобетон, пемза, шлак, металлы с включением газов. Как своеобразные твердые пены можно рассматривать и хлебобулочные изделия. В твердых пенах газ находится в виде отдельных замкнутых ячеек, разделенных дисперсионной средой. Примером системы ж/т является натуральный жемчуг, представляющий собой известняк, в котором встречаются включения жидкой воды.

Большое практическое значение имеют дисперсные системы типа т/т. К ним относятся важнейшие строительные материалы (например, бетон), а также металлокерамические композиции (керметы) и ситаллы.

К дисперсным системам типа т/т относятся также некоторые сплавы, цветные стекла, эмали, ряд минералов, в частности некоторые драгоценные и полудрагоценные камни, многие изверженные горные породы, в которых при застывании магмы выделились кристаллы.

Способы получения дисперсных систем

Известны два способа получения дисперсных систем. В одном из них тонко измельчают (диспергируют) твердые и жидкие вещества в соответствующей дисперсионной среде, в другом вызывают образование частиц дисперсионной фазы из отдельных молекул или ионов.

Методы получения дисперсных систем измельчением более крупных частиц называют **диспергационными**. Методы, основанные на образовании частиц в результате кристаллизации или конденсации, называют **конденсационными**.

Диспергационные методы

К этой группе методов относят прежде всего **механические способы**, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной

поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит за счет внешней механической работы над системой. В результате твердые тела раздавливаются, истираются, дробятся или расщепляются, причем характерно это не только для лабораторных или промышленных условий, но и для процессов диспергирования, происходящих в природе (результат дробления и истирания твердых пород под действием сил прибоев, приливно-отливные явления, процессы выветривания и выщелачивания).

В лабораторных и промышленных условиях рассматриваемые процессы проводят в дробилках, жерновах и мельницах различной конструкции. Наиболее распространены **шаровые мельницы**. Это полые вращающиеся цилиндры, в которые загружают измельчаемый материал и стальные или керамические шары. При вращении цилиндра шары перекатываются, истирая измельчаемый материал. Измельчение может происходить и в результате ударов шаров. В шаровых мельницах получают системы, размеры частиц которых находятся в довольно широких пределах: от 2–3 до 50–70 мкм. Полый цилиндр с шарами можно приводить в круговое колебательное движение, что способствует интенсивному дроблению загруженного материала под действием сложного движения измельчающих тел. Такое устройство называется **вибрационной мельницей**.

Более тонкого диспергирования добиваются **в коллоидных мельницах** различных конструкций.

Высокой дисперсности можно достичь **ультразвуковым диспергированием**. Диспергирующее действие ультразвука связано с кавитацией – образованием и захлопыванием полостей в жидкости. Захлопывание полостей сопровождается появлением кавитационных ударных волн, которые и разрушают материал. Экспериментально установлено, что дисперсность образующихся частиц находится в прямой зависимости от частоты ультразвуковых колебаний. Особенно эффективно ультразвуковое диспергирование, если материал предварительно подвергнут тонкому измельчению. Эмульсии, полученные ультразвуковым методом, отличаются однородностью размеров частиц дисперсной фазы.

Применением механических диспергационных методов достичь весьма высокой дисперсности обычно не удается. Системы с размерами частиц порядка 10^{-8} – 10^{-9} м получают конденсационными методами.

Кроме того, к диспергационным методам относят **физико-химическое диспергирование осадков**, или **пептизацию**. Пептизацией называют диспергирование рыхлых осадков, в которых имеются отдельные частицы дисперсной

фазы, разделенные прослойками дисперсионной среды. Их непосредственному соприкосновению препятствуют либо двойные электрические слои, либо сольватные оболочки, имеющиеся на поверхности частиц. Эти причины обеспечивают отталкивание частиц на близких расстояниях, но на значительных расстояниях преобладают силы межмолекулярного притяжения, не дающие частицам разойтись за счет теплового движения.

Перевести такой осадок в коллоидный раствор можно либо промыванием водой, либо применением реагентов-пептизаторов. При промывании водой происходит увеличение толщины двойных электрических слоев на поверхности частиц, силы электростатического отталкивания действуют на более значительных расстояниях и вызывают коллоидное растворение осадка. При применении реагентов-пептизаторов может происходить адсорбция ионов пептизатора на поверхности частиц, что также приводит к отталкиванию частиц и растворению осадка.

Конденсационные методы

В основе конденсационных методов лежат процессы возникновения новой фазы путем соединения молекул, ионов или атомов в гомогенной среде. Эти методы можно подразделить на физические и химические.

Физическая конденсация. Важнейшие физические методы получения дисперсных систем – **конденсация из паров** и **замена растворителя**. Наиболее наглядным примером конденсации из паров является образование тумана. При изменении параметров системы, в частности при понижении температуры, давление пара может стать выше равновесного давления пара над жидкостью (или над твердым телом) и в газовой фазе возникает новая жидкая (твердая) фаза. В результате система становится гетерогенной – начинает образовываться туман (дым). Таким путем получают, например, маскировочные аэрозоли, образующиеся при охлаждении паров P_2O_5 , ZnO и других веществ. Лиозоли получают в процессе совместной конденсации паров веществ, образующих дисперсную фазу и дисперсионную среду на охлажденной поверхности.

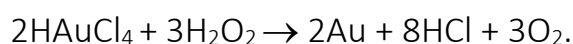
Широко применяют метод замены растворителя, основанный, как и предыдущий, на таком изменении параметров системы, при котором химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию новой фазы. В отличие от метода конденсации паров (изменение температуры), в методе замены растворителя изменяют состав среды. Так, если насыщенный молекулярный раствор серы в этиловом спирте влить

в большой объем воды, то полученный раствор в водно-спиртовой смеси оказывается уже пересыщенным. Пересыщение приведет к агрегированию молекул серы с образованием частиц новой фазы – дисперсной.

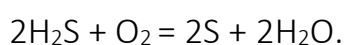
Методом замены растворителя получают золи серы, фосфора, мышьяка, канифоли, ацетилцеллюлозы и многих органических веществ, вливая спиртовые или ацетоновые растворы этих веществ в воду.

Химическая конденсация. Эти методы также основаны на конденсационном выделении новой фазы из пересыщенного раствора. Однако **в отличие от физических методов, вещество, образующее дисперсную фазу, образуется в результате химической реакции.** Таким образом, любая химическая реакция, идущая с образованием новой фазы, может быть источником получения коллоидной системы. В качестве примеров приведем следующие химические процессы.

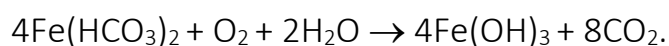
1. **Окислительно-восстановительные реакции.** Классический пример этого метода – получение золя золота восстановлением тетрахлораурата (III) водорода (золотохлороводородной кислоты). В качестве восстановителя можно применять пероксид водорода (метод Зигмонди):



Окислительно-восстановительные реакции широко распространены в природе. Например, при подъеме магматических расплавов и отделяющихся от них газов, флюидных фаз и подземных вод все подвижные фазы проходят из анаэробной зоны в аэробную вблизи поверхности. Иллюстрацией такого рода процессов является образование золя серы в гидротермальных водах при взаимодействии сероводорода с окислителями (сернистым газом или кислородом):

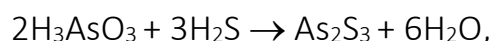


Другим примером может служить процесс окисления и гидролиза гидрокарбоната железа:

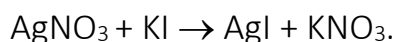


Получающийся золь гидроксида железа (III) сообщает красно-коричневую окраску природным водам и является источником ржаво-бурых отложений в нижних слоях почвы.

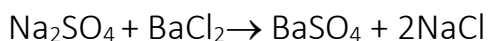
2. **Реакции ионного обмена.** Этот метод наиболее часто встречается на практике. Например, получение золя сульфида мышьяка:



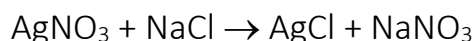
получение золя йодида серебра:



Хорошо известные в аналитической химии реакции получения осадков сульфата бария



или хлорида серебра



Идут с образованием осадков. Однако в определенных условиях формируются почти прозрачные, слегка мутноватые золи, из которых в дальнейшем могут выпадать осадки.

К реакциям ионного обмена относятся реакции гидролиза. Процессы гидролиза солей применяют для очистки сточных вод. Высокая удельная поверхность образующихся при гидролизе коллоидных гидроксидов позволяет эффективно адсорбировать примеси – молекулы ПАВ и ионы тяжелых металлов.

Таким образом, **для конденсационного получения золей необходимо, чтобы концентрация вещества в растворе превышала растворимость, т.е. раствор должен быть пересыщенным.** Эти условия являются общими как для образования высокодисперсного золя, так и обычного осадка твердой фазы. Однако в первом случае требуется одновременное возникновение огромного числа зародышей дисперсной фазы. Под зародышем следует понимать минимальное скопление новой фазы, находящееся в равновесии с окружающей средой. Для получения высокодисперсной системы необходимо, чтобы скорость образования зародышей была намного больше, чем скорость роста кристаллов. Практически это достигается путем вливания концентрированного раствора одного компонента в очень разбавленный раствор другого при сильном перемешивании.

Накопление свободной поверхностной энергии при образовании дисперсной системы повышает вероятность обратного процесса – объединения частиц в агрегаты – уменьшающего дисперсность. Поэтому **цель любого метода получения, это не только достижение требуемой дисперсности, но и закрепление этого состояния, стабилизация системы.**

В отличие от диспергирования конденсацией можно получить дисперсные системы с различными размерами частиц, в т.ч. и высокодисперсные. При этом расход энергии для получения высокодисперсных систем

в десятки и даже сотни раз меньше по сравнению с диспергированием. Применение конденсационных методов – это возможность снижения затрат энергии на образование дисперсных систем.

Двойной электрический слой

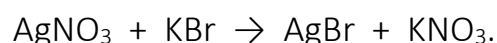
Многие свойства зольей, в частности, их устойчивость обусловлены возникновением на поверхности частиц двойного электрического слоя.

Если соприкасающиеся фазы содержат заряженные частицы (электроны или ионы) или полярные молекулы, то на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой.

Образование двойного электрического слоя может произойти путем ионной адсорбции. Рассмотрим конкретный пример.

Возьмем избыток AgNO_3 и добавим его в раствор KBr .

При этом протекает реакция ионного обмена:



Образующиеся в результате реакции **агрегаты** AgBr адсорбируют на своей поверхности те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку AgBr (правило Панета – Фаянса). В данном случае ионы Br^- взяты в недостатке, поэтому агрегат AgBr адсорбирует ионы Ag^+ . Ионы Ag^+ , сообщившие поверхности этот заряд называются **потенциалопределяющими ионами (ПОИ)**, так как эти ионы определяют знак заряда коллоидной частицы. К положительно заряженной поверхности образовавшегося **ядра** мицеллы притягиваются ионы противоположного знака – **противоионы (ионы NO_3^-)**. Часть этих ионов, составляющая **адсорбционный слой**, прочно удерживается у поверхности ядра за счет электростатических и адсорбционных сил. Ядро вместе с адсорбционным слоем составляет **коллоидную частицу**. В данном примере она заряжена положительно (так же, как ПОИ). **Наличие заряда у коллоидных частиц приводит к их отталкиванию и обеспечивает устойчивость золя**. Остальные противоионы связаны с ядром только электростатическими силами. Эти противоионы образуют **диффузный слой**. В результате образуется золь, структурная единица дисперсной фазы которого называется **мицеллой**. Мицелла электронейтральна.

Структуру мицеллы можно записать следующим образом – рисунок 30.

Здесь m – число формульных единиц AgBr , образующих агрегат; n – число ПОИ; $(n - x)$ – число противоионов адсорбционного слоя; x – число противоионов диффузного слоя; «+ x » – заряд коллоидной частицы.

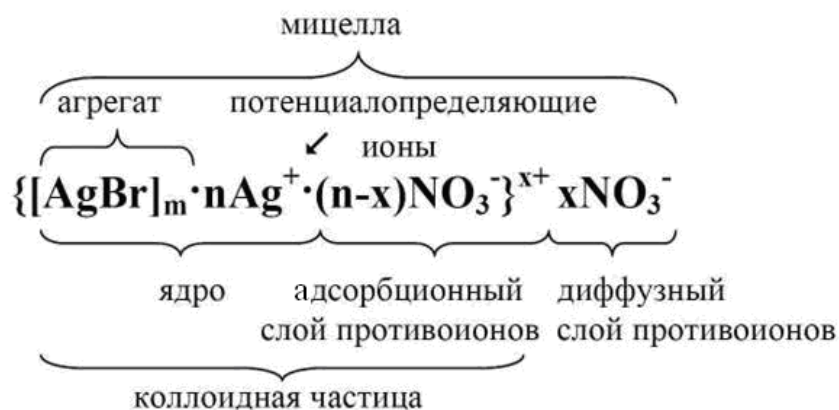


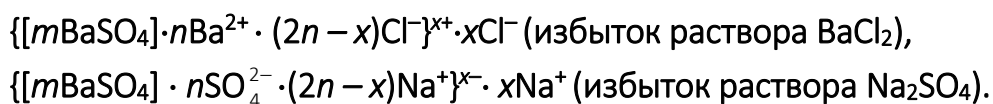
Рисунок 30

ПОИ создают вокруг ядра электрическое поле, которое по мере удаления от поверхности ядра ослабляется, т.к. заряд поверхности экранируется противоионами. Потенциал заряженной поверхности называют **термодинамическим потенциалом ϕ** , его величина характеризует полный скачок потенциала между заряженной поверхностью и раствором. Противоионы адсорбционного слоя частично компенсируют заряд поверхности, поэтому потенциал электрического поля на границе адсорбционного и диффузного слоя меньше чем ϕ .

Противоионы диффузного слоя постепенно полностью компенсируют заряд поверхности, и на некотором расстоянии потенциал электрического поля, созданного ПОИ, становится равным нулю.

При движении мицелла разрывается на коллоидную частицу и противоионы диффузного слоя. Разрыв происходит **по поверхности скольжения**, которая расположена на границе адсорбционного и диффузного слоев. Потенциал на поверхности скольжения называется **электрокинетическим потенциалом**, или **ζ -потенциалом**.

Строение мицеллы золя зависит от того, раствор какого электролита взят в избытке:



Устойчивость и коагуляция лиофобных зольей

Образование дисперсных систем сопровождается увеличением свободной энергии системы. Следовательно, дисперсная система является принципиально термодинамически неустойчивой, т.е. рано или поздно

она должна самопроизвольно разрушиться. Поэтому можно говорить только об **относительной термодинамической устойчивости дисперсных систем.**

Различают два типа устойчивости дисперсных систем:

- седиментационную (кинетическую);
- агрегативную.

Под **кинетической устойчивостью** понимают свойство дисперсных частиц **удерживаться во взвешенном состоянии, не осаждаясь, а распределяясь по высоте определенным образом, т.е. противостоять действию силы тяжести.**

Коагуляцией называется процесс слипания частиц с образованием более крупных ассоциатов, приводящий к потере агрегативной устойчивости системы с последующей потерей кинетической устойчивости.

Коагуляция золей может быть вызвана:

- изменением температуры;
- механическим воздействием (встряхиванием, перемешиванием и др.);
- действием электрического и электромагнитного полей;
- ионизирующим излучением;
- добавлением электролитов и т.д.

Добавление электролитов является наиболее важным и изученным фактором.

Правила коагуляции электролитами

1. Любые электролиты могут вызвать коагуляцию. Однако, заметное действие они оказывают при достижении определенной концентрации. Минимальная концентрация электролита, которая вызывает коагуляцию, называется **порогом коагуляции γ** , ммоль/л.

2. Коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду ПОИ, причем его коагулирующая способность $V_k = 1/\gamma$ тем сильнее, чем выше его заряд (**правило Шульце–арди**). Правило носит приближенный характер. Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных – на два порядка меньше порогов коагуляции однозарядных ионов.

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

4. В ряду неорганических ионов с одинаковым значением заряда их коагулирующая активность возрастает с уменьшением степени их гидратации:

Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CNS ⁻
степень гидратации убывает →	степень гидратации убывает →
коагулирующая активность возрастает →	коагулирующая активность возрастает →

В ряду катионов и в ряду анионов слева направо уменьшается степень гидратации и возрастает коагулирующая активность. Эти ряды называют **лиотропными рядами**, или **рядами Гофмейстера**.

5. Очень часто началу коагуляции соответствует снижение электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) до 0,03 В.

6. Коагулирующая способность иона-коагулянта тем больше, чем больше заряд иона.

Количественно эта закономерность описывается эмпирическим правилом Шульце–Гарди:

$$C_K^I : C_K^{II} : C_K^{III} = 1 : \left(\frac{1}{2^6}\right) : \left(\frac{1}{3^6}\right) \text{ или } C_K = a \left(\frac{1}{Z^6}\right),$$

где a – постоянная для данной системы величина;

Z – заряд иона-коагулянта;

$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 729 : 64 : 1$ – порог коагуляции одно-, двух-, трехзарядного иона-коагулянта.

Правило устанавливает, что **коагулирующие силы иона тем больше, чем больше его валентность**. Экспериментально установлено, что ионы с высшей валентностью имеют значение порога коагуляции ниже, чем ионы с низшей. Следовательно, для коагуляции лучше брать ионы с высшей степенью окисления.

Экспериментальная часть

Опыт 1

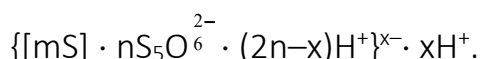
Получение золя канифоли

Отмеряют мерным цилиндром 50 мл дистиллированной воды и наливают в плоскодонную колбу емкостью 100 мл. К воде добавляют при взбалтывании 10–15 капель 10%-ного раствора канифоли в этаноле из капельницы. Образуется золь канифоли в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Опыт 2

Получение золя серы

Отмеряют мерным цилиндром 50 мл дистиллированной воды и наливают в плоскодонную колбу емкостью 100 мл. К воде добавляют при взбалтывании 1 мл насыщенного (без нагревания) раствора серы в ацетоне из капельницы. Образуется голубовато-белый золь серы в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами. Наряду с серой образуются полиотионовые кислоты, главным образом пентатионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$, которая стабилизирует золь, адсорбируясь на частицах серы:



Опыт 3

Получение золя диоксида марганца

В плоскодонную колбу емкостью 100 мл вносят 5 мл 1,5%-ного раствора KMnO_4 и добавляют 45 мл дистиллированной воды (воду отмеряют мерным цилиндром). В разбавленный раствор вводят по каплям 1,5–2,0 мл 1%-ного раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Образуется вишнево-красный золь MnO_2 .

Опыт 4

Получение золя $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

В мерную колбу емкостью 100 мл вносят 2 мл 20%-ного раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и добавляют дистиллированную воду до метки. Содержимое колбы перемешивают, закрыв ее пробкой. Разбавленный раствор переносят в плоскодонную колбу на 250 мл и медленно при взбалтывании вводят по каплям 6–7 мл 0,1%-ного раствора сульфата кобальта (II) CoSO_4 . Образуется золь $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ зеленого цвета.

Опыт 5

Получение золя берлинской лазури с положительными зарядами

В коническую колбу емкостью 250 мл наливают 100 мл дистиллированной воды и добавляют 0,1 мл насыщенного на холоде раствора FeCl_3 . Раствор перемешивают. В разбавленный раствор вводят при взбалтывании 1 каплю 20%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется золь берлинской лазури синего цвета.

Опыт 6

Получение золя гидроксида железа (III)

В коническую колбу емкостью 250 мл наливают 150 мл дистиллированной воды и нагревают ее до кипения на плитке. Не снимая колбы, плитку выключают. И небольшой струей вливают в воду пипеткой 5 мл концентрированного хлорида железа (III). Получается золь гидроксида железа (III) интенсивного красно-коричневого цвета. Полученный золь охлаждают под краном до комнатной температуры, затем (при необходимости) фильтруют через увлажненный складчатый фильтр. Золь должен казаться совершенно прозрачным в проходящем свете.

Опыт 7

Получение золя берлинской лазури с отрицательно заряженными частицами

В коническую колбу емкостью 250 мл наливают 25 мл дистиллированной воды и добавляют 0,2 мл концентрированного раствора хлорида железа (III). Затем добавляют 2 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ и перемешивают. К образовавшемуся гелю берлинской лазури добавляют 150 мл дистиллированной воды, встряхивают и при необходимости фильтруют через увлажненный складчатый фильтр. Золь должен казаться совершенно прозрачным в проходящем свете, иметь интенсивную синюю окраску.

Опыт 8

Получение золя $Cu_2[Fe(CN)_6]$

В пробирке получают осадок гексацианоферрата (II) меди $Cu_2[Fe(CN)_6]$ добавлением 1 мл 20%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ к 5 мл 2%-ного раствора $CuCl_2$. Осадок переносят на фильтр и промывают водой. Вначале фильтрат бесцветен, затем медленно переходит в красно-бурый золь.

Опыт 9

Получение золя $Cu_2[Fe(CN)_6]$

В пробирке получают осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$ добавлением 1 мл 20%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ к 5 мл 2%-ного раствора $CuCl_2$. Осадок переносят на фильтр и промывают водой. Затем осадок переносят в колбу и заливают 1%-ным раствором оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. При взбалтывании образуется красно-бурый золь $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

Опыт 10

Определение знака заряда коллоидных частиц методом капиллярного анализа

В методе капиллярного анализа используется зависимость адсорбируемости золя от знака заряда поверхности адсорбента. В качестве такой заряженной поверхности может быть использована поверхность капилляров фильтровальной бумаги. При погружении в воду фильтровальной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются отрицательно, а прилегающая к ним вода – положительно. За счет сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги. Если в воде находятся заряженные коллоидные частицы, то передвижение их вверх возможно только тогда, когда они заряжены отрицательно и не притягиваются к стенкам капилляров.

Окрашенные золи гидроксида железа (III), берлинской лазури (или любые другие окрашенные золи) наливают приблизительно по 5–10 мл в маленькие стаканчики и опускают в них по узкой одинаковой полоске фильтровальной бумаги ($1 \times 10 \text{ см}^2$). Верхний конец полосок прикрепляют кнопкой к деревянной планке, закрепленной в лапке штатива (полоска бумаги не должна касаться стенок стакана). Через 3–5 мин сопоставляют высоту поднятия воды и коллоидных частиц гидроксида железа (III) и берлинской лазури. Делают выводы о заряде частиц зольей.

Опыт 11

Определение порогов коагуляции золя гидроксида железа (III) различными электролитами

Метод капиллярного анализа показывает, что коллоидные частицы золя гидроксида железа (III) заряжены положительно. Следовательно, ион-коагулянт должен иметь отрицательный заряд. На опыте сопоставляют коагулирующую способность различных электролитов, содержащих анионы с различными зарядами. Катион должен быть одним и тем же. Для определения порогов коагуляции берут 3,0M KCl; 0,005M K_2SO_4 ; 0,0005M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Чтобы определить пороги коагуляции золя электролитами, готовят растворы электролитов с убывающей концентрацией. Для этого берут три ряда пробирок по шесть штук. Заливают в определенную пробирку каждого ряда заданный объем воды, раствора электролита и золя (в соответствии с таблицей 18) Заполнение пробирок водой, золем и электролитами производится с помощью градуированных пипеток соответствующего объема.

Контрольный раствор готовят сливанием 5 мл дистиллированной воды и 5 мл золя.

После добавления золя содержимое пробирок перемешивают встряхиванием, записывают время начала опыта и оставляют на 30 мин.

Коагуляцию отмечают, сопоставляя контрольную и исследуемую пробирки в проходящем свете.

В таблице 18 отмечают наличие коагуляции знаком «+», отсутствие коагуляции – знаком «-».

Таблица 18. – Коагуляция золя гидроксида железа (III) под действием электролитов

Ряд пробирок	Коагулянт		Порог коагуляции γ , ммоль/л	Номера пробирок						
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6	
1	3,0М KCl									
2	0,005М K ₂ SO ₄									
3	0,0005М K ₃ [Fe(CN) ₆]									
Объем, мл	дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5	
	раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5	
	золя гидроксида железа			5	5	5	5	5	5	

Затем вычисляют пороги коагуляции для каждого электролита-коагулянта, вызывающего коагуляцию золя.

Порог коагуляции γ выражается в ммоль/л:

$$\gamma = \frac{C \cdot V_{эл}}{V_{эл} + V_{золя}} \cdot 1000,$$

где γ – порог коагуляции золя заданным электролитом, моль/л;

C – молярная концентрация электролита, моль/л;

$V_{эл}$ – минимальный объем электролита, достаточный для коагуляции 10 мл золя;

$V_{золя}$ – объем золя;

1000 – коэффициент пересчета моль в ммоль.

После вычисления порогов коагуляции для каждого электролита полученные данные сопоставляют с правилом Шульце–Гарди (см. теоретических положений).

Опыт 12

Определение порогов коагуляции золя берлинской лазури различными электролитами

Метод капиллярного анализа подтверждает, что коллоидные частицы золя берлинской лазури, полученной в опыте № 9, заряжены отрицательно. Следовательно, ион-коагулянт должен иметь положительный заряд. На опыте сопоставляют коагулирующую способность различных электролитов, содержащих катионы с различными зарядами. Анион должен быть одним и тем же. Для определения порогов коагуляции берут 1,0М KCl; 0,05М CaCl₂; 0,005М AlCl₃.

Чтобы определить пороги коагуляции золя электролитами, готовят растворы электролитов с убывающей концентрацией, как в опыте № 11.

Контрольный раствор готовят сливанием 5 мл дистиллированной воды и 5 мл золя.

После добавления золя содержимое пробирок перемешивают встряхиванием, записывают время начала опыта и оставляют на 30 минут.

Коагуляцию отмечают, сопоставляя контрольную и исследуемую пробирку в проходящем свете.

В таблице 19 отмечают наличие коагуляции знаком «+», отсутствие коагуляции знаком «-».

Затем вычисляют пороги коагуляции для каждого электролита-коагулянта по формуле, приведенной в опыте № 11.

После вычисления порогов коагуляции для каждого электролита полученные данные сопоставляют с правилом Шульце–Гарди.

Таблица 19. – Коагуляция золя берлинской лазури под действием электролитов

Ряд пробирок	Коагулянт		Порог коагуляции γ, ммоль/л	Номера пробирок					
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6
1	1,0М KCl								
2	0,05М CaCl ₂								
3	0,005М AlCl ₃								
Объем, мл	воды			0	1	2	3	4	4,5
	раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5
	золя берлинской лазури			5	5	5	5	5	5

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные методы получения коллоидных растворов (лиофобных золей). Кратко охарактеризуйте сущность методов. Приведите примеры.

2. Как образуется двойной электрический слой на поверхности коллоидной частицы? Каково его строение?

3. Что понимают под седиментационной и агрегативной устойчивостью дисперсных систем? Как они взаимосвязаны?

4. Перечислите факторы устойчивости лиофобных золей.

5. Что такое коагуляция?

6. В чем состоит правило Шульце–Гарди?

7. Золя йодида серебра получен при добавлении 15 мл 0,02н раствора AgNO_3 к 20 мл 0,01н. раствора KI . Каков заряд частиц золя и строение мицеллы?

8. Частицы золя сульфата бария, полученного смешением равных объемов BaCl_2 и H_2SO_4 , перемещаются в электрическом поле к катоду. Одинаковы ли исходные концентрации растворов? Ответ обоснуйте.

9. Для коагуляции 100 мл золя гидроксида железа (III) потребовалось добавить следующие количества каждого из электролитов: 10,5 мл 1н раствора KCl ; 62,5 мл 0,01н раствора Na_2SO_4 ; 37 мл 0,001н раствора Na_3PO_4 . Определите знак заряда коллоидных частиц и пороги коагуляции электролитов.

10. Известны пороги коагуляции следующих электролитов (ммоль/л): KNO_3 – 50; MgCl_2 – 0,717; Na_3PO_4 – 43; Na_2SO_4 – 49; MgSO_4 – 0,810; AlCl_3 – 0,099. Каков знак заряда частиц золя?

Лабораторная работа № 6
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ
ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: определение молярной массы полимера вискозиметрическим методом.

Теоретическая часть

Одним из наиболее простых методов определения молярной массы полимеров является вискозиметрический метод, основанный на способности макромолекул повышать вязкость растворов тем больше, чем выше молекулярная масса растворенного вещества.

Для характеристики вязкости раствора пользуются величинами относительной и удельной вязкости:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (25)$$

где η – вязкость раствора;
 η_0 – вязкость растворителя.

Поскольку $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau \cdot \rho}{\tau_0 \cdot \rho_0}$ и $\rho \approx \rho_0$ (плотности разбавленного раствора полимера и растворителя примерно одинаковы), то

$$\eta_{\text{отн}} \cong \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (26)$$

где τ – время течения определенного объема раствора;
 τ_0 – время течения того же объема растворителя.
Удельная вязкость

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1 = \frac{\tau}{\tau_0} - 1 = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}. \quad (27)$$

Установлена следующая связь между удельной вязкостью раствора и молекулярной массой растворенного вещества:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = KM^a, \quad (28)$$

где C – концентрация растворенного вещества в граммах на 100 см^3 растворителя;

M – молярная масса растворенного полимера, г/моль;

K и a – константы, характеризующие данный полимергомологический ряд в данном растворителе.

Величина $\eta_{\text{уд}}/C$ называется **приведенной вязкостью**. Согласно уравнению (4) приведенная вязкость не должна зависеть от концентрации. Однако такая закономерность наблюдается только в сильно разбавленных растворах. Поэтому пользуются следующим уравнением:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \right) = [\eta] = KM^a, \quad (29)$$

где $[\eta]$ – приведенная вязкость бесконечно разбавленного раствора, называемая **характеристической вязкостью**.

Значения констант K и a приводятся в таблице 21.

Для нахождения характеристической вязкости пользуются графическим методом (рисунок 31): по оси ординат откладывают значения $\eta_{\text{уд}}/C$, определенные опытным путем для разбавленных растворов полимера, а по оси абсцисс – соответствующие концентрации. Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, соответствует характеристической вязкости.

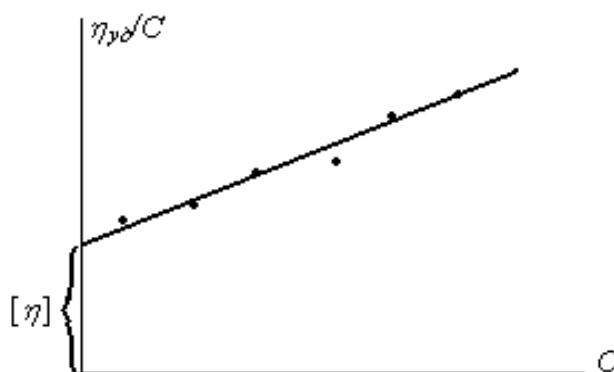


Рисунок 31. – Определение характеристической вязкости

Экспериментальная часть

Оборудование и посуда: секундомер, плоскодонные колбы емкостью 100 см^3 , мерные цилиндры емкостью 10 см^3 , вискозиметр Оствальда (см. рисунок 29), резиновая груша.

Реактивы: раствор полимера, растворитель.

Работа выполняется с помощью капиллярного вискозиметра, секундомера и резиновой груши.

Измерение времени течения раствора τ проводят при давлении P , создаваемым столбом раствора в вискозиметре, т.е. при $P = P_0$.

Для выполнения работы необходимо:

а) приготовить по 10 см^3 растворов полимера следующих концентраций: 1,5%; 0,75%; 0,37%; 0,18%, 0,09%;

б) удалить из вискозиметра имеющуюся там жидкость, продувая его резиновой грушей;

в) залить через воронку 10 см^3 исследуемой жидкости в трубку **B**;

г) подготовить секундомер, жидкость затянуть грушей на 10–15 мм выше метки ab в резервуар **A**;

д) отсоединить грушу, при прохождении мениском жидкости метки ab пустить секундомер и при прохождении мениском метки cd остановить. Записать время течения раствора τ в таблицу 20;

е) повторить измерение несколько раз, вычислить среднюю величину времени τ ;

ж) проделать операции б)–е) на исследуемых растворах полимеров. Результаты эксперимента занести в таблицу 20.

Таблица 20

Концентрация C , г/100см ³	Время течения τ , с	Среднее время $\langle \tau \rangle$, с	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C$
1,5	1) ... 2) ... 3) ...			
0,75				
0,37				
0,18				
0,09				
Растворитель				

По результатам строят график зависимости величины $\eta_{уд}/C$ от концентрации C и находят приведенную вязкость, называемую характеристической, как отрезок на оси ординат (см. рисунок 31).

Вязкость пропорциональна времени течения, поэтому

$$\frac{\langle \tau \rangle - \tau_0}{C\tau_0} = \frac{\eta - \eta_0}{C\eta_0} = \frac{\eta_{уд}}{C}. \quad (30)$$

В зависимости от поставленной задачи концентрация может выражаться в различных единицах.

Рассчитывают молярную массу полимера по формуле (29).

Для расчета уравнение (29) удобно представить в виде

$$M^a = [\eta]/K.$$

Далее, логарифмируя его, получим:

$$\alpha \cdot \lg M = \lg[\eta] - \lg K.$$

Откуда

$$\lg M = (\lg[\eta] - \lg K) / \alpha.$$

Из антилогарифма найденного числа получим средневязкостное значение молярной массы полимера $M = 10^{\lg M}$.

Значения K и a берут из таблицы 21.

Таблица 21

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a
Поливиниловый спирт	Вода	5,60	0,67
Крахмал	Вода	3,32	0,68
Поливинилацетат	Ацетон	2,80	0,67
Натуральный каучук	Толуол	5,02	0,67
Полистирол	Толуол	3,70	0,62
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	1,49	0,82
Метилцеллюлоза	Вода	2,80	0,62
Оксиэтилцеллюлоза	Вода	3,70	0,80

Контрольные вопросы

1. Как классифицируют дисперсные системы по их реологическим свойствам?
2. Как зависит вязкость растворов полимеров от их молекулярной массы, формы макромолекул и их термодинамического сродства к растворителю?
3. Что представляют собой явления тиксотропии и реопексии? Чем обусловлены эти явления, для какого структурирования систем они характерны?
4. Каким образом размеры частиц и взаимодействие между ними влияют на структурно-механические свойства дисперсных систем?

5. При измерении вязкости растворов полистирола в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра:

Концентрация раствора C , г/л	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Время истечения раствора τ , с	97,6	115,6	120,2	124,5	129,8	134,9

Рассчитайте значение относительной, удельной, приведенной вязкости растворов полимеров и постройте график зависимости $\eta_{уд}/C = f(C)$. Определите характеристическую вязкость $[\eta]$.

6. Как графически определяют характеристическая вязкость?

7. На чем основан вискозиметрический метод определения молярной массы полимеров?

8. Запишите формулу для нахождения удельной вязкости, укажите физический смысл обозначений.

9. Запишите формулу для вычисления молярной массы полимера вискозиметрическим методом, укажите физический смысл обозначений.

Лабораторная работа 7 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ

Цель работы: получение опытным путем некоторых эмульсий (толуол в воде и подсолнечное масло в воде), определение их типов, объяснение их строения и устойчивости.

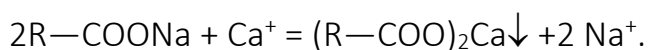
Теоретическая часть

Эмульсии – дисперсные системы, состоящие из двух взаимно нерастворимых жидкостей, одна из которых распределяется в другой в виде мельчайших капелек. Обе жидкие фазы эмульсии сильно отличаются по своей природе. Если одна фаза образована полярной жидкостью, то другая – неполярная жидкость. Различают два основных типа эмульсий: дисперсии масла в воде (м/в) и дисперсии воды в масле (в/м). Первые относятся к эмульсиям прямого типа, или первого рода, вторые – к эмульсиям обратного типа, или второго рода.

В зависимости от условий получения может образоваться прямая или обратная эмульсия. При изменении условий (введение новых ПАВ) один тип эмульсии может превратиться в другой:



Эмульсию одного типа можно превратить в эмульсию другого типа. Это явление называется **обращением фаз эмульсии**. Для того чтобы вызвать такое обращение, надо изменить природу эмульгатора. Например, эмульсию бензола в воде, стабилизированную растворимым в воде олеатом натрия, легко превратить в эмульсию воды в бензоле. Для этого надо добавить раствор какой-нибудь соли с двух- или трехзарядным катионом, например, CaCl_2 (или MgSO_4). Хлорид кальция реагирует с олеатом натрия, и образуется нерастворимый в воде олеат кальция. Но олеат кальция растворяется в бензоле и стабилизирует эмульсию воды в бензоле.



В зависимости от содержания дисперсной фазы эмульсии классифицируют на разбавленные (содержание дисперсной фазы менее 1% об.), концентрированные (до 74 \% об.) и высококонцентрированные (свыше 74 \% об.).

Эмульсии можно получить методами конденсации или диспергирования. Разновидностями дисперсионного метода являются метод прерывистого встряхивания и механическое диспергирование с помощью роторно-пульсационных аппаратов, гомогенизаторов и т.п.

Пределом эмульгирования считается момент, когда добавленная очередная порция жидкости не диспергируется, а образует крупные капли и прожилки в объеме эмульсии.

Эмульсии – типично лиофобные дисперсные системы. Потеря их агрегативной устойчивости может быть обусловлена процессами изотермической перегонки или коагуляции (коалесценции капель) и обычно сопровождается потерей седиментационной устойчивости (расслоение системы). В качестве меры устойчивости эмульсии можно принять время существования определенного объема эмульсии до полного ее расслоения.

Устойчивость эмульсии повышают введением в систему стабилизатора (эмульгатора), в качестве которого можно использовать ПАВ и высокомолекулярные соединения в отдельных случаях электролиты. Агрегативная устойчивость эмульсий определяется теми же факторами, которые обуславливают устойчивость к коагуляции других лиофобных дисперсных систем.

Разбавленные эмульсии могут быть достаточно устойчивы в присутствии таких слабых эмульгаторов, как электролиты. Устойчивость этих эмульсий связана в основном с наличием двойного электрического слоя на частицах дисперсной фазы. Устойчивость концентрированных и высококонцентрированных эмульсий в большинстве случаев определяется действием структурно-механического барьера при образовании адсорбционных слоев эмульгатора. Образующиеся межфазные адсорбционные слои обуславливают плавное изменение свойств переходной зоны на границе раздела двух жидких фаз, увеличивая лиофильность частиц дисперсной фазы. Наиболее сильное стабилизирующее действие оказывают высокомолекулярные соединения и коллоидные ПАВ (мыла, неионогенные ПАВ), адсорбционные слои которых имеют гелеобразную структуру и сильно гидратированы.

Тип эмульсии, образующийся при механическом диспергировании, в значительной степени зависит от соотношения объемов фаз. Жидкость, содержащаяся в большем объеме, обычно становится дисперсионной средой. При равных объемах двух жидкостей при диспергировании возникают эмульсии обоих типов, сохраняется из них та, которая имеет более высокую агрегативную устойчивость и определяется природой эмульгатора.

Способность поверхностно-активного эмульгатора обеспечивать устойчивость эмульсии того или иного типа определяется энергией взаимодействия его молекул с полярной и неполярной жидкостями. Это отражается в так называемом **правиле Банкрофта: при эмульгировании дисперсионной средой становится та жидкость, в которой эмульгатор лучше растворим.**

В соответствии с этим правилом эмульгаторы с большими числами ГЛБ (гидрофильно-липофильного баланса), такие как, например, олеат натрия или лаурилсульфат натрия, способствуют образованию прямых эмульсий. Наоборот, эмульгаторы с малыми числами ГЛБ (например, олеат кальция, олеиновая кислота) стабилизируют обратные эмульсии. По-видимому, в механизме стабилизации эмульсий наиболее существенным является наличие адсорбционно-сольватного фактора агрегативной устойчивости. При этом наиболее плотной и обеспечивающей наибольшее расклинивающее давление будет такая структура адсорбционного слоя, при которой большая часть молекулы (или сольватированного иона) эмульгатора будет находиться на внешней поверхности капель.

Особый случай представляет стабилизация эмульсий высокодисперсными порошками. Такая стабилизация возможна при ограниченном избирательном смачивании порошков (при краевом угле θ больше 0° , но меньше 180°). При этом порошки лучше стабилизируют ту фазу, которая хуже смачивается. Так, гидрофильный мел «бронирует» масляную фазу и не позволяет коалесцировать каплям масла в водной дисперсионной среде.

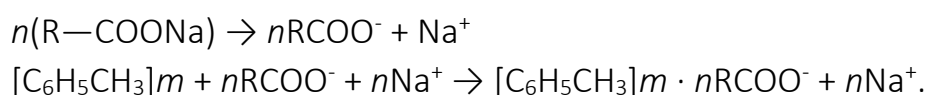
На практике тип эмульсий определяют следующими методами. По методу разбавления каплю эмульсии вносят в пробирку с водой. Если капля равномерно распределяется в воде – это эмульсия м/в. Капля эмульсии в/м диспергироваться в воде не будет. Согласно методу окрашивания непрерывной фазы несколько кристаллов водорастворимого красителя, например, метилового оранжевого или метиленового синего, окрашивают эмульсию м/в равномерно по всему объему. Эмульсия в/м равномерно окрашивается по всему объему жирорастворимыми красителями. Тип эмульсий можно определить также по ее электропроводности (метод электропроводности). Высокое значение электропроводности указывает на то, что дисперсионной средой является полярная жидкость, а эмульсия относится к типу м/в. Малые значения электропроводности показывают на образование обратной эмульсии (типа в/м).

При взбалтывании толуола или бензина с водой образуется эмульсия, которая быстро расслаивается. Для придания устойчивости эмульсии взбалтывание необходимо вести в присутствии эмульгатора, в данном случае —

мыла. Стабилизирующее действие мыла при образовании эмульсии вызывается строением адсорбционных слоев на границе двух фаз. Молекулы электрически полярных соединений (молекулы мыла) располагаются в пограничном слое в строго определенном порядке. Электрически полярная (несущая заряд) часть молекулы всегда обращена к воде. Молекулы мыла имеют ясно выраженный полярный характер, их строение можно изобразить формулой $R-COONa$, в которой R обозначает углеводородный радикал. Полярность молекулам мыла придает группа $-COONa$, способная к электролитической диссоциации – получают ионы $R-COO^-$ и Na^+ .

При встряхивании бензина (толуола) с водой молекулы мыла адсорбируются на поверхности капелек и ориентируются группами $-COONa$ к воде.

От группы $-COONa$ отделяется ион Na^+ , и капелька становится заряженной, что и обуславливает стабильность эмульсии. Строение частицы эмульсии толуола в воде можно изобразить схематически:



Аналогичной схемой можно объяснить образование устойчивой эмульсии масла в воде в присутствии буры и щелочей ($NaOH$, KOH).

На практике часто возникает необходимость выделить из эмульсии ее составные части, т.е. разрушить эмульсию. Разрушение эмульсии может произойти в результате трех процессов: седиментации, коалесценции и инверсии (обращения фаз).

Седиментация – это всплывание или оседание капель дисперсной фазы. При этом не происходит полного разрушения эмульсии, а образуется две эмульсии, одна из которых богаче дисперсной фазой, чем другая. Например, этот процесс происходит при отделении сливок от молока.

Коалесценция – полное разрушение эмульсии (слипание капелек), приводящее к выделению в чистом виде обеих фаз жидкости.

Инверсия (обращение фаз) – это превращение эмульсии одного типа в другой путем добавления к ней большого количества эмульгатора другого рода при энергичном перемешивании. При этом дисперсная фаза становится дисперсионной средой, а дисперсионная среда – дисперсной фазой. Например, инверсию прямой эмульсии, стабилизированной олеатом натрия (гидрофильным эмульгатором), можно вызвать добавлением олеата кальция (гидрофобного эмульгатора). Такой же эффект наблюдается при введении в эмульсию при энергичном перемешивании раствора хлорида кальция, который взаимодействуя с олеатом натрия, образует олеат кальция.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы: градуированные пробирки с притертой пробкой вместимостью 20 мл (6 шт.); пипетка вместимостью 5–10 мл; предметное стекло; фильтровальная бумага; бензин (или толуол); раствор ПАВ с концентрацией 0,2М (например, олеата натрия или стеарата натрия); краситель метиленовый синий.

Опыт 1

Получение эмульсии бензина (толуола)

В градуированные пробирки с пробкой наливают 10 мл воды и добавляют 2 мл толуола. Энергично взбалтывают. Дают постоять. Эмульсия не образуется – быстро наступает расслоение жидкости. Отметьте время расслоения. После этого добавляют 1мл 0,2М олеата натрия (стеарата натрия – мыла) и энергично взбалтывают. Образуется эмульсия бензина (толуола, бензола). Определяют время расслоения эмульсии.

Опыт 2

Влияние концентрации анионного ПАВ на стабильность эмульсии

В качестве анионного раствора ПАВ используется 0,2 моль/л раствор олеата натрия ($C_{17}H_{33}COONa$) или стеарат натрия ($C_{17}H_{35}COONa$). Из исходного раствора олеата натрия готовят в градуированных пробирках на 20 мл пять растворов меньшей концентрации путем последовательного разбавления вдвое. Например, в одну из пронумерованных градуированных пробирок вносят 5 мл исходного раствора олеата натрия и добавляют 5 мл дистиллированной воды. При этом получают раствор с концентрацией в 2 раза меньшей, чем у исходного раствора – 0,1М. В следующую градуированную пробирку вносят 5 мл 0,1М раствора мыла (или олеата натрия) из первой пробирки и добавляют 5 мл дистиллированной воды. При этом получают раствор 0,05М концентрации, в третью пробирку вносят 5 мл второго раствора олеата натрия и т.д. Таким образом, готовят 0,1М, 0,05М, 0,025М, 0,0125М и 0,00625М растворы мыла (или олеата натрия). В итоге получили предварительные смеси в пяти пробирках (таблица 22).

Таблица 22

Номер пробирки	1	2	3	4	5
Объем раствора ПАВ, мл	5	5	5	5	5
Концентрация ПАВ в растворе М, моль/л	0,1	0,05	0,025	0,0125	0,00625
Объем толуола, мл	5	5	5	5	5

Таким образом, в пяти пробирках емкостью 20 мл имеется раствор ПАВ по 5 мл. Далее в каждую пробирку наливают по 5 мл опускают «мешалку» (кусочек стеклянной палочки, стальной шарик или небольшой шуруп) закрывают пробирку пробкой. Несколько раз каждую пробирку энергично взбалтывают. В каждой пробирке определяют тип эмульсии. Далее снова энергично в течение 20 с встряхивают и помещают пробирку для определения времени расслоения ее на две фазы. Отмечают время $\tau_{1/2}$, за которое произойдет половинное расслоение эмульсии. Верхний слой будет равен 2,5 мл (т.е. половина от исходного объема добавленного бензина). Полученные результаты определения устойчивости эмульсии и ее типа заносят в таблицу 23.

Таблица 23. – Влияние концентрации анионного ПАВ на стабильность эмульсии

№ пробирки	Концентрация ПАВ, моль/л	Концентрация эмульсии, % (об.)	Время расслоения, мин	Тип эмульсии
1	0,1	50		
2	0,05	50		
3	0,25	50		
4	0,0125	50		
5	0,00625	50		

Опыт 3

Обращение фаз эмульсий

В пробирку № 1 после расслоения эмульсии в опыте 2 в систему, стабилизированную мылом (или олеатом натрия), добавляют при встряхивании по каплям 0,5 мл 30%-ного раствора CaCl_2 , а в пробирку № 2 аналогично добавляют MgCl_2 до образования устойчивой эмульсии. Определяют тип эмульсий, стабилизированных мылом (или олеатом натрия) в присутствии солей магния или кальция. Определяют $\tau_{1/2}$ время расслоения.

Определение типа эмульсии проводят любым из нижеприведенных способов.

Опыт 5

Разрушение эмульсии

В оставшиеся после расслоения эмульсии пробирки №№ 3, 4 и 5 вновь встряхивают в течении 20 с. В полученную эмульсию добавляют по каплям при встряхивании концентрированный раствор HCl .

Во вторую 5–6 капель 1М раствора $Al_2(SO_4)_3$, а в третью 3–5 капель пропанола. Что происходит?

В отчете необходимо объяснить причину обращения фаз и разрушения эмульсии, а также нарисовать схемы строения полученных в обоих случаях эмульсий с указанием ориентировки молекул эмульгатора на границе между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Построить график по данным таблицы 23.

Определение типа эмульсии

1. Каплю эмульсии и каплю воды помещают на предметное стекло, стекло наклоняют так, чтобы капли пришли в соприкосновение. Если капли сольются, то дисперсной фазой является вода, если не сольются – масло.

2. На фильтровальную бумагу наносят каплю эмульсии. Если средой является вода, то капля сразу всасывается бумагой, на которой остается жирное пятно. Капли эмульсии в/м не всасываются.

3. Эмульсию наливают в пробирку и добавляют несколько капель красителя метиленового синего, растворимого в воде. Эмульсия м/в окрашивается в синий цвет, эмульсия в/м – не окрашивается.

4. Глазной пипеткой переносят по 1 капле эмульсии на предварительно обезжиренную поверхность предметного стекла и на пластинку, покрытую ровным слоем парафина. На стекле капля растекается в том случае, если эмульсия 1-го рода. На поверхности парафина капля этой эмульсии сохраняет сферическую форму.

5. Метод разбавления фаз основан на том, что эмульсия легко разбавляется жидкостью, служащей ее дисперсионной средой. В 2 бюкса (пробирки) помещают по 2–3 мл эмульсии, стабилизированной олеатом натрия. В один бюкс добавляют 2–3 мл воды, в другой – 2–3 мл бензола или толуола. Наблюдают, в каком из бюксов происходит смешение эмульсии и добавляемой жидкости. Аналогичный опыт проводим с эмульсией, стабилизированной олеатами (стеаратами) Ca, Mg.

6. Для выяснения типа эмульсий иногда применяют кондуктометрический метод. Если электрическая проводимость достаточно высока (близка к электропроводности чистой воды), это означает, что данная эмульсия первого рода (прямая). Электропроводность эмульсий второго (обратная) рода обычно в 10^3 – 10^4 раз ниже.

Контрольные вопросы

1. Какие системы относят к микрогетерогенным системам?
2. Что такое эмульсия? Какова их классификация?
3. Объясните причину неустойчивости эмульсий.
4. Какие требования предъявляют к эмульгатору?
5. Нарисуйте схему расположения молекул эмульгатора на капельке дисперсной фазы в эмульсиях м/в и в/м.
6. В чем сущность явления обращения (инверсии) фаз эмульсии?
7. Назовите методы определения типа эмульсии.
8. Применение эмульсий. Примеры природных эмульсий.
9. Стабилизация эмульсий. Типы и свойства эмульгаторов.
10. Методы установления типа эмульсий.
11. Что такое обращение фаз эмульсий, методы разрушения эмульсий.
12. Дайте характеристику эмульсии по всем классификационным признакам дисперсных систем.

Лабораторная работа 8

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБЫ РАЗРУШЕНИЯ ПЕНЫ

Цель работы:

- 1) получение пены диспергационными методами в присутствии различных пенообразователей;
- 2) изучение влияния различных факторов на устойчивость пены.

Теоретическая часть

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

Если концентрация дисперсной фазы больше 74% (об.), то пузырьки газа имеют форму многогранников, если меньше 74% (об.) – сферическую форму, и такую систему называют газовой эмульсией.

Классификация пен часто основывается на такой их важной характеристике, как кратность β :

$$\beta = V_{п}/V_{ж}, \quad (31)$$

где $V_{п}$ – объем пены;

$V_{ж}$ – объем жидкости, которая использована при образовании пены.

Кратность пены показывает, сколько объемов пены можно получить из одного объема жидкости. Если кратность пены $\beta \leq 10$, то пены называют жидкими, а если $\beta = 1-1000$ – сухими.

Пену можно получить из грубодисперсных систем (газа и жидкости, содержащей пенообразователь), используя диспергационные методы. Они основаны на дроблении газа на пузырьки при подаче его в раствор пенообразователя, находящегося в контакте с газовой фазой.

Основные характеристики пен:

- кратность;
- дисперсность пены;
- устойчивость пены во времени.

Обычно определяют время, которое проходит с момента образования пены до ее самопроизвольного разрушения. Иногда определяют время разрушения половины объема пены $\tau_{1/2}$.

Пены, как и другие дисперсные системы, являются термодинамически неустойчивыми системами, т.к. их образование сопровождается увеличением

свободной энергии системы. Пены обладают только относительной устойчивостью, которая подразделяется на два вида:

- агрегативная;
- седиментационная.

Диффузия газа протекает в пене достаточно медленно, поэтому можно утверждать, что пены являются относительно агрегативно устойчивыми.

Седиментационная устойчивость – это способность системы сохранять неизменным во времени распределение частиц дисперсной фазы в объеме системы, т.е. способность системы противостоять силе тяжести. Нарушение седиментационной устойчивости пен связано с процессом самопроизвольного стекания жидкости в пленке пены, что приводит к ее утончению и, в конце концов, к разрыву. Этот процесс вызывается действием сил гравитации и капиллярных сил всасывания. Именно нарушение седиментационной устойчивости приводит к разрушению пены. Для повышения седиментационной устойчивости пен используют пенообразователи, в качестве которых применяют ПАВ, ВМС.

Установлено, что большей пенообразующей способностью обладают те пенообразователи, которые способны стабилизировать эмульсии I рода (м/в). К таким пенообразователям относятся анионные ПАВ. Анионные ПАВ составляют большую часть мирового производства всех ПАВ.

Это прежде всего:

- карбоновые кислоты (RCOON) и их соли (мыла) (RCOOM , где М – металл); например, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ – олеат натрия; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ – стеарат натрия; $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ – пальмитат натрия;
- алкилсульфаты ROSO_2OM ;
- алкиларилсульфонаты RArSO_2OM ;
- вещества, содержащие другие типы поверхностно-активных анионов, например, фосфаты, тиосульфаты.

В качестве ПАВ широкое практическое применение получили соли синтетических жирных кислот фракции C_{10} – C_{17} , заменяющие кислоты растительного и животного происхождения. Используют соли жирных кислот с различными катионами: с двух- и трехзарядными катионами применяют в углеродородных средах, с однозарядными – в водных средах.

В кислых средах соли карбоновых кислот переходят в слабодиссоциированные и малорастворимые кислоты, а в присутствии некоторых катионов (кальция, магния) образуют нерастворимые соли, что резко снижает эффективность их действия как ПАВ, особенно ухудшает их моющее действие.

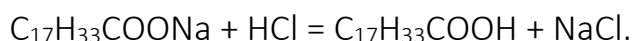
Большими преимуществами в этом отношении обладают алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты, которые являются солями сильных кислот и поэтому могут быть использованы в кислых и солевых растворах. Здесь уместно вспомнить о стиральных порошках пригодных для стирки в жесткой и морской воде.

Под пенообразующей способностью понимают объем пены, получающийся при данных условиях (температура, концентрация пенообразователя, способ пенообразования) из определенного объема раствора.

Важную роль играет концентрация пенообразователя. Для пенообразователей – ПАВ максимальная пенообразующая способность достигается в определенном интервале концентраций, при дальнейшем росте она остается постоянной или даже снижается. В случае высокомолекулярных пенообразователей с увеличением концентрации возрастает и пенообразующая способность.

В жесткой воде (т.е. в присутствии большого количества солей) кратность и устойчивость пен невелика.

В ряде случаев пенообразование является нежелательным процессом. Разрушение пен можно вызвать введением пеногасителей. Их действие специфично и определяется типом пенообразователя в пене, подлежащей разрушению. Все пеногасители можно разделить на две группы. К первой группе относятся вещества, вступающие в реакцию с пенообразователем и меняющие его природу. Так, если к пене, стабилизированной олеатом натрия, добавить раствор хлороводородной кислоты, то произойдет реакция и пенообразователь из сильного электролита ($C_{17}H_{33}COONa$) превратится в слабый электролит ($C_{17}H_{33}COOH$), что значительно уменьшит электростатический фактор устойчивости пены и приведет к ее разрушению:



Ко второй относятся вещества неионогенные ПАВ, обладающие высокой поверхностной активностью, но не способные образовывать прочные адсорбционные пленки. Это средние гомологи спиртов, например, октанол, пропанол, кетоны, полиамиды жирных кислот, пропиленгликоли, сложные эфиры и т.д. Они вытесняют пенообразователи из поверхностного слоя, делают пленки менее прочным и способствуют разрыву стенок пузырьков пены. Так происходит, например, при добавлении ацетона к пене, стабилизированной желатином или мылом.

Экспериментальная часть

Посуда и реактивы: градуированные пробирки с притертыми пробками емкостью 20мл (5 шт.), пипетки емкостью 5 мл, раствор ПАВ (олеата натрия $C_{17}H_{33}COONa$ или стеарата натрия $C_{17}H_{35}COONa$) 0,02 моль/л, 0,1М раствор KCl, 0,1М раствор $CaCl_2$ или $MgCl_2$, концентрированная соляная кислота, несколько капель ацетона и пропанола, секундомер.

Опыт 1

Зависимость устойчивости пены от концентрации пенообразователя – анионного ПАВ

В качестве анионного раствора ПАВ используется 0,02 моль/л раствор олеата натрия ($C_{17}H_{33}COONa$) или стеарат натрия ($C_{17}H_{35}COONa$). Из исходного раствора олеата натрия готовят в градуированных пробирках на 20 мл пять растворов меньшей концентрации путем последовательного разбавления вдвое. Например, в одну из пронумерованных градуированных пробирок вносят 5 мл исходного раствора олеата натрия и добавляют 5 мл дистиллированной воды. При этом получают раствор с концентрацией в 2 раза меньшей, чем у исходного раствора – 0,01М. В следующую градуированную пробирку вносят 5 мл 0,01М раствора олеата натрия из первой пробирки и добавляют 5 мл дистиллированной воды. При этом получают раствор 0,005М концентрации, в третью пробирку вносят 5 мл второго раствора олеата натрия и т.д. Таким образом, готовят 0,01М, 0,005М, 0,0025М, 0,00125М и 0,000625М растворы олеата натрия (стеарата натрия).

Таким образом, в пяти пробирках емкостью 20мл имеется раствор ПАВ по 5 мл. Далее закрывают пробирку пробкой. И по очереди встряхивают содержимое пробирки в течение 60 с. После прекращения встряхивания включают секундомер, одновременно отмечая объем содержимого пробирки (жидкость вместе с пеной) V и объем оставшейся жидкости под слоем пены $V_{ост}$. Максимальный объем пены $V_{п}$ вычисляют по уравнению

$$V_{п} = V - V_{ост},$$

Отмечают время, за которое максимальный объем пены уменьшится вдвое $\tau_{1/2}$.

Затем опыт повторяют с каждым из приготовленных растворов. Результаты измерений записывают в таблицу 24.

Рассчитывают кратность пены по уравнению

$$\beta = V_{п}/V_{ж},$$

где $V_{п}$ – максимальный объем пены;

$$V_{ж} = V_0 - V_{ост},$$

V_0 – исходный объем жидкости, в данном опыте $V_0 = 10 \text{ см}^3$.

Значения кратности пены вносят в таблицу 24.

Таблица 24. – Устойчивость пены в зависимости от концентрации ПАВ

№ пробирки	Концентрация стеарата, моль/л	V , см ³	$V_{ост}$, см ³	$V_{п}$, см ³	$\tau_{1/2}$, с	β
1						
2						
3						
4						
5						

По результатам опыта строят графики:

- 1) зависимости максимального объема пены от концентрации олеата натрия;
- 2) зависимости кратности пены от концентрации олеата натрия (ПАВ);
- 3) зависимости времени разрушения половины объема пены $\tau_{1/2}$ от концентрации олеата натрия (ПАВ).

Делают вывод о влиянии концентрации анионного раствора ПАВ на устойчивость пены.

Опыт 2

Влияние электролита на устойчивость пены, стабилизированной анионным ПАВ

Для проведения данного опыта используют растворы олеата натрия, приготовленные в предыдущем опыте № 1.

В пронумерованные пробирки с растворами ПАВ с помощью пипетки вносят по 4 капли 0,01М раствора KCl. Далее опыт проводят, как предыдущем опыте 1, по очереди встряхивая пробирки, получают пену и проводят необходимые замеры.

Результаты измерений записывают в таблицу 25. Рассчитывают кратность пены β так же, как в опыте 1.

Данные таблицы 25 сравнивают с данными таблицы 24. Делают вывод о влиянии сильного электролита на устойчивость пены, стабилизированной коллоидным ПАВ.

Таблица 25. – Влияние электролита на пенообразующую способность мыла*

№ колбы	Концентрация $C_{17H_{33}COONa}$, моль/л	Концентрация KCl, моль/л	V , см ³	$V_{ост}$, см ³	$V_{п}$, см ³	$\tau_{1/2}$, с	β
1							
2							
3 и т.д.							

*Мыло – это стеариновые или олеиновые соли натрия.

Опыт 3

Проведение гашения пен с использованием пеногасителей

В четырех чистых градуированных пробирках объемом 20см³ готовят по 5 см³ 0,01М раствора олеата натрия, опускают в них «мешалки», закрывают пробками и встряхивают одновременно две пробирки в течение 20 с. Определяют максимальный объем пены $V_{п}$. Затем в одну из пробирок добавляют 2 капли концентрированного раствора хлороводородной кислоты, а во вторую – 2 капли 30% CaCl₂. Отмечают время τ от момента добавления пеногасителя до полного разрушения пены. Далее две другие пробирки аналогично встряхивают в течении 20 с. Затем в одну из пробирок добавляют 2 капли ацетона, в другую 2 капли пропанола. Отмечают время с момента добавления пеногасителя до полного разрушения пены. Данные записывают в таблицу 26.

Таблица 26. – Влияние природы пеногасителя на устойчивость пены

Пенообразователь	V , м ³	$V_{ост}$, см ³	$V_{п}$, м ³	Пеногаситель	τ , с
5см ³ 0,01М р-ра $C_{17H_{33}COONa}$				HCl	
5см ³ 0,01М р-ра $C_{17H_{33}COONa}$				CaCl ₂	
5см ³ 0,01М р-ра $C_{17H_{33}COONa}$				ацетон	
5см ³ 0,01М р-ра $C_{17H_{33}COONa}$				Пропанол	

Делают вывод об эффективности пеногасителей. Объясняют механизм разрушения пены концентрированными растворами электролитов HCl и CaCl₂ (составляют уравнение реакций) и органическими веществами: ацетоном и пропанолом.

По результатам работы делают выводы о влиянии различных факторов (указывают их) на устойчивость пены.

Контрольные вопросы

1. Какие дисперсные системы называют пенами? Какую структуру имеют пены?
2. Назовите методы получения пен.
3. Являются ли пены термодинамически устойчивыми системами?
4. В чем заключается агрегативная устойчивость пен?
5. В чем заключается седиментационная устойчивость пен? Как ее повышают? Какие вещества используют в качестве пенообразователей?
6. Где применяются пены?
7. Назовите методы разрушения пен.
8. Какие вещества стабилизируют пену, а какие разрушают?

Лабораторная работа 9
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СПИРТОВ
СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы:

- 1) определение поверхностного натяжения растворов ПАВ на границе раздела вода–воздух (сталагмометрический метод);
- 2) определение поверхностной активности в гомологическом ряду спиртов (метод счета капель).

Теоретическая часть

Растворенные ПАВ понижают поверхностное натяжение. Графическая зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора ПАВ (при постоянной температуре) называется изотермой поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$. С ростом концентрации адсорбция ПАВ в поверхностном слое так же увеличивается (рисунок 32).

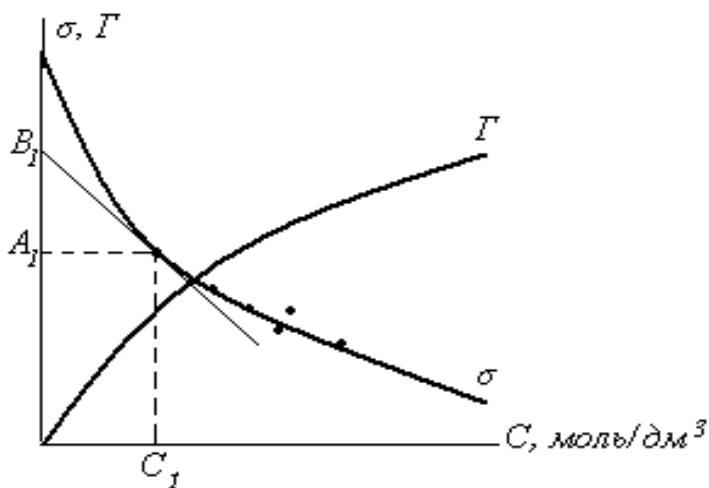


Рисунок 32. – Зависимость поверхностного натяжения σ и адсорбции Γ от концентрации ПАВ C

Поверхностное натяжение, адсорбция и концентрация раствора связаны между собой **уравнением Гиббса**:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (32)$$

где Γ – величина адсорбции, моль/см²;
 C – концентрация вещества в объемной фазе, моль/дм³;
 R – газовая постоянная, $R = 8,3144$ Дж/моль К;
 T – абсолютная температура, К;
 $\frac{d\sigma}{dC}$ – изменение поверхностного натяжения с концентрацией при неизменной величине межфазной поверхности S , Дж/м².

Из уравнения (32) следует, что если $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, то $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция). При $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, $\Gamma > 0$ (адсорбция положительная).

Значение производной $\frac{d\sigma}{dC}$ непостоянно. Для ПАВ характерно, что при минимальной концентрации ПАВ (при $c \rightarrow 0$) оно максимальное, а при росте концентрации ее значение снижется вплоть до нуля $\frac{d\sigma}{dc} \approx 0$ (при этом величина σ уменьшается до своего некоторого предельного значения, характерного для данного гомологического ряда). Следует заметить, что при малых концентрациях ПАВ характерно резкое снижение σ раствора. По мере роста концентрации график становится более пологим и выходит на плато.

Максимальное значение производной $\frac{d\sigma}{dC}$ будет при минимальной концентрации ПАВ (при $c \rightarrow 0$). Такое значение производной П.А. Ребиндер назвал **поверхностной активностью ПАВ**

$$g_{\max} = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}, \quad \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}, \quad (33)$$

и обозначил как g .

Поверхностная активность – количественная характеристика влияния ПАВ на поверхностное натяжение раствора. Поверхностная активность должна быть положительной величиной, поэтому перед производной стоит знак минус. Графически поверхностную активность ПАВ определяют как тангенс угла наклона касательной линии, проведенной из начальной точки изотермы $\sigma = f(C)$. На графике начальная точка σ_0 – это поверхностное натяжение воды (рисунок 33), т.е. точка, которая соответствует σ чистого

растворителя (при $c \rightarrow 0$). Тангенс угла наклона касательной в любой другой точке не будет отражать истинную активность ПАВ.

$$-\frac{d\sigma}{dc} = -\operatorname{tg}\alpha = \operatorname{tg}\beta.$$

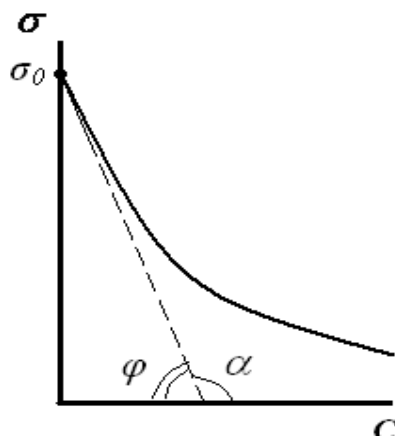


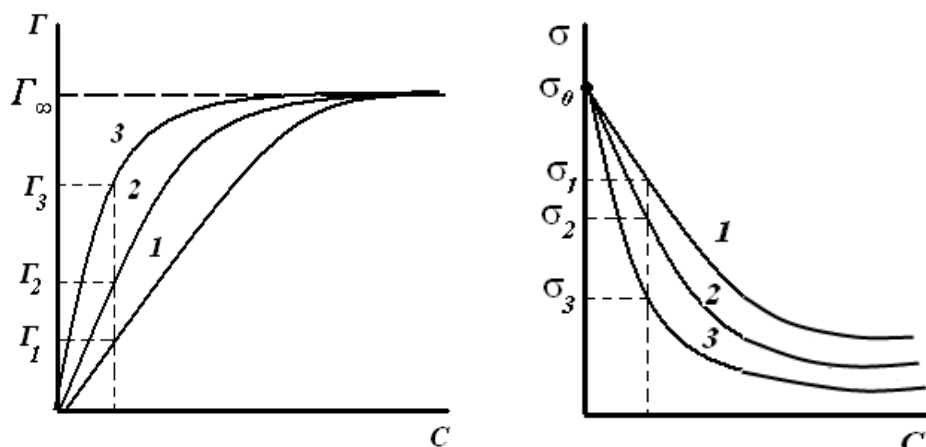
Рисунок 33. – Графическое определение поверхностной активности

Поверхностная активность зависит от природы растворенного вещества и растворителя. Для водных растворов поверхностная активность возрастает с уменьшением полярности молекул ПАВ. Так, у органических кислот она больше, чем у их солей. С увеличением в молекуле числа полярных групп поверхностная активность уменьшается.

Увеличение же числа неполярных групп в молекуле ПАВ (в углеводородном хвосте) вызывает рост поверхностной активности. Экспериментально установлено, что в гомологическом ряду поверхностная активность возрастает в 3–3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одну группу $-\text{CH}_2$ (правило Дюкло–Траубе):

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3 - 3,5. \quad (34)$$

Так, в гомологическом ряду спиртов поверхностная активность бутанола $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ выше, чем пропанола $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (при приблизительно равных индивидуальных предельных значениях поверхностного натяжения около 24 мДж/м^2 и равной величине предельной адсорбции Γ_∞) (рисунок 34).



1 – пропанол (C_3H_7OH); 2 – бутанол C_4H_9OH ; 3 – пентанол $C_5H_{11}OH$.
 На графике σ_0 – поверхностное натяжение чистой воды

Рисунок 34. – Изотермы адсорбции гомологов

Сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения осуществляют двумя способами:

- методом счета капель, вытекающих из определенного объема;
- взвешиванием некоторого определенного равного количества капель.

Оборудование: прибор для измерения поверхностного натяжения – сталагмометр в виде бюретки; лабораторные аналитические весы; 5–6 бюксов или стаканчиков емкостью 10–25 мл; 10 колб вместимостью 50 мл; 5–6 колб вместимостью 100 мл; 5–6 мерных колб вместимостью 100 мл; пипетка вместимостью 25 мл; растворы ПАВ.

Сталагмометрический метод счета капель. Определение поверхностного натяжения этим методом заключается в определении числа капель, образовавшихся при истечении определенного объема жидкости, медленно отрывающихся от кончика капилляра в нижнем конце сталагмометрической трубки. В основе метода лежит положение, что в момент отрыва сила тяжести капли q уравнивается силами поверхностного натяжения F . Силы поверхностного натяжения действуют вдоль окружности шейки капли и препятствуют ее отрыву. При вытекании жидкости из капиллярной трубки размер капли постепенно растет.

На рисунке 35 показан процесс образования капли. Перед отрывом капли образуется шейка, диаметр d которой несколько меньше диаметра d_1 капиллярной трубки. По окружности шейки капли действуют силы

поверхностного натяжения, удерживающие каплю. По мере увеличения размера капли растет сила тяжести mg , стремящаяся оторвать ее. В момент отрыва капли она равна результирующей силе поверхностного натяжения.

$$F_n = \pi d \sigma = mg. \quad (35)$$

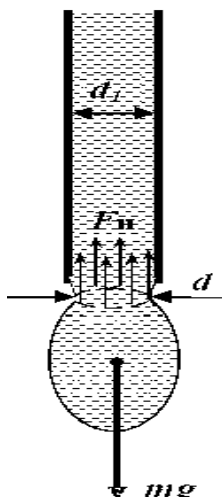


Рисунок 35. – Схема образования и отрыва капли

Отсюда следует, что, измеряя массу m одной капли и зная диаметр d шейки капли, можно вычислить коэффициент поверхностного натяжения:

$$\sigma_{ж-г} = mg \rho / (2\pi r n), \quad (36)$$

где r – внутренний радиус капилляра.

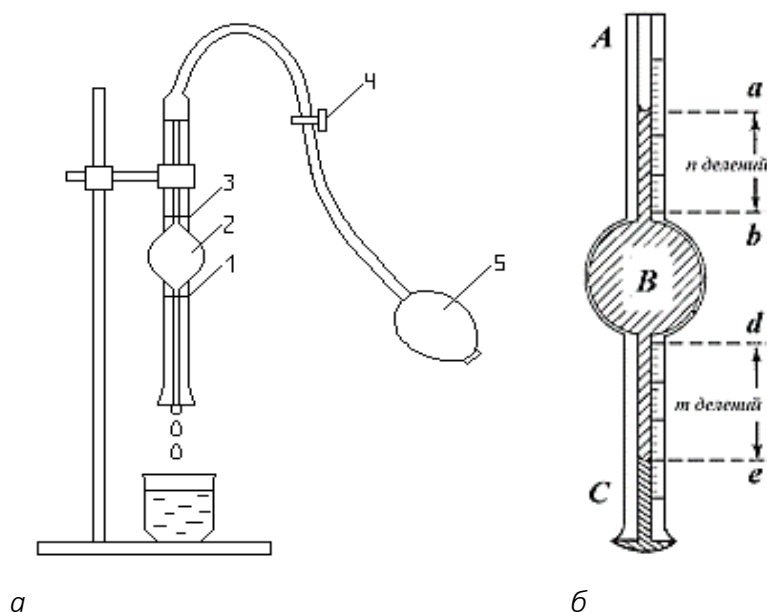
Задача сводится к определению массы одной капли. Сталагмометр (рисунок 36) представляет собой прямую или изогнутую стеклянную трубку, имеющую в средней части расширение (резервуар) 2, ниже и выше которого нанесены метки 1 и 3. Эти метки обозначают объем вытекающей жидкости. Нижний конец трубки представляет собой толстостенный капилляр, оканчивающийся широкой горизонтальной хорошо приточенной поверхностью для получения одинаковых капель.

Метод счета капель. Заключается в подсчете количества капель, образовавшихся при вытекании всего раствора из сталагмометра.

Обычно отрыв капель не происходит по линии внутреннего периметра капилляра сталагмометрической трубки радиусом r , а осуществляется в шейке капли, имеющей меньший радиус. Поэтому для определения значения $\sigma_{ж-г}$

в выражении (3) величину r следует умножить на поправочный коэффициент β , зависящий от радиуса и объема капли:

$$m = F \approx 2\pi \beta r \sigma_{ж-з}. \quad (37)$$



- 1 – нижний уровень; 2 – расширительная емкость для исследуемой жидкости;
 3 – верхний уровень; 4 – кран для регулировки скорости истечения жидкости;
 5 – резиновая груша

Рисунок 36. – Схема лабораторной установки (сталагмометра) для измерения поверхностного натяжения

В методе счета капель вес капли чаще всего определяют следующим образом. Сталагмометрическую трубку заполняют исследуемой жидкостью определенного объема V (от метки 3 до метки 1) и измеряют число капель n , вытекающих из данного объема. Вес капли **одной капли** m рассчитывают по уравнению

$$m = \frac{V \rho g}{n}, \quad (38)$$

где ρ – плотность жидкости.

В связи со сложностью определения радиуса капилляра r и объема расширительной емкости V и коэффициента β поверхностное натяжение находят путем сравнения числа капель, истекающих из определенного объема 2 сталагмометрической трубки исследуемой жидкостью и стандартной жидкостью с известным поверхностным натяжением.

Значение $\sigma_{ж-2}$ исследуемой жидкости рассчитывают по формуле

$$\sigma_{ж-2} = \sigma_{ст} \frac{\rho n_{см}}{\rho_{см} n_{иссл}}, \quad (39)$$

где $\sigma_{см}$, $\rho_{см}$ и $n_{см}$ – значения σ , ρ и n для стандартной жидкости (H₂O).

Учитывая, что плотность разбавленных растворов ПАВ и воды при одной температуре практически одинаковая, то формула (39) после сокращения плотности будет иметь вид:

$$\sigma_{ж-2} = \sigma_{см} \frac{n_{см}}{n_{иссл}}, \quad (40)$$

$$\text{или } \sigma_{иссл} = \sigma_0 \frac{n_0}{n_i}, \quad (41)$$

где в формуле (40) $\sigma_{см}$ и $n_{см}$ – значения для стандартной жидкости (H₂O);

$\sigma_{ж-2}$ и n – значения для исследуемой раствора ПАВ;

в формуле (41) σ_0 и n_0 – значения для стандартной жидкости (H₂O);

$\sigma_{иссл}$ и n_i – значения для исследуемой жидкости.

Сталагмометрический метод (счета капель) основан на зависимости между числом капель, получаемых из данного объема жидкости (при свободном ее падении в виде капель) и поверхностным натяжением. Чем меньше поверхностное натяжение истекающей из сталагмометра жидкости, тем меньший объем имеет капля, тем, следовательно, больше будет число капель n .

У нас в качестве стандартной жидкости используется дистиллированная вода, у которой $\sigma_{H_2O} = 72,75$ мДж/м² при 20 °С. При проведении измерений при другой температуре значение $\sigma_{H_2O} = \sigma_0$ должно быть скорректировано. Зависимость поверхностного натяжения от температуры (°С) определяется по уравнению

$$\sigma_0 = 73,5 - 0,15(t - 15) \text{ мДж/м}^2 \text{ (Н/м)}. \quad (42)$$

либо по таблице 5.

При учете всех поправок погрешность сталагмометрического метода счета капель не превышает **1%**. Метод используется для измерения поверхностного натяжения при продолжительности образования капли за 2–3 с.

Экспериментальная часть

Опыт 1

Измерение поверхностного натяжения методом счета капель

Предварительно следует приготовить раствор необходимой концентрации из ПАВ. Для исследования берут 0,5М раствор пропилового и бутилового спирта. Разбавляя, готовят по 20 см³ растворов следующих концентраций: 0,5; 0,25; 0,123; 0,062; 0,031; 0,015 моль/дм³. Для амилового спирта берут 0,2М раствор готовят по 20 см³ растворов следующих концентраций: 0,2; 0,1; 0,05; 0,025; 0,012 моль/дм³.

Затем из раствора (№ 1) необходимо приготовить серию из 4–5 разбавленных растворов путем последовательного разбавления **вдвое**. Для этого в мерную колбу вместимостью 40 мл внести 20 мл раствора ПАВ концентрации № 1 и довести его объем до 40 мл дистиллированной водой и тщательно перемешать. Из приготовленного таким образом раствора (№ 2) отобрать 20 мл раствора и перенести в другую колбу, объем раствора опять довести до 50 мл дистиллированной водой. Таким образом, готовят раствор № 3, № 4 и № 5.

Собрать лабораторную установку, изображенную на рисунке 36.

Для выполнения работы тщательно вымытый и высушенный сталагмометр вставляют в штатив. На верхний конец сталагмометра надевают резиновый шланг с грушей 5 и краником 4. Опускают нижний конец сталагмометра в стакан с исследуемым раствором. С помощью груши набирают жидкость выше верхней метки, избегая образования пузырьков воздуха. Закрывают краник 4. Поднимают сталагмометр над жидкостью и устанавливают его в штативе в строго вертикальном положении. Затем осторожно открывают зажим, и жидкость по каплям начинает вытекать из капилляра сталагмометра. Капля должна отрываться примерно через 2–3 с. Когда уровень жидкости совпадает с верхней меткой 3, начинают счет капель. При совпадении уровня жидкости с нижней меткой 1 счет капель заканчивают. Определения повторяют три 3–4 раза и вычисляют среднее арифметическое число капель n_0 . Результаты заносят в таблицу 27.

Таблица 27. – Результаты исследования воды. Определение числа капель n_0

№ п/п	n	Среднее n_0	Температура воды. Поверхностное натяжение σ_0 , мДж/м ²
1			
2			
3			

Величину поверхностного натяжения воды используйте на основе уравнения (7) или данных таблицы 5 в зависимости от температуры опыта.

Измерение поверхностного натяжения исследуемого раствора проводят следующим образом.

1. После проведения калибровки сталагмометра водой (как стандартной жидкостью) и определения n_0 , производят счет капель исследуемых жидкостей

2. Для этого наберите в бюретку (сталагмометр) исследуемой жидкостью и закройте кран сталагмометра 4.

3. По секундомеру установите краном 4 скорость истечения жидкости – одна капля за 2–3 с.

4. При установившейся скорости каплепадения жидкости из сталагмометра считают число образовавшихся капель $n_{иссл}$ при истечении их от метки 3 до метки 1.

5. Результаты измерения числа капель запишите в таблицу 27.

6. Повторите измерения при той же постоянной температуре для жидкостей с разной концентрации исследуемого раствора.

Используйте растворы, приготовленные в начале занятия путем разбавления вдвое. Измерение растворов начинают с пропилового спирта и самой маленькой концентрации и по возрастающей. Перед отбором капель сталагмометр каждый раз промывают исследуемым раствором.

На основании полученных данных постройте график зависимости поверхностного натяжения от концентрации $\sigma = f(C)$ для каждого спирта (рисунок 34). Кривая (изотерма) зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ начинается из точки на оси ординат, отвечающей поверхностному натяжению воды при температуре эксперимента, и постепенно ниспадает с возрастанием концентрации раствора поверхностно-активного вещества.

Опыт 2

Измерение поверхностного натяжения методом взвешивания регламентированного числа капель

Измерение поверхностного натяжения исследуемого раствора взвешиванием проводят следующим образом.

Перед началом работы для удаления загрязнений из капилляра сталагмометрическую трубку промывают хромовой смесью и водой. Далее:

1. Собрать лабораторную установку, изображенную на рисунке 36.

2. Предварительно следует поупражняться в работе с бюреткой и провести работу по определению постоянной капилляра. Для этого заливают в бюретку (предварительно тщательно вымытую) 10 мл дистиллированной воды. Носик бюретки удобнее всего заполнить с помощью резиновой груши, отсасывая воздух через верхнее отверстие бюретки, при этом носик бюретки с открытым краном погрузить в стакан с исследуемым раствором. После этого с помощью крана устанавливают постоянную скорость истечения исследуемого раствора – 1 капля за 2–3 с.

3. На аналитических весах взвешивают три небольших сухих стаканчика (примерно, на 15–25 мл) и записывают результат.

4. Заливают в бюретку ~20 мл дистиллированной воды.

5. С помощью крана устанавливают постоянную скорость истечения исследуемого раствора (примерно 1 капля за 2–3 с).

6. При установившемся каплепадении по очереди в каждый из трех сухих и предварительно взвешенных стаканчиков отобрать по 30–40 капель воды, после чего кран закрыть. Число капель n записать в таблицу 28.

7. Взвесить каждый из стаканчиков с водой и рассчитать массу одной капли ($m_{\text{капли}}$) в каждом из них.

8. Постоянную капилляра определяют по известному поверхностному натяжению дистиллированной воды, например, равному $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,7 \text{ мДж/м}^2$ при 20 °С, и массе одной капли воды $m_{\text{капли}}$:

$$k = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{капли}}} = \frac{72,7}{m_{\text{капли}}}. \quad (43)$$

Величина k зависит от диаметра и материала капилляра, его чистоты и **температуры опыта**. Поэтому при расчете k следует использовать соответствующее значение поверхностного натяжения воды при температуре опыта. Величину поверхностного натяжения воды в зависимости от температуры опыта используйте на основе уравнения (7) или данных таблицы 5.

Измерение k повторить не менее трех раз и рассчитать среднее значение.

Массу 1 капли воды вычисляют по формуле

$$m_{\text{капли}} = \frac{m_1^* - m_1}{n}.$$

Аналогичным образом определяют массу 1 капли воды приготовленных растворов ПАВ заданной концентрации (начиная с самой маленькой

концентрации). Перед отбором капель бюретку каждый раз промывают исследуемым раствором.

Таблица 28. – Результаты исследования поверхностного натяжения воды.

№	Масса сухого бюкса, г	Масса бюкса с водой, г	Масса воды, г	Число капель, n	Масса капли воды, г	Средняя масса $m_{\text{капли}}$	Постоянная сталагмометра, k
1	m_1	m_1^*					
2	m_2	m_2^*					
3	m_3	m_3^*					

Каждое измерение массы капли повторяют не менее трех раз и рассчитывают среднее значение поверхностного натяжения раствора данной концентрации ПАВ. Поверхностное натяжение определяют по формуле

$$\sigma = km_{\text{капли}} \text{иссл. раствора}, \quad (43)$$

где k – постоянная сталагмометра, которая зависит от чистоты капилляра (по формуле (43)).

Результаты заносим в таблицу 29.

Таблица 29. – Результаты исследования зависимости σ от концентрации

Температура опыта $t = \dots$ °С. Значение поверхностного натяжения $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ при данной t °С		Постоянная сталагмометра, $k = \dots$ мДж/(м ² ·мг)				
№ опыта	Концентрация раствора C , моль/л	Масса капли $m_{\text{иссл}}$, мг				Поверхностное натяжение σ , мДж/м ² $\sigma = km_{\text{иссл}}$
		1	2	3	Среднее	
1						
2						
3						

Аналогичные измерения производят для двух спиртов – пропанола и бутанола – с занесением результатов в соответствующие таблицы.

На основании полученных данных постройте для каждого спирта график зависимости поверхностного натяжения от концентрации $\sigma = f(c)$ (рисунок 34). Кривая (изотерма) зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ начинается из точки на оси ординат, отвечающей поверхностному натяжению воды при температуре эксперимента, и постепенно

ниспадает с возрастанием концентрации раствора поверхностно-активного вещества.

Проверьте на графике соблюдение правила Траубе–Дюкло. По угловому коэффициенту касательных (см. рисунок 33), проведенных в точке $C = 0$, где $\sigma = \sigma_0$, определяют поверхностную активность трех ПАВ (пропанол, бутанол, пентанол: g_n, g_{n+1}, g_{n+2}). По правилу Траубе–Дюкло должно получиться

$$\frac{g_{n+2}}{g_{n+1}} = \frac{g_{n+1}}{g_n} \approx 2-3,5,$$

где g будет определяться как $g = \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} = -\operatorname{tg}\alpha$ из графика на рисунке 33.

Делают вывод о влиянии концентрации ПАВ на поверхностное натяжение растворов спиртов в воде и поверхностной активности ПАВ в гомологическом ряду спиртов.

Контрольные вопросы

1. В каких единицах измеряется поверхностное натяжение?
2. Почему поверхностное натяжение воды больше, чем поверхностное натяжение бензола?
3. Каким уравнением (Гиббса) описывается связь между адсорбцией и поверхностным натяжением?
4. Как изменяется зависимость $\sigma = f(C)$ водных растворов ПАВ, принадлежащих к одному гомологическому ряду?
5. Чем определяется поверхностное натяжение, в каких единицах измеряется поверхностное натяжение?
6. От каких факторов и как зависит величина адсорбции?
7. Покажите, как по графику $\sigma = f(C)$ можно найти значение поверхностной активности.
8. Уравнение Ленгмюра. Поясните физический смысл обозначений в уравнении.
9. Сформулируйте и запишите математическое выражение правила Траубе–Дюкло.
10. Что называют положительной и отрицательной адсорбцией?
11. Какова причина возникновения избыточной поверхностной энергии?
12. В чем заключаются причины самопроизвольных поверхностных явлений?

13. Какие поверхностные явления связаны с уменьшением величины межфазной поверхности?

14. Что такое адсорбция? Чем она обусловлена?

15. Чем можно объяснить, что деревянную палочку диаметром 1 см сломать легко, а стальной стержень такого же диаметра – практически невозможно?

16. Какие вещества называются поверхностно-активными, поверхностно-инактивными?

17. В чем состоят особенности строения молекул ПАВ и ПИВ и их адсорбции?

18. Как зависит поверхностное натяжение от концентрации ПАВ в растворе?

19. Чем отличается физическая адсорбция от хемосорбции?

20. Что называется поверхностной активностью? Как ее можно определить графически и аналитически?

21. Как графически можно определить предельную адсорбцию?

Список рекомендуемой литературы

1. Лавров, И.С. Практикум по коллоидной химии / И.С. Лавров. – М. : Высш. шк., 1983. – 215 с.
2. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – 2-е изд. – М. : Химия, 1976. – 512 с.
3. Рубина, Х.М. Практикум по физической и коллоидной химии / Х.М. Рубина, М.А. Добринская, Л.А. Романчук. – М. : Высш. шк., 1972. – 152 с.
4. Айвазов, Г.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции / Г.В. Айвазов. – М. : Высш. шк., 1973. – 208 с.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г. Фролов [и др.] ; под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М. : Химия, 1986. – 216 с.
6. Коллоидная химия / А.Д. Зимон [и др.]. – М. : Агар, 2003. – 318 с.
7. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1989. – 463 с. – (Для высшей школы).

**ТРЕБОВАНИЯ
К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА О ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ»**

Общие требования

Отчет должен быть оформлен в тетради. Отчет является документом, по которому судят о характере работы, качестве ее выполнения и уровне квалификации исполнителя. Уровень квалификации проявляется в том, как исполнитель формулирует поставленные задачи, как понимает и использует теоретический материал, насколько правильно, сжато и логически последовательно излагает экспериментальную часть работы, каким образом анализирует и оценивает полученные результаты, какие делает выводы. Отчет о работе должен служить средством развития навыков по глубокому осмыслению выполняемых заданий и умения выражать свои суждения научным языком.

По этой причине составление отчета должно выполняться с соблюдением определенного порядка его построения.

В отчете обязательно: формулируется цель, приводятся описание основных положений теории, краткое изложение существа экспериментальной части, результаты обработки и анализ полученных данных в связи с поставленной целью, оценка их качества, выводы.

Формулирование цели. Вся работа и отчет по ней должны выполняться в строгом соответствии с поставленной целью, поэтому формулировать ее нужно конкретно, с указанием направления работы в целом и экспериментальной задачи.

Например, в работе «Определение поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ» в качестве цели не следует указывать «Изучение свойств растворов поверхностно-активных веществ», более корректным будет сформулировать ее: «Ознакомиться с методом наибольшего давления для оценки поверхностного натяжения на границе жидкость-газ, определить поверхностное натяжение растворов трех ПАВ, принадлежащих гомологическому ряду спиртов и проверить справедливость правила Дюкло–Траубе».

В **описании теоретической части** должны содержаться определение изучаемого явления, метода или закона, известные для него зависимости, соотношения, особенности, а также его значение для теории и практики. Теоретический материал должен излагаться в строгом соответствии с целью.

Например, в работе «Определение поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ» не следует писать о растворах ПАВ вообще. Необходимо описать непосредственно поверхностную активность и ее изменение в гомологических рядах ПАВ.

Объем описания теоретической части не должен превышать 1 страницы и содержать самое существенное, относящееся к выполняемой экспериментальной части.

После освещения вопросов теории должно следовать **описание экспериментальной части**. Здесь обязательна короткая формулировка сути работы, т.е. связь поставленной цели с экспериментально определяемой величиной.

Например, суть работы «Определение поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ»: это проверка справедливости правила Дюкло–Траубе, основаная на том, что используя экспериментальные данные, получают изотермы поверхностного натяжения для ПАВ, членов одного гомологического ряда, определяют графически их поверхностную активность и находят численные значения отношений поверхностных активностей.

За изложением существа работы должно следовать описание важнейших условий эксперимента, результаты наблюдений и расчетов. Здесь важно помнить, что неправильный результат – тоже результат, и объяснить его зачастую важнее, чем правильный. Поэтому в таком случае необходимо проанализировать всю последовательность действий и отразить в выводе причину, которая может быть связана как с недостаточно аккуратным выполнением работы, так и с не зависящими от исполнителя факторами.

Например, «определенные в работе значения поверхностного натяжения гексилового спирта оказались неточными вследствие того, что пробирка и капилляр не были тщательно вымыты и высушены после определения поверхностного натяжения этилового спирта».

В расчете должны быть отображены все расчетные формулы с подставленными в них цифрами, что обеспечивает возможность быстрой проверки всего хода вычислений и облегчает поиск ошибок. Все экспериментальные

данные представляются в форме таблиц, при наличии зависимостей между какими-то показателями следует строить графики, выражающие эти зависимости.

Завершают отчет выводами или заключением. Формулировка должна быть краткой в точном соответствии с целью работы.

Например: «Отношение поверхностных активностей для этилового и пропилового спиртов составило 3,4, это указывает на выполнение правила Дюкло–Траубе».

или Выводы:

1. Освоена методика сталогмометрического определения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ.
2. Графической интерпретацией экспериментальных данных найден предельный поверхностный избыток Γ_{∞} .
3. Рассчитаны: площадь (S), толщина, объем занимаемый молекулой ПАВ в адсорбционном слое.
4. Полученное отношение поверхностных активностей для этилового и пропилового спиртов составило 3,4, это указывает на выполнение правила Дюкло–Траубе.

К отчету о лабораторной работе предъявляются следующие **технические требования**.

1. Под датой четко пишется и подчеркивается название работы, цель работы, целевые задачи, методика выполнения эксперимента.
2. Таблицы экспериментальных данных заполняются аккуратно, без помарок и исправлений.
3. Если графики выполнены на отдельном листе, то они вклеиваются в тетрадь таким образом, чтобы не закрывать имеющийся на этой странице текст.
4. Все расчеты по уравнениям, включая промежуточные результаты, обязательно должны быть приведены после описания методики эксперимента.
5. Работа должна завершаться формулируемым студентом выводом, кратко и четко отражающим приобретенные знания, умения и навыки.

Правила табулирования величин

Экспериментальные данные для удобства обработки заносятся в таблицы (табулируются). При этом следует руководствоваться следующими правилами:

a	a	$a \times 10^2$
0,017	$1,7 \times 10^{-2}$	1,7
0,038	$3,8 \times 10^{-2}$	3,8
0,045	$4,5 \times 10^{-2}$	4,5
0,069	$6,9 \times 10^{-2}$	6,9

– В заголовки столбцов должны быть четко вписаны названия и размерности приводимых величин.

– Данные, относящиеся к растворам одного и того же вещества с различной концентрацией, **следует располагать сверху вниз в порядке возрастания концентрации**. Название растворителя следует располагать в первой строке столбца.

– Если в одной графе приводятся величины с одинаковым десятичным множителем, его удобнее вынести в заголовок столбца. При этом знак степени, в которую возводится число 10, меняется на противоположный (табличное равенство $a \times 10^2 = 1,7$ подразумевает, что $a = 1,7 \times 10^{-2}$). Пример равнозначной записи данных приведен в таблице. При этом **степень точности** характеризуется числом значащих цифр (ноль впереди или после других чисел не является значащей цифрой, т.е. в числе 0,00239 только **три** значащих цифры – 2, 3 и 9, а в числе 23,9800 – **четыре**).

Например, если число 456,395 необходимо представить с точностью до двух значащих чисел, то пишут $4,6 \times 10^2$. До трех – $4,56 \times 10^2$. До четырех – $4,564 \times 10^2$ и т.д.

– Если в требованиях по представлению чисел содержится фраза «до двух значащих цифр **после запятой**», то пишут, соответственно, $4,56 \times 10^2$. Т.е. следует различать понятия общего числа значащих цифр и их же числа, но после запятой.

– при любых математических операциях с числами следует сохранять число значащих цифр после запятой, как у числа с минимальным их количеством.

Например, при сложении $124,8 + 18,456 + 0,00456$ результат следует записывать не так: 143,26056, а так: 143,3.

– необходимо соблюдать правила округления – если стоящая за округляемой цифра больше «5», то округляемая цифра увеличивается на единицу ($24,77 > 24,8$); меньше «5» – не изменяется ($24,44 > 24,4$); равна «5» – стоящая перед округляемой цифрой **нечетная** цифра повышается на единицу ($24,75 > 24,8$), а **четная** – уменьшается на единицу ($2,65 > 2,6$).

– если действия проводятся с числами в степенной форме, удобнее, если количество значащих цифр до запятой должно будет равно одному

Пример неправильной операции – $34,5 \times 10^{-3} \times 0,234 \times 10^4$, пример правильной операции – $3,45 \times 10^{-2} \times 2,34 \times 10^3$.

Также числа могут преобразовываться так, чтобы показатели степени были одинаковыми.

Например,

$$34,5 \times 10^3 + 0,234 \times 10^4 = 34,5 \times 10^3 + 2,34 \times 10^3 = (34,5 + 2,34) \times 10^3 = 3,684 \times 10^4.$$

– напоминаем, что логарифм – это показатель степени, в которую надо возвести основание логарифма, чтобы получить данное число.

Пример:

$10^3 = 1000$ – логарифм тысячи по основанию десять равен трем;

$\ln 10 = 2,303$ – логарифм десяти по натуральному основанию равен 2,303.

Правила построения графиков

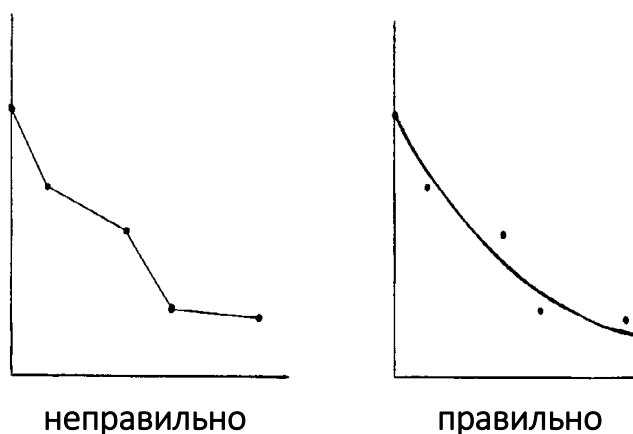
В большинстве лабораторных работ по коллоидной химии для получения необходимых для расчетов величин используется графический метод. Поскольку точность численных величин, определяемых этим методом, зависит от правильности построения графика, рекомендуется руководствоваться следующими правилами:

– график строится на миллиметровой (координатной) бумаге;
– для обозначения осей координат должны использоваться общепринятые обозначения величин с обязательным указанием их размерности (если она имеется). Значение независимой переменной откладывается по оси абсцисс, зависимой – по оси ординат;

- масштаб выбирается так, чтобы изображение (собственно график) по возможности занимало все координатное поле;
- на осях координат ставятся через равные промежутки отметки, соответствующие кратным масштабным числам. Во избежание неточностей при отсчете и загромождения графика на осях координат не отмечаются точки, соответствующие экспериментальным данным;
- экспериментальные точки наносятся на координатное поле остро заточенным карандашом. Они должны быть ясно видны, даже если на них накладывается линия. При необходимости точки, принадлежащие разным функциям, могут быть выделены цветом, конфигурацией (например, ■, о) и т.п. Как правило, точки не соединяются посторонними линиями с осями координат.

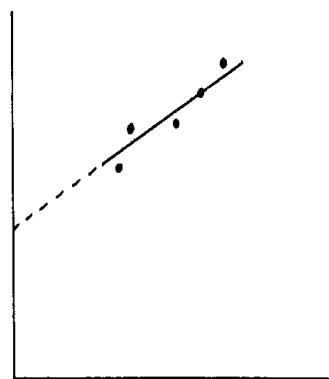
Если это специально не оговорено или не диктуется характером исследуемой зависимости, экспериментальные точки соединяются плавными усредняющими кривыми, проводимыми с помощью лекал, или усредняющими прямыми, проводимыми по линейке. Если есть возможность, то при достаточном числе точек линия может быть проведена с помощью обработки данных на ЭВМ.

Пример построения графика зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно–активного вещества (изотерма поверхностного натяжения):

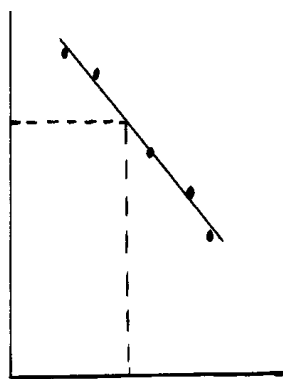


Если искомая величина находится **экстраполяцией** прямолинейного графика, то линия продолжается до пересечения с осью координат по линейке пунктиром. Если она определяется **интерполяцией**, то исходная и искомая точки соединяются с графиком также пунктиром.

Пример:



экстраполяция



интерполяция

Правила представления результатов измерений и вычислений

Результаты измерений и вычислений выражаются числами. Обычная проблема, с которой сталкиваются студенты, – сколько цифр должно быть указано в числе и где следует поместить разделительную запятую или точку. В отношении этого в точных науках существуют общепринятые правила, которым необходимо следовать. Эти правила основываются на том, что любые измерения имеют естественные погрешности, и эти погрешности распространяются на результаты вычислений, когда результаты измерений используются в математических формулах.

Одно из самых простых правил касается количества значащих цифр в числе. Значащими цифрами называют все записанные цифры числа, за исключением нулей, показывающих положение первой ненулевой цифры после разделительной запятой. Например, число 14 см записано с двумя значащими цифрами, число 140 мм – с тремя, число $1,4 \cdot 10^2$ мм – с двумя, число $1,40 \cdot 10^2$ мм – с тремя, число 0,14 м – с двумя, число 0,00014 км – с двумя, число $1,400 \cdot 10^{-4}$ км – с четырьмя.

Упомянутое выше правило формулируется так. **Число значащих цифр в записи числа должно быть равно числу достоверных цифр плюс одна недостоверная.** Какие цифры являются достоверными и какие нет зависит от происхождения числа. Наиболее просто этот вопрос решается, когда число является непосредственным результатом измерения или результатом округления. Пусть, например, мы измеряем длину прямоугольного куска ткани с помощью швейного «сантиметра» или рулетки с ценой деления 1 мм. Если один обрез куска помещен у нуля, а другой оказался между 140 мм и 141 мм,

но ближе к 140 мм, мы должны записать 140 мм. Здесь цифры 1 и 4 являются достоверными, а цифра 0 – недостоверной, причем ее недостоверность составляет 1 мм в соответствии с ценой деления измерительного инструмента. Разумеется, при хорошем зрении можно оценить, находится ли обрез ткани ближе к метке 140 мм или к середине между метками 140 и 141 мм, т.е. к 140,5 мм. Однако следует иметь в виду, что существует дополнительная неопределенность, по крайней мере 0,5 мм, в расположении обреза ткани около нуля инструмента. В экспериментальных науках принято, что недостоверность однократного (т.е. проведенного один раз) измерения равна цене деления измерительного прибора, если в характеристиках прибора не указано иначе.

Иногда показания прибора провоцируют запись меньшего числа цифр, чем число достоверных цифр. Например, если на индикаторе цифропоказывающих весов изображен результат взвешивания 1,000 г, то иногда записывают результат 1 г, имея в виду 1 г точно. В принципе, это неправильно. Это вводит в заблуждение относительно точности взятой навески: сама по себе (без дополнительных пояснений) эта запись может быть воспринята как указывающая на то, что истинный результат взвешивания находится где-то между 0,5 и 1,5 г. Поэтому в отчетах о лабораторных измерениях следует соблюдать правило значащих цифр: должны быть записаны все достоверные цифры плюс одна недостоверная цифра.

Вопрос о количестве достоверных цифр, которые показывает калькулятор при вычислениях, является более сложным. Пусть, например, измеренная длина прямоугольника составляет 140 мм, а измеренная ширина – 102 мм. Нас интересует площадь. Результат умножения 140×102 может быть представлен на индикаторе калькулятора как 14280,00000. Разумеется, не все цифры в этом представлении являются достоверными. Приблизительное правило, которое следует использовать в данном случае, заключается в том, что относительная погрешность вычисленного произведения равна сумме относительных погрешностей множителей. Если относительные погрешности измерений длины и ширины составляют $1/140 \approx 0,007$ и $1/102 \approx 0,009$, сумма составляет 0,016. Тогда недостоверность вычисления площади равна $14280 \times 0,016 \approx 228 \text{ мм}^2$, т.е. недостоверными являются все цифры, начиная с третьей перед запятой. Поэтому результат вычисления на калькуляторе 14280,00000 следует выписать как $1,43 \cdot 10^4 \text{ мм}^2$, или 143 см^2 , или $1,43 \text{ дм}^2$ (но не 14300 мм^2 , потому что в этом числе имеются три недостоверные цифры – тройка и два нуля). Все это применяется к окончательным

результатам вычислений. Если результат вычисления является промежуточным и предназначен для использования в другой формуле, то разумно оставить его в памяти калькулятора и затем использовать со всеми недостоверными цифрами, т.е. в том виде, как он представлен калькулятором.

В других случаях для оценки числа достоверных цифр в результате также приходится вычислять абсолютные или относительные погрешности. Пусть требуется вычислить величину y , которая является функцией результатов измерений x_1, x_2, \dots, x_n : $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. В общем случае абсолютная погрешность Δy и относительная погрешность δy связаны с абсолютными погрешностями $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$:

$$\Delta y = \sum_{i=1}^{i=n} \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} \right| \Delta x_i \quad \text{и} \quad \delta y = \frac{\Delta y}{|y|} = \sum_{i=1}^{i=n} \left| \frac{\partial \ln y}{\partial x_i} \right| \Delta x_i. \quad (1.1)$$

При оценке числа достоверных цифр при вычислениях любой из этих функций следует сначала вычислить величину y с высокой точностью, затем вычислить абсолютную погрешность или, если это проще, произведение $|y| \delta y$, и округлить вычисленное значение y так, чтобы последняя значащая цифра y отвечала первой значащей цифре абсолютной погрешности.

Поскольку мы не всегда готовы тратить время на подобные вычисления, то часто используются более простые, но соответственно менее надежные правила.

Для действий умножения и деления можно использовать правило наименьшего числа значащих цифр: число значащих цифр произведения или частного должно быть равно наименьшему числу значащих цифр из всех чисел, которыми оперируют при вычислении.

Для действий сложения и вычитания следует использовать другое правило: результат сложения или вычитания следует округлить до такого числа цифр после разделительной запятой, которое является минимальным среди складываемых или вычитаемых чисел.

Эти правила не следует применять слишком формально, поскольку они могут вести к завышению или занижению числа достоверных цифр. В частности, если среди чисел, над которыми производятся действия, имеются целые, то их число значащих цифр не должно учитываться. Например, при вычислении **диаметр = 2 × радиус**, число значащих цифр результата должно отвечать числу значащих цифр величины радиуса, но не числу значащих цифр коэффициента 2.

Другое полезное правило состоит в том, что если среди чисел, с которыми производятся действия, имеются такие числа, которые известны с большей точностью, чем остальные, то эти числа можно округлять до такого числа значащих цифр (при умножении или делении) или такого числа цифр после разделительной запятой, как и в менее точных сомножителях или слагаемых. Кроме того, число достоверных цифр в таких более точных числах можно не принимать во внимание при оценке числа достоверных цифр результата вычисления. Например, пусть требуется умножить число π на число 140. Согласно этому правилу, число π можно взять как 3,1416 или 3,142 и результат умножения представить тремя значащими цифрами (т.е. 440 или $4.40 \cdot 10^2$ и т.п.). Если требуется перемножить 14 и π , то π можно взять как 3,142 или 3,14 и результат представить двумя значащими цифрами, 44.

Фактически, в лабораторной практике правило значащих цифр соблюдается более или менее скрупулезно в зависимости от того, насколько ответственным рассматривается данное измерение или вычисление. Из этого следует исходить при оформлении экспериментальных результатов. Если от студента требуется в учебных целях правильно представить результаты в лабораторном журнале, а среди экспериментальных данных есть числа с сомнительным числом достоверных цифр, то рекомендуется иметь в виду, что большинство рутинных измерений в учебной лаборатории производятся с относительной погрешностью приблизительно 0,01 в долях единицы (иначе говоря, 1%). Например, если на колбе с раствором указана концентрация 1 г/л и это значение приходится использовать в вычислениях, то разумно рассматривать это число как 1,00 г/л, соответственно обычной относительной погрешности $\sim 1\%$ при рутинном приготовлении растворов.

Другая проблема, с которой приходится сталкиваться студенту в вычислительной практике – форма записи чисел в таблицах и по осям графиков.

Таблица изображает два или более набора чисел, находящихся в некотором соответствии между собой. Например, это могут быть значения аргумента x и соответствующие им значения функции y . Наборы чисел обычно представляют в столбцах таблицы, а соответствие между ними ищется в строках. Иногда поступают наоборот – наборы представляют в строках, а соответствие приходится искать по столбцам. Другая условность касается компактности представления чисел.

Форма записи чисел в точных науках несколько отличается от той, которая принята в торговле, бухгалтерском деле или средствах массовой

информации. Здесь является обычным, когда первая ненулевая цифра стоит в первом десятичном разряде перед разделительной запятой. Например, для числа 586018 обычной записью является $5,86018 \cdot 10^5$ (но не $58,6018 \cdot 10^4$, $0,586018 \cdot 10^6$ и т.д.). Исключение делается для чисел, первая ненулевая цифра которых при обычной записи отстоит только на один или два десятичных разряда от запятой, таких как 0,253, 12,5 и т.п.. Вероятно, потому что запись $2,53 \cdot 10^{-1}$ или $1,25 \cdot 10^1$ не является более компактной или удобной, чем обычная. Это относится к отдельным числам. В таблицах, однако, мы стремимся к компактной записи целого набора чисел, а не отдельных чисел, что приводит к некоторым особенностям. Пусть, например, значениям $x = 1, 2, 3$ отвечают значения $y = 0,00325, 0,0160$ и $0,084$, как показано в таблице 30. Общепринятый подход заключается в том, что числа y должны быть записаны с минимальным числом незначащих цифр и с одинаковым множителем 10^n . Т.е. значения y должны быть представлены как $0,325 \cdot 10^{-2}$, $1,60 \cdot 10^{-2}$ и $8,4 \cdot 10^{-2}$, причем множитель 10^{-2} выносится в заголовок столбца y , как показано в таблице 31. Чтобы установить из такой таблицы значение y , соответствующее некоторому x , необходимо в уме проделать вычисление: $y = (y \times 10^2) \times 10^{-2}$. Например, значению $x = 2$ в таблице 31 отвечает значение $y \times 10^2 = 1,60$, откуда $y = 1,60 \times 10^{-2}$ или $0,0160$. (Аналогичная форма записи используется при обозначении величин, откладываемых по осям графиков).

Таблица 30

x	Y
1	0,00325
2	0,0160
3	0,084

Таблица 31

x	Y
1	0,325
2	1,60
3	8,4